



СУНЦ МГУ

Школа им. А.Н.Колмогорова

Морозова Н.И.

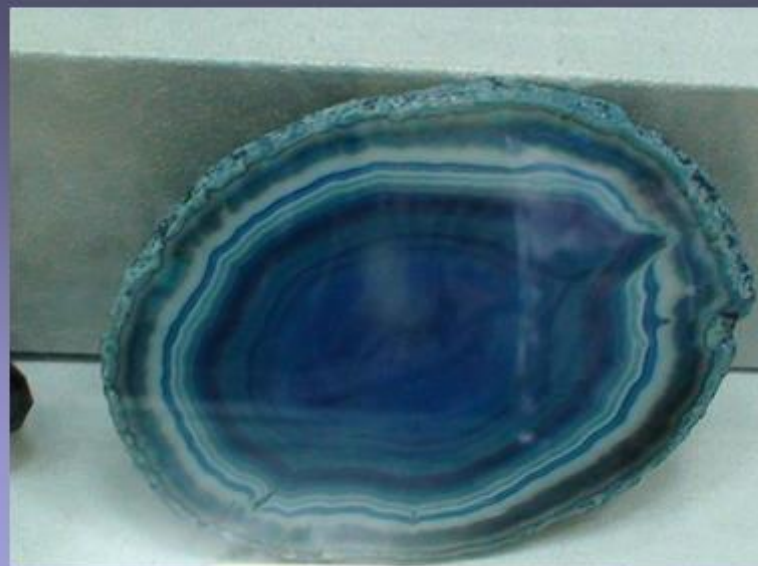
КРИСТАЛЛЫ ИЗНУТРИ И СО СТОРОНЫ



СУНЦ МГУ



SiO_2 аметист



SiO_2 агат



SiO_2 кварц



SiO_2 цитрин



Специализированный учебно-научный
центр (факультет) – школа-интернат
имени А.Н. Колмогорова Московского
государственного университета
имени М.В. Ломоносова

Н.И. Морозова

Кристаллы изнутри и со стороны

КАЛУГА – 2021

Издательство «Политоп»

УДК 373:546
ББК 24.1я72
М80

Морозова Н.И.

М80 Кристаллы изнутри и со стороны. – Калуга: Изд-во «Поли-
топ», 2021. – 124 с. – 400 экз.
ISBN 978-5-93821-300-5

Выращивание кристаллов – научная забава, многие годы не утрачивающая популярность. Это неудивительно: кристаллы красивые, и затея беспроблемная – так или иначе, во многих случаях кристаллы появляются, даже если допустить на каком-то этапе ошибку. Есть множество прекрасных руководств, как печатных, так и электронных ресурсов, посвященных тому, как вырастить кристаллы. Но на чём основаны способы их получения? И что вообще такое – кристаллы? Как они устроены, чем различаются, как их изучать? Книга ответит на эти и многие другие вопросы. В ней приведены советы и рекомендации по опытам, которые можно провести.

Книга может быть полезна школьникам, учителям и всем, кому нравятся кристаллы.

УДК 373:546
ББК 24.1я72

Рецензент
О.В. Колясников

Художественный и технический редактор
Н.И. Морозова

ISBN 978-5-93821-300-5

© Н.И. Морозова, 2021
© Н.И. Морозова, оформление, 2021



Кристаллы с давних пор будоражат не только сердца любителей красоты, но и умы учёных. Среди лауреатов Нобелевских премий за исследования в области кристаллографии и кристаллохимии – разработчики методов изучения кристаллов: Макс фон Лауэ (1914, рентгеновская дифракция), Клинтон Джозеф Дэвиссон и Джордж Паджет Томсон (1937, экспериментальное открытие электронной дифракции), Рудольф Людвиг Мёссбауэр (1962, резонансное поглощение гамма-лучей кристаллами), изобретатели сканирующего туннельного микроскопа Герд Бинниг и Генрих Рорер (1986), создатель первого электронного микроскопа Эрнст Руска (1931), отец нейтронной дифракции Клиффорд Шалл (1994). Нельзя не сказать и о тех, кто блестяще применял эти методы, расшифровывая структуры твёрдых тел: «рентгенщики» отец и сын Брэгги (1915), исследователи биологически важных веществ Джеймс Самнер (1946, кристаллизация ферментов), Фредерик Сенгер (1958, структура инсулина и других белков), Макс Фердинанд Перуц и Джон Коудери Кендрю (1962), Дороти Кроуфут Ходжкин (1964), Аарон Клуг (1982) и др.

А сколько учёных, сделавших великие открытия на ниве кристаллов, не попали в почётный список «нобелиатов»? Луи Пастер, вручную разделивший кристаллы изомеров винной кислоты и установивший связь между формой кристаллов, их составом и вращением плоскости поляризации света, никак не мог надеяться на Нобелевскую премию: в его время

она ещё не присуждалась. Основоположник структурной кристаллографии Розалинд Франклин, получившая и описавшая качественную рентгенограмму ДНК, что послужило основой открытия строения этой молекулы в виде двойной спирали, слишком мало прожила. Нобелевские премии находят своих лауреатов через многие годы, когда открытие будет всемирно признано и займёт твёрдое место в науке, но эти годы не всегда есть у исследователей. Евграф Степанович Фёдоров, предсказавший пространственные группы симметрии кристаллов, разработавший кристаллохимический анализ (метод идентификации веществ по естественной огранке кристаллов), также не успел получить заслуженную оценку своих трудов Нобелевским комитетом.

Если вы до сих пор думали, что кристаллы – это просто красивые камешки, то надеемся, что вышесказанное убедило вас: кристаллы – очень интересный и важный объект исследования науки. Предлагаем познакомиться с ними поближе. В первых главах знакомство будет поверхностным: вы узнаете, что же такое кристаллы, как их получить, от чего зависит их внешний вид, сможете провести поучительные и красивые опыты по нашим рекомендациям. А потом можно переходить к более углублённому знакомству: главы VIII–XII рассказывают, как природа химической связи определяет строение кристаллов и их свойства, как по свойствам веществ делаются выводы об их кристаллических решётках и как учёные исследуют кристаллы в наше время.

Информации о кристаллах очень много, поэтому не будем стремиться объять необъятное и тем более повторять то, что уже написано. В тексте вы найдете ссылки на интернет-ресурсы и другие источники, которыми при желании можно воспользоваться. Советуем интересующимся также обратить внимание на великолепные книги (о кристаллах и не только):

Леенсон И.А. Занимательная химия для детей. – М.: Астрель, 2010. – 366 с.

Леенсон И.А. Удивительная химия. (В серии «О чем умолчали учебники».) – М.: НЦ ЭНАС, 2006, 2009, 2012, 2015, 2016.

Ольгин О.М. Чудеса на выбор. – М.: Изд. дом Мещерякова, 2010. – 224 с.

А для тех, кто любит сам выращивать кристаллы – ещё один ресурс (кстати, там вы дополнительно найдёте массу ссылок):

Кристаллы. – <http://zircon81.narod.ru/Metodica.html>.

Что такое кристалл?

В представлении обычного человека кристалл – это что-то большое, блестящее, с правильными гранями, и немножко волшебное. Не случайно художники, изображающие волшебников, часто одним из их аксессуаров выбирают «магический кристалл», который выглядит примерно так, как мы описали.

Действительно, кристаллы часто поражают воображение. Самые большие кристаллы были найдены в пещере Найка, которая находится в Мексике. Некоторые из них в длину достигают 13 метров, а в ширину 1 метра¹. Это кристаллы селенита (разновидность гипса).



Селенит (волокнистый гипс)
 $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Слово «кристалл» происходит из греческого языка, где оно означало просто «лёд». Определения кристаллов в различных источниках разнятся и часто громоздки, словно их авторы не могут решить, какие черты кристаллов являются основополагающими, а какие вторичны. Во многих случаях кристаллы определяют как твёрдые тела, в которых атомы расположены закономерно, образуя трёхмерно-периодическую пространственную укладку – кристаллическую решётку. В других – как твёрдые тела, которые имеют естественную внешнюю форму правильных симметричных многогранников, основанную на их внутренней структуре. Иногда объединяют эти определения, а порой ещё упоминают, что кристаллы анизотропны (т. е. обладают неодинаковыми свойствами в разных направлениях).

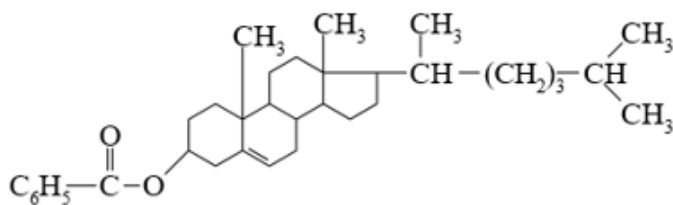


Что же главное в понятии «кристалл»?

Начнём с того, что кристаллы не обязательно твёрдые, они бывают и жидкими. Мало кто в наше время не сталкивался с жидкокристаллическими экранами. **Жидкие кристаллы** обладают одновременно

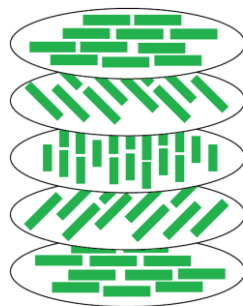
¹ На фото – маленький образец селенита. А на гигантские кристаллы из пещеры Найка вы можете полюбоваться здесь: <http://www.planet-earth.ru/wp-content/uploads/2011/10/Naiка1.jpg>, или по QR-коду, приведённому выше.

свойствами как жидкостей (текучесть), так и кристаллов (анизотропия). Внешне они похожи на желе. Молекулы жидких кристаллов вытянуты или дискообразны. Благодаря этой форме и межмолекулярным взаимодействиям они определённым образом ориентированы во всем объёме. Жидкокристаллическое состояние у таких веществ – промежуточное между твёрдым и обычным жидким. Его открыл в 1888 г. австрийский ботаник Ф. Рейнитцер. Он обратил внимание, что у кристаллов холестерилбензоата и холестерилацетата по две температуры плавления: одна обозначает границу твёрдого кристалла и жидкокристаллического состояния, вторая отвечает разрушению жидкого кристалла и его переходу в обычную малоупорядоченную жидкость.



Холестерилбензоат

Холестерилбензоат – представитель типа жидких кристаллов, который так и называют – холестерический. В холестерических кристаллах молекулы непрерывно скользят в направлении своих длинных осей, вращаясь вокруг них, но при этом сохраняют ориентацию друг относительно друга. В одном слое их длинные оси направлены в одну сторону, а в соседних слоях – повернуты по отношению к первым под определённым углом. Получается, что слои образуют спирали, шаг которых может легко меняться под воздействием внешних факторов – например, температуры. Изменение шага спирали приводит к изменению цвета, поэтому холестерические кристаллы можно использовать как очень чувствительные термометры. Это лишь один пример их применения.



Слои в холестерическом жидком кристалле

Выходит, кристаллы не всегда твёрдые. А с другой стороны, не всё твёрдое – кристаллы! Например, стекло – вовсе не кристалл, а **аморфное вещество**. Аморфные вещества не обладают периодичностью в структуре, не расщепляются с самопроизвольным образованием кристаллических граней, изотропны (не обнаруживают различных свойств в разных

направлениях). Они не имеют определённой температуры плавления, а размягчаются постепенно. Именно поэтому аморфные вещества иногда можно рассматривать, как очень вязкие жидкости. В пользу такой точки зрения есть аргументы: так, если посмотреть внимательно на давно стоящее вертикально оконное стекло, можно заметить, что снизу его толщина больше, а сверху меньше – стекло очень медленно течет вниз под действием силы тяжести. Но всё-таки, если бросить стекло на пол, оно не разольётся, а разобьётся, и потому мы считаем его твёрдым.

К аморфным веществам, кроме стёкол, принадлежат смолы, клеи и т.д.

Насколько важна внешняя форма? Увы, кристаллы не обязательно выглядят как симметричные многогранники. Кварц может быть представлен большим кристаллом, а может – крошечными невзрачными песчинками со стёршимися гранями. Размер твёрдого вещества ничего не говорит о его кристалличности. Большой и красиво обточенный кусок стекла аморфен, а мелкая крупинка соли – кристалл.

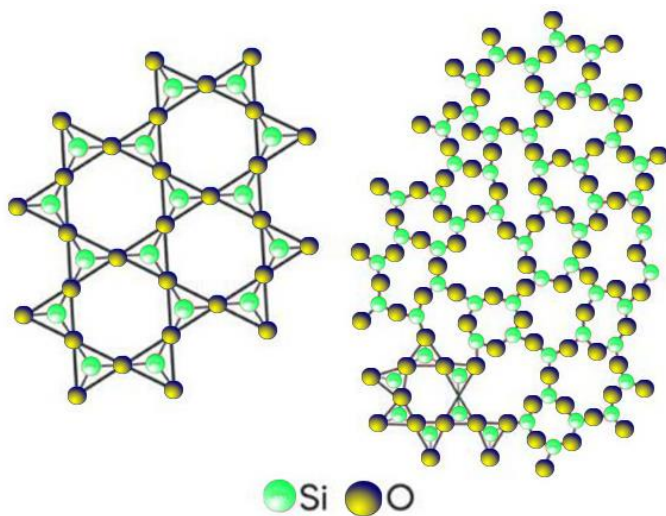


Прозрачный огранённый кварц и обычный пляжный песок – одно и то же вещество SiO_2

Отдельный однородный кристалл, имеющий непрерывную кристаллическую решётку и проявляющий анизотропию свойств, называется **монокристаллом**. В отличие от него, **поликристалл** – агрегат мелких кристаллов (из-за неправильной формы этой «мелочи» для неё используют отдельный термин – кристаллиты или кристаллические зерна). Поликристаллами являются многие окружающие нас материалы – минералы, металлы, керамика... И опять размер не имеет значения. Монокристалл может быть маленьким, а поликристалл – большим.

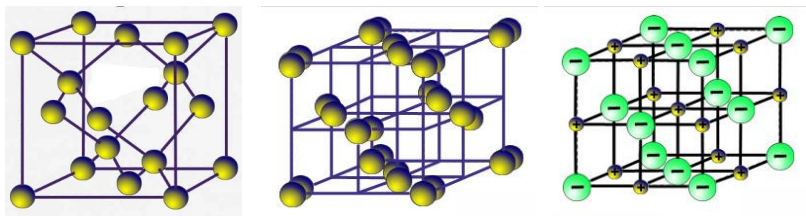
Главное в кристалле – не агрегатное состояние, не размер и даже не форма, а упорядоченность. Кристаллы могут быть разные – твёрдые и жидкие, из атомов и ионов, но в их структуре обязательно прослеживается дальний порядок. **Дальний порядок** – это такая упорядоченность во

взаимном расположении атомов, ионов или молекул в веществе, которая повторяется на неограниченно больших расстояниях. Именно большие, теоретически бесконечные расстояния, на которых сохраняется закономерность расположения частиц, отличают дальний порядок от ближнего порядка. **Ближний порядок** – это упорядоченность во взаимном расположении атомов или молекул в веществе, которая повторяется лишь на расстояниях, соизмеримых с расстояниями между атомами. При ближнем порядке закономерность в расположении проявляется лишь для ближайших соседей. Ближним порядком обладают аморфные тела и жидкости.



Слева – схематично изображенная структура кристаллического кварца. Строгий порядок в расположении атомов повторяется во все стороны теоретически бесконечно (а практически – до границы кристалла). Справа – структура кварцевого стекла. Видны элементы ближнего порядка (в частности, атомы кремния обязательно соединены через атомы кислорода), но нет повторения закономерного расположения частиц на больших расстояниях

Особенности структуры кристалла хорошо передает понятие **кристаллической решётки**. Это геометрический образ сетки, узлы которой соотнесены с центрами атомов или молекул, входящих в кристалл, а «прутья» соединяют их. Строго говоря, данная сетка существует лишь в воображении учёных, но между атомами и молекулами действуют реальные силы, связывающие их в кристалл, и потому образ оказался очень наглядным.



*Слева направо: кристаллические решётки алмаза (состоит из атомов),
иода (из молекул), хлорида натрия (из ионов)*

Откуда берутся кристаллы?

Структура кристалла «собирается» из неупорядоченного вещества благодаря тому, что кристалл является наиболее энергетически выгодной формой существования вещества. Этот процесс «самосборки» называется **кристаллизацией**.

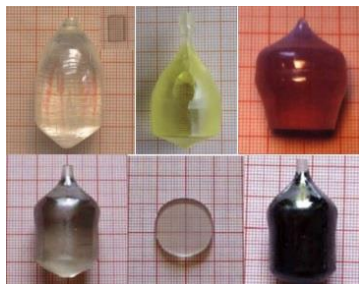
Образование инея из влажного воздуха зимой или формирование снежинок – кристаллизация из газовой фазы. Еще один пример: для получения иода в промышленности сырьё, содержащее иодиды, нагревают с окислителями, при этом образуются пары иода, которые конденсируются при охлаждении в тёмно-серые кристаллы. В лаборатории тоже любят проводить опыты по возгонке и конденсации иода, ведь фиолетовые пары иода красивы сами по себе, а кристаллы, вырастающие на холодной поверхности, ещё красивее.



Пары иода в нагреваемом снизу стакане (слева) и кристаллы иода, сконденсировавшиеся на холодных стенках стакана (справа)

Жидкая фаза может быть расплавом или раствором. Медленно вытягивая кристалл вверх от ограниченной поверхности большого объёма расплава, растят монокристаллы кремния. Начало кристаллизации инициируют введением в расплав затравочного кристалла. Кстати, получающаяся болванка монокристалла на кристалл в бытовом восприятии вообще не похожа: чаще всего это огромный цилиндр с конусом сверху, образованным при разрачивании затравки. Почему цилиндр? Потому что для равномерного распределения температуры по объёму расплава затравочный кристалл и нарастающий на нём монокристалл вращают.

Описанный метод кристаллизации носит имя польского химика Яна Чохральского. Считается, что идея посетила его в 1916 году, когда он случайно уронил свою ручку в тигель с расплавленным оловом. Когда учёный стал вытаскивать ручку из тигля, за металлическим пером потянулась тонкая нить застывшего олова. Оказалось, что нить имела монокристаллическую структуру.



Монокристаллический кремний (слева) и маленькие кристаллы шеелита (справа), полученные методом Чохральского²

Из раствора углерода в расплавленных карбонатах щелочных металлов в специальных аппаратах БАРС³, при высоких температурах и давлениях, выращивают прозрачные кристаллы алмаза сантиметровых размеров.

Можно самим получить кристаллы из расплава. Сера плавится довольно легко, достаточно обычной газовой горелки или электроплитки. При аккуратном охлаждении расплава образуются игольчатые кристаллы моноклинной серы (её температура кристаллизации 119 °C). Моноклинная сера получается и из её горячего раствора в ксилоле (подходит также сероуглерод, но вряд ли вам захочется работать с настолько ядовитым и легко воспламеняющимся растворителем, как CS₂, даже если разрешат).

Сталактиты и сталагмиты кристаллизуются из природных вод, богатых гидрокарбонатом кальция. А в трещинах горных пород из растворов и расплавов (в условиях, которые вряд ли реально воспроизвести в лаборатории) растут прожилки и друзы минералов.

А возможно ли получить кристаллы из твёрдой фазы? Случай, конечно, более экзотический, но ничего невероятного тут нет. Возьмём ту же самую моноклинную серу и охладим её ниже 95 °C. При этих условиях

² Правое фото: В.А. Морозов. Соединения со структурой шеелита в качестве люминесцентных материалов для светодиодов и измерителей температуры. // Актуальные проблемы неорганической химии: новые материалы для фотоники и оптоэлектроники. Звенигород, 18 ноября 2016 г.

³ Расшифровывается как Беспрессовая аппаратура высокого давления «Разрезная сфера».

становится устойчивой совсем другая аллотропная модификация серы – более привычная нам ромбическая. Кристаллы моноклинной серы разрушаются и перестраиваются в кристаллы ромбической серы. Конечно, это происходит не сразу: молекулы в кристаллической решётке гораздо менее подвижны, чем в жидкости и тем более в газе, и не торопятся покидать свои места. Но рано или поздно перекристаллизация произойдёт.

Сейчас речь шла о перекристаллизации – переходе одной кристаллической решетки в другую. Но мы помним, что твёрдое вещество бывает и не кристаллическим. Получение кристаллов из аморфного вещества – уже не перекристаллизация, а кристаллизация в чистом виде. Например, если долго нагревать оконное стекло – аморфный сплав силикатов, – то атомы, приобретающие достаточную подвижность при высокой температуре, постепенно выстраиваются в строгом порядке. В стекле вырастают кристаллы силикатов натрия и кальция. К сожалению, при этом стекло теряет прозрачность.



Иглы моноклинной серы, формирующиеся из расплава (слева) и из раствора (справа)



Друза кварца (слева) и прожилки малахита в пустой породе (справа)

Как происходит кристаллизация? Благодаря тепловому движению на определённом участке неупорядоченной фазы (раствора, расплава и т.п.) атомы, молекулы или ионы вещества могут оказаться одновременно на таких малых расстояниях друг от друга, что в силу взаимного притяжения сразу возникает группа правильно (с дальним порядком, характерным для

той или иной кристаллической решётки) расположенных частиц. Если эта группа достаточно большая, то вероятность обратного разъединения её составных частей тепловым движением мала (при условии, что оно не слишком интенсивно, разумеется!). Иными словами, образуется зародыш, или **центр кристаллизации**. Поверхность этого зародыша – энергетически выгодное место для присоединения других частиц из неупорядоченной фазы. Совершая тепловое движение, частицы из неупорядоченной фазы ищут, где им будет «удобнее», и достраивают кристаллическую решётку.

Центр кристаллизации может быть внесён искусственно. Мелкий кристаллик, вносимый в неупорядоченную фазу, чтобы инициировать кристаллизацию, называют **затравкой** или затравочным кристаллом.

Рекомендуем проделать

1. Кристаллизация из газовой фазы.

А) Возьмите небольшой кусочек сухого горючего (уротропина). Но не поджигайте его, а поместите в пробирку или высокий стакан. Сверху прикройте пробирку ваткой (а стакан – часовым стеклом или доньшком круглодонной колбы. В колбу можно налить холодную воду, однако будьте аккуратны: дно снаружи должно быть совершенно сухим).

Осторожно нагрейте пробирку или стакан с сухим горючим снизу, стараясь не обогреть стенки сосуда. Вскоре на них (а также на часовом стекле или дне колбы, если вы их используете) появятся белые кристаллы.

Б) Повторите предыдущий опыт, взяв вместо уротропина несколько кристалликов иода. Работайте в вытяжном шкафу или на свежем воздухе!

В) Предыдущие опыты основаны на физических превращениях – возгонке вещества и его конденсации. А теперь получим кристаллы в результате химической реакции. Аммиак NH_3 при обычных условиях – газ, хлороводород HCl – тоже. Если поставить рядом их концентрированные растворы, молекулы газов, выходящие из растворов, будут встречаться в воздухе и реагировать:



Образуется хлорид аммония – твёрдое вещество. Вы сразу заметите его появление в виде белого дыма. Стоит закрыть растворы прозрачным колпаком или широким стаканом, чтобы дым не улетал, а постепенно оседал.



Образование NH_4Cl

Скорее всего, кристаллики получатся очень мелкие, как порошок. Но если взять менее летучую кислоту, чем HCl (например, HNO_3 или H_2SO_4), реакция замедлится. Так что придется подождать, но, возможно, у вас успеют вырасти кристаллики, различимые невооруженным глазом.

2. Кристаллизация из расплава.

А) Аккуратно расплавьте серу в фарфоровой чашечке или жестянке, стараясь обогреть сосуд равномерно и не допускать перегрева. В идеале вы должны получить подвижный жёлтый расплав. В реальности он будет, скорее всего, оранжевым, как на фото. Это нормально, главное – не продолжать нагревание до коричневого и чёрного цветов, а также случайно не поджечь серу: мы ведь хотим получить её кристаллы, а не окислить её до оксида SO_2 .



Расплав серы

При спокойном остывании серы на воздухе вы увидите, как в какой-то момент поверхность расплава покроется тонкой плёнкой кристаллов, и далее довольно быстро образуются желтые полупрозрачные иглы моноклинной серы.

Б) Поместите небольшой кусочек свинца, олова или цинка в тигель и нагрейте (для расплавления цинка спиртовки не хватит, нужна газовая горелка). Когда металл расплавится, вылейте расплав на асбест или на керамическую подложку. (Действуем аккуратно, тигель следует держать тигельными щипцами).

Точно так же кристаллизация начинается с ограниченного участка поверхности капли (на котором возникают характерные изломы, напоминающие кристаллические грани) и потом распространяется по всей поверхности и в объём.

Часто происходит поверхностное окисление металла во время кристаллизации его расплава на воздухе. Особенно ярко это видно в случае свинца, приобретающего синие и фиолетовые оттенки.

Однако свинец в этом отношении не идёт ни в какое сравнение с висмутом – металлом, который по красоте может конкурировать даже с золотом. Правда, только при условии, что кристаллизация протекает на воздухе: радужные переливы возникают благодаря образованию тончайшей плёнки оксида. Древние инки применяли висмутовые бронзы при изготовлении холодного оружия, благодаря висмуту туми и туксины (что-то вроде кинжалов) отличались особой красотой.



Капля застывающего свинца (слева) и кусочки затвердевшего свинца (справа)



Застывающая капля цинка. Видно распространение процесса кристаллизации из точки, лежащей примерно на половине радиуса вверх и чуть левее от центра капли



Висмут. Хорошо видны как кристаллические грани, так и чарующая окраска «радужного окисления»

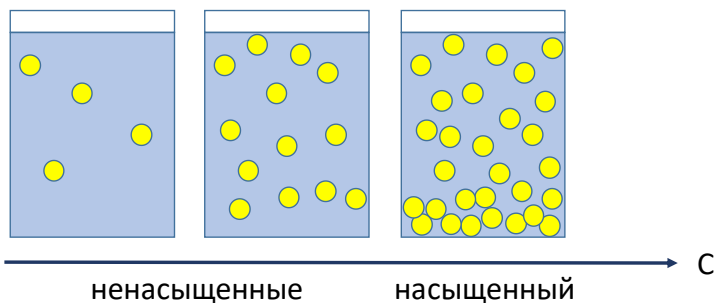
Равновесие кристалл – раствор

Кристаллы могут выделяться из газовой фазы, расплава, из твёрдых веществ... Почему же мы особое внимание уделяем формированию кристаллов из раствора? Потому что этот метод получения кристаллов наиболее доступен. Кристаллы хлорида натрия можно вырастить таким образом даже на кухне, с другими растворами лучше работать подальше от пищевых продуктов, но это тоже не потребует жёстких условий.

Однако при видимой простоте кристаллизация из растворов с точки зрения теории как раз сложнее, чем из газа или расплава. Ведь в системе присутствует растворитель...

Растворы и растворимость

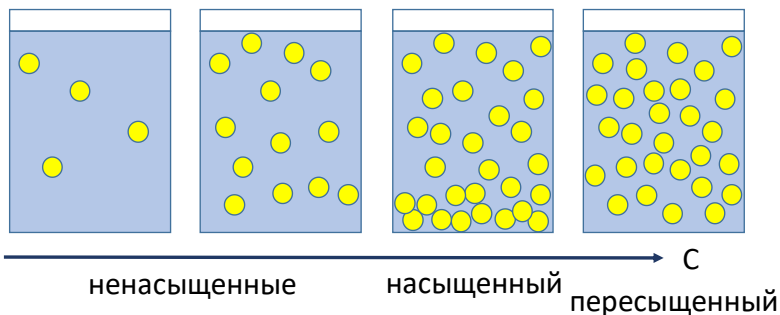
Если сыпать сахар в чай, одну ложку за другой, в какой-то момент он перестанет растворяться. В этот момент образуется **насыщенный раствор**, в нем растворённое вещество находится в равновесии с твёрдым. Частиц в насыщенном растворе столько, что они подходят слишком близко друг к другу, и их взаимное притяжение становится больше, чем взаимодействие с молекулами растворителя.



Слева направо: концентрация вещества в растворе (C) увеличивается до тех пор, пока он не станет насыщенным

Концентрацию вещества в насыщенном растворе называют **растворимостью**. Если концентрация вещества меньше, чем растворимость, раствор будет **ненасыщенным**. Если концентрация достигает растворимости и раствор становится насыщенным, вещество обычно кристаллизуется.

Почему «обычно»? Потому что при определенных условиях концентрация вещества в реальном растворе может оказаться больше растворимости. Это неустойчивое состояние будет **пересыщенным** раствором. Пересыщенные растворы существуют, когда что-то препятствует образованию центров кристаллизации. В них много вещества – больше, чем должно помещаться, – но нет той неоднородности, на которой мог бы начать расти кристалл. Из некоторых веществ легко получить пересыщенные растворы – например, из ацетата натрия или тиосульфата натрия. Сахарный сироп, приготовленный при нагревании и аккуратно охлаждённый, тоже является пересыщенным раствором. При внешнем воздействии, приводящем к появлению центров кристаллизации, из пересыщенных растворов выделяется избыток вещества. Например, варенье внезапно засахаривается: из сиропа выпадают сахарные кристаллы.



Справа схематически изображен пересыщенный раствор: в нём много частиц, но они не объединяются в кристаллы из-за отсутствия центров кристаллизации

От чего зависит растворимость вещества?

Растворимость и тип связи

Во-первых, растворимость зависит **от типа связи** в веществе и растворителе. Часто этот фактор называют «природой вещества и растворителя», но «природа» – понятие весьма туманное, и в данном случае под ним понимается именно тип связи. Напомним, что химическая связь бывает ковалентной и ионной, а ковалентные связи отличаются друг от друга полярностью: чем больше разница электроотрицательностей между атомами, образующими связь, тем она полярнее, т. е. тем больше частичные электрические заряды на атомах.

Как же растворимость зависит от типа химической связи? Ещё алхимики писали: «*Similia similibus solvuntur*», что в переводе с латыни

означает «Подобное растворяется в подобном». Разумеется, о химических связях в то время известно не было, но схожесть веществ, растворяющихся друг в друге, подмечена верно. Сейчас мы можем сказать, что полярные и ионные вещества лучше растворяются в полярных растворителях, а неполярные – в неполярных.

Растворение неполярных молекул в неполярных растворителях (например, иода в четыреххлористом углероде CCl_4) описывается проще всего. Его можно рассматривать как физическое смешение. Кристаллическая решетка, построенная из молекул, как правило, непрочна: ведь между молекулами действуют только слабые ван-дер-ваальсовы силы. Тепловые колебания молекул иода и молекул растворителя расшатывают её, молекулы отрываются и переходят в раствор, диффундируя далее преимущественно в направлении от поверхности кристалла.

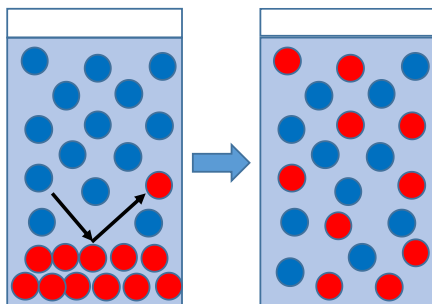


Схема растворения I_2 (красные шарики) в CCl_4 (синие шарики)

А полярное или ионное вещество в неполярном растворителе (сахар или поваренная соль в CCl_4) растворяется плохо. Почему? Ведь тепловые колебания никто не отменял. Но их энергии не хватает, чтобы разрушить кристаллическую решётку, построенную из ионов, между которыми существуют не только слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия, но и настоящая химическая связь.

Аналогичный пример – кристаллическая решётка из полярных молекул, связанных **диполь-дипольным взаимодействием**. Диполи притягиваются друг к другу, положительно заряженный конец к отрицательно заряженному. Молекулы сахара – диполи с довольно сильным разделением зарядов, они крепко «держатся друг за друга».



Диполь-дипольное взаимодействие

Плохая растворимость наблюдается и в обратном случае, когда вещество состоит из неполярных молекул, а растворитель полярен (йод в воде). В чем же здесь проблема, если кристаллическая решетка йода непрочная, как мы уже выяснили? Полярные молекулы растворителя, в отличие от неполярных, сильно взаимодействуют между собой (за счет диполь-дипольных сил) и при контакте с неполярными молекулами не стремятся смешаться с ними. Это энергетически невыгодно: энергия взаимодействия между полярными молекулами при разбавлении их неполярными существенно уменьшится. Если за счет тепловых колебаний и происходит частичное растворение, то в очень небольшой степени. Нельзя сказать, что йод совсем не растворяется в воде, но растворимость его мала – при обычных условиях всего 0,08 % (сравните с растворимостью сильно полярного сахара 68 % или ионного хлорида натрия 26,5 %).

Кстати, под действием полярных молекул растворителя йод меняет окраску. Растворы йода в неполярных растворителях примерно такого же цвета, как его пары, поскольку молекулы йода практически не испытывают воздействия молекул растворителя. А диполи воды, спирта и других полярных растворителей пытаются взаимодействовать с молекулами йода, деформируя их и искажая электронное строение, которое в свою очередь влияет на частоту поглощаемого света. Растворы приобретают оранжевую или бурую окраску.



Растворы йода в неполярных CCl_4 , гексане; в полярных воде и спирте (слева направо)

Любопытно, что растворы йода в бензоле и его гомологах тоже имеют иную окраску – красную, хотя эти растворители неполярны. Не противоречит ли это вышесказанному? Нет, поскольку в этом случае нельзя говорить об отсутствии воздействия растворителя: йод взаимодействует с ароматической системой бензольных колец.



Раствор йода в ксилоле (гомологе бензола)

На примере иода стоит обратить внимание на еще один нюанс. Мы называли спирт полярным растворителем, но всем известно, что иод – неполярное вещество – довольно хорошо растворим в спирте. Иодная настойка – аптечный препарат, в котором основным растворителем иода является спирт. В чем дело?

Обсуждая взаимодействие вещества и растворителя, мы намеренно рассматривали две крайности. Т. е. под словом «полярный» подразумевалось «очень полярный, почти ионный», а под словом «неполярный» – соответственно, «абсолютно неполярный». Но реальность всегда сложнее схемы. Полярные растворители полярны каждый по-своему, и величина диполя (иными словами, разделение положительного и отрицательного зарядов) у них разная. Вода – сильнополярный растворитель, её молекула содержит сразу две связи $O-H$, образуемые атомами с большой разницей в электроотрицательности. А в молекуле спирта всего одна связь $O-H$, а остальные связи ($C-O$, $C-H$, $C-C$) гораздо менее полярны или практически неполярны. Поэтому в сравнении с водой полярность спирта весьма мала, взаимодействие между его молекулами существенно меньше, и нельзя сказать, что растворяющийся иод катастрофически нарушает это взаимодействие. Но если сравнить спирт, скажем, с гексаном, имеющим только неполярные связи $C-C$ и почти неполярные $C-H$, то спирт представляется уже весьма полярным растворителем.

Полярные молекулы и вещества, построенные из ионов, часто хорошо растворяются в полярных растворителях. Почему? Потому что молекулы растворителя буквально «растаскивают» вещество на части за счет электрических взаимодействий: диполи притягивают ионы или другие диполи противоположно заряженными концами. Таким образом, энергия взаимодействия, в отличие от контакта полярного вещества с неполярным, не уменьшается: ведь вместо разрывающихся связей между диполями растворителя образуются новые связи с частицами вещества.

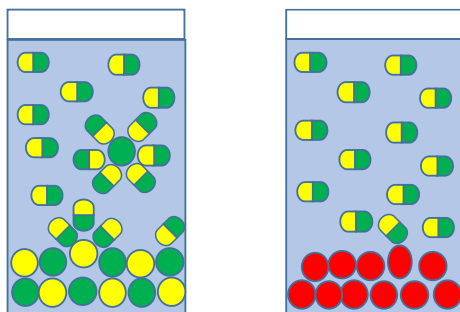


Схема растворения $NaCl$ (слева) и I_2 (справа) в воде. Жёлтым и зелёным обозначены противоположные заряды

Растворимость и прочность кристаллической решётки

Заметили ли вы оговорку в предыдущем разделе? Вещества с ионной кристаллической решёткой хорошо растворяются в полярных растворителях *часто*, но не всегда. Растворимость зависит от прочности кристаллической решётки. Это логично, ведь один из этапов процесса растворения твёрдого вещества – как раз разрушение его кристаллической решётки.

Все ионные кристаллы имеют довольно прочную решётку, поскольку ионы соединены между собой химической связью. Ее разрушение требует затрат энергии. Но растворение ионных кристаллов в полярных растворителях часто энергетически выгодно, поскольку происходит **сольватация** (в водных растворах – **гидратация**) ионов – образование связей с молекулами растворителя. А это процесс, в результате которого выделяется энергия. На схеме растворения NaCl, приведенной выше, показан гидратированный ион, он окружен со всех сторон диполями воды.

Гидратация может быть настолько выгодной, что гидраты не разрушаются, даже когда вещество кристаллизуется из раствора, и молекулы воды входят в кристаллическую решётку вещества. Такие вещества, в кристаллической структуре которых частицы (ионы или молекулы) окружены молекулами воды, называют **кристаллогидратами**. Известный всем медный купорос представляет собой кристаллогидрат сульфата меди (II) $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: каждый ион меди (II) «утянул» с собой из раствора в кристаллическую решётку 4 молекулы воды, а сульфат-ион – ещё одну.



Безводный сульфат меди (II) (слева) и его же кристаллогидрат (пентагидрат) (справа)

Однако ионный кристалл может быть так прочен, что никакой сольватации не хватит, чтобы компенсировать энергетические затраты на его разрушение. В этом случае его растворимость будет так мала, что мы сочтем его нерастворимым. Прочность ионного кристалла определяется силой притяжения ионов друг к другу, а она зависит от величины зарядов

ионов. Если посмотреть на таблицу растворимости, можно подметить, что вещества, состоящие из однозарядных ионов, обычно растворимы (например, KCl , $NaBr$...), а из трёхзарядных – нерастворимы (например, $AlPO_4$). Разумеется, это лишь тенденция, а не закон, т. к. на прочность кристаллической решётки влияют не только заряды ионов, но и тип их упаковки, и их размеры – относительные и абсолютные.

Кристаллы из полярных молекул не бывают настолько прочными, как ионные, и их растворимость в большей степени определяется рассмотренным выше взаимодействием с растворителем. Этот фактор является решающим и для веществ, не образующих кристаллов при обычных условиях – жидкостей и газов.

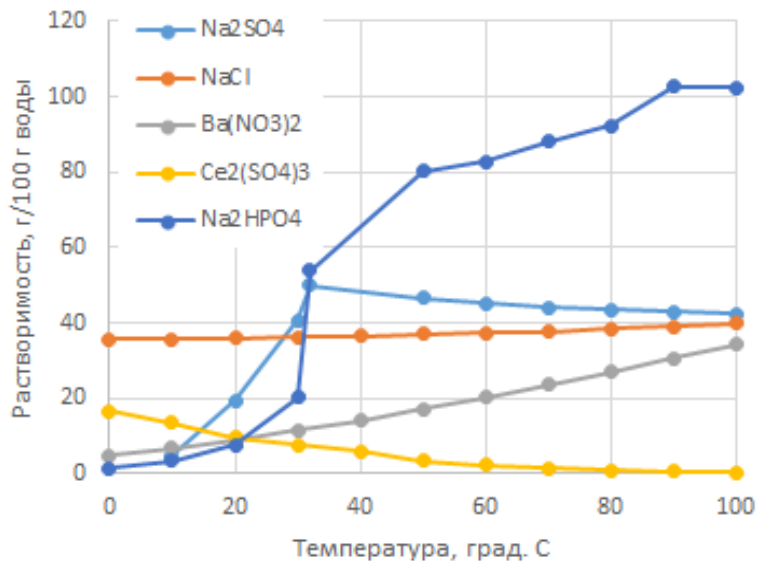
Растворимость и температура

Чаще всего растворимость твердых веществ увеличивается с ростом температуры. Причина проста: чем больше температура, тем проще разрушить (в прямом смысле «расшатать») кристаллическую решётку за счёт тепловых колебаний.

Но если при растворении выделяется большое количество теплоты, зависимость может стать обратной, поскольку рост температуры помогает тому процессу, который поглощает тепло.

От чего зависит тепловой эффект растворения? От уже упомянутых двух факторов: прочности решётки (при разрушении решётки теплота поглощается) и энергии сольватации (при взаимодействии вещества с молекулами растворителя теплота выделяется). Кристаллогидраты обычно не выделяют тепло при растворении, ведь в них ионы или молекулы уже окружены молекулами растворителя, и дальнейшая сольватация протекает слабо.

Некоторые вещества имеют сложную зависимость растворимости от температуры, т. к. при разных температурах в равновесии с раствором могут находиться разные кристаллические формы одного и того же вещества. Например, растворимость сульфата натрия увеличивается с ростом температуры до $32\text{ }^{\circ}C$ (при этом в равновесии с раствором находится гидрат $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$), а выше $32\text{ }^{\circ}C$ начинает уменьшаться (в равновесии с раствором – почти безводный сульфат натрия $Na_2SO_4 \cdot H_2O$, растворение которого сопровождается гидратацией с выделением большого количества теплоты), см. кривую с изломом на графике выше. С раствором гидрофосфата натрия при разных температурах могут находиться в равновесии $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$, $Na_2HPO_4 \cdot 2H_2O$ и безводный Na_2HPO_4 , так что температурная зависимость растворимости гидрофосфата натрия имеет целых три излома!



Зависимость растворимости от температуры для некоторых солей. Обратите внимание: растворимость сульфата церия, гидратирующегося с большим выделением тепла, уменьшается при нагревании, а на графике для Na₂HPO₄ три излома

Если вещество не имеет кристаллической решётки, то её не надо разрушать, и энергия на это не тратится. Зато энергия может выделиться за счет гидратации. В частности, поэтому растворимость газов уменьшается при росте температуры. Если нагреть газировку, пузырьки выделяются веселее. А вот рыбам в жару не очень весело: ведь они дышат кислородом, растворенным в воде. Некоторые привередливые виды рыб могут обитать только в холодных реках, в более теплой воде им не хватает кислорода.

Как добиться выпадения кристаллов?

Как, пользуясь этими знаниями, получить кристаллы из раствора? Надо сделать раствор из ненасыщенного (или пересыщенного) – насыщенным!

Решить эту задачу можно разными путями. Во-первых, **увеличить концентрацию** растворённого вещества в ненасыщенном растворе так, чтобы она превысила растворимость. Для этого нужно удалить избыток растворителя. Самый очевидный способ – упаривание раствора. Не выпаривание растворителя до конца – при этом подходе все примеси из

раствора останутся в веществе, да и есть опасность перегреть вещество так, что оно начнет разлагаться. А именно упаривание – частичное удаление растворителя нагреванием. Чтобы избежать перегрева, чересчур интенсивного бурления и разбрызгивания, растворы обычно упаривают не на открытом пламени, а на водяной бане, в которой за счет кипения воды естественным образом поддерживается температура чуть ниже 100 °С.

Иногда раствор упаривают до начала кристаллизации – т. е. до того момента, когда он становится насыщенным, и в нем появляются первые кристаллики. Но это необязательно, в большинстве случаев достаточно просто увеличить концентрацию вещества, не превышая его растворимость, а дальше действовать другими методами.

Испарение растворителя идет и при комнатной температуре, просто свободное испарение длится гораздо дольше, чем упаривание. Рано или поздно концентрация растворённого вещества сравняется с его растворимостью. Если всё же хочется ускорить процесс, но есть причины избегать нагрева раствора, можно применить внешний обдув: в потоке воздуха молекулы растворителя покидают раствор быстрее (сравните скорость «свободного» высыхания волос и того же процесса под действием фена).



Процесс упаривания. Чашка с раствором вставляется в отверстие на крышке бани (сосуда, похожего на кастрюльку), заполненной водой. Баня подогревается горелкой или плиткой



Воронка для горячего фильтрования. Сама воронка спряталась в кожухе, наружу торчит только ее короткий носик. Кожух заполняется водой через небольшое отверстие трубочки в левом верхнем углу и нагревается горелкой (для этого имеется специальный отросток справа)

Другой способ сделать раствор насыщенным – **изменить температуру**. Так как большинство твёрдых веществ лучше растворяется при

высокой температуре, можно приготовить раствор при нагревании и оставить остывать, либо приготовить раствор при комнатной температуре и охладить (например, в холодильнике). При охлаждении растворимость понижается и в определенный момент становится ниже концентрации вещества – раствор становится пересыщенным, и малейший внешний толчок вызывает кристаллизацию.

С теми же немногими веществами, у которых температурная зависимость обратная, поступают наоборот: готовят раствор при комнатной температуре или при охлаждении, а затем нагревают и быстро, пока раствор вновь не остыл, отфильтровывают выпавшие кристаллы. Для удобного фильтрования горячих растворов есть специальное приспособление – воронка с обогреваемым кожухом, который наполняется водой (см. рисунок выше).

И наконец, можно попытаться **изменить взаимодействие вещества с растворителем**. И тут есть два подхода. Первый – добавление другого растворителя, в котором вещество растворяется хуже. Можно кристаллизовать иод из иодной настойки, просто добавив воды. В воде неполярный иод растворим хуже, чем в спирте, и избыточный по отношению к растворимости иод выпадет в осадок. Если к водному раствору хлорида натрия добавить ацетон, будет то же самое: в ацетоне, менее полярном, чем вода, ионные кристаллы растворяются плохо.

Второй подход – нарушить взаимодействие вещества с молекулами растворителя, добавив другое вещество, которое взаимодействует с ними лучше. Чтобы удалить углекислый газ из газировки, не обязательно её кипятить – достаточно хорошо посолить. Диполи воды притягиваются к ионам натрия и хлорид-ионам сильнее, чем к молекулам CO_2 , и тем ничего не остаётся, кроме как обиженно покинуть раствор. Этот способ уменьшения растворимости вещества под действием другого вещества так и называется – высаливание.

Но CO_2 – не кристалл, а сработает ли высаливание с твёрдым ионным веществом? Да, без проблем. NaCl можно кристаллизовать, пропуская в раствор соли хлороводород. Растворимость HCl очень высока, и ион H^+ гидратируется значительно сильнее, чем Na^+ . К тому же концентрация хлорид-ионов резко повышается, В итоге хлороводород просто вытесняет NaCl из воды.

Рекомендуем проделать

1. Кристаллизация иода из иодной настойки.

Добавляйте к иодной настойке воду, пока не перестанут выпадать тёмно-серые кристаллы иода. Отфильтруйте их и храните в плотно закрытой посуде. Если вы не закроете тару с иодом, он постепенно (а в тёплом

месте – быстро) испарится: кристаллическая решётка иода непрочна, и он летуч. Не трогайте иод руками, используйте одноразовые ложечки или стеклянные шпатели!

2. Растворимость иода.

Поместите в пробирки по одному небольшому кристаллику иода и добавьте разные растворители (воду, ацетон, CCl_4 , ксилол, гексан, бензин, керосин и др.). Обращайте внимание на оттенки окраски растворов и её интенсивность. Работать следует в вытяжном шкафу или на свежем воздухе.

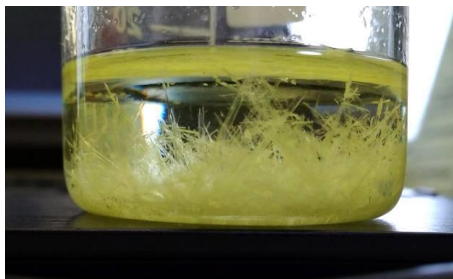
Насыпьте кристаллики иода в стакан, добавьте воды, хорошо размешайте. Постепенно нагревайте раствор при перемешивании. Вы увидите, что количество нерастворённых кристаллов уменьшается, а интенсивность окраски раствора растёт. Это происходит потому, что растворимость иода при нагревании увеличивается.



Раствор иода в воде при комнатной температуре (слева) и после нагревания (справа)

3. Кристаллизация серы из растворов.

Сера не очень хорошо растворяется даже в неполярных растворителях: притяжение ее восьмиатомных молекул друг к другу довольно велико. Лучше всего она растворима в сероуглероде, но для работы этот растворитель, как мы уже выяснили, не слишком удобен. На втором месте среди распространенных растворителей – бензол и его гомологи (растворимость серы в них при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ около 18 г/л , при нагревании значительно увеличивается). При высоких температурах можно получить растворы серы в CCl_4 , гексане и т.п., но при комнатной температуре она почти нерастворима в них.



Кристаллы серы, растущие из ксилола (слева) и CCl_4 (справа)

Ниже $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ устойчива ромбическая сера, выше и вплоть до температуры плавления $119\text{ }^{\circ}\text{C}$ – моноклинная. Отсюда следует интересный факт: из насыщенных растворов при температуре выше $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ выделяется моноклинная сера, а ниже – ромбическая. Таким образом, из горячего ксилола ($T_{\text{кип}}$ около $140\text{ }^{\circ}\text{C}$) или толуола ($111\text{ }^{\circ}\text{C}$) кристаллизуются полупрозрачные иглы моноклинной серы, а из CCl_4 ($77\text{ }^{\circ}\text{C}$) или гексана ($69\text{ }^{\circ}\text{C}$) можно получить только ромбическую серу.

Серу нужно мелко растереть и растворить при нагревании на электроплитке и помешивании. Примерное соотношение – $0,5\text{ г}$ серы на 10 мл гексана или $3,5\text{ г}$ на 10 мл CCl_4 , или $4,5\text{ г}$ на 10 мл ксилола. Кристаллы выпадают при спокойном охлаждении на воздухе до комнатной температуры.

4. Кристаллизация безводных солей в разных условиях.

Для начала приготовим почти насыщенный раствор поваренной соли при комнатной температуре. Растворимость NaCl при $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ $36,2\text{ г} / 100\text{ г}$ воды. Постепенно растворяем хлорид натрия при перемешивании. Если остается осадок или примеси, нужно будет профильтровать раствор.

Теперь поделим раствор на части. Одну оставим в тихом месте при комнатной температуре (свободное испарение растворителя), другую – на сквозняке (внешний обдув), третью упарим до начала кристаллизации, четвертую поместим в теплое место (на батарею или рядом с плитой), пятую – в холодильник.

Понаблюдайте, что получится. Как быстро появятся кристаллы, чем они будут отличаться? Можно сделать интересные выводы.

В лаборатории интересно будет проделать аналогичные опыты с другими веществами – например, с дихроматом калия, сульфатом калия, дигидрофосфатом калия...

5. Кристаллизация кристаллогидратов.

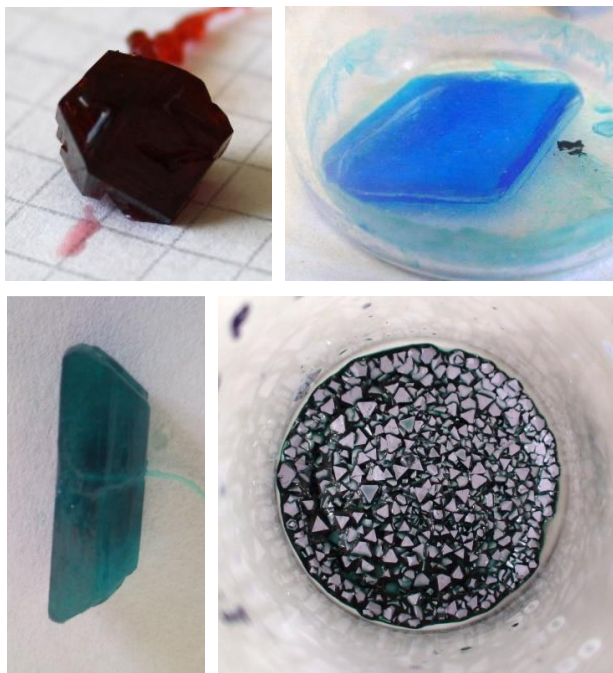
В кристаллогидратах уже содержится вода, а растворимость в справочниках дается в расчете на безводную соль. Поэтому, если написано, что при 25 °C в 100 г воды растворяется 22,9 г CuSO_4 , это не значит, что на 100 мл воды нужно взять 22,9 г медного купороса. Медный купорос – это $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, молярная масса этого вещества составляет 250 г/моль, из которых на CuSO_4 приходится лишь 160 г/моль, остальное – вода (90 г/моль). Примем массу медного купороса, необходимую для приготовления насыщенного раствора, за X. Тогда масса CuSO_4 в этом растворе будет $160X/250$ г, а масса воды $100 + 90X/250$ г. Составляем пропорцию:

В 100 г воды растворяется 22,9 г CuSO_4 ,

В $100 + 90X/250$ г – $160X/250$ г.

Отсюда находим $X = 41,1$ г. Именно столько медного купороса нужно добавить к 100 мл воды (постепенно и при перемешивании), чтобы получился насыщенный раствор сульфата меди (II).

Сложновато? Зато кристаллогидраты, образующиеся из растворов, очень красивы. Полюбуйтесь на разнообразие их окрасок и форм:



$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



*Затравочные кристаллы медного купороса в растворе
(фото Л. Оболенской)*

Эти вещества кристаллизуются при обычных условиях: достаточно приготовить насыщенный раствор и оставить его в покое для постепенного испарения растворителя, как показано на фото выше (при этом лучше накрыть ёмкость картонкой, в центре которой подвесить на нитке маленький кристаллик «затравку» так, чтобы он оказался в центре ёмкости).

Однако из растворов солей иногда можно получить другие кристаллогидраты – высокотемпературные. Для этого нужно, чтобы кристаллогидрат, устойчивый при обычных условиях, разлагался при температуре ниже точки кипения раствора.

Например, при нагревании медного купороса примерно до 80 °С он переходит в тригидрат сульфата меди (II) $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (а в сухом воздухе этот процесс медленно идет и при низких температурах), затем в моногидрат $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, и при температуре выше 258 °С образуется безводная соль. Но если моногидрат, устойчивый выше 110 °С, и тем более безводную соль мы никак не получим из водного раствора, то тригидрат, область существования которого захватывает температуры до 100 °С, – вполне. Надо только вести кристаллизацию из очень горячей воды. Технически это непросто: если перегреть раствор, начнется кипение, и турбулентность будет разрушать кристаллы, а если раствор охладится более, чем следует, кристаллизоваться будет медный

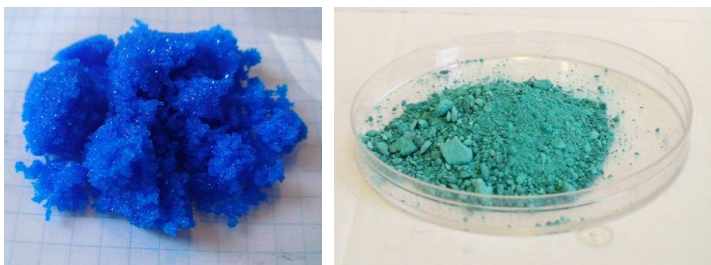


*$\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, выделяющийся из
горячего раствора*

купорос (пентагидрат), а не тригидрат. Придется соорудить термостат и поддерживать в нём необходимую температуру. Можно попробовать использовать бытовой термос, но следует помнить, что его содержимое всё-таки остывает, хоть и медленно. Другой способ – выдерживание на водяной бане (но учтите, что с открытой поверхности испарение идёт довольно быстро, и хорошо сформированные кристаллы могут не успеть вырасти). Зато, если обстоятельства будут благоприятствовать, вы получите бесцветные иглы, совсем не похожие на голубые ромбики медного купороса. $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ встречается в природе в виде минерала бонаттита.

Вот еще пример разных кристаллогидратов одной соли: ярко-синий $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ цвета «морской волны». Первый находится в равновесии с холодным раствором (примерно до 30 °С), второй – с горячим. Однако получить кристаллогидраты нитрата меди (II) сложнее, чем сульфата, из-за его намного более высокой растворимости.

Порывшись в справочной литературе, можно найти довольно много случаев существования высокотемпературных (или наоборот, низкотемпературных – выделяющихся из очень холодных растворов) кристаллогидратов. Экспериментируйте на здоровье!



Гексагидрат (слева) и тригидрат (справа) нитрата меди (II)

6. Кристаллизация двойных солей.

Некоторые ионные кристаллические решётки оказываются очень удачными для выращивания красивых кристаллов, а другие – не слишком стабильными. Например, фосфат меди (II) $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ состоит из ионов с высокими зарядами и благодаря этому нерастворим, и все же его кристаллическая решётка «проигрывает» двойному фосфату меди (II)-аммония CuNH_4PO_4 . Почему? Легко видно даже по формуле: в последнем случае «упаковать» структурную единицу, в которой на один анион приходится два катиона, геометрически проще, чем в фосфате меди (II), где на два аниона – три катиона. Фосфат меди (II) выпадает в виде «густой каши», содержащей избыток влаги и плохо структурированной, эта «каша» долго высыхает, превращаясь в $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. А моногидрат фосфата

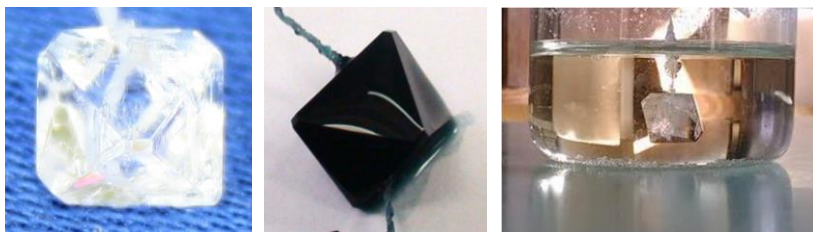
меди (II)-аммония сразу обретает выраженную мелкокристаллическую структуру и хорошо отделяется от раствора.



Фосфат меди (II) (слева) и фосфат меди (II)-аммония (справа)

Примерно так же обстоят дела с другими ортофосфатами двухзарядных катионов и соответствующими двойными фосфатами, где вторым катионом обычно является NH_4^+ или K^+ , практически равный ему по радиусу. Образование кристаллов $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ характерной формы служит в химическом анализе для обнаружения солей магния.

Наиболее известные двойные соли с «удобными» кристаллическими решётками – это квасцы с общей формулой $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, где M^{I} – крупный катион щелочного металла или аммония, а M^{III} – трёхзарядный катион с радиусом от 0,057 до 0,092 нм: ион алюминия, хрома (III), железа (III) и др. Все квасцы имеют одинаковое кристаллическое строение, выгодность которого проявляется в меньшей растворимости по сравнению с отдельными сульфатами M^{I} и M^{III} . Чтобы получить квасцы, достаточно смешать растворы эквимольных количеств сульфатов M^{I} и M^{III} (в идеале, если один из них является почти насыщенным – так выход квасцов будет наибольшим). Кристаллы квасцов имеют характерную октаэдрическую форму.



Слева направо: алюмокалиевые квасцы, хромоаммониевые квасцы, железозецевые квасцы

А многие сульфаты двухзарядных катионов переходных металлов со сравнительно небольшими радиусами охотно образуют шёниты с общей формулой $M^I_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. Принцип их получения такой же, как описан выше для квасцов. Но кристаллическая решётка и форма кристаллов, конечно, иная.

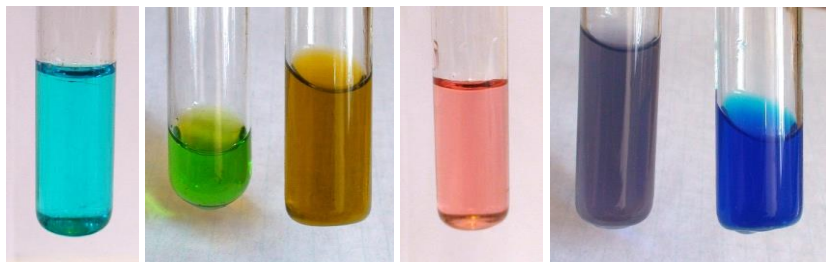


Кристаллы кобальт-аммониевого шёнита $(NH_4)_2Co(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (слева) и никель-аммониевого шёнита $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (справа)

Всем известная соль Мора $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ также представляет собой шёнит. Именно благодаря устойчивой кристаллической структуре железо (II) в соли Мора не окисляется до железа (III).

7. Кристаллизация галогенидов переходных металлов из неводных растворов.

Галогениды некоторых переходных металлов с большой долей ковалентности связи растворимы и в менее полярных растворителях, чем вода – спирте, ацетоне. Их взаимодействие с молекулами этих жидкостей иное, а потому растворимость ниже, и растворы имеют непривычный нам цвет. Например, раствор хлорида меди (II) в воде голубого цвета, а в спирте – зеленого, в ацетоне – коричневого. Водный раствор хлорида кобальта розовый, а спиртовой и ацетоновый – разных оттенков синего.



Слева направо: $CuCl_2$ в воде, спирте и ацетоне; $CoCl_2$ в воде, спирте и ацетоне

Эти растворители более летучи, чем вода, и кристаллы легко образуются при свободном испарении. Правда, количественные данные по растворимости веществ в спирте и ацетоне трудно найти. Придется готовить насыщенный раствор «на ощупь»: добавляем маленькие порции вещества при перемешивании до тех пор, пока вещество не перестанет растворяться, а затем отделяем раствор от лишних твердых частиц фильтрованием.



*Кристаллы хлорида меди (II),
выделяющиеся из спиртового
раствора*

Почище и побольше?

Когда мы хотим вырастить кристалл, наше естественное желание состоит в том, чтобы он был покрупнее и, что называется, «чистой воды». Если мы видим кристаллы, выросшие в природе, то восхищаемся в первую очередь их размером. Мы устраиваем своеобразное соревнование между кристаллами: какой больше? Самый большой алмаз имеет собственное имя – «Куллинан» или «Звезда Африки». Он был найден в 1905 г. в Африке, весил 621 г и имел размеры 100×65×50 мм. Но пальма первенства принадлежит мексиканскому селениту (длина до 13 м!), о котором мы упоминали в самом начале.

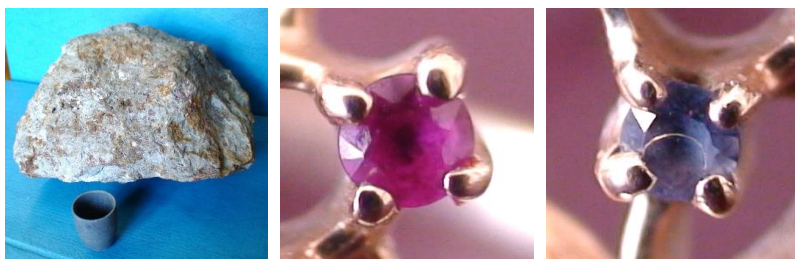
Размер кристаллов действительно бывает очень важен, но правило «чем больше, тем лучше» в данном случае не работает. Разве что кристаллы планируется использовать в декоративных целях, да и то с оговорками. Если речь о декоре станции метро, желательны будут как раз большие кристаллы. Но чтобы носить кристаллы на себе, предпочтителен размер от миллиметров до пары сантиметров. Если меньше – украшение никто не заметит и не оценит, т. е. оно не выполнит свою функцию, если больше – оно будет тяжелым и неудобным.

Кристаллы для украшений не обязательно должны быть химически чистыми, ведь примеси часто придают им интересную окраску или загадочную текстуру. Чистый кварц SiO_2 бесцветен. Но если он содержит примеси, то, в зависимости от их состава, может быть фиолетовым (тогда он называется аметист), желтым (цитрин), черным, розовым... даже разноцветным и полосатым (агат и яшма).



Черный и розовый кварц

Иногда только примесь делает минерал драгоценным камнем. Обычный корунд Al_2O_3 , приобретая небольшое количество ионов Cr^{3+} , становится рубином, а с добавкой ионов титана и железа – сапфиром.



Слева направо: корунд в породе и корундовый тигель, рубин, сапфир



Разные образцы агата

Относительно крупные и очень чистые монокристаллы нужны для рентгеноструктурного анализа, с помощью которого изучают строение веществ. Кристалл облучают рентгеновскими лучами, и они отклоняются на атомных плоскостях на определенные углы. Измерив эти углы, можно найти межплоскостные расстояния, а по ним вычислить параметры кристаллической решётки. Для корректного измерения кристалл должен быть ориентирован определенным образом, поэтому используются именно монокристаллы, ведь в поликристаллах кристаллические зёрна расположены хаотично. И размер требуется определённый: от долей миллиметра до миллиметров, – но не более. В работе с крупными кристаллами есть свои сложности, в частности, вероятность появления дефектов в кристаллической решётке возрастет с увеличением ее протяжённости.

Если вещество интересует нас как реактив, то предпочтительнее мелкокристаллическая консистенция – так вещество удобнее дозировать, пересыпать, растворять. С крупнокристаллическим веществом будет сложнее – его придется растирать или даже распиливать.



Дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ с разным размером кристаллов

А бывают случаи, когда нам нужно вещество с высокой удельной поверхностью. Например, мы хотим использовать оксид хрома (III) как катализатор. Реакция, которую ускоряет твердый катализатор, протекает на его поверхности, поэтому поверхность должна быть большой. А это значит, что размер кристалликов Cr_2O_3 должен быть как можно меньше – так площадь поверхности, приходящаяся на определенное количество вещества (удельная), будет максимальной.

Чистота кристаллов

Размер кристалла важен еще и потому, что от него зависит чистота кристалла. Не только от него, конечно: играет роль также чистота раствора (или иной среды, из которой выделяются кристаллы – расплава, газовой фазы и т.д.) и природа примесей.

Очевидно, что из раствора, содержащего много примесей, чистые кристаллы получить сложно. Для их очистки может потребоваться перекристаллизация, а иногда и не одна. Выделенные кристаллы заново растворяют в чистом растворителе и снова осаждают. При этом есть надежда, что примеси в большинстве своем останутся в растворе, поскольку растворимость для них не будет превышена. Но примеси порой бывают коварны и умудряются попадать в кристаллы разными путями.

Наиболее коварны примеси, изоморфные основному веществу. **Изоморфизм** – свойство веществ, аналогичных по химическому составу, кристаллизоваться в одинаковых формах. Изоморфизм проявляется у соединений, имеющих сходный состав, выражаемый однотипными формулами, и одинаковую кристаллическую решётку за счёт того, что их ионы отличаются по размерам не более, чем на 10 – 15 %, и имеют одинаковый заряд. Примерами изоморфных соединений могут служить разные квасцы.

В случае изоморфизма основного вещества и примеси происходит **соосаждение** – т. е. одновременное их осаждение. Это не всегда плохо. Так, именно соосаждение сульфата радия RaSO_4 с сульфатом бария BaSO_4 помогло Марии Кюри выделить радий из руды, ведь сама по себе концентрация радия была настолько мала, что шансов превысить растворимость хоть какого-то содержащего его вещества не имелось.

Эксплуатируя изоморфизм, можно делать удивительные вещи:

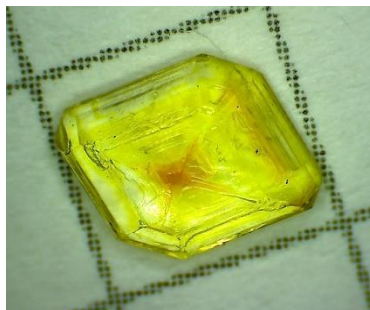
например, растить многослойные кристаллы. Так, хромокалиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ изоморфны алюмокалиевым квасцам $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (радиус Cr^{3+} 0,064 нм, Al^{3+} 0,057 нм – разница всего 12 %). Благодаря этому на готовый фиолетовый кристалл хромокалиевых квасцов можно нарастить бесцветный прозрачный кристалл алюмокалиевых квасцов. Смотрите потрясающе!⁴

И все же часто соосаждение банально загрязняет кристаллы.

На мелких кристаллах, имеющих высокую удельную поверхность, происходит адсорбция раствора со всеми примесями, которые в нем есть. **Адсорбция** – это удержание частиц на поверхности твёрдого тела за счёт сил межмолекулярного взаимодействия. Наглядный пример адсорбции – дождевые капли, удерживающиеся на стекле.

Адсорбцию можно уменьшить, уменьшив удельную поверхность кристаллов. Т. е. надо получать более крупные кристаллы. Но здесь возможен другой путь загрязнения – механический захват раствора растущим кристаллом. При быстром росте крупных кристаллов в них образуются полости, куда попадает раствор. Полости зарастают при дальнейшем росте кристалла. Это явление называется **окклюзией**.

Выходит, что чистыми кристаллы не получаются ни тогда, когда они большие, ни тогда, когда очень



Кристалл K_2SO_4 имеет нехарактерную жёлтую окраску из-за соосаждения с K_2CrO_4



⁴ Полюбуйтесь на кристалл-«матрёшку» на <http://900igr.net/data/geometrija/Pravilnye-vypuklye-mnogogranniki/0041-019-Monokristall.png> (или по QR-коду выше).

маленькие. Это еще одна причина того, почему химические реактивы предпочитают кристаллизоваться в виде небольших, но не микроскопических кристаллов.



Для кристаллов $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ слева велика вероятность адсорбции примесей, а справа – окклюзии

Размер кристаллов

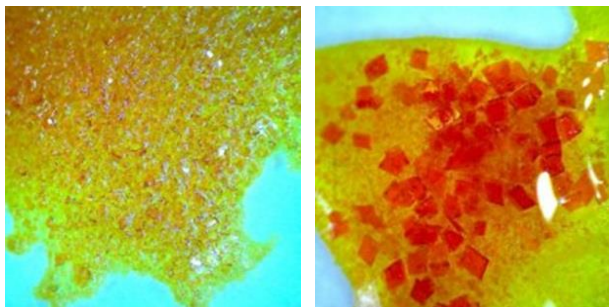
Как зависит размер кристаллов от чистоты раствора?

Чистота кристаллов зависит от их размера, но размер, в свою очередь, зависит от чистоты раствора. Если раствор совсем грязный, то в результате кристаллизации, конечно, получится безобразие: не разобрать, где целевое соединение, а где примеси. А если количество примесей разумное?

Вспомним, что рост кристалла происходит на зародышах – центрах кристаллизации. Если всю массу вещества, которая должна выделиться из раствора, разделить на число зародышей, то становится ясно: чем меньше центров кристаллизации, тем больше вещества придется на каждый из них, и тем крупнее будут кристаллы.

Посторонние твёрдые примеси в растворе, например, пыль, могут играть роль центров кристаллизации и способствуют образованию зародышей. Поэтому чем раствор чище, тем больше вероятность, что центров кристаллизации будет немного. Появляется надежда на то, что смогут вырасти крупные кристаллы.

Однако полное отсутствие примесей может привести к сильному пересыщению раствора из-за отсутствия потенциальных центров кристаллизации. А когда пересыщенный раствор потеряет стабильность, кристаллизация пойдет мгновенно и беспорядочно, образуется множество мелких кристалликов.



Размер кристаллов $K_3[Fe(CN)_6]$, выпавших из раствора на дистиллированной воде (слева) и на воде из лужи (справа)

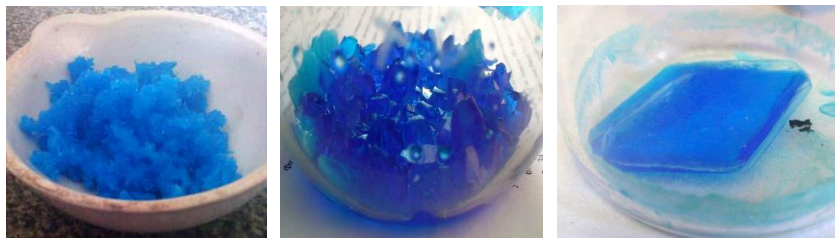
Посмотрите на фотографии. Как ни парадоксально, кристаллы красной кровяной соли $K_3[Fe(CN)_6]$ получились лучше из раствора, приготовленного на воде из лужи, чем из раствора на дистиллированной воде!

Дело в том, что дистиллированная вода совершенно не содержала примесей, а для появления кристаллов всё же нужны какие-то неоднородности. Мы, разумеется, не советуем набирать воду для работы с кристаллами в ближайшей луже – водопроводная вода будет хорошим компромиссом. А лучше всего заранее вырастить «затравку» из кристаллизующегося вещества. Тогда благодаря *эпитаксии* (повторения структурного типа затравки формирующимся кристаллом) можно вырастить красиво огранённый крупный монокристалл практически без дефектов.

Мельчайшие неровности на стенках сосуда тоже могут стать центрами кристаллизации. Химики иногда специально трут стеклянной палочкой по внутренним стенкам стакана, чтобы вызвать кристаллизацию растворённого вещества.

Влияние движения жидкости

Благодаря флуктуациям плотности на определенном участке случайно переохлаждённого раствора многие молекулы или ионы растворенного вещества могут оказаться одновременно на таких малых расстояниях друг от друга, что в силу взаимного притяжения сразу возникает группа правильно расположенных частиц. Перемешивая раствор, мы создаем дополнительные флуктуации плотности. Таким образом, перемешивание увеличивает скорость образования зародышей. Большое число зародышей приводит к выпадению множества мелких кристалликов. Если же раствор оставить в тихом углу, флуктуаций плотности в нем будет по минимуму, и есть вероятность, что вырастет один большой кристалл или несколько.

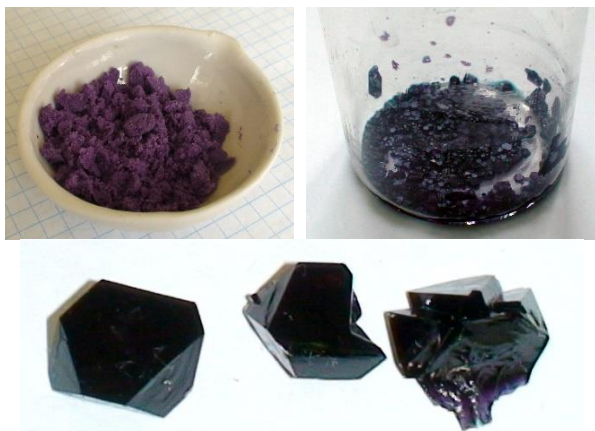


Слева направо: кристаллы медного купороса, полученные из раствора, который перемешивали; из раствора, оставленного на столе; из раствора, убранныго в угол шкафа

Влияние температуры

Как зависит размер кристаллов от температуры, при которой протекает кристаллизация? При повышении температуры рост кристаллов

ускоряется, поскольку нагревание способствует диффузии вещества к поверхности кристаллов и уменьшается степень гидратации частиц, что облегчает их переход из раствора в твёрдую фазу. Образование зародышей, напротив, замедляется, ведь для начала кристаллизации необходимо, чтобы группа правильно расположенных частиц – потенциальный зародыш – не распалась, а тепловые колебания способствуют её разрушению. Поэтому кристаллизация в области более высоких температур при прочих равных условиях способствует увеличению среднего размера кристаллов. Т. е. если вам нужны кристаллы покрупнее – растите их не в холодильнике, а при комнатной температуре. А еще лучше – в термостате, но это уже специальное оборудование. Впрочем, в первом приближении можно воспользоваться термосом или даже тёплым местом у батареи или плиты.



Слева направо сверху: кристаллы хромокалиевых квасцов, полученные при охлаждении в снегу; при комнатной температуре; внизу – полученные в теплом месте (у батареи)

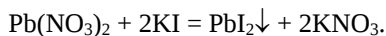


Кристаллы кобальт-аммониевого шёнита $(\text{NH}_4)_2\text{Co}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, полученные при 24 °C (слева) и 33 °C (справа)

Влияние концентрации

Размер кристаллов зависит от концентраций веществ в исходных растворах (а точнее – от степени пересыщения).

Получим иодид свинца (II) по химической реакции:



Когда мы сливаем растворы иодида калия (растворимость 148 г / 100 г воды при 25 °С) и нитрата свинца (II) (61 г / 100 г воды), то возникает огромное пересыщение по иодиду свинца (II), растворимому на 4 – 5 порядков хуже (0,08 г / 100 г воды), чем исходные вещества. Образуется сразу очень много центров кристаллизации, и получается множество крошечных кристалликов, не различимых невооруженным глазом.



Осадок PbI_2

С уменьшением пересыщения образование зародышей замедляется сильнее, чем рост кристалла. Значит, для получения крупнокристаллического продукта процесс необходимо вести при небольших пересыщениях. Правда, тогда резко уменьшится производительность кристаллизации.

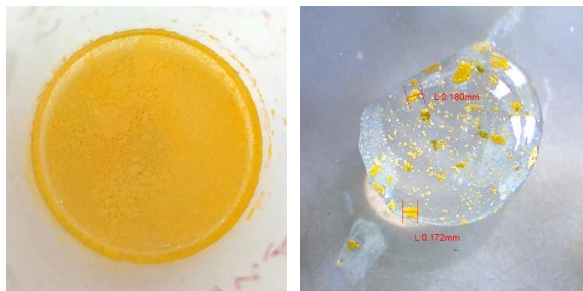
В чем это выражается? Вот какой эксперимент был проделан. Исходные растворы для получения иодида свинца (II) предварительно разбавляли в разное число раз: вдвое, ещё вдвое (т. е. суммарно в 4 раза), и ещё втрое (т. е. в 12 раз).



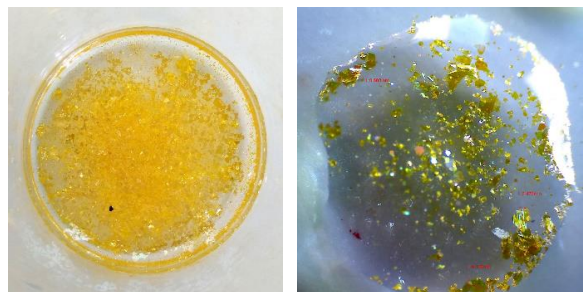
Выделение кристаллов иодида свинца (II) из разбавленных растворов

Сразу осадок выпал только в первом стакане, на следующий день кристаллы появились во втором стакане, а через пару дней – и в последнем. Выходит, при разбавлении ждать выпадения кристаллов приходится долго, и выпадает их немного (вот оно, отрицательное влияние на производительность).

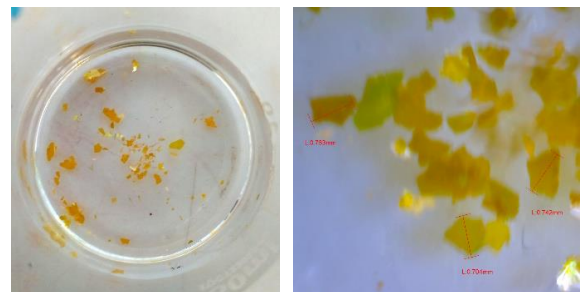
Зато при разбавлении увеличивается средний размер кристаллов. В первом стакане размер сильно колеблется, у самых крупных частиц он составляет 0,17 – 0,18 мм. Немного, но даже без микроскопа заметно, что это уже не сплошная жёлтая масса, в ней можно различить отдельные, пусть и маленькие, кристаллики.



Кристаллики PbI_2 , выпавшие при сливании растворов с концентрациями 0,05 моль/л (первый стакан)



Кристаллики PbI_2 , выпавшие на следующий день после сливания растворов с концентрациями 0,025 моль/л (второй стакан)



Кристаллики PbI_2 , выпавшие через два дня после сливания растворов с концентрациями 0,008 моль/л (третий стакан)

Во втором стакане наиболее крупные кристаллы доросли до 0,43 – 0,5 мм. Кристалличность хорошо видна на фото ниже. И, наконец, в последнем стакане кристаллы получились крупнее всего – больше 0,7 мм. Да, их мало, зато они большие и красивые.

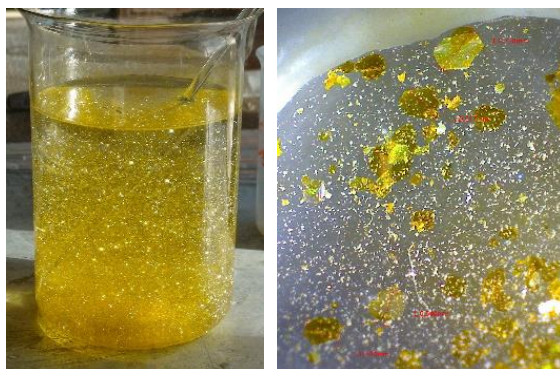
Влияние скорости роста пересыщения

Число возникающих центров кристаллизации определяется не только величиной пересыщения, но и скоростью его изменения. А она, в свою очередь – скоростью увеличения концентраций растворённых веществ за счёт испарения растворителя или скоростью уменьшения растворимости за счёт охлаждения.

В том же самом эксперименте иодид свинца (II) растворили в горячей воде, а потом поместили в воду со льдом. При таком резком охлаждении образуется много зародышей, так что крупных кристаллов при этом не получится. Размер кристалликов составил от 0,23 до 0,29 мм.



Кристаллики PbI_2 , выпавшие при резком охлаждении



Кристаллики PbI_2 , выпавшие при медленном охлаждении

В другом случае горячий раствор охлаждали постепенно, на воздухе, при комнатной температуре. При медленном охлаждении возникает немного зародышей, и, успевая вырасти равномерно во все стороны, они превращаются в красивые большие кристаллы (от 0,52 до 0,73 мм – на фото).

Рекомендуем проделать

Предлагаем провести эксперименты, демонстрирующие влияние разных факторов на размер кристаллов. Вещества можно использовать самые разные, начиная с хлорида натрия, который у всех под рукой, и заканчивая более редкими соединениями, которые вы можете обнаружить в лаборатории. Можно изучить кристаллизацию из разных растворителей. Можно получать вещества в растворе с помощью химических реакций – это обычная методика для квасцов, шёнитов, плохо растворимых солей. Можно повторить описанные выше примеры, а можно попытаться провести собственное исследование. Обращайте внимание: где кристаллы появляются быстрее? Где они быстрее растут? Где в каждый момент времени образуются самые большие кристаллы? А самые маленькие? Вас ждут интересные открытия.

1. Изучение влияния чистоты раствора.

Возьмите какое-либо одно вещество и приготовьте его насыщенные или почти насыщенные растворы на воде из различных источников – дистиллированной, водопроводной, минеральной, из реки, болота, моря... Если вы получаете вещество с помощью химической реакции, приготовьте на этой воде растворы реагентов. Чтобы сделать корректные выводы, все остальные условия кристаллизации (концентрации, температура, перемешивание и др.) должны быть одинаковы.

2. Изучение влияния перемешивания.

Исходный раствор разлейте в несколько стаканов. Один поставьте (если есть возможность) на магнитную мешалку, чтобы обеспечить постоянное перемешивание, второй раствор размешивайте периодически, третий поставьте на стол, за которым работаете, четвертый спрячьте туда, где никто не будет его трогать. Для чистоты эксперимента проследите, чтобы температура всех растворов была одинаковой. Если, допустим, в тихом углу будет теплее или холоднее, чем на магнитной мешалке, вы не сможете понять, что повлияло на результат: перемешивание или температура.

3. Влияние температуры.

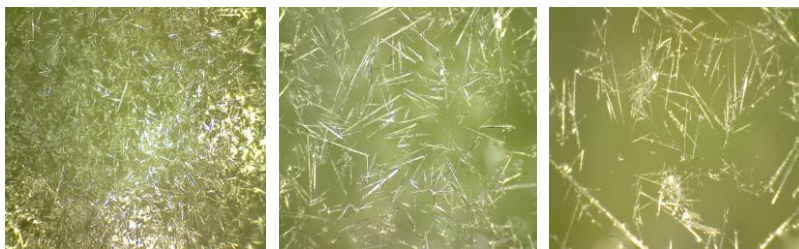
Один из стаканов с исходным раствором поставьте в холодильник, второй – на подоконник (зимой там будет холодно, а летом на солнце – наоборот, тепло), третий оставьте в обычных комнатных условиях, четвертый поместите близко к источнику тепла (плита, батарея, полотенце-

сушитель), пятый приготовьте на кипятке, залитом в термос, а в другой термос можете поместить шестой раствор – в умеренно горячей воде. Обязательно измерьте температуру во всех местах, где вы будете проводить эксперимент: просто «холодно» или «тепло» – неподходящие описания для научной работы. Периодически контролируйте температуру: в частности, на подоконнике она может сильно меняться в зависимости от времени суток, облачности, ветра и т.д.

4. Влияние концентраций.

Если вы работаете с индивидуальным веществом – например, NaCl , – то вряд ли сумеете получить раствор с концентрацией больше растворимости. Если вам в голову пришла идея сравнить выделение кристаллов из насыщенного раствора и ненасыщенных, то возникает новая проблема: из ненасыщенного раствора кристаллы не выпадут, пока растворитель не испарится и концентрация не станет равна растворимости. То есть никакого сравнения не получится.

Влияние концентраций имеет смысл изучать, когда вы получаете кристаллизующее вещество в результате химической реакции – например, железоммониевые квасцы из сульфатов железа и аммония, сульфат кальция из нитрата кальция и сульфата натрия и т.п. Варьируйте концентрации реагентов при прочих одинаковых условиях, и ваш эксперимент окажется успешным. Не забудьте рассчитать концентрацию получаемого вещества в первый момент и оценить пересыщение раствора.



На фотографиях – кристаллы бромида свинца (II), выпавшие при сливании растворов бромида калия и нитрата свинца (II). Как, по-вашему, менялась концентрация исходных растворов слева направо?

5. Влияние скорости охлаждения.

Исходный горячий раствор разлейте в несколько стаканов. Один поставьте в холодильник, другой – в морозильник, третий оставьте при комнатной температуре, четвёртый налейте в термос. Обязательно измерьте температуру исходного раствора и через определенные промежутки времени повторяйте измерения, чтобы рассчитать скорость охлаждения.

6. Влияние скорости испарения.

Первая приходящая в голову мысль – ускорить испарение нагреванием. Но при этом у нас меняется еще один важный фактор – температура. Поэтому следует пойти другим путём: ускорять испарение обдувом (оставить один из стаканов на ветру, обдувать вентилятором или феном без нагревания) и замедлять использованием покровного материала различной проницаемости (марля, бумага, полиэтилен...).

7. Выращивание кристалла в наиболее благоприятных условиях.

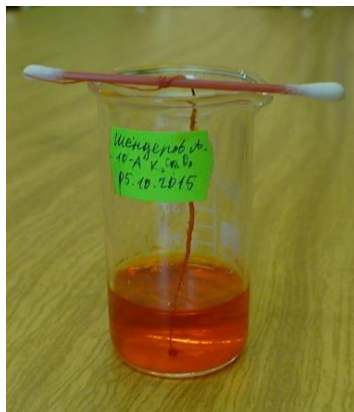
Суммируя всё, что было обсуждено – крупным кристаллам благоприятствуют умеренно чистый раствор, отсутствие перемешивания, высокие температуры, небольшое пересыщение и медленный его рост. Объедините все перечисленные условия в одном эксперименте. Только без фанатизма: желательность высокой температуры не значит, что надо кипятить раствор (при этом усилится перемешивание, возрастет скорость испарения, и положительное влияние сменится отрицательным).

Образовавшиеся кристаллы следует внимательно осмотреть, выбрать из них наиболее крупный и красивый, а остальные аккуратно растворить. Выбранный кристалл подвесьте на нитке так, чтобы он был полностью погружён в раствор, но не касался дна, и верните в те условия, в которых он образовался. Время от времени (но не слишком часто, 1 – 2 раз в день вполне достаточно) проверяйте состояние кристалла и раствора. Чистите раствор и нитку от лишних кристалликов, ведь их рост отбирает питание у основного кристалла. Если уровень раствора заметно уменьшается, приготовьте дополнительное количество раствора и добавьте, сколько нужно.

Удачи!



Кристалл, растущий в растворе. На нитке и на дне выросли лишние кристаллики, которые необходимо убрать



Как подвесить кристаллик

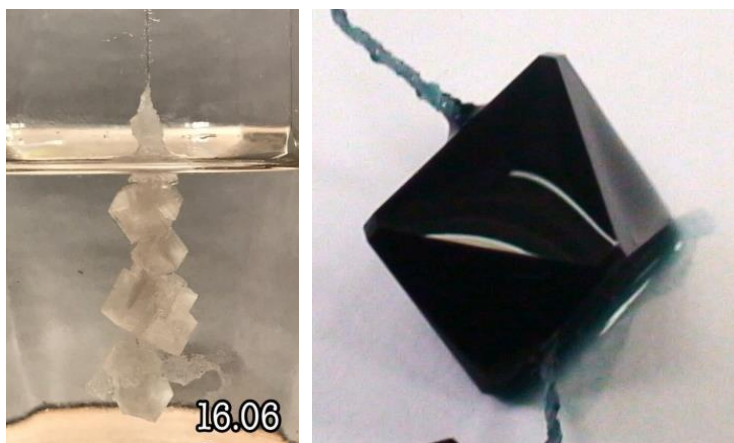
Внутренняя симметрия

Когда мы говорим о красоте кристаллов, то имеем в виду не столько их размер, сколько форму. Ведь большой кристалл может быть неправильно сформированным, дефектным, и какая же в нём тогда красота?

Но почему правильные кристаллы имеют определённую форму? И можно ли её изменить? Попробуем сформулировать практические советы, базирующиеся на теоретических знаниях.

В основе всего – симметрия

Каждое кристаллическое вещество имеет свойственную ему внешнюю форму кристалла. Например, для хлорида натрия эта форма – куб, для хромокалиевых квасцов – октаэдр. И даже если сначала такой кристалл имел неправильную форму, при свободной кристаллизации он всё равно рано или поздно превратится в куб или октаэдр. Более того, если кристалл с правильной формой специально испортить, например, отбить у него вершины, повредить ребра и грани, то при дальнейшем росте такой кристалл начнёт самостоятельно «залечивать» свои повреждения. Был даже проведен такой опыт: из кристалла поваренной соли выточили шар, а потом поместили его в насыщенный раствор NaCl , и спустя некоторое время шар сам превратился в куб!



Кубики хлорида натрия, растущие на нитке (слева) и октаэдр хромокалиевых квасцов (справа)

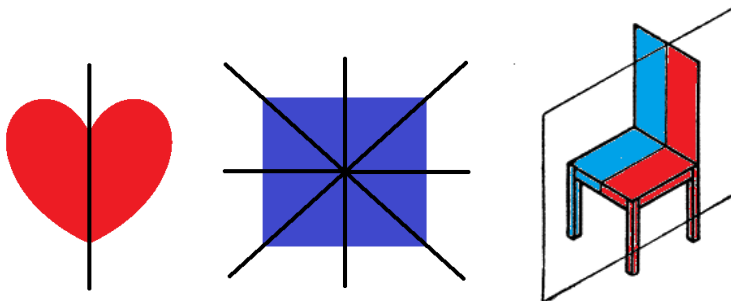
Причина в том, что кристаллы имеют внутреннюю симметрию. Симметрия строения кристалла на уровне атомов и молекул во многом определяет симметрию его внешней формы (естественной огранки).

Что такое симметрия, интуитивно понятно, это слово мы употребляем и в быту: вот у мамы котлетки симметричные, а у дочки – нет... Но вообще-то симметрия имеет строгое математическое определение. **Симметрия** – это свойство объекта совмещаться с собой в различных положениях путём поворотов, отражений, параллельных переносов либо комбинации этих операций – элементов симметрии.

Поговорим о самых простых элементах симметрии.

Плоскость симметрии

Иначе её называют плоскостью зеркального отражения. Это воображаемая плоскость, которая делит фигуру на две равные части так, что одна из частей является зеркальным отражением другой. Многие хорошо известные нам фигуры и предметы обладают симметрией относительно плоскости.

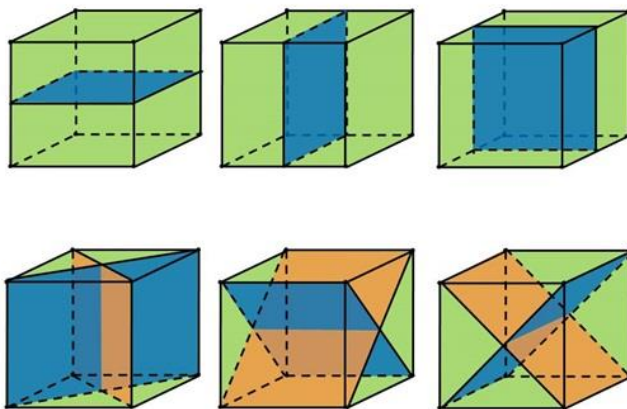


Сердечко можно представить себе разделённым плоскостью симметрии на две одинаковые части. А квадрат имеет целых 4 плоскости симметрии! Стул же – объёмный предмет с плоскостью симметрии.

Части, на которые она делит стул, раскрашены разными цветами

Кубический кристалл NaCl имеет 9 плоскостей симметрии: 3 проходят через середины противоположных граней, деля куб на 2 одинаковых параллелепипеда, и 6 – через диагонали противоположных граней, деля куб на 2 одинаковых треугольных призмы.

Апатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})$ – основной минерал фосфора. Его кристаллы похожи на карандашики, заточенные с обеих сторон. У них 3 плоскости симметрии, разрезающих кристалл по каждому вертикальному ребру, 3 – по серединам вертикальных граней, и одна горизонтальная, делящая кристалл посередине – всего 7.



Плоскости симметрии куба

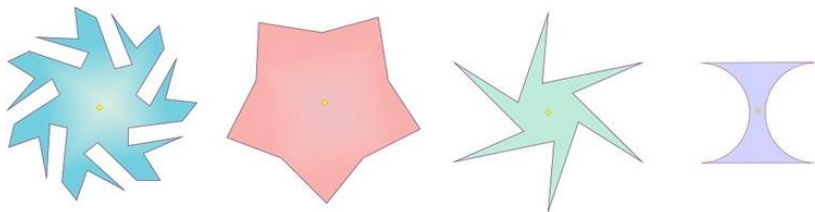


Схематическое изображение и реальные кристаллы апатита⁵. Увы, они имеют не слишком правильный вид, ведь форма кристалла зависит не только от симметрии кристаллической решётки...

Ось симметрии

Ось симметрии (она же поворотная ось или ось вращения) n -го порядка – воображаемая прямая, поворотом вокруг которой на $1/n$ часть полного оборота можно привести объект к совпадению с самим собой.

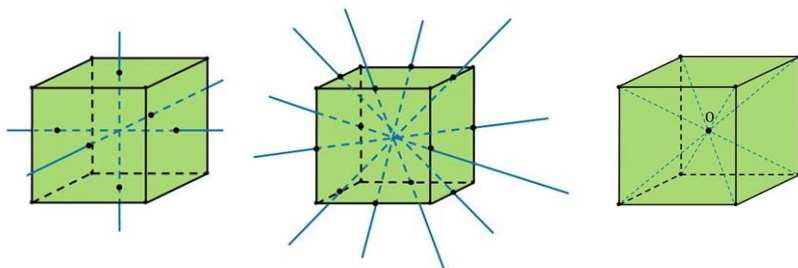
⁵ Фото кристаллов взяты с <http://wgems.ru/wp-content/uploads/2017/05/Кристаллы-апатита.jpg>.



Плоские фигуры с осями симметрии 7-го, 5-го, 6-го, 2-го порядка (слева направо). Обратите внимание, что четвёртая фигура имеет еще и две плоскости симметрии, а вторая – целых пять (найдите их сами!)

Самая симметричная плоская фигура – круг – имеет ось симметрии бесконечного порядка, ведь круг можно поворачивать на любой угол, и он без проблем совмещается сам с собой. А у объёмной фигуры – шара – бесконечное количество поворотных осей бесконечного порядка!

Но в кристаллах такого, конечно, не бывает. В них возможны только пять видов осей симметрии: 1-го порядка (она присутствует у всех объектов, фактически это означает несовместимость объекта с собой при вращении на часть полного оборота), 2-го порядка (наблюдается совпадение через 180°), 3-го порядка (совпадение через 120°), 4-го порядка (через 90°) и 6-го порядка (через 60°). Осей 5-го порядка в правильном кристалле не может быть, 7-го и т.п. тоже, т. к. с ними не получается сплошной бесконечно повторяющейся трёхмерной структуры. Оси симметрии такого порядка есть в живой природе, которая таким способом как будто «избегает кристаллизации». Однако заметим, что существуют удивительные структуры – квазикристаллы, открытые в 1982 г. В них проявляются «запрещённые» элементы симметрии, в частности, оси 5-го порядка. Но строгая периодичность в квазикристаллах не соблюдается.



Оси симметрии куба

У кристалла NaCl 13 осей симметрии: три – 4-го порядка, проходящие через центры противоположных граней, шесть – 2-го порядка, проходящие через середины противоположных ребер, и четыре – 3-го порядка, проходящие по внутренним диагоналям куба.

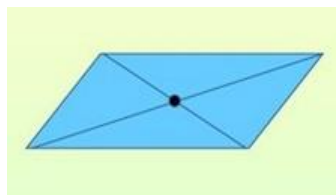
А у апатита? Одна ось 6-го порядка проходит через противоположные вершины (она совпадает с осями 2-го и 3-го порядка), через середины противоположных вертикальных граней проходят три оси 2-го порядка, и столько же – через середины вертикальных ребер. Всего 7.

Центр симметрии

Объект имеет центр симметрии, если любая прямая, мысленно проведенная через него, на противоположных сторонах объекта проходит через одинаковые точки. Таким образом, на противоположных сторонах кристалла, имеющего центр симметрии, находятся одинаковые грани, ребра и углы.

У кристалла NaCl он есть (находится в точке О на рисунке выше). А у кристалла апатита?

Описанные элементы симметрии нельзя ранжировать: мол, этот главнее, а этот второстепенный. Объект может обладать центром симметрии, но не иметь плоскостей симметрии – например, параллелограмм. А может иметь поворотные оси, но обходиться без центра симметрии. Так, у двух левых фигур на первом рисунке предыдущего раздела центр симметрии отсутствует. А у двух правых – есть. Проверьте!



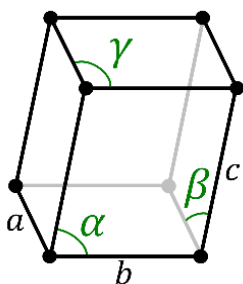
Параллелограмм (помимо центра симметрии, у него есть еще поворотная ось 2-го порядка)

Элементарные ячейки

Комбинации элементов симметрии определяют тип элементарной ячейки. **Элементарная ячейка** – это минимальный воображаемый объём кристалла, параллельные переносы которого в трёх измерениях позволяют построить трёхмерную кристаллическую решётку в целом. Элементарную ячейку можно описать шестью параметрами – это длины сторон a , b , c и углы между ними α , β , γ .

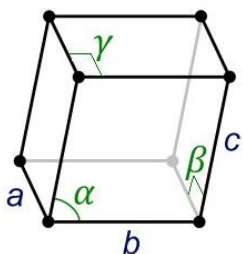
Самая низкосимметричная ячейка – **триклинная**. В ней все параметры разные, ни один из углов не является прямым. Можно сказать, что она имеет ось вращения 1-го порядка, но сути это не меняет: ячейка косая. Тем не менее из неё можно построить бесконечно повторяющуюся

структуру. Триклинную ячейку имеет, например, волластонит – силикат кальция CaSiO_3 , или бирюза – основной фосфат меди-алюминия $\text{CuAl}_6(\text{OH})_2\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.



Триклинная элементарная ячейка и брошь с бирюзой

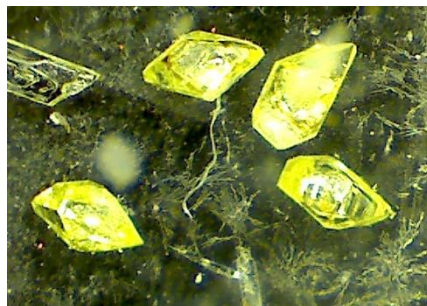
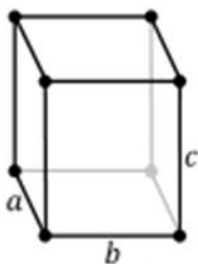
Мы уже упоминали две аллотропные модификации серы – моноклинную и ромбическую, которые имеют одинаковые молекулы, но разные способы их упаковки в кристаллах. Соответствующие элементарные ячейки так и называются: моноклинная и ромбическая. **Моноклинная** ячейка отличается от триклинной только тем, что углы β и γ прямые, и лишь один угол α не равен 90° . Отсюда и название ячейки: вместо трёх углов-«клиньев» – один «клин». В моноклинной ячейке появляется плоскость симметрии, проходящая параллельно сторонам с углом α , ось 2-го порядка, расположенная перпендикулярно этой плоскости, и центр симметрии. Кристаллы моноклинной серы напоминают иглы.



Моноклинная элементарная ячейка и кристаллы моноклинной серы под микроскопом

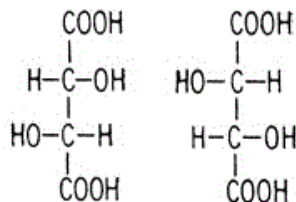
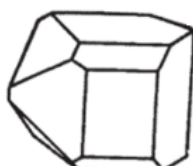
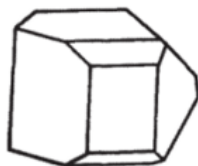
Ромбическая ячейка ещё более симметрична: в ней все углы равны 90° , т. е. она представляет собой параллелепипед и имеет, кроме центра симметрии, 3 плоскости симметрии, проходящие через середины граней)

и 3 поворотных оси 2-го порядка. Иногда этот тип элементарной ячейки называют орторомбическим, подчёркивая ортогональность (перпендикулярность) сторон, в противовес геометрическому пониманию ромба как фигуры с углами, в общем случае отличными от прямых. А вот кристаллы ромбической серы на самом деле похожи на маленькие ромбики, а не на параллелепипеды.



Ромбическая элементарная ячейка и кристаллы ромбической серы под микроскопом

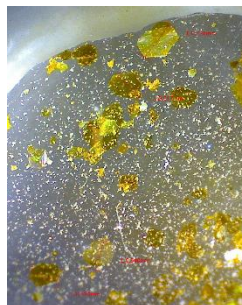
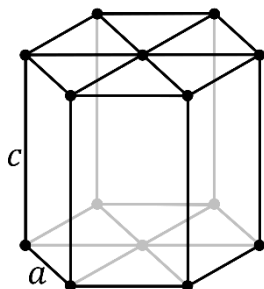
Ромбическую ячейку имеет также винная кислота. На самом деле это не одно вещество, а разные – «правая» и «левая» винные кислоты, или D-винная и L-винная. Их открыл в 1844 г. французский учёный Луи Пастер. Изучая под микроскопом их кристаллы, он обратил внимание, что по форме одинакова лишь половина кристаллов, а другая половина выглядит, как их отражение в зеркале. Он вручную разделил эти два вида кристаллов и изучил их свойства. Оказалось, что растворы этих веществ вращают плоскость поляризации света в разных направлениях: один вправо, а другой на тот же угол, но влево. Различие в свойствах, в том числе в форме кристаллов, обусловлено оптической изомерией молекул винной кислоты.



Кристаллы L-винной и D-винной кислоты и их структурные формулы

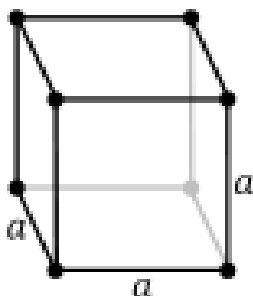
Иодид свинца PbI_2 , эксперименты с которым мы обсуждали, говоря о размере кристаллов, имеет **гексагональную ячейку**. Это правильная шестиугольная призма – что-то похожее на толстую гайку без дырочки в

середине. Параметры a и b равны между собой, но не равны c ; единственный не прямой угол $\gamma = 120^\circ$. Фигура весьма симметричная: кроме центра симметрии, у неё есть ось 6-го порядка (а также 3-го и 2-го) и 7 плоскостей симметрии (3 проходят по боковым ребрам, перпендикулярным шестиугольной грани, 3 – по серединам боковых сторон, и одна, перпендикулярная им, делит шестиугольник на два других, поменьше).



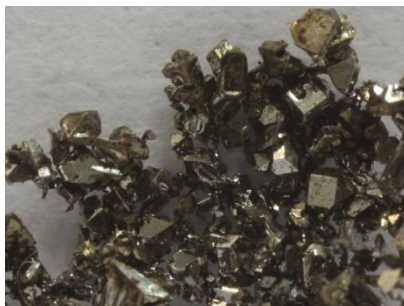
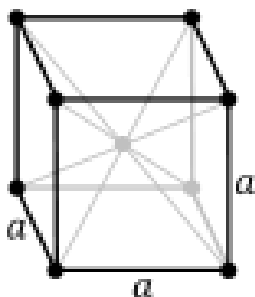
Гексагональная элементарная ячейка и шестиугольные кристаллы PbI_2 под микроскопом

Мы не будем здесь перечислять все возможные типы элементарных ячеек, но нельзя не сказать о **кубической ячейке** – самой симметричной из всех. Элементы симметрии куба мы уже рассматривали, их количество действительно впечатляет. На примере кубической ячейки хочется показать, что «кубики» бывают разными. Пирит FeS_2 образует так называемую примитивную кубическую ячейку: атомы находятся только в вершинах кубика.



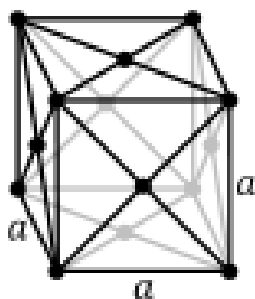
Примитивная кубическая ячейка и кристаллы пирита FeS_2

Но в кристалле железа, также кубическом, в середине куба также находится атом. Это объёмноцентрированная кубическая ячейка.



Объёмноцентрированная кубическая ячейка и крупнокристаллическое железо⁶

А поваренная соль имеет гранецентрированную кубическую ячейку⁷: помимо вершин, атомы располагаются в центре каждой грани. Такая ячейка характерна также для алмаза.



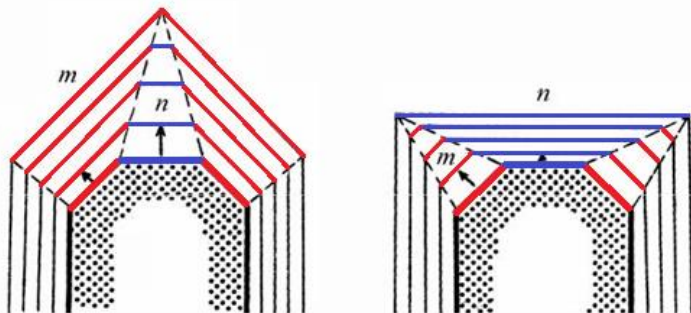
Гранецентрированная кубическая ячейка и кристаллы поваренной соли NaCl на нитке

⁶ Фото: <https://spacegid.com/wp-content/uploads/2016/02/Vyirashhennyye-kristallyi-zheleza-----mikroskopicheskie-kopii-kristallov-vnutrennego-yadra.jpg>.

⁷ Если точнее, то на каждый тип ионов в NaCl своя гранецентрированная подрешётка.

От чего зависит форма кристалла?

Как мы видим, внутренняя симметрия часто проявляется в форме кристалла. Но кристаллы с кубической ячейкой не обязательно образуют кристаллы-кубики, а с ромбической – не всегда будут параллелепипедами. Элементы симметрии могут повторяться у ячейки и кристалла, а могут и не совпадать. Различие форм связано с тем, как именно укладываются одинаковые «кирпичики». Ведь из прямоугольных кирпичей можно сложить совсем не прямоугольные конструкции. Точно так же и кристалл может принимать ту или иную форму, в зависимости от того, с какой скоростью растут его грани.



Различный рост первоначально одинаковых кристаллов. На левом кристалле грань m нарастала быстрее грани n , а на правом, наоборот, медленнее

Какие-то грани в определённых условиях получают преимущественное развитие, а какие-то сходят на нет, в результате одна и та же элементарная ячейка даёт огромное разнообразие форм кристаллов, и лишь углы между соответствующими гранями всегда постоянны. Одинаковые грани помечены на рисунке выше одинаковыми буквами.

Что же это за условия, регулирующие упаковку элементарных «кирпичиков» вещества?

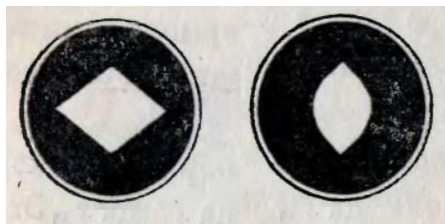
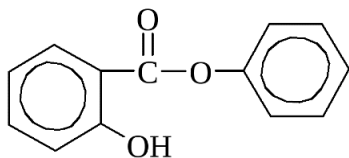
Влияние температуры

Мы уже обсуждали, что при повышении температуры образование зародышей замедляется, поскольку тепловые колебания способствуют разрушению потенциальных зародышей, а рост кристаллов ускоряется,

так как нагревание способствует диффузии вещества к поверхности кристаллов. Поэтому при более высоких температурах кристаллы получаются крупнее. Но не только крупнее, а еще и правильнее! Тепловые колебания растут, увеличивается подвижность частиц, и они легче находят «свое» место на поверхности растущего кристалла.

Учёный-кристаллограф Алексей Васильевич Шубников проследил влияние температуры на форму кристаллов салола, выпадающих из расплава⁸. Салол – лекарственное средство, производное салициловой кислоты, белые кристаллы с ромбической элементарной ячейкой. Это вещество плавится при температуре около 42 °С и способно долго сохраняться в переохлажденном состоянии значительно ниже температуры плавления. (Помните пересыщенные растворы? Переохлажденные расплавы существуют по тем же причинам).

А.В. Шубников ввёл зародыши твердого салола в переохлажденную до комнатной температуры каплю салола и под микроскопом увидел появление большого числа кристаллов, имеющих форму лодочек. Затем он вводил зародыши в только что расплавленный салол, то есть инициировал кристаллизацию при температуре, близкой к температуре плавления, и увидел, что в таких условиях кристаллы всегда образуются в форме ромбов. Систематические опыты показали, что лодочки образуются при температуре ниже 23 °С, а ромбы – не ниже 30 °С. В интервале между этими температурами вырастают промежуточные формы, своего рода комбинации лодочки с ромбом.



Салол (фенилсалицилат) и его кристаллы, образующиеся при температурах выше 30 °С (слева) и ниже 23 °С (справа)

Обратите внимание, что здесь речь не идёт об образовании разных аллотропных модификаций (как, например, в процессе кристаллизации серы при разных температурах) или выделении разных кристаллосольватов, каждый из которых устойчив в определённом температурном интервале.

⁸ А.В. Шубников. Образование кристаллов. – М.: Изд-во АН СССР, 1947, с. 22-23, 50-52.

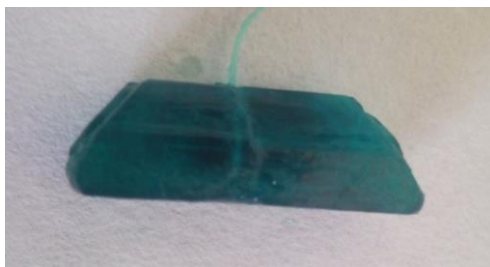
В данном опыте кристаллизуется одно и то же вещество с одной и той же кристаллической решёткой, но в разных формах!

Какая форма кажется вам более правильной? Разумеется, ромб.

Значит ли это, что для получения правильных кристаллов необходимо как можно больше увеличивать температуру? Здесь главное – не перестараться. Если мы нагреем вещество выше температуры плавления, оно просто не будет кристаллизоваться. Если мы сильно нагреем раствор, то растворимость вещества может столь же сильно повыситься, и кристаллы не выпадут. Придётся охлаждать...

Многое зависит не только от абсолютных значений температуры, но и от скорости её изменения. Если медленно охлаждать этиловый спирт, то при $-114,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ он закристаллизуется, образуя белую массу мелких правильных кристалликов, похожую на снег. Но если провести охлаждение с большой скоростью (например, опустить тонкую ампулу со спиртом в жидкий азот с температурой $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$), спирт вынужден будет застыть несколько быстро, что его молекулы не успеют построить правильный кристалл, и получится прозрачное «стекло» с молекулами, расположенными как попало.

Тем не менее мы вновь и вновь наступаем на одни и те же грабли, пытаясь получить кристаллы при охлаждении. У этого есть свои резоны: ведь производительность кристаллизации при уменьшении температуры повышается, т. е. в осадок выпадает больше вещества. Если вам нужно вещество как таковое, то всё в порядке. Но если вам нужны красивые кристаллы, вас ждет разочарование.



$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$: практически правильный кристалл, полученный из тёплого раствора (слева), и «оплывшие леденцы», помещённые в обычные условия после кристаллизации в ледяной воде (справа)

У температурного фактора в запасе ещё одна злая шутка. Допустим, вопреки всему вам удалось выделить приличные кристаллы, охлаждая раствор в снегу, и теперь вы хотите эти кристаллы отфильтровать. Полезный совет: лучше это делать примерно в тех же условиях, выйдя на

холодную улицу или зайдя в холодильную камеру. А если это невозможно, то провести фильтрацию как можно быстрее и оперативно высушить отфильтрованные кристаллы. Ведь каждую секунду после того, как вы вынули раствор из снега, его температура увеличивается, растворимость повышается, и кристаллы начинают растворяться, оплывать.

Влияние чистоты вещества на форму кристаллов

Некоторые вещества на одних гранях кристаллов адсорбируются, а на других нет. Свободно растут только незанятые грани, поэтому изменяется форма кристалла.

Обычно кристаллы хлорида натрия имеют форму кубиков. Но когда они образуются в присутствии мочевины (карбамида) $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, то приобретают октаэдрическую форму. Мочевины нужно добавлять довольно много: 15 – 20 % от массы раствора. Интересно, что у квасцов всё наоборот: из чистых водных растворов они кристаллизуются в форме октаэдров, а из растворов, содержащих мочевину – в виде кубов. Октаэдры NaCl также удаётся вырастить при кристаллизации соли из раствора с добавкой небольших количеств нитрата свинца и серной кислоты.

Если кристаллы хлорида натрия растут при испарении раствора с пористой поверхности, то они часто приобретают форму волокон. В случае испарения раствора поваренной соли с поверхности бумаги в присутствии жёлтой кровяной соли $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ удалось получить сростки кристаллов в форме веточек – дендритов. Для этого экспериментаторы свернули прямоугольный кусочек фильтровальной бумаги в цилиндр диаметром 2 – 3 см и высотой 15 – 25 см и закрепили его вертикально в чашке Петри. В чашку насыпали поваренную соль (почти доверху), добавили четверть чайной ложки $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, перемешали и долили воды, так чтобы она хорошо смочила соль и раствор начал подниматься вверх по фильтровальной бумаге. Вода постепенно испаряется с поверхности бумаги, и на ней растут кристаллы, а за счёт капиллярного эффекта⁹ вверх поднимаются свежие порции раствора.

Влияние внешних ограничений

Наука склонна к абстракции, но в реальности кристалл растёт в конкретном сосуде, и размер у этого сосуда не бесконечный. Кристалл сохраняет при росте характерную форму, пока есть свободное пространство. Но

⁹ Капиллярный эффект состоит в подъёме или опускании жидкости в узких каналах или порах. Это происходит за счёт того, что жидкость стремится смочить поверхность канала. Поэтому она может подняться вверх, несмотря на силу притяжения.

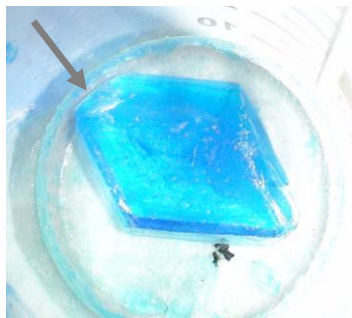
как только он дойдет до стенки – рост в этом направлении волей-неволей прекратится.

Цилиндрическая форма монокристаллов, получаемых по методу Чохральского (см. раздел «Откуда берутся кристаллы?») связана с особенностями условий их роста.

Многофакторное влияние

Помимо перечисленных, на форму кристаллов оказывают влияние и такие факторы, как давление, концентрация вещества, характер и интенсивность движения раствора и др., вплоть до степени криворукости экспериментатора и его настроения. Поэтому кристаллы одного и того же вещества могут иметь очень разные формы.

При неравномерном питании веществом отдельных частей растущих кристаллов образуются **дендриты**, уже упомянутые при описании кристаллизации NaCl в присутствии $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Дендриты часто получаются, когда кристаллы растут в пористом материале: в тонких трещинках горных пород или агрегатов других минералов; в вязкой среде, в рыхлых глинистых образованиях и т.д. В природе дендриты встречаются у самородных меди, серебра, золота, а также многих других минералов.



Кристалл медного купороса, упёршийся углом в стенку стакана. Этот угол больше не растет ☹



Дендрит самородной меди

Яркий пример многофакторного влияния на форму кристаллов – снег. Крайне сложно найти две одинаковые снежинки. Теоретически кристалл

льда должен быть шестиугольной призмой, поскольку имеет гексагональную элементарную ячейку. Но классическая снежинка представляет собой дендрит. Почему? Неравномерное питание бывает не только в стеснённых условиях, но и при заметном перепаде температур и концентраций.

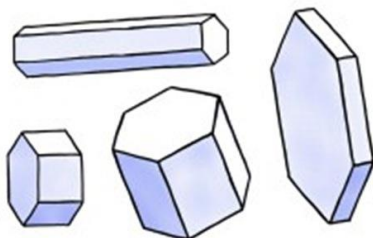
Так, на границе кристалла, растущего из газовой фазы, температура выше, чем в среде (т. к. при кристаллизации выделяется тепло). Поэтому случайные выступы оказываются при более низкой температуре, и на них кристаллизация идёт быстрее, чем на плоском участке поверхности. Соответственно, выступ растёт дальше. Причём чем быстрее растёт некоторая часть поверхности снежинки, тем больше она выступает наружу и тем сильнее ускоряется её рост. На выступе появляются новые неравномерности – бугорки, из которых растут ответвления. Так формируется дендрит.

Есть ещё одна причина, способствующая развитию дендрита: к выступам быстрее попадают молекулы воды из среды. Ведь скорость перемещения молекул ограничена диффузией, и у основной поверхности концентрация молекул в воздухе понижена из-за их расходования на построение кристалла.

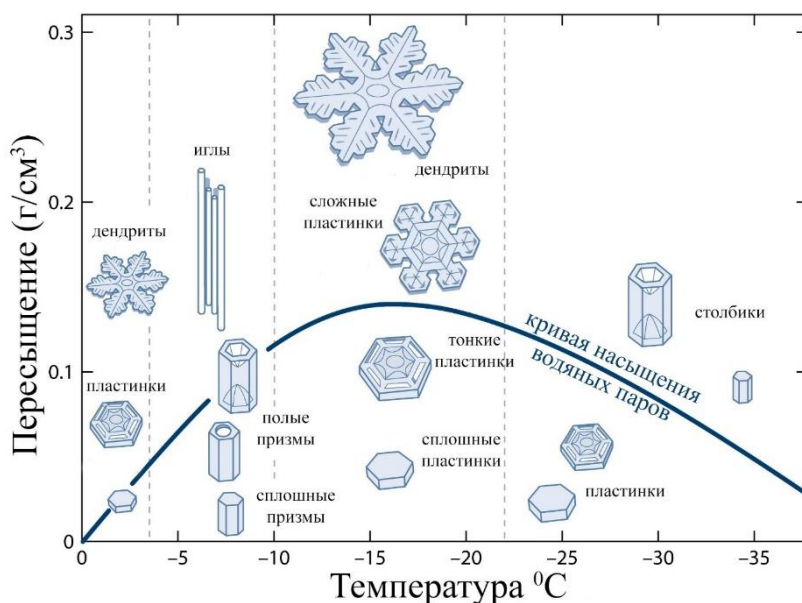


Дендриты инея на стекле (фото В.В. Загорского)

Вариации образующихся снежинок крайне разнообразны. Кроме температуры и концентрации молекул воды в воздухе (влажности воздуха), на формы снежинок влияет давление, скорость ветра, турбулентность воздушных потоков. Помимо дендритов-снежинок, вода может кристаллизоваться иглами, плоскими (и не очень) шестиугольниками, «гайками» и «катушками», производными от гексагональной формы с разным развитием граней.



Возможные формы недендритных кристаллов льда



Зависимость формы снежинок от температуры и влажности¹⁰

¹⁰ C https://elementy.ru/images/kartinka_dnya/picture_of_the_day_spinel_7.jpg.

Механизмы формирования снежинок очень сложны и до конца не изучены. Снежинки могут долго путешествовать вместе с восходящими потоками воздуха, многократно таять и снова кристаллизоваться. Это, разумеется, сильно изменяет их форму. Первая попытка проследить корреляцию между температурой, влажностью и формой снежинок была предпринята еще в 1936 г. японским учёным У. Накая, который искусственно выращивал снежинки в специальной холодильной камере с контролем условий. С тех пор интерес к этой области не угасал. Было выяснено, что снежинки-звёздочки имеют тенденцию образовываться около $-2\text{ }^{\circ}\text{C}$ и около $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$, а «столбики» (шестигранные «карандашики» или толстые «гаечки», иногда «катушки») – примерно при $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$. При высокой влажности в районе $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ получаются иголки. При низкой влажности снежинки напоминают гексагональные пластины¹¹.

Рекомендуем проделать

1. Получение кристаллов характерных форм.

Принцип получения кристаллов из растворов описан в разделе «Равновесие кристалл – раствор». Начинаем с постановки цели: кристаллы какой формы мы хотим иметь? Идеальное «сырьё» для кубиков – хлорид натрия, октаэдры отлично формируются из разных квасцов, шестиугольные призмы – из иодида свинца (II) или пирофосфата натрия, а кристаллогидрат сульфата никеля (II) в боковой проекции похож на вытянутую трапецию. Медный купорос, сульфат калия, тетраиодид олова кристаллизуются ромбами. Бромид свинца (II), ацетат натрия, бензойная или салициловая кислоты при благоприятных обстоятельствах дадут длинные иглы. Кристаллы дихромата калия напоминают слегка обгрызенные



¹¹ Про снежинки стоит почитать:

Великая теория снежинок. – <https://habr.com/ru/company/cloud4y/blog/483312/>.

Скосарь В.Ю. Загадка воды. Кристаллы льда, снежинки. –

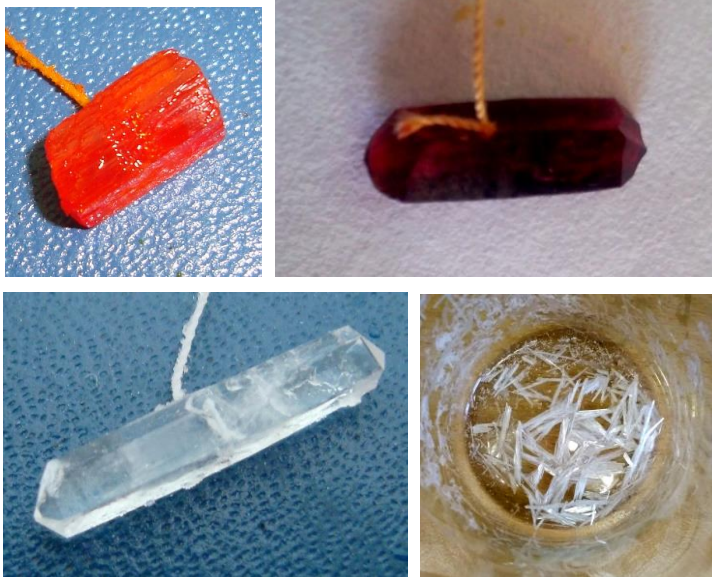
http://samlib.ru/s/skosarx_wjacheslaw_jurxewich/zagadkaproishozhdenijawody-1.shtml.

Ледяное совершенство. Как выглядят снежинки в электронный микроскоп. – <https://lenta.ru/photo/2010/12/31/snowflakes/>.

Снежинки под микроскопом. – https://www.o8ode.ru/article/krie/ice_micro.htm.

QR-коды ссылок приведены выше (слева направо – в порядке перечисления).

кирпичики, красная кровяная соль или дигидрофосфат калия – удлинённые кирпичики, заострённые с боков и смахивающие на гробики... Сделав выбор, готовим раствор, получаем из него кристалл-затравку и далее растим, пока не надоеет.



Слева направо: сверху – кристаллы $K_2Cr_2O_7$ и $K_3[Fe(CN)_6]$, внизу – кристаллы KH_2PO_4 и бензойной кислоты

2. Влияние внешних факторов на форму кристаллов.

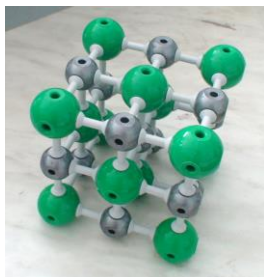
Опыт практически с любым веществом в этой области будет небольшим исследованием. Например, как будет изменяться форма кристаллов KH_2PO_4 , если варьировать температуру, режим перемешивания, добавлять различные примеси или пространственные ограничения? Далеко не все аспекты изучены для каждого вещества, так что это хороший блок тем для исследований.

3. Изучение ледяных кристаллов и снежинок.

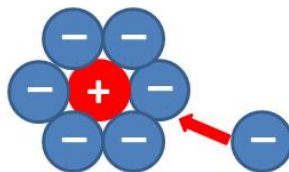
Несмотря на то, что этой темой подробно занимались, она неисчерпаема. Ведите зимой дневник наблюдений, размещая в нём фотографии и описания внешнего вида снежинок с подробным указанием погодных условий: температура, влажность, атмосферное давление, скорость ветра... Попробуйте вывести свои закономерности. А если не удастся – просто насладитесь красотой.

Ионные кристаллы

Все соли, которые так удобно кристаллизовать из водных растворов, состоят из ионов. Например, в узлах кристаллической решётки хлорида натрия находятся ионы натрия Na^+ и хлорид-ионы Cl^- .



Кристаллическая решётка NaCl



*Катион в кристалле
притягивает все анионы, вне
зависимости от того, сколько их
и как близко они находятся*

Ионы притягиваются друг к другу, как система электрических зарядов. Поэтому ионная связь *ненаправлена* и *ненасыщаема*. Что означает «ненаправленность»? Поскольку электрическое поле иона имеет сферическую симметрию, понятие о валентном угле некорректно, у этого типа связи нет выделенного направления. Что означает «ненасыщаемость»? Опять-таки из-за сферической симметрии ион притягивает все соседние ионы противоположного знака, а поскольку напряжённость электрического поля убывает по мере удаления от заряда постепенно, он притягивает также все более далекие ионы противоположного знака, но с меньшей силой. Поэтому понятие о валентности для ионной связи тоже некорректно.

Итак, электрический заряд притягивает все заряды противоположного знака, где бы они ни располагались и сколько бы их ни было вокруг. То есть ион в кристаллической решётке прочно связан со *всеми* окружающими ионами противоположного знака. Ионная связь пронизывает весь кристалл. Поэтому ионная кристаллическая решётка очень прочна. Как её разрушить?

Все кристаллические решётки рано или поздно разрушаются за счёт тепловых колебаний, т. е. при нагревании: вещества плавятся (или сублимируются, или разлагаются с протеканием химической реакции). Но вещества с ионным строением расплавить непросто. При обычных

условиях это – твёрдые вещества, температуры плавления могут достигать 1000 °C и выше¹².

Однако полярный растворитель (например, вода) способен разрушить ионную решётку, попросту «растаскив» ионы за счет электрического взаимодействия. Поэтому многие ионные вещества хорошо растворимы в воде – например, поваренная соль NaCl, питьевая сода NaHCO₃, гидроксид калия KOH. Но есть и нерастворимые (правильнее говорить, трудно-растворимые или малорастворимые) ионные кристаллы – это вещества с *очень* прочной кристаллической решёткой, например, сульфат бария BaSO₄, карбонат кальция CaCO₃.

В чём проявляется прочность ионных решёток?

На основании каких экспериментальных данных мы делаем вывод о том, что эта кристаллическая решётка прочнее, чем та? Во-первых, на основании **температур плавления**. Из табл. 1 можно сделать вывод, что решётка сульфата натрия менее прочна, чем сульфата калия или сульфата рубидия.

Таблица 1. Температуры плавления некоторых сульфатов с ромбической кристаллической решёткой

	Na ₂ SO ₄	K ₂ SO ₄	Rb ₂ SO ₄
T _{пл.} , °C	884	1069	1060

Какое из веществ, перечисленных в табл. 2, имеет наименее прочную кристаллическую решётку? А наиболее прочную?

Таблица 2. Температуры плавления некоторых хлоридов с кубической кристаллической решёткой

	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	CsCl
T _{пл.} , °C	614	801	776	717	646

Минимальная температура плавления у хлорида лития, значит, кристаллическая решётка этого вещества наименее прочна. Максимальная температура плавления у хлорида натрия – это соединение имеет самую прочную кристаллическую решётку из перечисленных.

Обратите внимание, что прочность кристаллической решётки по мере увеличения радиуса катиона сначала повышается, а потом падает, т. е.

¹² Разумеется, существуют и сравнительно легкоплавкие ионные вещества. Например, гидроксид натрия плавится при 320°C. Но общей тенденции это не меняет.

существует некое оптимальное значение радиуса катиона, при котором достигается наивысшая прочность решётки.

Во-вторых, прочность кристаллической решётки проявляется в **растворимости** соединений (как правило, в воде). По данным табл. 3 видно, что из перечисленных веществ самая прочная решётка у сульфата бария, а наименее прочная – у сульфата магния.

Таблица 3. Растворимость в воде некоторых сульфатов с ромбической кристаллической решёткой

	MgSO ₄	CaSO ₄	SrSO ₄	BaSO ₄
растворимость, г / 100 г воды	33,7	0,204	$1,32 \cdot 10^{-2}$	$2,22 \cdot 10^{-4}$

Где в табл. 4 вещество с наиболее прочной кристаллической решёткой? Оно должно иметь наименьшую растворимость. Это нитрат бария.

Таблица 4. Растворимость в воде некоторых нитратов с кубической кристаллической решёткой

	Ca(NO ₃) ₂	Sr(NO ₃) ₂	Ba(NO ₃) ₂
растворимость, г / 100 г воды	128,8	70,4	9,05

Нельзя забывать, что растворимость одного и того же вещества будет разной в разных растворителях. Так, растворимость хлорида меди (II) CuCl₂ в воде составляет при 20 °С 72,7 г / 100 г растворителя, в этиловом спирте – 56 г / 100 г и в ацетоне – 3 г / 100 г воды.

Растворимость ионных кристаллов зависит от того, насколько эффективно диполи растворителя «растаскивают» кристалл на отдельные ионы. Количественной мерой этого может служить **диэлектрическая проницаемость** растворителя ϵ . При 20° С диэлектрическая проницаемость воды равна 81. Это значит, что два противоположных электрических заряда в воде взаимно притягиваются в 81 раз слабее, чем в вакууме. Следовательно, отделение ионов от кристалла в воде в 81 раз легче. Большинство растворителей не может похвастаться такой высокой величиной диэлектрической проницаемости: так, для этилового спирта она равна всего 26,8, для ацетона – 21,4. Диэлектрическая проницаемость коррелирует с полярностью молекулы растворителя. Ее значения для неполярных растворителей очень малы: у бензина и керосина 2, у диэтилового эфира 4,3.

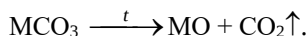
А есть ли растворители с более высокой диэлектрической проницаемостью, чем вода? Есть, но их немного, и это отнюдь не широко известные или распространенные вещества. Например, для N-метилформамида CH₃NHCHO значение ϵ составляет 182.

Сравним растворимость хлорида натрия в воде, этиловом спирте и ацетоне. Чем полярнее растворитель, тем выше растворимость ионного соединения в нём. Хлорид натрия хорошо растворим в воде, хуже – в спирте, и совсем плохо – в ацетоне. Проверим по справочным данным (табл. 5).

Таблица 5. Растворимость хлорида натрия в некоторых растворителях

растворитель	вода	этиловый спирт	ацетон
диэлектрическая проницаемость растворителя	81	26,8	21,4
растворимость, г / 100 г растворителя	36	0,1	0,00003

И наконец, в-третьих, можно судить об устойчивости кристаллических решёток по химической активности/инертности твёрдых веществ, в частности, по их **температурам разложения**. Например, при нагревании карбонатов протекает реакция



Чем прочнее кристаллическая решётка карбоната, тем более высокая температура потребуется для начала этой реакции. Так, из табл. 6 следует, что решётка карбоната бария прочнее, чем карбоната стронция, а его, в свою очередь – прочнее, чем карбоната кальция.

Таблица 6. Температуры разложения некоторых карбонатов с ромбической кристаллической решёткой

	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
T _{разл.} , °C	900	1211	1450

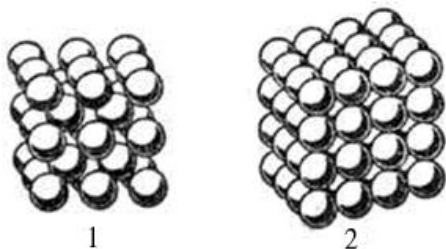
От чего зависит прочность ионных решёток?

Теперь перейдём к вопросу: а *почему* одни кристаллические решётки прочнее других? Прочность ионных решёток зависит от целого ряда факторов.

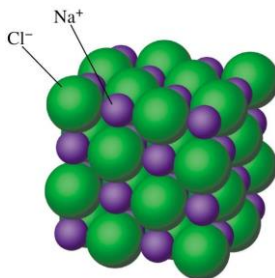
1. Прочность обуславливается **типом решётки (упаковкой ионов)**. Именно поэтому предсказывать тенденции изменения растворимости, температуры плавления или разложения корректно лишь для веществ с одинаковым типом кристаллической решётки.

На рисунке изображены два типа упаковки шариков-ионов. Какая кристаллическая решётка прочнее – 1 или 2?

На первый взгляд кажется, что в решётке 2 шарики упакованы плотнее. Но нет! В решётке 1 у каждого иона восемь ближайших соседей, в решётке 2 – всего шесть. (Выберите шарик в середине и проверьте! Шарики можно слепить из пластилина). При прочих равных условиях решётка 1 будет прочнее.



*Разные способы упаковки ионов
в кристаллической решётке*



Структура NaCl

Как правило, анионы больше катионов: ведь катион отдаёт аниону электроны, из-за этого радиус катиона уменьшается в сравнении с нейтральным атомом, а радиус аниона возрастает. Шарики-анионы обычно образуют упаковку, в пустотах которой располагаются маленькие шарики-катионы.

2. На прочность ионной связи влияют **заряды ионов**. Вспомним закон Кулона:

$$F = k \frac{q_1 \cdot q_2}{r^2}.$$

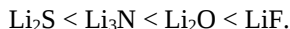
Чем больше величины зарядов, тем сильнее притяжение между ними. Мы уже упоминали в разделе «Равновесие кристалл – раствор», что соединения многозарядных ионов (Al^{3+} , PO_4^{3-}) растворимы в целом хуже, чем соединения однозарядных ионов (K^+ , Cl^-).

Сравним растворимость соединений с кубической кристаллической решёткой: хлорида калия и сульфида бария. Катионы K^+ и Ba^{2+} имеют близкие радиусы (соответственно, 0,133 и 0,138 нм), то же можно сказать о сульфид- и хлорид-анионах (соответственно, 0,182 и 0,181 нм). Упаковка ионов в кристаллах этих веществ одинакова. Поэтому прочность решётки зависит только от зарядов ионов. Они вдвое больше для ионов, образующих сульфид бария, значит, растворимость этого вещества должна быть меньше. Проверим по справочнику: действительно, растворимость KCl при 20 °C составляет 34,4 г / 100 г воды, а BaS – 7,86 г / 100 г воды.

Здесь стоит отметить, что чисто ионная связь – абстракция, и разделение зарядов даже в таких несомненно ионных соединениях, как NaCl,

неполное ($\text{Na}^{+0,8}\text{Cl}^{-0,8}$). Поэтому величины эффективных зарядов ионов зависят от степени ионности связи: чем больше разница в электроотрицательности, тем они выше, и тем сильнее будет притяжение между ними при одинаковых формальных зарядах.

Расположим по мере увеличения степени ионности связи оксид, нитрид, фторид и сульфид лития. Не обращаясь к точным значениям электроотрицательностей, можно качественно сравнить их, используя положение элементов в периодической таблице. Элементы с максимальной электроотрицательностью находятся в верхнем правом углу (наиболее типичные неметаллы), а элементы с минимальной электроотрицательностью – в левом нижнем углу (наиболее типичные металлы). Три наиболее электроотрицательных элемента – F, O, N. Следовательно, ионность связи возрастает в ряду



3. Сильно влияют на прочность ионного кристалла **радиусы ионов**. По закону Кулона, сила притяжения выше, когда сумма ионных радиусов (т. е. расстояние между центрами разноименных зарядов) минимальна. Значит, на первый взгляд, наиболее прочны должны быть кристаллы, построенные из маленьких ионов, такие как LiH.

Но всё не так просто. Ведь в решётке взаимодействуют не только разноименные ионы, но и одноименные. Одноименные ионы отталкиваются и дестабилизируют решётку. Поэтому важно, чтобы радиусы ионов подходили друг другу. Если катион слишком большой и не помещается в пустотах анионного каркаса, решётка не будет стабильной. Но она будет неустойчива и в том случае, если он чересчур маленький и не экранирует отталкивание анионов друг от друга. Так что надо выбирать «золотую середину».



*Слева размеры ионов подходят друг другу,
справа же налицо дестабилизирующие взаимодействия*

Размер фторид-аниона крайне маленький, поэтому максимальной устойчивостью будут обладать решётки фторидов с катионами малого размера (например, катионом лития). И наоборот: размер хлорид-аниона уже достаточно большой, поэтому решётки хлоридов с катионами малого размера будут неустойчивы (табл. 7).

А если соединение имеет формулу не AB , а, к примеру, AB_2 или A_3B ? Для точного расчета силы взаимодействия ионов, конечно, потребуются

знать тип кристаллической решётки (т. е. способ упаковки ионов), но нам нужна всего лишь качественная оценка. Проводя её, следует учитывать, что на каждый ион одного знака в кристаллической решётке необходимо разместить несколько ионов противоположного знака.

Таблица 7. Растворимость фторидов и хлоридов щелочных металлов

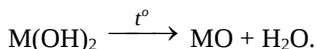
Растворимость, г/100 г воды	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
F ⁻	0,134	4,13	94,9
Cl ⁻	63,7	35,9	34,0

Почему от магния к барию увеличивается термическая устойчивость гидроксидов к разложению (табл. 8)?

Таблица 8. Температуры разложения некоторых гидроксидов металлов II A группы

	Mg(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Sr(OH) ₂	Ba(OH) ₂
T _{разл.} , °C	300	390	466	700

Разложение гидроксидов происходит по уравнению:



С ростом радиуса катиона кристаллические решётки гидроксидов, в которых на один катион приходится два аниона, становятся более устойчивыми, чем решётки оксидов, в которых на каждый катион приходится всего один анион.

Сравним растворимость фосфатов лития, натрия и калия. В M_3PO_4 на один анион приходится целых три катиона, и решётка оказывается наиболее прочной, когда катион мал: так, Li_3PO_4 — плохо растворимая соль (растворимость 0,087 г / 100 г воды), Na_3PO_4 растворим хорошо (14,5 г / 100 г воды), а K_3PO_4 — ещё лучше (98,5 г / 100 г воды), потому что с ростом размера катиона растут дестабилизирующие взаимодействия. Можно сказать и так, что трём большим катионам очень трудно упаковаться в кристаллической решётке с одним, пусть и крупным анионом.

В какой паре: K_2CO_3 или $KHCO_3$ или K_2SO_4 и $KHSO_4$ — растворимость кислой соли превышает растворимость средней, и в какой — наоборот?

Сульфат — крупный анион. Он образует более прочную решётку с двумя катионами калия, чем такой же крупный (сравнимый по размеру) гидросульфат-анион с одним катионом калия. Поэтому сульфат калия растворим хуже, чем гидросульфат. Карбонат-анион меньше, чем

сульфат-анион: углерод находится во 2-м периоде, а сера – в 3-м, кроме того, вокруг углерода в карбонат-ионе всего три атома кислорода, а вокруг серы в сульфате – четыре. Поэтому с двумя крупными катионами калия у карбонат-аниона выше дестабилизирующие взаимодействия. Следовательно, карбонат калия растворим лучше, чем гидрокарбонат (табл. 9).

Таблица 9. Растворимость некоторых солей в воде

	K_2CO_3	$KHCO_3$	K_2SO_4	$KHSO_4$
растворимость, г / 100 г воды	110,5	33,3	11,11	51,4

Какой из фторидов наиболее растворим – фторид кальция, стронция или бария? Все перечисленные вещества имеют кубическую кристаллическую решётку.

Наиболее растворимы соли с максимально неустойчивой кристаллической решёткой. F^- – очень маленький анион, поэтому устойчивыми решётками должны обладать соединения с небольшими катионами. Хуже всего растворим фторид кальция, лучше всего – фторид бария (Ba^{2+} – самый крупный катион из перечисленных) (табл. 10).

Таблица 10. Растворимость некоторых фторидов с кубической кристаллической решёткой

	CaF_2	SrF_2	BaF_2
растворимость, г / 100 г воды	0,0016	0,011	0,162

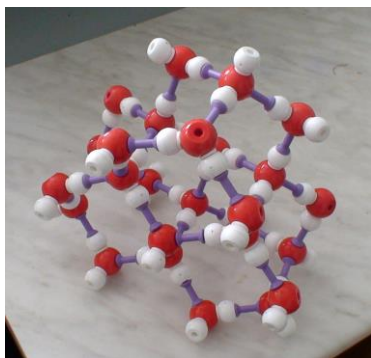
Почему натрий при горении в кислороде образует пероксид, а литий – оксид? Катион Li^+ маленький, анион O^{2-} сравнительно небольшой, и два катиона лития с одним оксид-анионом хорошо упаковываются в кристаллической решётке, дестабилизирующие взаимодействия незначительны. Однако два больших катиона Na^+ будут «чувствовать себя» в кристаллической решётке с одним оксид-ионом неуютно, будет проявляться отталкивание между катионами. Для натрия более устойчивой оказывается решётка с крупным пероксид-анионом O_2^{2-} .

Интересно, что при переходе к еще более крупному катиону K^+ кристаллическая решётка пероксида тоже теряет устойчивость, и более стабильным оказывается надпероксид (или супероксид) KO_2 , в котором на один крупный катион приходится один крупный анион O_2^- . Растет также стабильность озонидов MO_3 (анион – O_3^-).

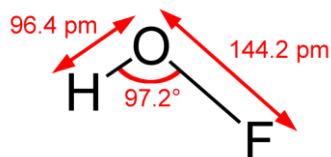
Молекулярные кристаллы

В узлах молекулярных кристаллических решёток находятся, естественно, молекулы. Примеры молекулярных решёток: I_2 , HCl , H_2O .

В отличие от ионной связи, ковалентная связь образуется за счет перекрывания электронных облаков, а значит, имеет определенное направление и длину (отсюда распространённость терминов «валентный угол» и «длина связи» при описании молекул).



Кристаллическая решётка воды



Строение HOF с длинами связей и валентными углами

Кроме того, ограниченное число электронов на внешних оболочках атомов накладывает вполне определённые ограничения на число образуемых им связей (проявляется определённая *валентность*). Иными словами, ковалентная связь *направлена* и *насыщаема*.

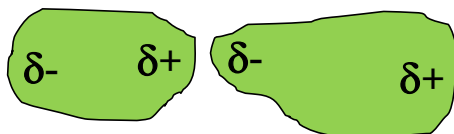
Межмолекулярное взаимодействие

Ковалентные связи сосредоточены внутри молекулы. А за счет чего же удерживаются молекулы в кристаллической решётке, чем они связаны между собой?

Ответ прост, если молекулы полярны. Мы уже говорили о **диполь-дипольном взаимодействии** в разделе «Равновесие кристалл – раствор». Диполи притягиваются друг к другу, положительно заряженный конец к отрицательно заряженному.

Но почему притягиваются неполярные молекулы? Потому что на краткое мгновение становятся полярными! Электроны в молекуле движутся, и в какой-то момент времени в одном месте образуется избыток

электронной плотности, а в другом – недостаток. Поскольку это состояние наблюдается очень малое время, такой диполь носит название **мгновенного диполя**. Под действием возникших электрических зарядов поляризуются соседние молекулы, и образуются **наведённые диполи**:



Мгновенный и наведённый диполи

Мгновенные и наведённые диполи очень слабые и существуют недолго, но успевают внести свой вклад в удержание молекул в кристаллической решётке. Их взаимодействие называют **дисперсионным взаимодействием** или *дисперсионными силами*.

Любые силы межмолекулярного взаимодействия¹³: диполь-дипольные, дисперсионные и др. – очень слабы в сравнении с химической связью, поэтому молекулярную кристаллическую решётку легко разрушить незначительным нагреванием. Все вещества молекулярного строения обладают низкими температурами плавления и кипения. Многие из них при комнатной температуре – газы и жидкости. Но даже твёрдые при обычных условиях молекулярные вещества легко плавятся или переходят в пар. Так, чтобы увидеть фиолетовые пары иода, достаточно опустить пробирку с кристаллами иода в горячую воду¹⁴.



Твёрдый иод и пары иода над ним (получены нагреванием в тёплой воде)

Прочность молекулярного кристалла зависит от упаковки молекул и от силы межмолекулярного взаимодействия, удерживающей молекулы в кристаллической решётке, а она, в свою очередь – от полярности молекул и их размера.

¹³ Их еще называют ван-дер-ваальсовыми силами, в честь Яна Дидерика Ван-дер-Ваальса, голландского физика, лауреата Нобелевской премии по физике в 1910 г. Именно он в 1869 г. открыл силы взаимодействия между молекулами.

¹⁴ Температура кипения иода 185,5 °С, но пары, разумеется, начинают появляться задолго до этого. Напоминаем, что при температуре кипения давление паров становится равно атмосферному.

Влияние полярности на межмолекулярное взаимодействие

Межмолекулярное взаимодействие тем выше, чем больше величина диполя. Для соединений сходного состава (например, аналогичные соединения элементов одного периода, органические вещества с одинаковым числом атомов углерода) это прежде всего означает, что чем полярнее связь, тем сильнее взаимодействие.

Что имеет более высокую температуру плавления – хлороводород или фосфин? Хлор и фосфор находятся в 3-м периоде таблицы Менделеева. Хлороводород HCl и фосфин PH_3 – их водородные соединения. Связь $\text{H}-\text{Cl}$ полярнее связи $\text{H}-\text{P}$, поэтому хлороводород имеет более высокую температуру плавления. Справочные данные по температурам плавления – HCl : -114°C , PH_3 : -134°C .

Сравним температуры плавления щавелевой кислоты и уксусной кислоты. Из опыта нам известно, что уксусная кислота CH_3COOH жидкая, а щавелевая $\text{HOOC}-\text{COOH}$ – твёрдая, и можно сделать вывод, не привлекая теорию. Но попытаемся всё же дать обоснование. В молекуле щавелевой кислоты содержатся две высокополярных карбоксильных группы, а в молекуле уксусной кислоты – всего одна. Поэтому межмолекулярное взаимодействие в щавелевой кислоте сильнее. Справочные данные – $\text{HOOC}-\text{COOH}$: 190°C , CH_3COOH : 17°C .

Сравним температуры плавления бромоводорода и иодоводорода. Можно рассуждать так: связь $\text{H}-\text{Br}$ полярнее, чем $\text{H}-\text{I}$, поэтому межмолекулярное взаимодействие в HBr будет сильнее, и температура плавления HBr выше. Но не станем торопиться! Заглянем в справочник – HBr : -87°C , HI : $-50,8^\circ\text{C}$. Всё наоборот! В чём дело?

А дело в том, что бром и йод – элементы разных периодов, число электронов у них сильно различается, и преобладающим фактором становится не полярность, а размер молекулы.

Влияние размера молекул на межмолекулярное взаимодействие

Межмолекулярное взаимодействие растёт с увеличением числа электронных облаков в молекуле (т. е. с размером молекулы), так как чем больше электронов, тем больше вероятность образования мгновенных диполей. Молекулы кислорода и азота неполярны и отличаются содержанием электронов на одну пару, при этом температуры кипения кислорода (-183°C) и азота (-196°C) отличаются на 13 градусов.

Какое молекулярное вещество имеет самую низкую температуру плавления? Это неполярное вещество, в котором меньше всего электронов. В молекуле водорода присутствует одна пара электронов, поэтому

водород является самым легкоплавким (а скорее – трудно затвердевающим) веществом с молекулярным строением¹⁵ (–259°C, это всего 14 K!).

Сравним температуры плавления силана, германа и станнана. Речь идёт о водородных соединениях кремния, германия и олова. Это элементы главной подгруппы IV группы таблицы Менделеева. Все они имеют небольшую электроотрицательность, связи с атомами водорода практически неполярны, состав молекул SiH_4 , GeH_4 и SnH_4 схож. Но зато они сильно различаются числом электронов (и размером). Температуры плавления будут возрастать с ростом числа электронов, т. е. от силана к станнани. Справочные данные – SiH_4 : –185°C, GeH_4 : –165°C, SnH_4 : –150°C.

Сравним температуры плавления бутана, гексана, октана и декана (углеводородов нормального строения). Все эти молекулы: C_4H_{10} , C_6H_{14} , C_8H_{18} , $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ – содержат практически неполярные связи, имеют сходное строение и отличаются лишь размером. Значит, с размером молекулы будет увеличивается температура плавления. Справочные данные – бутан: –138°C, гексан: –95°C, октан: –57°C, декан: –30°C.

Что плавится при более высокой температуре – этан или пропан? Казалось бы, углеводороды мы только что рассматривали. Следуя той же логике, у пропана C_3H_8 температура плавления должна быть выше, чем у этана C_2H_6 . Обратимся к справочнику – этан: –183 °C, пропан: –188 °C. Налицо неувязочка! Пропан плавится легче этана.

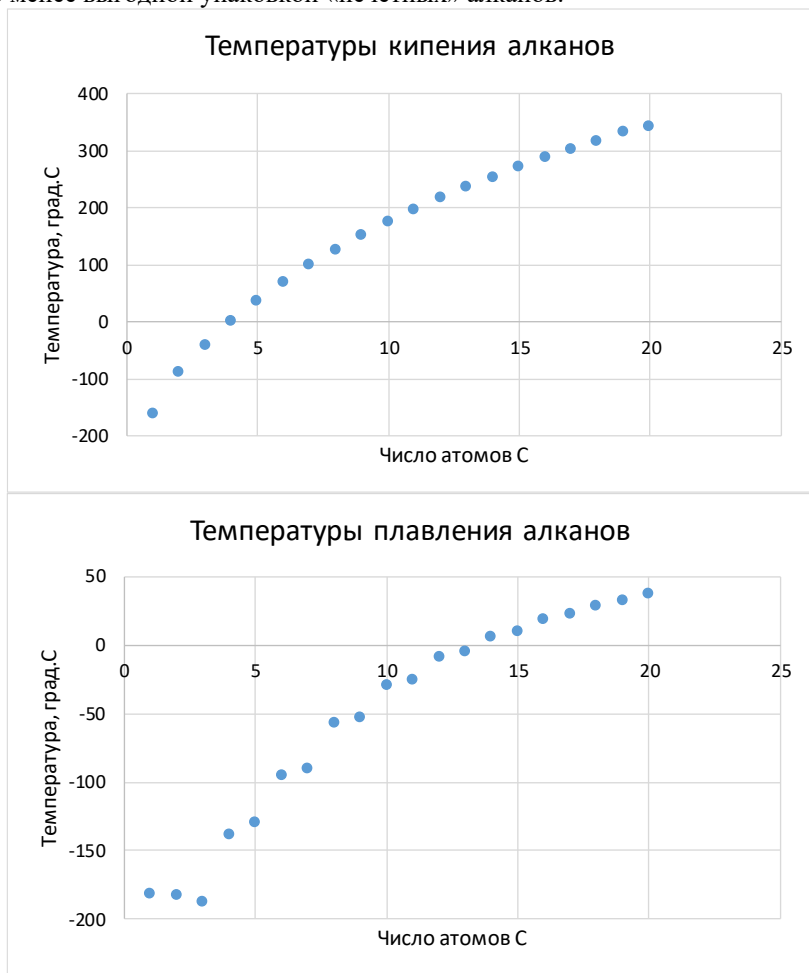
Действительно, сила межмолекулярного взаимодействия выше у пропана. Но на прочность кристаллической решётки (т. е. на температуру плавления), кроме силы взаимодействия, влияет ещё и способ упаковки. А он у «чётных» и «нечётных» углеводородов различен; не случайно в предыдущем примере мы предлагали только «чётные» алканы.

Упаковка молекул в кристалле

Посмотрим на монотонную зависимость температуры кипения алканов от числа атомов углерода (влияет только межмолекулярное взаимодействие) и на более сложную зависимость температуры плавления от числа атомов углерода (влияет межмолекулярное взаимодействие

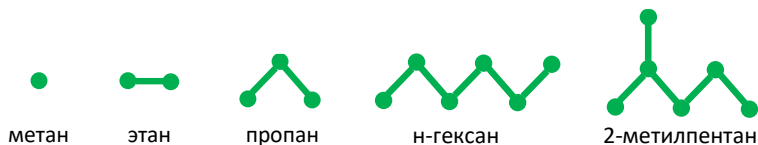
¹⁵ Однако самую низкую температуру плавления имеет гелий He: –271,4°C (примерно 1 K). Это значение получено при давлениях выше 25 атмосфер. При атмосферном давлении гелий не затвердевает даже при абсолютном нуле. Гелий – инертный газ – вообще не образует химических связей, и «молекула» гелия одноатомна, а число электронов в ней такое же, как в молекуле водорода (два электрона).

и способ упаковки). Видно, что температуры плавления «нечётных» алканов лежат ниже, чем можно было бы предположить. Почему? Это связано с менее выгодной упаковкой «нечётных» алканов.



Температуры кипения и плавления алканов

Обратите внимание на аномалию в начале графика: пропан C_3H_8 плавится легче метана CH_4 и этана C_2H_6 , хотя силы взаимодействия между молекулами пропана, несомненно, выше (см. температуры кипения). Просто «уголки» пропана упаковать в кристалл сложнее, чем «отрезочки» этана и «точечки» метана.

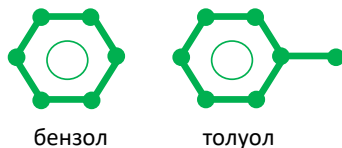


Какой из двух изомеров плавится легче – *n*-гексан или 2-метилпентан? Состав изомеров, естественно, одинаков: C_6H_{14} . Число электронов в этих молекулах тоже одинаково. Что разное? Форма.

Тому, кто хоть раз паковал чемодан, достаточно одного взгляда на эти структуры, чтобы понять: *n*-гексаны можно упаковать гораздо плотнее, чем 2-метилпентаны. А более плотная упаковка будет более выгодной, разрушить её труднее. Поэтому *n*-гексан имеет более высокую температуру плавления (справочные данные – *n*-гексан: $-95^\circ C$, 2-метилпентан: $-154^\circ C$).

То, что разветвлённые молекулы труднее упаковывать, приводит к тому, что при быстром охлаждении разветвлённые алканы не кристаллизуются, а переходят в стеклообразное состояние переохлаждённой жидкости. Например, если ампулу с пентаном C_5H_{12} погрузить в жидкий азот (температура $-196^\circ C$), вещество превращается в белую снегообразную массу, а его изомер 2-метилбутан застывает в прозрачное «стекло».

Сравним температуры плавления бензола и толуола. Молекулы бензола C_6H_6 – симметричные шестиугольники. Из шестиугольных каменных плиток легко выкладывается мостовая, а из молекул бензола – кристалл. Благодаря простоте упаковки бензол затвердевает при сравнительно высокой температуре ($5,5^\circ C$). А толуол $C_6H_5-CH_3$ – ближайший гомолог бензола – имеет торчащую метильную группу CH_3 , которая мешает упаковке молекул в кристалл. Поэтому толуол затвердевает при гораздо более низкой температуре ($-95^\circ C$ – это на 100 градусов ниже, чем бензол!).



От чего НЕ зависит межмолекулярное взаимодействие

Неверная мысль, часто встречающаяся не только в контрольных работах, но и в литературе – это якобы существующая зависимость между молярной массой и температурами плавления (кипения). Действительно, часто пишут о корреляции между этими величинами, но это не более чем корреляция (т. е., как правило, чем больше молярная масса, тем больше температуры плавления / кипения для однотипных соединений). Но на самом деле зависимости между этими величинами нет. Да и откуда ей

взяться? Ведь межмолекулярные взаимодействия определяются не гравитационными, а электрическими силами.

Множество экспериментальных данных противоречит упомянутой корреляции. Если бы она соблюдалась, твёрдый гидрид лития LiH ($M = 8$ г/моль) был бы газом, газ хлор Cl_2 ($M = 71$ г/моль) – жидкостью, а газ радон Rn ($M = 222$ г/моль) – твёрдым веществом. На самом же деле газы бывают лёгкие¹⁶ (водород H_2) и тяжёлые (гексафторид серы SF_6 , который можно налить в аквариум и запускать бумажные кораблики, плавающие по его поверхности). Есть лёгкие жидкости (H_2O) и тяжёлые жидкости (Mn_2O_7), лёгкие твердые вещества (LiF , LiOH) и тяжёлые (например, $\text{C}_{288}\text{H}_{576}$ – самый большой полученный циклоалкан).

Еще раз подчеркнем: температуры плавления задаются типом и прочностью кристаллической решётки, а не молярной массой вещества¹⁷.

Водородная связь

О чем мы забыли (признаемся – намеренно)? О водородной связи, нарушающей все выведенные выше закономерности.

Если в веществе присутствуют связи наиболее электроотрицательных атомов (фтор, кислород, азот) с атомами водорода, то эти связи становятся крайне полярными. Разделение зарядов настолько велико, что притяжение между положительно заряженным концом одной молекулы и отрицательно заряженным концом другой молекулы приближается по силе к химической связи¹⁸. Другими словами, между молекулами образуется **водородная связь**.

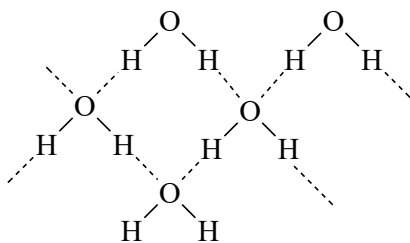
Имеется ли водородная связь в H_2S , H_2SO_4 , H_2 , CH_3OH ? Наличие атома водорода – необходимое, но вовсе не достаточное условие существования водородной связи. В сероводороде H_2S и водороде H_2 её нет,

¹⁶ Здесь имеется в виду, конечно, не плотность, а молярная масса. Словами «лёгкий» и «тяжёлый» принято обозначать очень разные вещи, и в некотором контексте вопрос «Что тяжелее – килограмм дерева или килограмм железа?» не так уж нелеп.

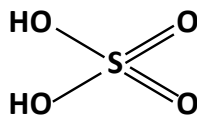
¹⁷ Кстати, стоит отметить, что с молярной массой можно лукавить: часто она отражает массу 1 моля не молекул, а так называемых формульных единиц. Например, какова молярная масса серы? 32 г/моль? Но в молекуле серы 8 атомов, значит, правильнее было бы $32 \cdot 8 = 256$ г/моль. Та же проблема с белым фосфором, различными димерами и тримерами... Не говоря уже о веществах, состоящих не из молекул. В общем, молярная масса – как ни крути, плохой критерий.

¹⁸ Кроме того, орбиталь атома водорода становится *почти* пустой, что позволяет ей *почти* принять неподелённую электронную пару у электроотрицательного атома соседней молекулы. В пользу частичного донорно-акцепторного механизма водородной связи говорит тот факт, что валентные углы водородных связей строго заданы (это не объяснить чистым притяжением плюса к минусу).

так как в этих молекулах отсутствует связь между атомом водорода и наиболее электроотрицательными атомами – F, O, N. Если же мы посмотрим на структурные формулы серной кислоты и метилового спирта, то увидим, что в обеих молекулах есть связь H–O. Следовательно, между молекулами будет образовываться водородная связь.



*Сетка водородных связей
в кристаллах льда*

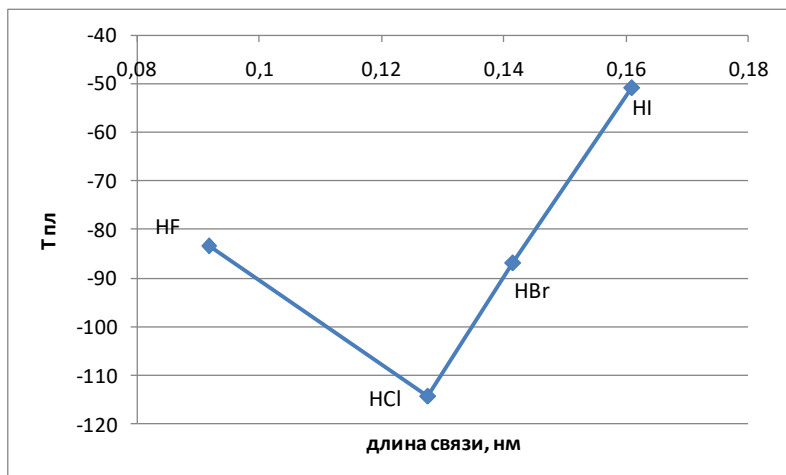


*Структурные формулы
серной кислоты и
метилового спирта*

Наличие водородной связи очень сильно влияет на свойства вещества, в том числе физические (например, температуры кипения и температуры плавления, т. к. в процессах плавления и кипения приходится тратить энергию на разрыв водородных связей).

Какие вещества из перечисленных имеют максимальную и минимальную температуру плавления?

1) HF; 2) HCl; 3) HBr; 4) HI.



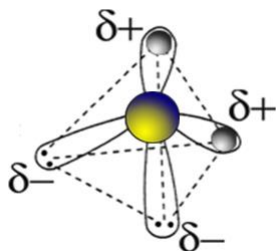
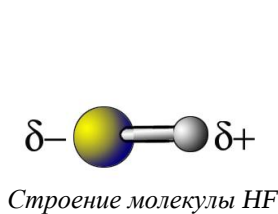
Температуры плавления галогеноводородов

В общем случае, чем компактнее молекула члена гомологического ряда, тем ниже его температуры плавления и кипения. Но в рядах водородных соединений F, O или N существует аномалия из-за образования водородных связей между молекулами: их температуры плавления и кипения оказываются завышены. Выше изображена зависимость температуры плавления водородных соединений элементов главной подгруппы VII группы от длины связи, характеризующей размер молекулы.

Максимальную температуру плавления в данном случае имеет иодоводород, как вещество из самых крупных молекул. Но минимальная температура плавления вовсе не у самого компактного фтороводорода – ведь у него существуют водородные связи между молекулами. В минимуме оказывается хлороводород – вещество со сравнительно небольшими молекулами без водородных связей.

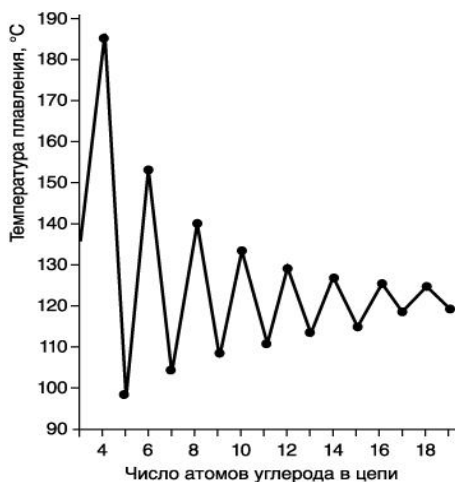
Какое вещество легче плавится (или труднее замерзает) – вода или фтороводород? Снова вспоминаем, что при прочих равных условиях температура плавления тем ниже, чем меньше межмолекулярное взаимодействие. И H_2O , и HF имеют водородные связи между молекулами, и межмолекулярное взаимодействие зависит в первую очередь от их силы. Полярность связи $\text{H}-\text{F}$ выше, чем связи $\text{H}-\text{O}$, поэтому и водородная связь в HF сильнее. Исходя из этого, вода должна плавиться легче. Проверим по справочнику значения температур плавления – HF : $-83,4^\circ\text{C}$, H_2O : 0°C (если вы вдруг этого не знаете). Налицо противоречие! В чём его причина?

В том, что мы рассмотрели только прочность водородных связей, но не учли, *сколько* водородных связей образует каждое из этих веществ. Молекула фтороводорода – классический диполь. У неё два заряженных конца – плюс на атоме водорода, минус на атоме фтора. Но с водой всё не так просто. У молекулы воды *четыре* заряженных конца – два атома водорода ($\delta+$) и два несвязывающих электронных облака атома кислорода ($\delta-$). Получается, что молекула фтороводорода может образовать две водородные связи, а молекула воды – целых четыре. Поэтому фтороводород плавится легче.

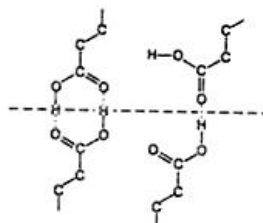


Хорошо известный пример влияния числа водородных связей на прочность кристаллической решётки – это немонотонная зависимость температур плавления дикарбоновых кислот от числа атомов углерода в молекуле. Как устроена молекула дикарбоновой кислоты? Вот так: $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$. В кристалле молекулы выстраиваются параллельно. Что сильнее притягивается друг к другу: метиленовые группы $-\text{CH}_2-$ двух находящихся рядом молекул или карбоксильные группы $-\text{COOH}$ на их концах? Конечно, второе! Карбоксильные группы не просто более полярны, чем метиленовые, они образуют друг с другом водородные связи.

Почему же зависимость температуры плавления от числа атомов углерода в данном случае зигзагообразна? Потому что именно от числа атомов углерода зависит, под каким углом друг к другу окажутся карбоксильные группы, а взаимное расположение этих групп диктует, сколько будет водородных связей. В случае «нечётных» кислот получается образовывать две водородных связи, а в случае «чётных» – только одну.



*Температуры плавления
дикарбоновых кислот*



*Водородные связи между
молекулами
дикарбоновых кислот*

Чем длиннее цепочки, тем больше становится вклад метиленовых групп в межмолекулярное взаимодействие, а вклад карбоксильных групп, наоборот, уменьшается. Поэтому «размах» зигзагов также уменьшается. В конце концов взаимное притяжение двух соседних цепочек за счет дисперсионных сил окажется преобладающим по сравнению с притяжением двух соседних карбоксильных групп, и прочность кристаллической решётки практически перестанет зависеть от «чётности» молекулы (см. график).

Растворимость молекулярных веществ

Когда мы говорили о прочности ионных кристаллов, одним из мерил прочности была растворимость. Почему же мы упустили этот критерий прочности при рассмотрении молекулярных кристаллов?

Да потому, что все они, по большому счету, непрочные, и растворимость, например, в воде определяется прежде всего не легкостью разрушения кристаллической решётки, а способностью молекул гидратироваться, т. е. образовывать связи с молекулами воды (это энергетически выгодный процесс).

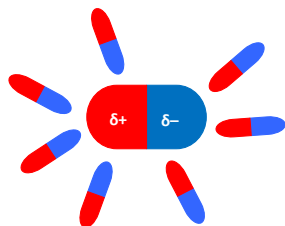
Понятно, что эффективно гидратироваться могут лишь полярные молекулы. Поэтому вещества с полярными молекулами растворимы в воде (и других полярных растворителях) хорошо, а в неполярных растворителях (например, бензине, гексане) – плохо.

Насколько хорошо растворяются в воде полярные вещества? Полярные жидкости смешиваются в любых соотношениях (например, серная кислота, уксусная кислота, этиловый спирт дают с водой растворы любых концентраций). Твёрдые вещества и газы, даже очень полярные, такие как аммиак и хлороводород, всё-таки имеют ограниченную растворимость.

Что растворимо в воде лучше – аммиак или хлороводород? Более полярное вещество лучше взаимодействует с растворителем (гидратируется), оно и лучше растворимо. Какое из этих двух веществ – NH_3 или HCl – более полярно? Электроотрицательность азота выше, чем хлора: азот – третий по электроотрицательности после фтора и кислорода. Значит, связь N-H полярнее, чем Cl-H , и аммиак растворим в воде лучше. Справочные данные: растворимость NH_3 около 700 л в 1 л воды при н. у., HCl около 500 л.

Наоборот, неполярные вещества будут плохо растворяться в воде и хорошо – в неполярных растворителях. На рисунке изображён результат приливания декана $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ к водному раствору брома. По окраске можно судить, что почти весь бром перешёл из водной фазы (внизу) в неполярный декан (сверху).

Такая закономерность была замечена давно, еще алхимиками. Сформулированный ими принцип «подобное растворяется в подобном»



Полярная молекула, окружённая диполями воды



Экстракция брома деканом из водного раствора

мы упоминали в разделе «Равновесие кристалл – раствор». Вот и получается, что растворимость молекулярных веществ говорит об их полярности, а не о прочности их кристаллических решёток. Что и закономерно: при обычных условиях многие молекулярные вещества уже не являются кристаллами!

Атомные кристаллы

В узлах кристаллических решёток атомных кристаллов находятся, как нетрудно догадаться, атомы. И эти атомы связаны между собой настоящими химическими связями, в отличие от молекулярных кристаллов, где химические связи сосредоточены внутри молекул. Это сближает атомные кристаллы с ионными, в которых химическая связь также пронизывает весь кристалл, что приводит к повышенной прочности кристаллической решётки, проявляющейся в твёрдости и тугоплавкости.

Однако в ионных кристаллах присутствует разделение зарядов, а в атомных кристаллах атомы нейтральны. И если многие ионные кристаллы растворимы в полярных растворителях, то атомные в этом смысле безнадежны: диполям растворителя просто не за что зацепиться. Ну, а в неполярных растворителях атомные кристаллы тоже не будут растворяться – просто потому, что решётка чересчур крепкая.

Будьте осторожны: нельзя сказать, что атомная кристаллическая решётка прочнее ионной или ионная прочнее атомной. То, что ионные кристаллы бывают растворимы, а атомные нет – в данном случае не показатель большей прочности атомных кристаллов (растворение ионных кристаллов в воде – не просто разрушение, а электростатическое взаимодействие ионов с диполями воды). Все зависит от конкретики. Существуют очень прочные атомные кристаллы – например, кварц SiO_2 ($T_{\text{пл}} = 1610^\circ\text{C}$), TiN ($T_{\text{пл}} = 2950^\circ\text{C}$), – и не очень: красный фосфор ($T_{\text{субл}} = 429^\circ\text{C}$), SeO_2 ($T_{\text{субл}} = 315^\circ\text{C}$). Есть очень прочные ионные кристаллы – например, MgF_2 ($T_{\text{пл}} = 1263^\circ\text{C}$), BaSO_4 ($T_{\text{пл}} = 1580^\circ\text{C}$), – и не слишком: LiI ($T_{\text{пл}} = 446^\circ\text{C}$), KHF_2 ($T_{\text{пл}} = 239^\circ\text{C}$).

Ещё одно отличие атомных кристаллов от ионных: если ионная связь не имеет выраженной направленности, и ионы упаковываются в кристалл наиболее плотным образом, как утрамбованные шарики, то ковалентные связи в атомных кристаллах четко направлены соответственно валентным углам. Поэтому атомные кристаллы иногда обладают некоторой ажурностью. А бывает, что за счет разной геометрии связей вещества, одинаковые по составу, образуют разные кристаллические решётки: несколько атомных или атомные и молекулярные. Так проявляется **аллотропия** простых веществ и **полиморфизм** сложных.

Прочность атомных кристаллов

От чего зависит прочность атомных кристаллов? Главным образом от энергии ковалентных связей, образуемых атомами, и от числа этих связей. Упаковка атомов, определяемая геометрией электронных облаков, тоже играет роль.

Какую связь труднее всего разорвать? Конечно, наиболее короткую. Чем короче химическая связь, тем она прочнее (тем больше энергия связи); чем длиннее, тем она менее прочна.

Как оценить длину химической связи? Она зависит, во-первых, от радиусов атомов. Чем больше радиусы атомов, образующих связь, тем связь длиннее. Вспомните, как меняются радиусы атомов в зависимости от положения элементов в таблице Менделеева. Кроме того, длина связи зависит от её кратности. Тройная связь короче (и, разумеется, прочнее), чем двойная, а двойная короче (и прочнее) одинарной. Энергия тройной связи в молекуле азота 945,3 кДж/моль (энергия одинарной связи N–N составляет всего 253 кДж/моль).

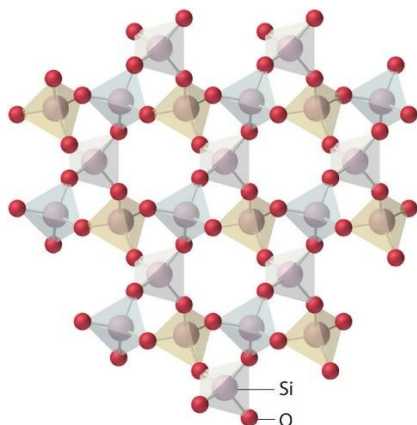
Если мы обратимся именно к атомным кристаллам, то один из самых твердых и прочных – алмаз. Связь C–C в нем имеет длину 0,154 нм и энергию 355 кДж/моль, каждый атом углерода образует четыре таких связи. Простое вещество кремния – аналога углерода – точно такое же по строению, но длина связи Si–Si 0,234 нм, а ее энергия 213 кДж/моль. Т. е. кристалл кремния гораздо менее прочен, просто потому что атомы крупнее. Действительно, кремний плавится при 1420 °С, тогда как $T_{пл}$ алмаза составляет 3700 – 4000 °С (при давлении 100000 атм).



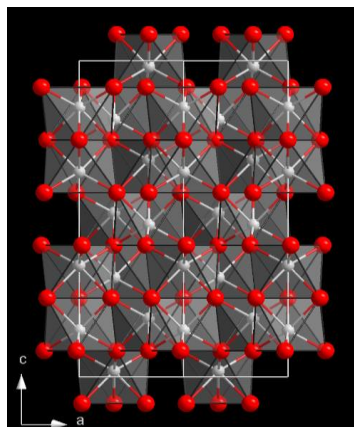
Алмаз (слева) и кремний (справа)

А вот энергия связи B–N почти такая же, как C–C, длина её также похожа: примерно 0,15 нм. Это не случайно: ведь бор и азот – соседи углерода в периодической таблице с двух сторон, и комбинации (B+N) и

(C+C') **изоэлектронны**, т. е. содержат одинаковое число электронов при одинаковом числе атомов. Одна из модификаций нитрида бора – боразон – имеет такую же кристаллическую решётку, как алмаз, и напоминает его по свойствам¹⁹. В частности, боразон столь же твёрд (некоторые образцы даже царапают алмаз!). $T_{пл}$ боразона 3000 °С. Боразон, называемый также эльбор или кубонит, благодаря своей твёрдости применяется в промышленности в шлифовальном инструменте при обработке различных сталей и сплавов.



Структура кварца



Структура корунда²⁰

Число ковалентных связей, образуемых атомом, называется валентностью, но в кристаллах чаще используется термин «**координационное**

число», т. е. число ближайших соседей. В атомном кристалле при отсутствии кратных связей значения этих терминов совпадают. Так, в кристалле кварца SiO_2 координационное число кремния равно 4 (атом кремния находится в центре тетраэдра из атомов кислорода), а кислорода – 2 (атом кислорода является мостиковым между двумя атомами кремния).



¹⁹ Посмотрите на кристаллы боразона:
<https://globalcatalog.com/asset/showImage/360143/колы-шлифовальные-3-кубич-нага-нитриду-бо.jpeg> (можно воспользоваться QR-кодом выше).

²⁰ Схемы строения с
<https://i.pinimg.com/originals/44/b2/6f/44b26ffd1d5836cc75c941feff7b5c57.jpg>,
https://www.reade.com/images/product_images/minerals_ores_powder/Corundum.png

Но валентности атомов в атомных кристаллах не всегда приобретают привычные нам значения. Напомним, что кристаллическое состояние является наиболее энергетически выгодным, а значит, все возможные связи в нём реализуются по максимуму, ведь при образовании связей выделяется энергия. Например, оксид алюминия не имел бы столь прочную кристаллическую решётку, если бы алюминий был в нём трёхвалентным. На самом деле координационное число алюминия в кристалле корунда Al_2O_3 равно 6, и он находится в центре октаэдра из атомов кислорода. Кроме трёх ковалентных связей по обменному механизму, атом алюминия в этом случае образует ещё три ковалентных связи по донорно-акцепторному механизму, выступая в качестве акцептора электронных пар. А атомы кислорода в корунде – та-дам! – четырёхвалентны. Они тоже участвуют в донорно-акцепторных связях, но в роли доноров.

Именно благодаря таким мощным скрепам в структуре теплота образования оксида алюминия составляет целых 1676 кДж/моль. Для сравнения: теплота образования FeO 265 кДж/моль, Fe_2O_3 822 кДж/моль. Поэтому металлический алюминий при высоких температурах буквально вырывает у оксидов железа кислород, чтобы построить кристаллическую решётку Al_2O_3 , и при этом выделяется огромное количество энергии. На данном процессе основано действие **термита** (смесь алюминия и оксидов железа, применяемая для сварки массивных конструкций и в зажигательных снарядах). Кроме того, так можно было бы получать железо из руд, если бы не было более дешёвых способов. А некоторые металлы действительно получают таким образом, этот способ носит название **алюминотермия**.



*Алюминотермическое
получение хрома*

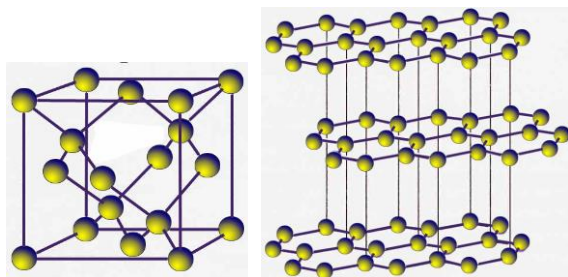
Ещё раз напомним, что у ионных кристаллов координационное число ничего общего с валентностью не имеет, и сам термин «валентность» в этих случаях неприменим. Но и в атомных кристаллах не всё просто, существуют некоторые нюансы. Так, в графите присутствуют двойные связи, и из-за этого валентность углерода IV, а координационное число 3.

Аллотропия и атомные кристаллы простых веществ

Аллотропия – способность химического элемента существовать в виде нескольких простых веществ, отличающихся количеством атомов в молекуле или разной структурой кристаллических решёток.

Часто аллотропию рассматривают на примере алмаза и графита. Оба эти вещества – представители атомных кристаллов. Но если алмаз – действительно эталон твёрдости, как и положено атомному кристаллу, то графит, как известно, весьма непрочен и легко отслаивается (на этом основано его применение в грифелях карандашей). В чём же дело?

Связи в алмазе образуют объёмную структуру (у каждого атома углерода в нем по четыре одинарных связи под углом $109,5^\circ$ друг к другу). В графите же связанные атомы образуют плоские слои (у каждого атома углерода формально по две одинарных связи и одна двойная, под углом 120°). И эти слои на самом деле очень прочные, как типичный атомный кристалл. Однако *между* слоями никакой химической связи нет, поэтому «отлепить» слои друг от друга очень легко.



Кристаллические решётки алмаза и графита

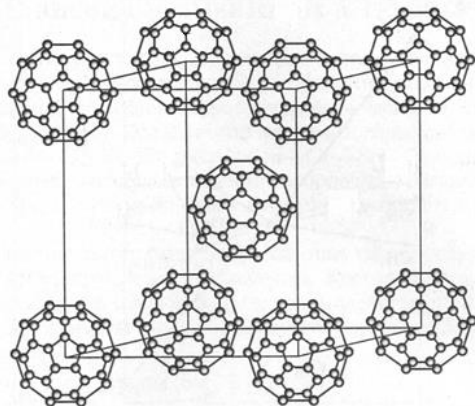
Тогда возникает другой вопрос: а почему эти слои не летают отдельными плёночками? Значит, что-то их всё же связывает между собой. А именно – те самые силы межмолекулярного взаимодействия, которые не дают распасться молекулярным кристаллам. Здесь это не очень удачный термин: ведь слои графита – не молекулы. Правильнее называть данные силы **ван-дер-ваальсовыми**. Они очень слабые, но атомов в слоях графита много, поэтому суммарное их притяжение друг к другу не позволяет слоям разлететься.

Кроме графита и алмаза, углерод образует множество других простых веществ, как с атомной решёткой, так и с молекулярной. Карбин имеет атомную кристаллическую решётку, но одномерную: атомы углерода связаны в нем в теоретически бесконечные цепи с чередованием тройных и одинарных связей. Соответственно, для него характерно волокнистое строение, поскольку между цепями присутствует лишь слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие.



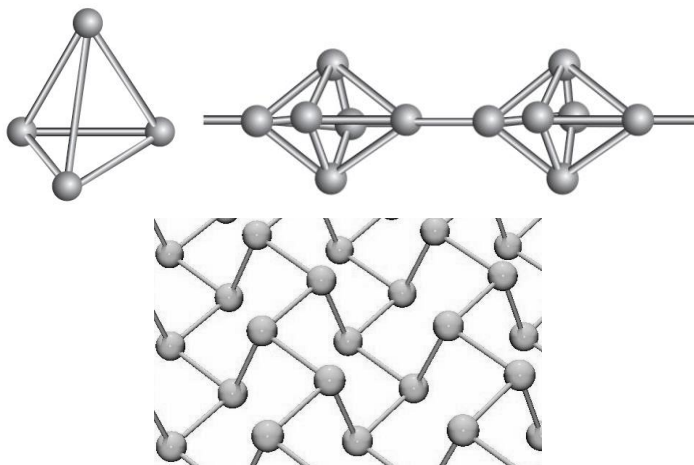
Карбин

Аллотропные модификации с атомной решёткой сравнительно малоактивны химически и, естественно, нерастворимы. А фуллерены образуют молекулы C_{60} , C_{70} и др., которые упаковываются в молекулярный кристалл. Они хорошо растворимы в неполярных растворителях.



*Кристаллическая решетка фуллерита
(кристалла, образованного молекулами фуллеренов)*

Фосфор также существует в различных аллотропных модификациях. Белый фосфор состоит из тетраэдрических молекул P_4 . Красный и чёрный фосфор имеют атомное строение: красный состоит из тетраэдров, связанных в цепи, а чёрный – из гофрированных слоёв.



Строение белого, красного и чёрного фосфора

В твёрдом состоянии все три модификации отличаются строением кристаллических решёток и, соответственно, физическими свойствами.

Физические свойства аллотропных модификаций фосфора

	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	плотность, г/см ³
белый Р	280	44	1,82
красный Р	429 (субл.)		2,34
чёрный Р			2,69

Все аллотропные модификации фосфора проявляют значительное различие и в химических свойствах. Белый фосфор, состоящий из молекул – наиболее активная форма, а черный – наименее активная. Белый фосфор медленно окисляется на воздухе уже при обычной температуре (этим обусловлено его свечение), а при 40 °С самовоспламеняется. Он хорошо известен благодаря несчастной собаке Баскервилей. На самом деле белый фосфор настолько ядовит, что собака вряд ли долго прожила бы после того, как её намазали. Красный и чёрный фосфор – атомные модификации – гораздо инертнее. Они устойчивы на воздухе и загораются только при значительном нагревании (температура самовоспламенения красного фосфора 250 °С, а чёрного, имеющего более связанную структуру – целых 400 °С).

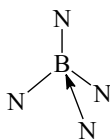
Полиморфизм и атомные кристаллы сложных веществ

Сложные вещества тоже могут образовывать атомные кристаллы. Многие из них обладают **полиморфизмом**, т. е. способны существовать в нескольких формах с различной кристаллической структурой и различными свойствами. Такие формы называются полиморфными модификациями.

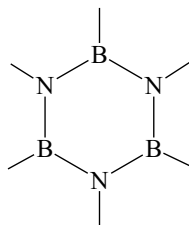
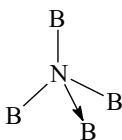
Если речь идет о различии в строении кристаллических решёток простых веществ, то понятия «полиморфизм» и «аллотропия» совпадают. Например, о графите и алмазе можно сказать, что это аллотропные модификации, а можно – полиморфные модификации. По отношению же к сложным веществам употребляется только термин «полиморфизм».

Например, формуле FeS_2 соответствуют два вещества с различными кристаллическими структурами: пирит (кубическая кристаллическая решётка) и марказит (ромбическая кристаллическая решётка). Являются ли эти вещества аллотропными модификациями? Нет, это полиморфные модификации.

Еще один пример полиморфных модификаций – боразон и белый графит BN. «Белый графит» имеет слоистую графитоподобную структуру, а боразон, как уже говорилось, обладает кристаллической решёткой типа алмаза.



боразон



«белый графит»

Фрагменты строения нитридов бора

«Белый графит» – белый, жирный на ощупь порошок. Боразон представляет собой кристаллы, бесцветные или окрашенные в цвета от жёлтого до чёрного. Он получается из «белого графита» при высоком давлении и нагревании, аналогично тому как графит превращается в алмаз. Боразон еще устойчивее алмаза к механическим воздействиям и нагреванию: так, он выдерживает нагревание на воздухе до 2000°C, тогда как алмаз сгорает уже при 900°C.

Оксид кремния наиболее распространён в виде α-кварца, но при нагревании обратимо переходит в β-кварц, при высоких температурах и низких давлениях образует тридимит и кристобалит, а нагреванием при высоких давлениях его можно перевести в коэсит и стишовит. Все это разные полиморфные модификации.

SiO_2 – основа кварцевого песка. Чистый песок белый, однако чаще мы имеем дело с жёлтым или даже коричневым песком. Его окраска обусловлена примесями оксида железа Fe_2O_3 , но в основе его SiO_2 .



*Песок тугоплавков и
нерастворим – типичное
вещество с атомной
кристаллической
решёткой*

Атомный или молекулярный кристалл?

Вопрос, который порой ставит в тупик: что представляют собой кристаллы инертных газов? Они атомные или молекулярные?

С одной стороны, они состоят из атомов. Инертные газы не образуют молекул. Так что напрашивается ответ: это атомный кристалл.

Но не стоит торопиться! Вспомним, каковы главные свойства и признаки атомных кристаллов. Они твёрдые и тугоплавкие, и атомы в них соединены ковалентными связями. А разве инертные газы твёрдые? Они зовутся газами уж точно не поэтому ☺. Гелий, имеющий самый маленький атом из них, даже не удаётся превратить в твёрдое состояние при атмосферном давлении, как бы сильно мы ни охлаждали его (требуется приложить ещё и высокое давление). И никаких ковалентных связей между атомами инертных газов в их кристаллической решётке нет, только слабое межмолекулярное взаимодействие, ван-дер-ваальсовы силы. А это характерно для молекулярных кристаллов.

Вердикт таков: инертные газы образуют одноатомные молекулы, которые при охлаждении упаковываются в молекулярные кристаллы.

Металлические кристаллы

Кристаллы металлов построены из атомов. То есть в буквальном смысле это тоже атомные кристаллы. Но атомы в них связаны не классической ковалентной связью, а металлической. Согласно современным представлениям, металлическая связь – это распространение описания ковалентной связи на бесконечное число атомов. Внешние электроны обобществляются не между двумя атомами, а между *всеми* атомами кристалла. Именно поэтому электроны в металлах могут легко «путешествовать» с одного атома на другой, обуславливая электропроводность.

В некоторых учебниках для описания металлической связи до сих пор используют устаревшую теорию электронного газа. Согласно ей, кристаллическая решётка металла состоит из положительно заряженных ионов, а свободные электроны составляют подвижный электронный газ. Но проблема в том, что решётка из катионов не может существовать, поскольку одноимённо заряженные ионы отталкиваются, а *свободные* электроны не могут связать их. В узлах решётки металла, конечно, находятся атомы, а не катионы. Да, внешние электроны металлов довольно слабо связаны с ядром, и какие-то из атомов могут временно «упустить» электрон, но далеко не все и не большинство.

Металлическая связь, в отличие от классической ковалентной, не подразумевает никакой определенной геометрии связи (валентных углов). Поэтому по способу упаковки атомные кристаллы ближе к ионным – атомы металлов упаковываются, как шарики, которые кто-то насыпал и утрамбовал.

Прочность металлических кристаллических решёток

Прочность металлической связи, как и ковалентной связи, зависит от размера атомов: чем больше атом, тем длиннее связь, тем легче её разорвать. Поэтому, например, температуры плавления щелочных металлов уменьшаются сверху вниз по группе периодической таблицы (с увеличением радиуса атома).

Температуры плавления щелочных металлов

	Li	Na	K	Rb	Cs
Т пл, °C	180	98	64	38,4	28,4

Рубидий настолько легкоплавок, что жарким летом может перейти в жидкое состояние. На фото ниже видно, что это с ним и случилось. А цезию даже слишком жаркого лета не требуется, достаточно обычного.



Щелочные металлы

Прочность металлической связи также зависит от числа внешних электронов, которые атом предоставляет для образования связи. Поэтому слева направо по периоду таблицы Менделеева температуры плавления металлов главных подгрупп обычно увеличиваются, а уменьшение радиуса атома ещё сильнее усугубляет эту тенденцию.

Температуры плавления металлов 3-го периода с кубической кристаллической решёткой

	Na	Mg	Al
Т пл, °C	98	650	660

Не всё, конечно, так однозначно, особенно для металлов побочных подгрупп. Ведь на самом деле на прочность кристаллической решётки влияет много факторов. Например, нужно учитывать тип упаковки атомов. Именно поэтому изменение температур плавления, показанное выше, неравномерно.

Самый легкоплавкий металл – ртуть ($T_{\text{пл}} = -39\text{ }^{\circ}\text{C}$). Ртуть жидкая при комнатной температуре, несмотря на то, что её атомы не такие уж большие (0,160 нм по сравнению с легкоплавким, но всё же твёрдым при н. у. цезием: 0,268 нм). Почему так получается? Атомы ртути склонны образовывать кластеры Hg–Hg, похожие на двухатомные молекулы. Кластеры слабо связаны между собой, вот и прочность кристаллической решётки падает. Сходная ситуация наблюдается и у галлия ($T_{\text{пл}} = 29,8\text{ }^{\circ}\text{C}$ при сравнительно небольшом радиусе атома 0,139 нм).



Ртуть и галлий

Распространён миф, что галлий можно расплавить теплом руки. Это не так: температура ладони всего $30,4\text{ }^{\circ}\text{C}$. Хотя это несколько выше, чем температура плавления галлия, не стоит забывать о затратах энергии на плавление и о теплоёмкости, в том числе и окружающего воздуха. А вот уже расплавленный металл действительно можно держать в ладони. Чтобы с гарантией расплавить галлий, ампулу с ним нужно засунуть под мышку ($36,6\text{ }^{\circ}\text{C}$), плавится он и жарким летом.

Самый тугоплавкий металл – вольфрам ($T_{\text{пл}} = 3420\text{ }^{\circ}\text{C}$), из него делают спирали для лампочек накаливания. На втором месте – рений ($T_{\text{пл}} = 3190\text{ }^{\circ}\text{C}$). С трудом плавятся также тантал, молибден, ниобий. Всё это металлы, у атомов которых много валентных электронов: от пяти до семи, и связывание в кристаллической решётке сильное.

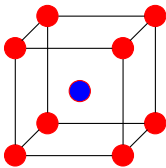
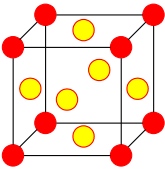
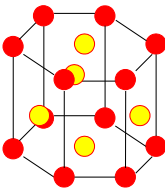


Вольфрам

Типы металлических кристаллических решёток

Кристаллические решётки металлов не так уж разнообразны. В основном они кристаллизуются в кубической объёмноцентрированной, кубической гранецентрированной или гексагональной решетках. Исключения,

конечно, есть: у ртути решётка тригональная (ромбоэдрическая), у галлия орторомбическая... Но их строение вообще отличается от обычного строения металлов. Впрочем, и «классические» металлы порой проявляют своеобразие в кристаллической структуре.

Кубическая объемноцент- рированная	Кубическая гранецент- рированная	Гексагональная
		
Na, K, Cr, Fe (ниже 911°C), Pb, W и др.	Al, Ca, Fe (выше 911°C), Ni, Cu, Ag, Au и др.	Mg, Ti, Co, Zn и др.

Кристаллические решётки некоторых металлов

Часто бывает, что металлы меняют кристаллические решётки при определенных температурах. Например, при обычных условиях устойчиво белое олово (или β -олово), образующее тетрагональную решётку. Белое олово – светлый пластичный металл.



Белое олово в гранулах (слева) и застывшее из расплава (справа)

Но ниже 13,2°C стабильна другая решётка – кубическая. Ей соответствует так называемое серое олово (α -олово). Переходы из одной кристаллической решётки в другую, как правило, заторможены, ведь подвижность атомов в кристалле сильно ограничена. Поэтому белое олово может переохлаждаться и сравнительно долго существовать при температуре ниже 13,2°C. Однако это состояние неустойчиво, и механические повреждения, резкое сотрясение и т. п. могут вызвать мгновенный переход в

серое олово. Серое олово имеет значительно (на 25 %!) меньшую плотность, и при переходе металл буквально разрывает, он рассыпается в серый порошок²¹.

Это явление стало одной из причин гибели антарктической экспедиции Скотта в 1912 г. Баки, в которых находилось жидкое топливо, были спаяны оловом, и при низкой температуре оно внезапно перешло в серое олово. В результате все участники экспедиции погибли от холода и истощения. У армии Наполеона тоже были проблемы из-за олова во время суровой русской зимы.

Переход белого олова в серое называли «оловянная чума»: как по причине катастрофических последствий, так и из-за возможности инициации перехода прикосновением кристаллика серого олова, выполняющего роль затравки – серое олово как будто «заражает» образец белого олова.

Обратный переход серого олова в белое вовсе не такой впечатляющий. Чтобы провести его, достаточно бросить порошок серого олова в кипяток. Серое олово превращается в белое и при комнатной температуре, но очень медленно.

Поскольку переход сопровождается заметным изменением плотности, на него сильно влияет давление. Например, если спрессовать порошок серого олова под давлением 3000 – 5000 атм, получится более плотное белое олово.

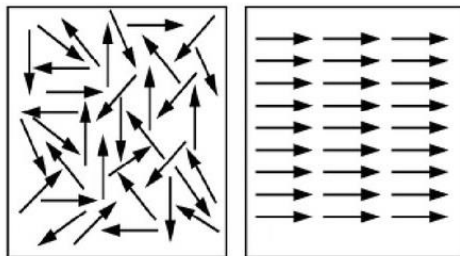
Кристаллическое строение железа также зависит от температуры. При комнатной температуре устойчиво α -железо, называемое также ферритом и имеющее кубическую объёмноцентрированную решётку. Оно довольно пластично. Но выше 910 – 917°C (разные источники дают немного разные значения температур) становится стабильной другая модификация – γ -железо, или аустенит. Кристаллическая решётка аустенита тоже кубическая, но гранецентрированная. Он более твёрдый. Переходы между γ - и α -железом играют важную роль при термообработке стали. При нагревании аустенита до 1400°C кристаллическая решётка снова перестраивается, становясь кубической объёмноцентрированной, но с другими параметрами элементарной ячейки – это δ -железо.



Ничего не пропустили? А где же буква β ? β -железо не является отдельной кристаллической модификацией – это просто α -железо выше 768°C, потерявшее магнитную упорядоченность. При обычных условиях железо – ферромагнетик, т. е. обладает ярко выраженными магнитными свойствами благодаря тому, что магнитные

²¹ На этот переход можно посмотреть на <http://www.periodictable.ru/050Sn/slides/Sn4b.jpg> (или по QR-коду выше).

моменты электронов ориентированы в одном направлении. 768°C – это точка Кюри – температура, выше которой тепловое движение расстраивает ориентацию магнитных моментов. Ферромагнетик становится парамагнетиком, не имеющим своего магнетизма, но способным намагничиваться во внешнем магнитном поле. При этом строение кристалла не меняется.



*Ориентация магнитных моментов в парамагнетике (слева)
и ферромагнетике (справа)*

Растворимы ли металлы?

Один из критериев устойчивости кристаллической решётки – растворимость. Обычные атомные кристаллы нерастворимы: атомы крепко связаны в них ковалентной связью, и разделение зарядов, которое могло бы стать мишенью для диполей воды, отсутствует. Однако металлы по определению являются металлами потому, что их внешние электроны слабо связаны с ядром. Положительно заряженные концы молекул воды могут вытянуть из металла электроны. Атом, отдавший электрон, станет катионом и перейдет в раствор.

Строго говоря, нельзя сказать, что это растворение. Происходит окислительно-восстановительная реакция, и получается не раствор металла, а раствор его гидроксида:



Тем не менее даже в серьезных учебниках пишут фразы типа «Натрий растворяется в воде». Это следует считать не ошибкой, а вывертом терминологии. Натрий ведь исчезает, и образуется некий раствор, т. е. с точки зрения стороннего наблюдателя металл «растворяется».

Склонность металлов вступать в эту реакцию различна. Щелочные металлы бурно реагируют с водой. А вот, к примеру, железо взаимодействует с водой настолько медленно, что железные конструкции можно использовать в водной среде. А благородные металлы – серебро, золото,

платина и др. – могут находиться в воде сколь угодно долго без изменений. Количественная характеристика способности металла к «растворению» – **электродный потенциал**. Чем больше его величина, тем в меньшей степени металл готов отдать электроны воде, т. е. тем выше устойчивость металла к рассматриваемой реакции²².



Натрий реагирует с водой²³. Он настолько энергично это делает, что даже загорелся

В электрохимическом ряду напряжений металлов (или, иначе, в ряду активности металлов) металлы располагают слева направо по мере увеличения стандартных электродных потенциалов:

**Li Rb K Cs Ra Ba Sr Ca Na Ac La Y Mg Sc Pu Be U Al Ti V Mn Cr Ga
Fe Cd Tl In Co Ni Mo Sn Pb (H₂) Sb Bi Cu Ru Hg Ag Os Pd Ir Pt Au**

Несложно понять, чему обязано второе название этого ряда: восстановительная активность металла в указанном направлении в целом убывает. Но есть странности, которые заметит придирчивый взгляд. Так, исходя из наших знаний о радиусах атомов, самым активным металлом должен быть цезий. И вроде бы это мнение согласуется с его химическими



свойствами: цезий самовоспламеняется на воздухе и реагирует с водой со взрывом. Но первым в электрохимическом ряду напряжений стоит литий – металл, окисляющийся на воздухе без возгорания и взаимодействующий с водой весьма спокойно. В чём причина противоречия?

²² Если выражаться совсем точно, электродный потенциал характеризует глубину протекания обратного процесса: $M^{n+} + ne \rightleftharpoons M$ в водном растворе.

²³ Из видео В.В. Загорского. Рекомендуем посмотреть его на https://youtu.be/_WY7ayBipBM. (или по QR-коду выше). На данном портале вы можете найти и другие ролики этого автора, посвященные химическим экспериментам.

Во-первых, реакции твёрдого металла с компонентами воздуха вообще не описываются электродными потенциалами. Этими величинами можно оперировать только применительно к водной среде. Взаимодействие металла с водой складывается из нескольких процессов: это разрушение кристаллической решётки металла, ионизация атомов и гидратация получившихся ионов.

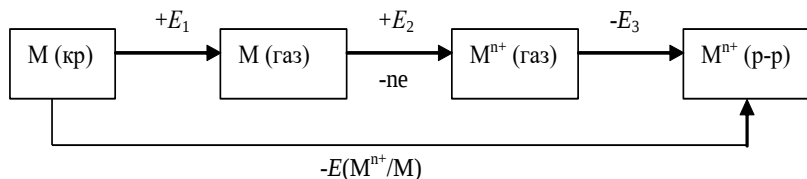


Схема процессов, протекающих при «растворении» металла

Обычно мы рассматриваем восстановительную способность как способность атома становиться катионом с затратой энергии E_2 , пренебрегая сопутствующими процессами. Но на разрушение кристаллической решётки затрачивается энергия E_1 . Поэтому, чем прочнее кристаллическая решётка металла, тем сильнее уменьшается его восстановительная способность при переходе к растворам.

Образовавшиеся ионы взаимодействуют с диполями воды, и при этом выделяется энергия E_3 . Чем сильнее гидратация ионов металла, тем сильнее возрастает его восстановительная способность при переходе к растворам. Наиболее сильно гидратируются катионы малого радиуса с высоким зарядом. Ион лития, имеющий наименьший радиус, создает вокруг себя более значительное электрическое поле, чем большой ион цезия, и гидратируется с выделением большей энергии. Этот эффект «перевешивает» меньшую склонность лития отдавать электроны, и он выходит на первое место в электрохимическом ряду напряжений. А цезий вытеснили аж на четвёртое.

Во-вторых, описанные выше наблюдения взаимодействия цезия и лития с водой и компонентами воздуха отражают скорее кинетику этих реакций, чем термодинамику. Иными словами, скорость процесса может быть велика, и выделение энергии в единицу времени огромно, что приводит к возгоранию и взрывам. Но само количество выделяющейся энергии при этом может уступать аналогичной величине для менее ярко протекающего процесса. А электродный потенциал описывает как раз термодинамику – т. е. энергетическую выгодность процесса, а не его внешние эффекты.

Физические свойства металлов

Общие свойства металлов – характерный блеск, высокие электро- и теплопроводность, пластичность. Именно по этим свойствам мы в быту определяем, металл перед нами или нет.

Металлический **блеск** объясняется отражением света от слабо связанных электронов. Обычно металлы имеют серебристо-белый или серый цвет, т. к. отражают примерно в одинаковой степени все лучи видимого спектра. Слабое поглощение в коротковолновой части видимого спектра имеют золото и цезий (жёлтый цвет), а также медь (красный). Блеск проявляют относительно крупные образцы металла, но не порошок.



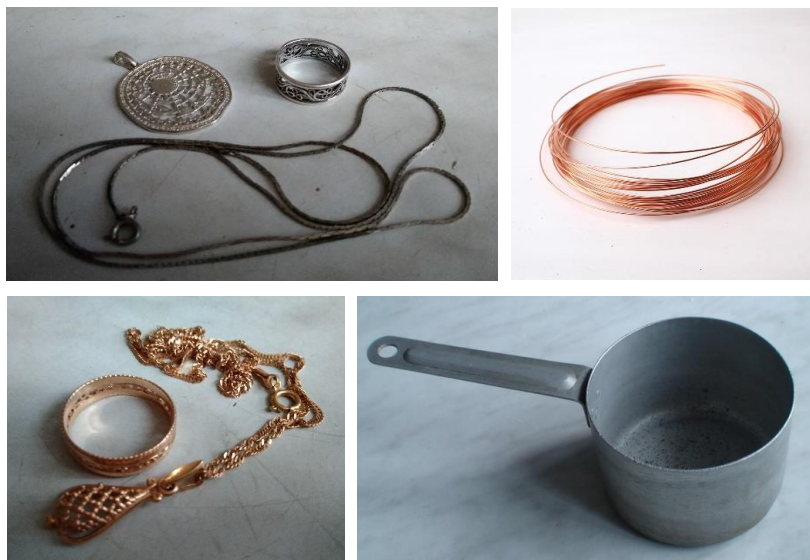
Тонкодисперсный порошок и массивные образцы вольфрама

Причина высокой **электропроводности** состоит в том, что слабо связанные электроны под действием приложенного напряжения перемещаются в определенном направлении. Электропроводность ухудшается при высоких температурах, т. к. колебания атомов в узлах кристаллической решетки затрудняют перемещение электронов. **Теплопроводность** сродни электропроводности и обусловлена теми же причинами. Электроны, перемещаясь по кристаллу, обмениваются энергией с атомами в узлах решётки, и температура быстро выравнивается по всему кристаллу.

Самые электропроводные металлы – серебро и медь (удельное сопротивление $1,59 \cdot 10^{-8}$ и $1,67 \cdot 10^{-8}$ Ом·м соответственно), на 3-м и 4-м месте – золото ($2,35 \cdot 10^{-8}$ Ом·м) и алюминий ($2,65 \cdot 10^{-8}$ Ом·м). Делать провода из серебра и золота дороговато, а вот медь и алюминий – широко используемые материалы. Хуже всего с электропроводностью у марганца ($185 \cdot 10^{-8}$ Ом·м). Но всё равно это неплохо по сравнению с неметаллическими материалами.

Пластичность – это способность менять форму под механическим воздействием: вытягиваться в проволоку, расплющиваться в листы. Механическое воздействие на металлы приводит к смещению атомов-«шариков» друг относительно друга без разрыва металлической связи.

Очень пластичны золото, серебро, медь. Из золота можно получить полупрозрачную (голубоватую на просвет) фольгу толщиной 0,0002 мм, а из 1 г можно вытянуть проволоку диаметром 0,002 мм и длиной 3420 м. Но есть и непластичные, хрупкие металлы. Это марганец, висмут, сурьма. Пластичность металлов обычно уменьшается с упрочнением ковалентной связи, а оно, в свою очередь, коррелирует с увеличением числа валентных электронов.



Изделия из серебра, меди, золота, алюминия



Марганец, висмут, сурьма (слева направо)

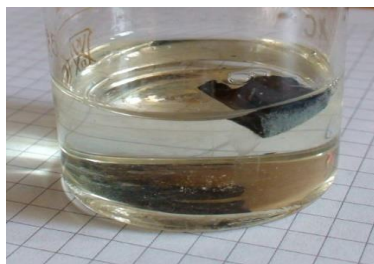
Остальные свойства у металлов сильно различаются. Например, **плотность**. Самый лёгкий металл – литий. Он имеет минимальную молярную массу среди металлов, всего 7 г/моль. Литий легче воды почти вдвое! Если бросить его в воду, он бегает по её поверхности, выделяя водород в результате реакции. Жаль, что литий реагирует с водой, в ином

случае он был бы идеальным материалом для кораблей. Впрочем, на гипотетической планете, где океаны состоят из углеводородов, такие корабли были бы, наверное, востребованы: литий настолько лёгкий, что не тонет даже в бензине или керосине.

Плотности щелочных металлов

	Li	Na	K	Rb	Cs
Плотность, г/см ³	0,53	0,97	0,86	1,53	1,88

Легче воды ещё два металла: натрий и калий. Да и рубидий с цезием нельзя назвать тяжёлыми металлами. Все они принадлежат к щелочным металлам, имеющим самые большие атомные радиусы. Поэтому даже при высоких молярных массах на единицу объёма приходится совсем немного.



Литий плавает в бензине

Но промышленность интересуется лёгкие металлы, из которых можно построить какие-то прочные конструкции: мосты, автомобили, самолёты, корабли... Вряд ли щелочные металлы – легкоплавкие, режущиеся обычным ножом без усилий и вдобавок реагирующие с водой и воздухом – подходят на эту роль²⁴. Из практически важных металлов самый лёгкий – магний (плотность 1,74 г/см³), алюминий лишь чуть потяжелее (2,7 г/см³), но более устойчив благодаря покрывающей его прочной оксидной пленке, а титан (4,5 г/см³) вдвое тверже алюминия и магния и не реагирует даже с концентрированными кислотами.

А что на другом конце шкалы? Самые тяжёлые металлы – это отнюдь не элементы конца периодической таблицы. Урановый лом (19,0 г/см³), конечно, можно утопить в ртути (13,6 г/см³), но уран – не рекордсмен по плотности. Радиусы атомов лантаноидов и актиноидов 0,15 – 0,2 нм, что не так уж мало. Пальма первенства принадлежит осмию – элементу 6-го периода. Его молярная масса составляет 190 г/моль при атомном радиусе 0,135 нм, и это сочетание в комплексе с удачной кристаллической решёткой даёт плотность 22,59 г/см³.

²⁴ Справедливости ради стоит заметить, что литий может использоваться в составе конструкционных сплавов. Так, литием легируют алюминий, что придаёт сплаву повышенную прочность и упругость при снижении плотности, а также иные интересные свойства.

Пониже на ступеньках пьедестала – соседи осмия по периодической таблице²⁵: иридий (22,56 г/см³), платина (21,45 г/см³), рений (21,03 г/см³).

С платиной связана забавная история. В XVIII в. Пьеру-Франсуа Шабано удалось получить платиновый слиток из ковкой платины в виде куба со стороной примерно 10 см. Некий маркиз, зашедший в лабораторию, заинтересовался лежавшим на столе небольшим кубиком и захотел взять его в руки. Но кубик весил, как можно догадаться, немногим меньше четверти центнера килограммов. Дворянин просто не мог в это поверить и оскорбился, решив, что металл специально приклеили к столу, чтобы над ним посмеяться.

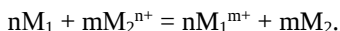
Возможно, при детальном изучении свойств искусственно полученных тяжёлых элементов 7-го периода хассий, мейтнерий или борий отберут звание у осмия. Но пока их параметры достоверно не определены.



*Порошок осмия.
Невзрачный, но тяжёлый!*

Рекомендуем проделать

Красивые игольчатые кристаллы металлов можно получить из водных растворов их солей с помощью других, более активных металлов. Пару соль – металл подберите, основываясь на электрохимическом ряде напряжений. Более активный металл вытеснит из соли менее активный:



Есть, конечно, ограничения:

1. Использовать металлы левее марганца бессмысленно, поскольку в водном растворе они реагируют в первую очередь с водой.



Кристаллы серебра, выросшие на грануле меди из раствора AgNO₃

²⁵ Разные источники дают несколько разные данные о плотностях этих металлов, но не вызывает сомнений, что они самые тяжёлые и следуют друг за другом по плотности именно в таком порядке.

2. Соль, которую вы берёте, должна быть растворима.

3. Металлы, находящиеся в электрохимическом ряду напряжений рядом, составят неудачную пару соль – металл. Ведь их электродные потенциалы отличаются незначительно, а значит, и движущая сила реакции будет мала.

Хорошо растут на гранулах цинка кристаллы свинца, серебра, кобальта. Попробуйте и другие сочетания. Исследуйте влияние температуры и концентрации раствора соли на результат.

Как изучают кристаллы?

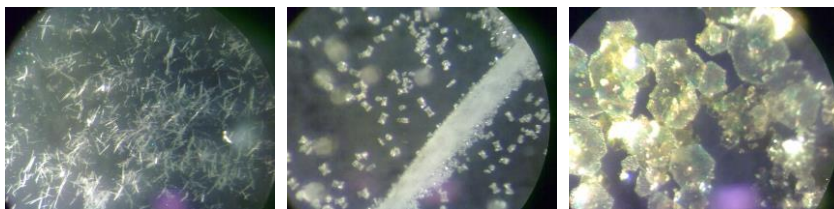
Правильный ответ на вопрос заголовка – всеми способами, до которых только может дотянуться экспериментатор. Мы рассмотрим лишь малую их часть, но важность этой части для исследования твёрдых веществ трудно переоценить.

Электронная микроскопия

Даже у самого зоркого человека чувствительность глаза имеет свой предел. Если кристаллик очень маленький, что можно сказать о его форме? Да ничего...

Не стоит предаваться отчаянию – с этой проблемой человек давно справился. Увеличительные стекла, правда, грубые, были известны ещё в раннем Средневековье. А около 1590 г. появился первый микроскоп. Современные оптические микроскопы способны обеспечить увеличение до 2000 раз.

Существует целый раздел качественного химического анализа – микрокристаллоскопия. Он основан на образовании кристалликов характерной формы и цвета, хорошо видных под микроскопом. Для проведения такого анализа требуются ничтожные количества исследуемого раствора и реактива – крошечные капельки.



Кристаллы $PbCl_2$, $PbBr_2$ и PbI_2 (слева направо) под микроскопом

А как быть, если хочется рассмотреть вещество ещё детальнее? Как ни совершенствуй линзы и зеркала, в оптический микроскоп нельзя увидеть молекулярную и атомную структуру. Длины волн видимого света лежат в пределах от 380 до 760 нм. Это намного больше размеров атомов (0,1-0,3 нм) и обычных (не полимерных) молекул. Световые волны не будут замечать такие несущественные препятствия на своем пути, подобно тому как морская волна не замечает лежащий на дне камешек, и не дадут картинки.

Но если нельзя использовать свет, почему бы не подобрать что-нибудь, имеющее меньшую длину волны? Облучать вещество этим «чем-то» и получать четкую увеличенную картинку. Такая идея привела к созданию электронных микроскопов. В них используются электроны, ускоренные в электрическом поле, их длина волны имеет порядок 1–0,01 нм. Электроны оказались удобнее световых квантов – фотонов не только по длине волны: для фокусировки электронных пучков не требуются линзы, их легко фокусировать электромагнитным полем. Электронные микроскопы дают увеличение до 1000000 раз. Они применяются для изучения строения твёрдых тел и изменений на их поверхности. Главную роль в появлении электронных микроскопов сыграли немецкие физики. Кстати, свои замечательные открытия почти все они сделали в довольно молодом возрасте.

Принципиальные схемы электронного и оптического микроскопа очень похожи. В электронных микроскопах роль линзы играет электромагнитное поле, и изображение формируется не непосредственно в глазу, а на специальном флуоресцентном экране (или сразу на экране компьютера после необходимой программной обработки).

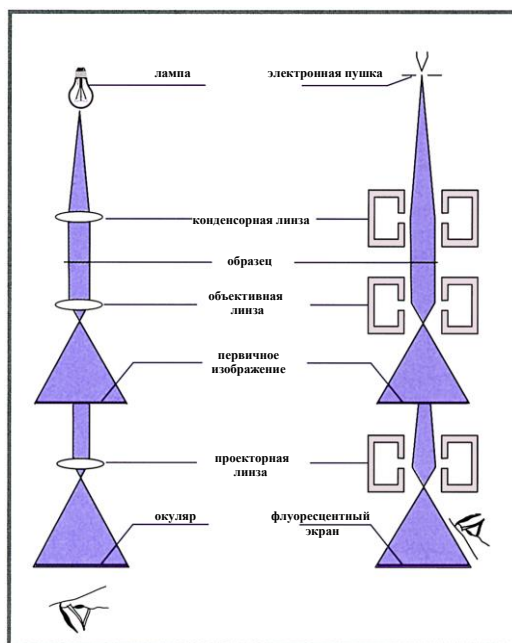
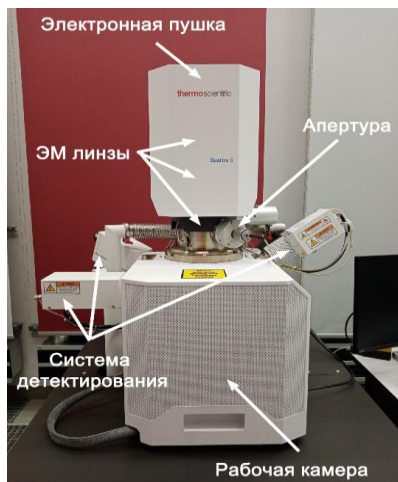


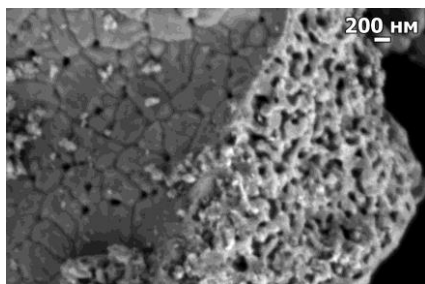
Схема просвечивающих оптического (слева) и электронного (справа) микроскопа

Начнём обзор электронных микроскопов со сканирующего (растрового). Такой микроскоп фиксирует электроны, отражённые от поверхности вещества. Узкий пучок электронов под напряжением до 30 кВ движется по поверхности образца, сканируя её, а детектор улавливает отражённые электроны, создавая объёмное (стереоскопическое) изображение. Сканирующий электронный микроскоп изобретен в 1937 г. Манфредом фон Арденне.

На изображении образца хромита лантана, приведённом ниже, видно, что его частицы состоят из более мелких фрагментов-«кирпичиков» и имеют пористую структуру (тёмные «дырки»).

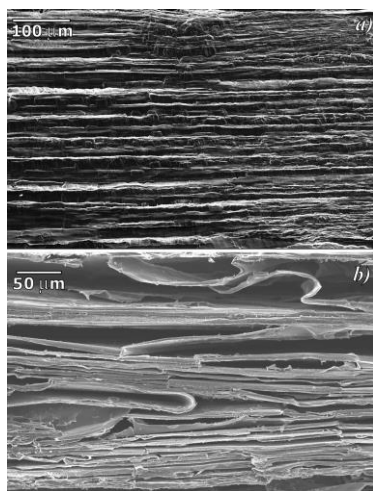


Общий вид сканирующего электронного микроскопа с указанием основных частей (рис. А.В. Морозова)



Изображение образца хромита лантана в сканирующем электронном микроскопе

Справа хорошо видно, что получается, если нагреть частично окисленный графит. Из-за резкого выделению газообразных продуктов внутри графитовых слоев развивается давление до нескольких тысяч атмосфер, буквально разрывающее

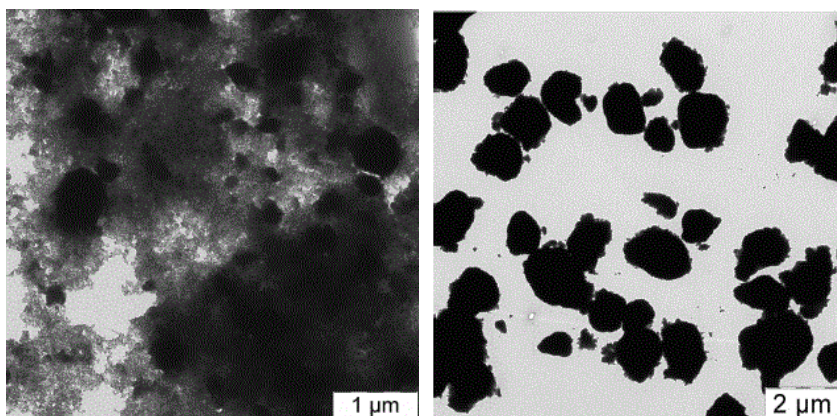


Изображение слоев обычного графита (a) и пенографита (b) в сканирующем электронном микроскопе

их. Межслойное расстояние увеличивается примерно в 300 раз²⁶. Получаемый таким способом пенографит – мелкодисперсный углерод с очень низкой плотностью. Кубометр пенографита всего на 300 г тяжелее кубометра воздуха!

Другая разновидность электронного микроскопа функционирует «на просвет», т. е. улавливает электроны, прошедшие сквозь тончайшую (толщиной менее 100 нм) плёнку вещества. Такие микроскопы называют просвечивающими (трансмиссионными). Чтобы пройти вещество насквозь, электроны должны иметь более высокую энергию, в просвечивающих микроскопах ускоряющее напряжение составляет, как правило, около 60–300 кВ. Первый просвечивающий электронный микроскоп создали в 1931 г. Макс Кнолл и Эрнст Руска из Берлинского технического университета (Э. Руска в 1986 г. получил за это Нобелевскую премию).

На изображениях, приведённых ниже, можно увидеть распределение частиц по размерам. Слева присутствует большое количество мелких частиц, затеняющих изображение.



Изображения разных образцов пористого дисперсного алмаза в просвечивающем электронном микроскопе²⁷

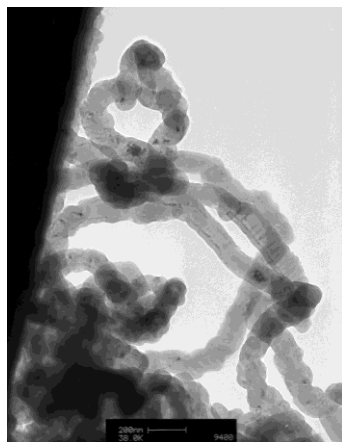
²⁶ I.M. Afanasov, V.A. Morozov, A.V. Kepman, S.G. Ionov, A.N. Seleznev, G. Van Tendeloo, V.V. Avdeev. Preparation, electrical and thermal properties of new exfoliated graphite-based composites. Carbon 47 (2009) 263–270.

²⁷ Карпухин А.В. Наноалмаз детонационного синтеза: химическое модифицирование, свойства и возможные применения. Автореферат дисс... канд. хим. наук, 2012.

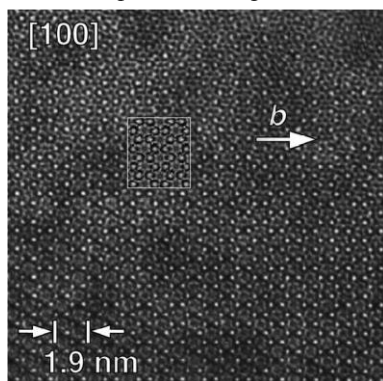
Все слышали о нанотрубках, но мало кто их видел. Неудивительно: увидеть их невооружённым глазом нельзя, они слишком маленькие и тоненькие – внутренний диаметр нанотрубок составляет от 0,4 нм до нескольких нм (правда, длина может достигать десятков микрон). А в электронном микроскопе они отлично видны²⁸.

При максимальном разрешении в просвечивающем электронном микроскопе можно увидеть отдельные атомы не слишком лёгких элементов или колонки из атомов. На изображении $\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ присутствует мотив, повторяющийся с периодом 1,9 нм (параметр b элементарной ячейки кристалла). В квадратике посередине находится картинка, вычисленная на основании предполагаемой модели кристалла. Можно убедиться, что она хорошо совпадает с реальным изображением²⁹.

Современные электронные микроскопы умеют работать в различных режимах – просвечивающем и сканирующем, при разных ускоряющих напряжениях и с разным разрешением. С помощью таких приборов можно даже рисовать на кристаллах – правда, увидеть рисунок возможно тоже лишь в электронный микроскоп. Если подвергать определённый участок



Наноструктуры на поверхности углеродного волокна (тёмное слева) в просвечивающем электронном микроскопе



Изображение $\text{Ag}_4\text{Mn}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$, полученное с помощью электронной микроскопии высокого разрешения

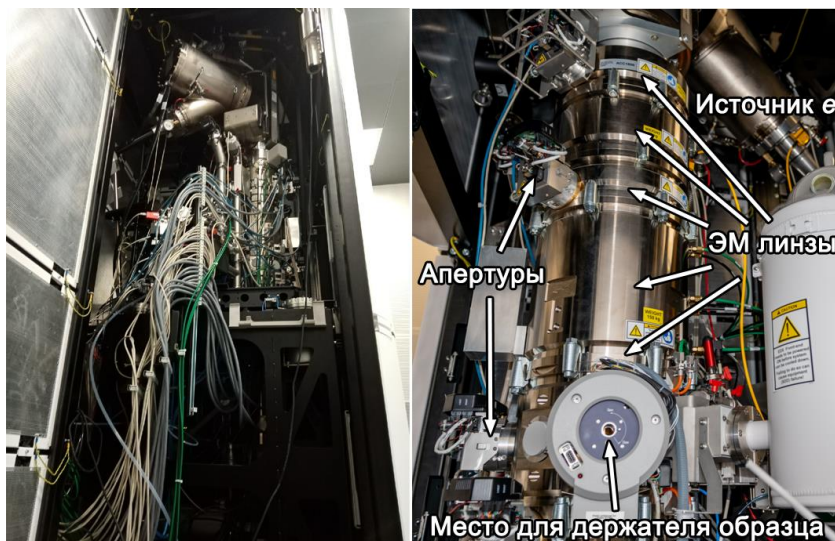
²⁸ Фото предоставлено В.А. Морозовым.

²⁹ E.T. Khobrakova, V.A. Morozov, S.S. Khasanov, G.D. Tsyrenova, E.G. Khainina, O.I. Lebedev, G. Van Tendeloo, B.I. Lazoryak. New molybdenum oxides $\text{Ag}_4\text{M}_2\text{Zr}(\text{MoO}_4)_6$ ($M = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}$) with a channel-like structure. Solid State Sciences 7 (2005) 1397–1405.

кристалла длительному воздействию мощного пучка электронов, то структура кристалла в этом месте начинает разрушаться, что находит отражение в картинке, которую «видит» микроскоп.



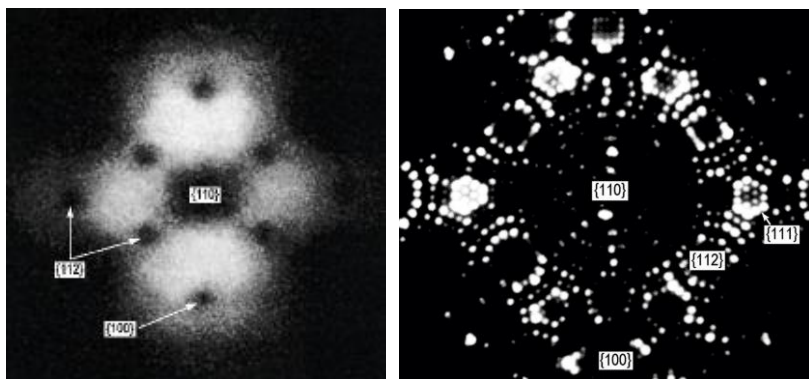
Надпись, сделанная ведущим научным сотрудником химфака МГУ на образце $K_5Nd(MoO_4)_4$ в минуты меланхолии (фото В.А. Морозова)



Внешний вид современного просвечивающего электронного микроскопа с указанием отдельных элементов (рис. А.В. Морозова)

Ещё один тип – полевые эмиссионные электронные микроскопы. Они дают не слишком высокое разрешение (около 2 нм), и с их помощью можно изучать лишь металлы, зато они просты и не требуют фокусировки электронных пучков. Между иглой из исследуемого металла (катодом) и анодом, на котором закреплена фотопластинка, создаётся вакуум и подаётся напряжение в несколько кВ. При этом электроны вылетают из острия иглы и летят к аноду, оставляя на фотопластинке изображение острия. Идея полевого эмиссионного микроскопа была предложена в 1936 г. Эрвином Мюллером.

Разрешение становится лучше, если использовать полевой ионный микроскоп. Он изобретён в 1951 г. тем же физиком – Э. Мюллером. Это почти то же самое, но игла служит анодом, а между ней и катодом находится очень разреженный газ – гелий. У острия-анода атомы гелия отдают электроны, превращаясь в положительно заряженные ионы, и летят к экрану-катоде, давая на нем изображение острия. Картинка получается более чёткой, потому что длина волны у иона гелия намного меньше, чем у электрона.



Изображение чистой вольфрамовой иглы, полученное с помощью полевого электронного микроскопа (слева, цифрами показано расположение разных кристаллографических плоскостей) и изображение той же иглы в полевом ионном микроскопе (справа)³⁰

Но подлинный шедевр на сегодняшний день – это сканирующая зондовая микроскопия. С помощью сканирующих туннельных микроскопов можно рассмотреть не только атомы, но и некоторые детали их

³⁰ http://thesaurus.rusnano.com/upload/iblock/3aa/small_pic2_fem.jpg, http://thesaurus.rusnano.com/upload/iblock/621/pic2_fim.jpg.

устройства. Современные туннельные микроскопы созданы швейцарскими физиками Гердом Карлом Биннигом и Генрихом Рорером из лаборатории IBM в Цюрихе в 1981 г. В 1986 г. они получили за это Нобелевскую премию (вместе с Э. Руской).

Принцип действия туннельного микроскопа заключается в том, что тонким металлическим остриём (диаметр порядка 10 нм) водят параллельно поверхности экрана на расстоянии нескольких нанометров и измеряют ток между остриём и экраном. Исследуемое вещество обычно служит экраном. Для таких микроскопов высокий вакуум не требуется, т. к. зазор между иглой и экраном настолько мал, что воздух практически не попадает в зазор и не мешает измерениям.

Кроме того, для туннельного микроскопа не нужно высокое напряжение. Ток между иглой и экраном течёт не за счёт насильственного «выдирания» электрона из катода, а за счёт квантового туннельного эффекта, действующего только на очень малых расстояниях. Несмотря на то, что электрон на дне потенциальной ямы не обладает достаточной энергией, чтобы из неё выбраться, всегда существует вероятность, что электрон окажется за пределами этой ямы. Квантовые эффекты трудны для понимания, тем не менее они с успехом используются на практике. Вероятность «проскока» электрона через потенциальный барьер сильно зависит от расстояния, поэтому малейшие неровности поверхности экрана резко сказываются на величине тока между иглой и экраном, и получается чёткая картина поверхности³¹.

Если подвести остриё к поверхности ещё ближе, то атомы стягиваются к острию. Увеличив поле, можно даже оторвать от поверхности одиночный атом, перенести его в другое место и оставить там, сменив полярность напряжения так, чтобы атом теперь отталкивался от острия. В 1990 г. специалисты фирмы IBM выложили логотип своего предприятия из 35 атомов ксенона на поверхности никеля (чтобы атомы не «разбежались» из-за теплового движения, температуру понизили до -269°C).

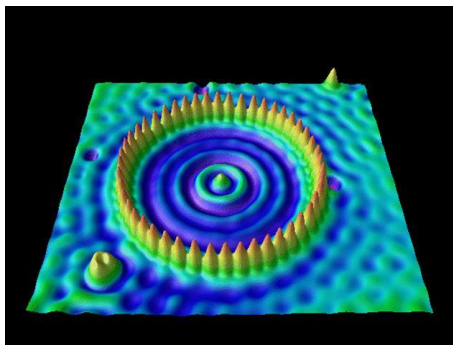


Сейчас создаются ещё более интересные структуры под общим названием «квантовые кораллы». Ниже представлено³² кольцо из 48 атомов железа радиусом 7,13 нм, выложенное на поверхности меди. Концентрические круги отражают состояние электронной плотности меди внутри барьера, образованного железным «кораллом».

³¹ На изображении поверхности кремния в туннельном микроскопе (http://www.physbook.ru/images/b/b7/Img_Kvant_A-1991-04-005.jpg или по QR-коду) можно увидеть отдельные атомы на разной высоте.

³² http://vevby.ru/data/photo/053119_005229718292.jpg.

Позднейшая модификация сканирующего туннельного микроскопа – атомно-силовой микроскоп. Сканирующая туннельная микроскопия измеряет туннельный ток, и потому её объектами могут быть только проводники. А атомно-силовая микроскопия измеряет силу ван-дер-ваальсовых взаимодействий – притяжения или отталкивания атомов образца и зонда (кантилевера). В зависимости от изменения силы взаимодействия кантилевера с поверхностью он отклоняется на тот или иной угол, что фиксируется с помощью лазерного луча. Этот метод подходит и для исследования веществ, не проводящих ток, в том числе биологических объектов, от клеток до отдельных молекул.



Квантовый коралл. Изображение подкрашено компьютером, цвета подбираются в зависимости от высоты/глубины

Рентгеновская дифракция

Что произойдёт, если волна накатит на камни? Это зависит от размеров волны и камней. Если камешки маленькие, волна просто не заметит их и покатится дальше. Если камень большой, волна отразится. А если их размеры сравнимы? Тогда волна будет изгибаться определенным образом – произойдёт дифракция. Дифракционные методы изучения вещества используют волновые свойства фотонов, электронов или нейтронов.

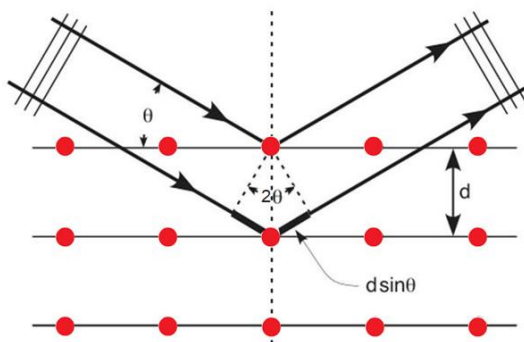


Иллюстрация к закону Брэгга-Вульфа

Так уж удачно получилось, что длины волн рентгеновского излучения одного порядка с межатомными расстояниями в кристаллах (0,1 нм). Поэтому рентгеновская волна испытывает дифракцию на атомах, а точнее – на целых плоскостях, представляющих собой сетки из атомов (ведь в кристаллах атомы располагаются упорядоченно, в определённых местах элементарных ячеек). Дифракция рентгеновских лучей в кристаллах была обнаружена М. Лауэ и другими учёными уже через 17 лет после их открытия В. Рентгеном в 1895 г.

Из физики известно условие дифракции (закон Брэгга³³-Вульфа):

$$2d \sin \theta = n\lambda,$$

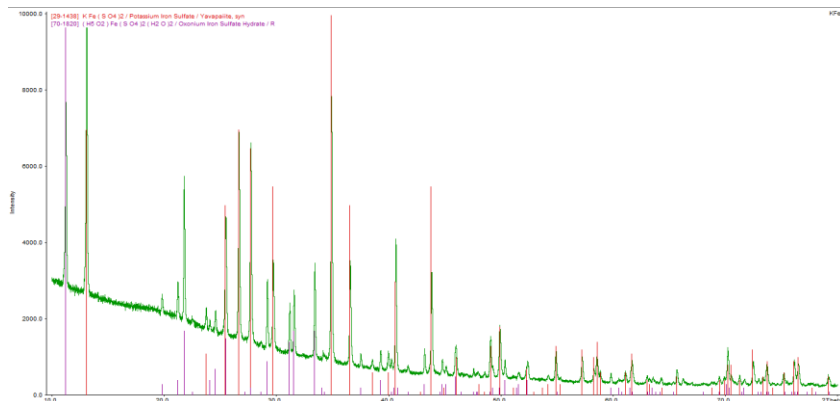
где d – расстояние между параллельными плоскостями из атомов, θ – половина угла, на который отклоняется излучение, n – натуральное число, λ – длина волны излучения. Если облучать кристалл рентгеновскими квантами с заданной длиной волны, то происходит их отклонение на определённые углы, зная которые, можно найти межплоскостные расстояния.

Что с ними делать дальше? Для каждого кристаллического вещества существует собственный набор межплоскостных расстояний. Значения d и соответствующие им относительные интенсивности занесены в стандартные таблицы и в базы данных. Например, Банк структурных данных Кембриджского кристаллографического центра содержит сведения о структуре более 600000 соединений. Существуют также базы данных по органическим, металлоорганическим и неорганическим соединениям, металлам и сплавам, белкам и другим биологическим соединениям. Отдельно собираются сведения о веществах, рентгенограммы которых получены, но структура до конца не расшифрована. Сравнив полученную рентгенограмму с известными, можно узнать, какие вещества и в каких кристаллических модификациях присутствуют в образце. Это – так называемый фазовый анализ.

Например, химик взял твёрдые вещества А и В, смешал их и погрел, а потом захотел узнать, что получилось. Для этого он снимает рентгенограмму продукта и сравнивает её с рентгенограммами исходных веществ (снятыми заранее или табличными данными). Если на рентгенограмме продукта присутствуют только пики, соответствующие А и В, то получилась просто смесь. А если виден другой набор пиков – значит, имела место химическая реакция, и образовалось новое вещество С. По наличию или отсутствию небольших пиков исходных веществ можно понять, прошла

³³ Уильям Лоренс Брэгг (Брэгг-сын), вместе со своим отцом Уильямом Генри Брэггом разработавший основы метода определения структуры кристаллов по дифракционной картине рентгеновских лучей, до сих пор является самым молодым лауреатом Нобелевской премии (в 1915 г. ему было 25 лет).

ли реакция до конца или остались непрореагировавшие вещества. Вещество С можно идентифицировать по межплоскостным расстояниям.



Рентгенограмма выделенных из раствора железокалиевых квасцов (зелёная кривая). Красным цветом обозначены положения линий, соответствующих железокалиевым квасцам (из базы данных). Видно, что продукт содержит также гидросульфат железа, его линии имеют фиолетовый цвет

А если С – совсем новое вещество с неизвестной структурой, и его рентгенограммы никогда не снимались? Тогда нужно вспомнить, что межплоскостные расстояния связаны со структурой кристалла, с параметрами его элементарных ячеек. Но по рентгенограмме порошка нельзя однозначно связать межплоскостные расстояния и структуру. Вещества в виде поликристаллических порошков удобны для фазового анализа, но для структурного анализа требуется монокристалл.

Монокристаллик величиной в десятые доли миллиметра придирчиво проверяют, оценивают его качество и пригодность для анализа. Если он успешно прошел все тесты и сочтен достойным доверия, устанавливают его в прибор и проводят предварительный рентгеновский анализ. Иногда на этом этапе выясняется, что образец – на самом деле не монокристалл, и всё начинается сначала. Затем кристалл определенным образом ориентируют в центре вращения всех осей прибора, снимают грубую рентгенограмму по всему диапазону углов и лишь после этого приступают к тщательной съёмке в областях интенсивных пиков.

Именно с помощью анализа рентгенограмм Розалинд Франклин в 1952 г. установила структуру В-формы ДНК. На основании её данных Дж. Уотсон и Ф. Крик построили свою знаменитую модель ДНК в виде

двойной спирали. С помощью рентгеновского анализа выяснены структуры десятков тысяч сложных биологически важных молекул – например, белков и их комплексов.

Раньше структурный анализ требовал длительной и скрупулёзной расшифровки рентгенограммы. Но самоотверженных учёных не пугали трудности: они вручную приблизительно рассчитывали параметры элементарных ячеек, проверяли сходимость результата с экспериментом, вводили поправки... Сейчас на помощь пришли компьютеры. Существуют пакеты программ как для собственно структурного анализа, так и для автоматического управления дифрактометром – прибором для снятия рентгенограмм.

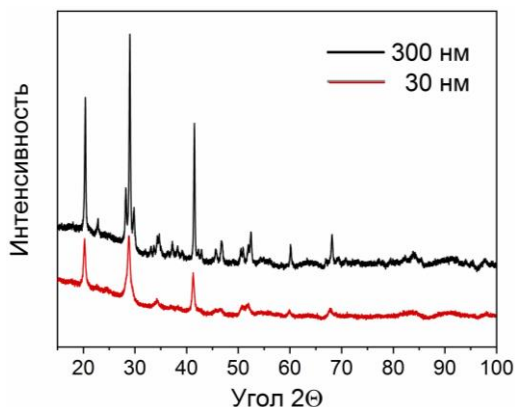


Дифрактометр (рис. А.В. Морозова)

В 1969 г. Хьюго Ритвельд предложил метод, позволяющий производить рентгеноструктурный анализ не монокристалла, а порошка (поликристаллического образца). Он использует сложный математический аппарат. Этот метод не позволяет рассчитать структуру «из ничего»: требуется задать хотя бы приблизительную структуру, объяснить программе, от чего следует начинать «плясать», а уж она как следует уточнит все параметры. Метод очень удобен для исследования веществ, имеющих почти одинаковое строение: например, смешанных фосфатов одного типа.

Главное ограничение дифракционных методов – практическая непригодность к изучению аморфных, неупорядоченных твёрдых веществ, а тем более жидкостей: ведь в таких объектах нет регулярных плоскостей из атомов. Но значение рентгеновской дифракции для исследования структуры кристаллов и состава кристаллических образцов громадно.

Помимо фазового анализа и выявления структуры, рассматривая геометрические параметры линий рентгенограммы, можно получить информацию о размерах кристаллитов и их распределении, искажениях ячейки, а также определять наличие микронапряжений и концентрацию дефектов в структуре.



Рентгенограммы образцов $K_2Mn[Fe(CN)_6]$ с различным размером частиц. Видно, что для маленьких частиц линии шире

Вместо послесловия

Тема кристаллов поистине неисчерпаема. Их становится всё больше и больше буквально с каждым годом: ежегодно геологи открывают 50–60 новых минералов, а химики синтезируют от 100 до 200 тысяч новых веществ, каждое из которых имеет кристаллическую решётку – если не при обычной температуре, то при пониженной. Кристаллографов ждет масса работы – определять их структуры.

И это только на Земле. А если представить себе, какие удивительные кристаллы могут при сверхвысоких давлениях «обитать» в земных глубинах, недостижимых для нас (пока)? А в недрах иных планет? При повышении давления кристаллические решётки веществ перестраиваются, становятся более плотными – получающиеся кристаллы так и называют: «фазы высокого давления». Графит под давлением становится алмазом, карбин $\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—}$ переходит в поликумулен =C=C=C=C=C=C=C=C= , а что дальше? Физики предсказывают существование металлического углерода. А металлический водород уже получен в 2016 г. при давлении 495 ГПа (5 миллионов атмосфер!). Считают, что он присутствует в ядрах огромных газовых планет, таких как Юпитер или Сатурн.

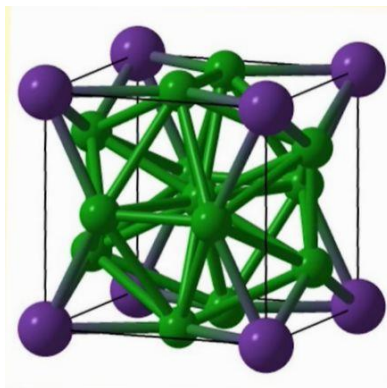
Кстати, о снежинках. Под давлением гексагональная решётка воды (точнее, льда) сменится на другую, с тетрагональной симметрией. Если в атмосфере Урана пойдёт снег, то он будет состоять из четырёхлучевых снежинок, а не из шестилучевых.

Раз давление меняет кристаллические решётки веществ, то меняются и их свойства. Металлический водород – совсем не то, что известный нам молекулярный H_2 . От металлического водорода ожидают, что он будет высокотемпературным сверхпроводником. А натрий под давлением 2 миллиона атмосфер может стать прозрачным неметаллом. Приобретают устойчивость структуры из совершенно невероятных сочетаний атомов – например³⁴, NaCl_7 . А что вы скажете о веществе Na_2He , стабильном при более чем 120 ГПа (1,2 млн атм)?

³⁴ Рисунок структуры этого вещества взят из лекции А.Р. Оганова: «Запрещённая» химия, или как школьные двоечники оказались правы» на <https://youtu.be/R0zwWbcWcNY>. По ссылке (QR-код на следующей странице) можно узнать много нового о веществах, невозможных с точки зрения обычной химии, но прекрасно чувствующих себя под давлением.



При сверхвысоких давлениях (тысячи гигапаскалей, т. е. десятки миллионов атмосфер) свойства элементов размываются: объёмы их атомов сильно уменьшаются и практически перестают отличаться друг от друга, а следовательно, нивелируются различия свойств, зависящих от атомного объёма.



Структура NaCl₇

Всё это ждёт своих исследователей. Изучение структур и свойств веществ, находящихся при экстремальных давлениях и температурах, заведующий кафедрой кристаллографии и кристаллохимии геологического факультета МГУ Н.Н. Ерёмин³⁵ считает наиважнейшей задачей, наряду с синтезом новых материалов, предсказанием еще не открытых соединений и др. Почему это настолько актуально? Да потому что большинство материи во Вселенной находится именно в таких условиях. Наша Земля – частный случай, и «тепличные» условия на её поверхности – крайне узкий диапазон возможных параметров. Реальная химия Вселенной, в том числе и химия кристаллов, гораздо богаче!



³⁵ Рекомендуем интересующимся посмотреть видеолекцию Н.Н. Ерёмина «Рост кристаллов в природе» на <https://youtu.be/HJfBD1AAs5Q> (QR-код выше) и прочитать книгу о кристаллических формах: Ерёмин Н.Н., Ерёмина Т.А. Занимательная кристаллография. – М. МЦНМО, 2013. – 150 с.

Оглавление

I	Что такое кристалл?	7
II	Откуда берутся кристаллы?	12
III	Равновесие кристалл – раствор	18
IV	Почище и побольше?	36
V	Размер кристаллов	41
VI	Внутренняя симметрия	50
VII	От чего зависит форма кристалла?	59
VIII	Ионные кристаллы	68
IX	Молекулярные кристаллы	76
X	Атомные кристаллы	88
XI	Металлические кристаллы	97
XII	Как изучают кристаллы?	110
	Вместо послесловия	123
	Оглавление	125

МОРОЗОВА Наталья Игоревна

КРИСТАЛЛЫ
ИЗНУТРИ И СО СТОРОНЫ

Научно-популярное издание



Издательство «Политоп»
Россия, 248016, Калуга,
ул. К.Либкнехта, 18, офис 424.
Тел.: 8 (4842) 75-95-30, + 7 (901) 995-95-30.
email: polytope@kaluga.net
<http://www.politop.net>

ISBN 7-78-5-7538-2130-5



9 785938 213005 >

Гарнитура Times New Roman

Подписано к печати 28 октября 2021 года.

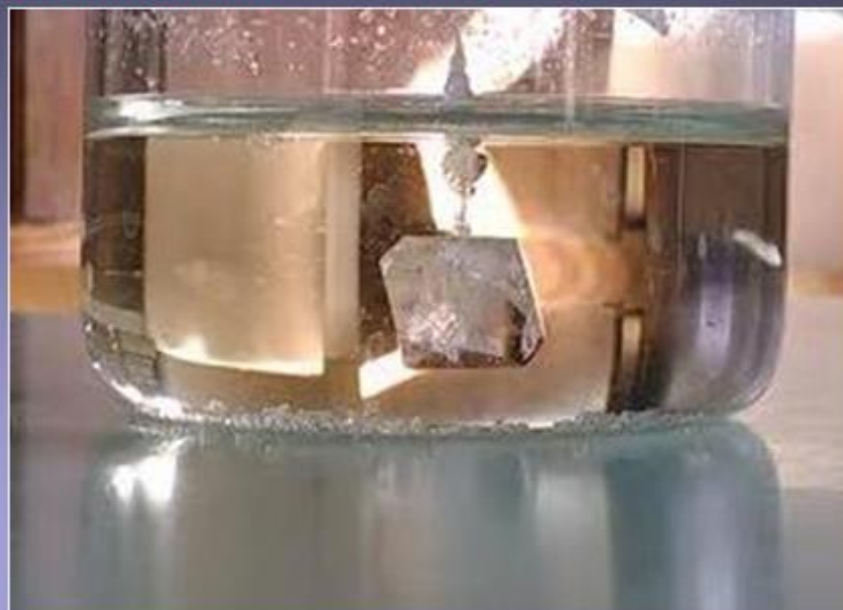
Формат 60х90/16, объем 7,25 п.л., тираж 400 экз.
Печать цифровая.

Отпечатано в соответствии с предоставленными материалами
в ПАО «Т8 Издательские Технологии»
109316, Москва, Волгоградский проспект, д. 42, корпус 5.
Тел: 8 (495) 322 38 30 www.t8print.ru

Кристаллизация салпицловой кислоты



Железопезневые квасцы $\text{CsFe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



Хромокалиевые квасцы $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$



