

Федеральное агентство по образованию

Государственное образовательное учреждение

высшего профессионального образования

Ивановский государственный химико-технологический университет

**Программа и методические указания
по курсу «Минералогия и кристаллография»**

для студентов
заочного отделения по специальности ХТТН и СМ

Составитель Г.П. Комлева

Иваново 2009

Составитель Г.П. Комлева

УДК [548+549]: 666(072)

Программа и методические указания по курсу «Минералогия и кристаллография» для студентов заочного отделения по специальности ХТТН и СМ / Сост. Г.П. Комлева; Иван. гос. хим.- технол. ун-т.- Иваново, 2009.- 36 с.

Методические указания содержат перечень основных вопросов по данному курсу, а также разъяснения к тем из них, которые вызывают затруднения у студентов. Они состоят из следующих разделов: кристаллография, кристаллохимия, минералогия и петрография. В них входят вопросы для самопроверки, примеры тестов, список рекомендуемой литературы и приложения.

Издаются взамен методических указаний 1988 года издания.

Рецензент

кандидат химических наук А.П. Куприяновская
(Ивановский государственный химико-технологический
университет)

О Г Л А В Л Е Н И Е

Введение	4
1. Содержание дисциплины и методические указания	5
1.1. Кристаллография	5
1.2. Кристаллохимия	12
1.3. Минералогия и петрография	15
2. Вопросы для самопроверки	18
2.1. Кристаллография	18
2.2. Кристаллохимия	19
2.3. Минералогия и петрография	20
3. Примеры тестов	21
3.1. Примеры тестов по кристаллографии	21
3.2. Примеры тестов по кристаллохимии	25
3.3. Примеры тестов по минералогии	27
4. Рекомендуемая литература	29
Приложение 1	30
Приложение 2	32

Введение

Методические указания составлены в соответствии с программой по «Минералогии и кристаллографии», предназначенной для специалистов по химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов. Они содержат следующие разделы: кристаллография, кристаллохимия, минералогия и петрография.

Кристаллография и кристаллохимия, занимающиеся изучением кристаллов, служат базой для всех наук, имеющих дело с кристаллическим веществом. Они проникли в такие области современных знаний, как электроника, радиотехника, медицина, учение о белках и вирусах и т.д. Наука о кристаллах является основой и для дисциплин, изучаемых специалистами силикатного профиля: физика твердого тела, физическая химия силикатов и тугоплавких соединений, химическая технология керамики и огнеупоров, вяжущих материалов и стекла. Оставаясь важными теоретическими науками, кристаллография и кристаллохимия сегодня помогают решению важных проблем практического характера.

Минералогия и петрография тесно связаны между собой и с другими науками, в том числе с кристаллографией и кристаллохимией. Они изучают минералы и горные породы, которые служат сырьем в различных отраслях промышленности, в частности, в керамической, огнеупорной, стекольной и в производстве вяжущих материалов. Потребности в минеральном сырье ежегодно возрастают. С начала прошлого века из недр земли извлечено полезных ископаемых больше, чем за всю историю человечества. В связи с этим возникают сложнейшие экологические, экономические и другие проблемы. Для их решения необходимо рациональное использование природных сырьевых материалов. Оно заключается прежде всего в комплексном исследовании, обогащении, полной извлечении и использовании всех полезных компонентов из добываемых ископаемых. В последнее время этому вопросу уделяется большое внимание. В промышленность постоянно вовлекаются новые

сырьевые материалы, позволяющие не только расширить сырьевую базу, но и получать изделия с новыми ценными и специфическими свойствами. Весьма перспективно использование местных видов сырья, а также изыскание возможностей применения отходов других производств и создания безотходных технологий. Различные золы, шлаки, шламы и другие отходы очень близки по структуре, химическому и минеральному составу к некоторым горным породам, используемым в силикатной промышленности; следовательно, они могут применяться для получения различных силикатных материалов. Одновременно решается другой не менее важный вопрос - охрана окружающей среды. Указанные проблемы могут быть решены лишь на базе глубоких знаний свойств и других особенностей минералов и горных пород в связи с их химическим составом и внутренним строением.

При изучении данного курса (в соответствии с учебным планом для студентов заочного отделения по специальности ХТТН и СМ) предусмотрено прослушивание лекционного курса (в объеме 8 часов), выполнение лабораторного практикума (в объеме 6 - 8 часов) и тестовых контрольных заданий во время сессии, а также сдачу экзамена.

1. Содержание дисциплины и методические указания

1.1. Кристаллография

Кристаллография - это наука, всесторонне изучающая кристаллы. Она базируется на знаниях и достижениях математики, физики, химии и делится на три раздела: геометрическая, физическая и химическая кристаллография. Последние два раздела настолько разрослись и приобрели столь важное значение, что выделились в самостоятельные науки: кристаллофизику и кристаллохимию. Кристаллография же продолжает заниматься изучением закономерностей и особенностей внешней формы кристаллов, находящихся однако в тесной зависимости от внутреннего строения кристаллических веществ. Поэтому следует

прежде всего усвоить, что такое *кристаллы*, каково их *строение* и *важнейшие свойства*. В структуре идеального кристалла элементарные частицы (атомы, ионы, молекулы), называемые *узлами*, располагаются бесконечными правильными симметричными, образующими в плоскости *сетки*, а в пространстве – трехмерную симметричную систему точек – *пространственную решетку*. Любая пространственная решетка может быть охарактеризована параллелепипедом (*ячейкой*), из бесчисленного множества которых она образована.

Следствием закономерности структуры являются следующие важнейшие свойства кристаллов: *однородность, анизотропность, способность самоограняться и определенная температура плавления*.

Рекомендуемая литература [1, 2, 3, 7] содержит все необходимые сведения по перечисленным и последующим вопросам рассматриваемого раздела.

Знакомясь с основными вопросами кристаллографии, особое внимание следует уделить законам постоянства углов и целых чисел. Причем необходимо уметь объяснить их, используя теорию решетчатого строения кристаллов. Знание этих важнейших законов кристаллографии имеет большое значение. Так, закон постоянства углов является основой для изучения симметрии кристаллов, а закон целых чисел – для определения взаимного расположения граней кристалла в пространстве.

Основной особенностью кристаллов является их *симметрия*. Для определения симметрии идеальных кристаллических многогранников используют *элементы симметрии: центр инверсии, плоскость симметрии, оси симметрии, инверсионные оси симметрии*. В кристаллах возможны лишь *оси симметрии 1, 2, 3, 4 и 6-го порядков* и не бывает осей пятого, седьмого и следующих порядков. Это также связано с правильным внутренним строением кристаллов по принципу пространственной решетки и является *законом симметрии*. Его доказательство можно осуществить как математическим путем, так и

геометрическими построениями.

В разделе "*симметрия кристаллов*" может возникнуть затруднение при изучении вопроса об инверсионных осях симметрии. В качестве рекомендации для практического нахождения инверсионных осей в кристаллических многогранниках могут послужить следующие правила:

- 1) инверсионные оси существуют лишь в тех кристаллах, в которых нет центра инверсии;
- 2) практическое значение имеют лишь инверсионные оси четвертого и шестого порядков; остальные - не используются;
- 3) $L_{i4} = L_2$, а $L_{i6} = L_3P$, причем P перпендикулярна L_3 .

Если указанные условия соблюдаются, то убедиться в наличии инверсионной оси в многограннике можно путем его поворота из какого-либо исходного положения сначала в горизонтальной плоскости на угол 90° (в случае L_{i4}) или на угол 60° (в случае L_{i6}), а затем в вертикальной плоскости – на 180° . Если после проведения вышеперечисленных операций, многогранник принимает такой вид, который имел в исходном положении, то он имеет соответствующую инверсионную ось.

Пример: многогранник, представляющий комбинацию тригональной призмы и пинакоида, характеризуется формулой симметрии - L_33L_24P .

Анализируя эту формулу, видим, что в ней нет центра инверсии, но есть L_3 и P перпендикулярная к L_3 . Это значит, что в данном многограннике следует ожидать существование L_{i6} . В результате проведенных операций (см. рис. 1) фигура пришла в совмещение с первоначальным положением. Следовательно, в ней есть L_{i6} , которой заменяют L_3 и P , получая следующую совокупность элементов симметрии (формулу или вид симметрии) – $L_{i6}3L_23P$.

В зависимости от геометрической симметрии и симметрии физических свойств кристаллы делятся на *категории* и *сингонии*. Для проведения такой классификации необходимо знать не только формулу

симметрии кристалла, но и наличие в нем *единичных* и *симметрично-равных направлений*. Известные 32 вида симметрии кристаллов распределяются по трем категориям и семи сингониям. Каждая из них характеризуется числом единичных направлений и определенными элементами симметрии кристаллов:

1) в кристаллах кубической сингонии (высшая категория) отсутствуют единичные направления и всегда имеют место $4L_3$;

2) в кристаллах средней категории обычно резко выделяется единственное единичное направление, располагающееся вдоль вытянутости или сплюсненности фигуры и совпадающее с осью высшего порядка (L_3 - тригональная, L_4 или L_{i4} - тетрагональная, L_6 или L_{i6} - гексагональная сингония);

3) к низшей категории относятся кристаллы, у которых нет осей симметрии выше второго порядка, а количество единичных направлений равно трем или более.

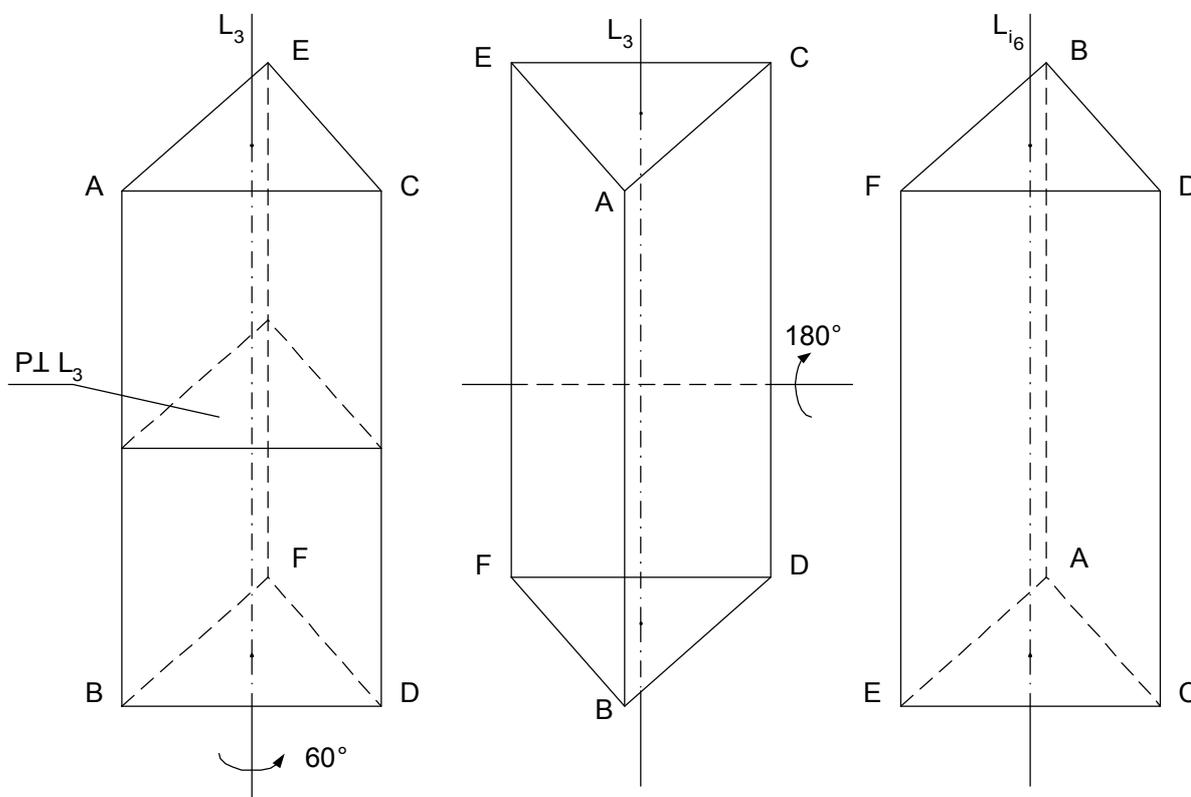


Рис. 1. Порядок определения L_{i6}

Таким образом, кристаллы высшей категории являются

высокосимметричными. Отсутствие же единичных направлений определяет изотропность физических свойств таких кристаллов по симметрично-равным направлениям. У кристаллов средней категории анизотропия физических свойств выражена довольно резко, особенно вдоль единичного направления и поперек его. Кристаллы низшей категории наименее симметричны; для них характерна наибольшая анизотропия свойств.

Рассматривая различные кристаллы можно легко заметить, что они образуют многогранники двух типов. У одних все грани имеют одинаковую форму и размеры и их можно совместить друг с другом с помощью определенных симметрических преобразований, свойственных данному кристаллу. Такие многогранники называются *простыми формами*. Другие кристаллы состоят из нескольких сортов граней, т.е. нескольких простых форм, и называются *сложными формами* или *комбинациями из простых форм*. Причем число простых форм, образующих комбинацию, обычно равно числу сортов граней. Количество возможных комбинаций неограниченно, а *геометрически простых форм* существует всего 47.

Они подразделяются на *открытые* (призмы, пирамиды и т.д.) и *закрытые* (например, простые формы кубической сингонии). К низшей категории относится 7 простых форм, к средней - 25, к высшей - 15, т.е. с повышением симметрии кристаллов увеличивается разнообразие их внешней огранки.

Следует, однако, помнить, что всё вышесказанное о формах относится к идеальным кристаллам. Реальные кристаллы почти всегда бывают довольно искажены по своему облику, в результате чего даже простые формы состоят из различных по внешнему виду граней. Это объясняется далеко не идеальными условиями роста кристаллов. Поэтому визуально оценить форму реальных кристаллов (без проведения специальных измерений) обычно не представляется возможным.

Для полной характеристики кристаллов недостаточно знания их формы и симметрии, так как существуют многогранники, одинаковые по вышеперечисленным характеристикам, но все-таки отличные друг от друга по расположению граней в пространстве. Пользуясь законом целых чисел, взаимную ориентировку граней можно оценить их *символами*, представляющими собой совокупность индексов Миллера. Последние являются целыми числами, которые получают путем определения отрезков отсекаемых любой гранью кристалла по сравнению с *единичной гранью*, отсекающей единичные отрезки на кристаллографических осях. Выбор направлений кристаллографических осей и единичной грани в кристалле называется *установкой кристалла*.

В каждой сингонии кристаллографические оси располагаются по особым правилам и характеризуются углами между ними. Единичная грань во всех кристаллах отсекает единичные отрезки на осях (a_0, b_0, c_0) и имеет символ (111). Такой гранью может быть как действительная, т.е. реально существующая в данном кристалле, так и возможная грань.

Произведя установку, определяют символы всех граней кристалла. Порядок записи индексов Миллера в символе соответствует нумерации кристаллографических осей. Если грань отсекает на какой-либо из осей отрезок на отрицательной ее части, то данный индекс будет иметь знак минус, например, ($\bar{1}11$). Эта запись читается следующим образом: один, минус один, один). Если грань проходит параллельно каким-то осям, то соответствующие им индексы равны нулю, например, (001).

Примеры:

а) кристаллический многогранник имеет форму прямоугольного параллелепипеда (рис. 2), характеризуемого следующей формулой симметрии: $3L_23PC$. Следовательно, он относится к ромбической сингонии.

В таком случае три кристаллографические оси совмещаются с $3L_2$.

Элементы такого кристалла: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a_0 \neq b_0 \neq c_0$.

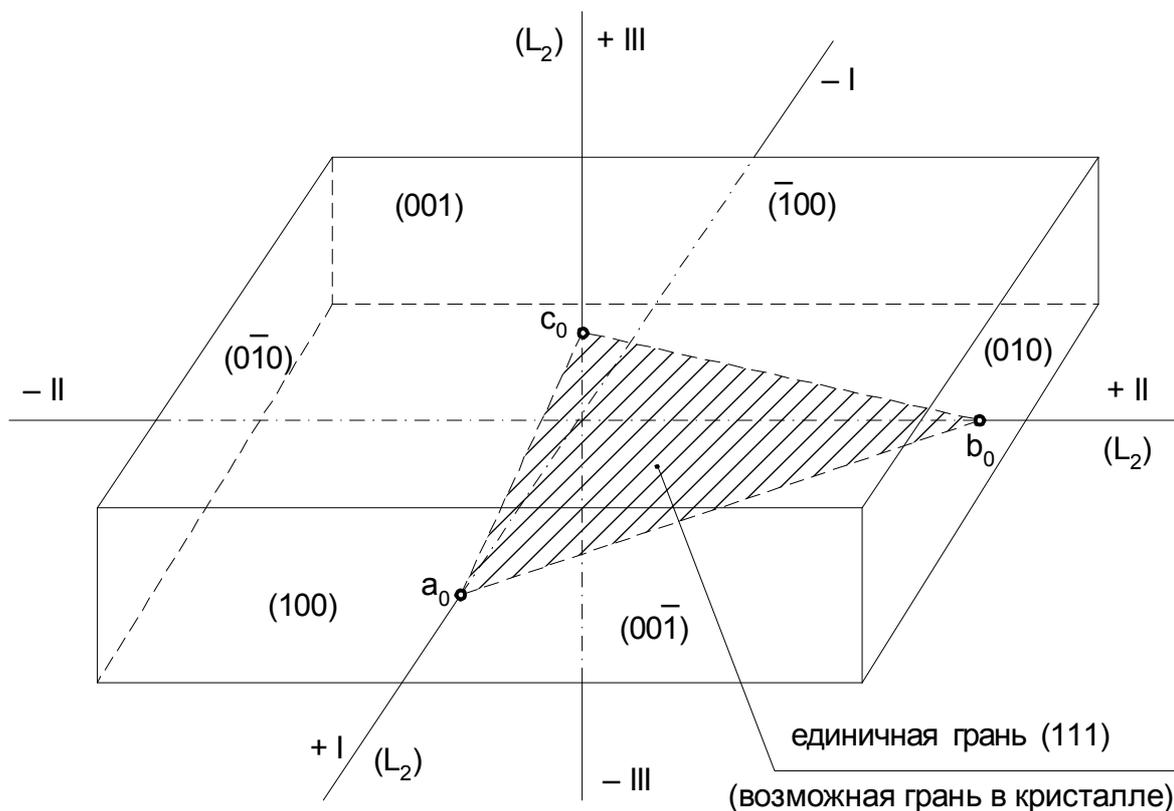


Рис. 2. Установка кристалла в виде прямоугольного параллелепипеда

Действительной единичной грани в таком многограннике нет; поэтому, путем соединения точек выхода положительных концов осей из граней многогранника получим возможную единичную грань.

Далее определяем символы всех граней кристалла, внимательно анализируя, как они проходят относительно I , II и III осей и какие отрезки (с каким знаком) на них отсекают, если $-a_0, b_0, c_0$ это единичные отрезки на каждой из осей. Символы граней указаны на рис. 2.

б) кристаллический многогранник имеет форму тетрагональной дипирамиды (рис.3), характеризуемый формулой симметрии $L_4 4L_2 5PC$.

В тетрагональной сингонии третья кристаллографическая совмещается с L_4 , а первая и вторая - с двумя осями второго порядка, угол между которыми равен 90° . Элементы такого кристалла: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a_0 = b_0 \neq c_0$.

следует начать с рассмотрения *14 типов решеток Бравэ*. Все они делятся на *примитивные* и три типа сложных ячеек: *базоцентрированные, объемноцентрированные и гранецентрированные*. Кроме того, они распределяются по сингониям (в зависимости от формы и параметров ячейки). Причем, если примитивные ячейки существуют во всех сингониях (по одной в каждой), то сложные распределены по сингониям неравномерно. Примерами простейших кристаллических структур, которые можно описать с помощью решеток Бравэ, являются *α -железо, медь, магний, алмаз, хлористый натрий, хлористый цезий* и другие. Подобное им расположение элементарных частиц в пространстве имеют и другие вещества, т.е. для них характерен один и тот же *структурный тип* кристалла. Важной характеристикой структуры кристалла, наряду с указанием сингонии, типа ячейки Бравэ, является число элементарных частиц, приходящихся на одну ячейку (например, на ячейку меди приходится 4 атома, алмаза - 8, магния - 6 и т.д.). Проводя подсчет элементарных частиц в ячейках, следует помнить, что *структура кристалла - это бесконечная фигура* и любая частица, лежащая в вершине ячейки, является общей для соседних таких же ячеек, сходящихся в эту вершину.

Что же касается *симметрии кристаллических структур*, то она характеризуется, наряду с уже известными, следующими элементами симметрии: *трансляция, плоскости скользящего отражения* (типов *a, b, c, n, d*), *винтовые оси* ($2_1, 3_1, 3_2, 4_1, 4_2, 4_3, 6_1, 6_2, 6_3, 6_4, 6_5$). На основании этого в последней четверти прошлого века был предложен общий метод рассмотрения кристаллических структур, основанный на использовании 230 пространственных групп симметрии, которые в отличие от решеток Бравэ объясняют строение всех известных кристаллов. Пространственная группа симметрии характеризует симметрию структуры кристалла так же, как вид симметрии характеризует симметрию внешней формы кристалла и его физических свойств. Определение пространственной группы кристалла

производится с помощью рентгеноструктурного анализа.

Наряду с вопросом пространственного расположения элементарных частиц в структуре кристалла большое значение имеют их размеры, характеризующиеся *атомными и ионными радиусами*, которые определяют экспериментально по данным рентгеновских измерений или вычисляют теоретически на основе квантовомеханических представлений. От соотношения размеров атомов (или ионов) зависит *координационное число*, равное в различных кристаллических структурах 2, 3, 4, 6, 8 и 12. Указанным координационным числам соответствуют следующие *координационные многогранники*: *гантель, треугольник, тетраэдр, октаэдр, гексаэдр и кубоктаэдр*. В качестве примеров можно выбрать вышеназванные простейшие кристаллические структуры.

Важное место в познании структуры кристаллов имеет *теория шаровых упаковок*, подтверждаемая не только в случае простых структур, но и для сложных соединений, состоящих, например, из ионов, когда анионы образуют плотнейшую упаковку определенного типа, а катионы размещаются в пустотах. Наибольшее значение имеют *кубическая (трехслойная) и гексагональная (двухслойная) плотнейшие упаковки*. В них 74,05 % пространства приходится на долю шаров, в виде которых изображают атомы или ионы, образующие кристаллическую структуру. В плотнейших упаковках различают тетраэдрические и октаэдрические пустоты; причем, число первых - в два раза больше, чем вторых. Существенное отличие гексагональной плотнейшей упаковки от кубической состоит в том, что в ней есть сквозные каналы, образованные октаэдрическими пустотами, по которым возможна диффузия различных примесей, что значительно может изменить свойства кристаллов. Примерами трехслойной и двухслойной плотнейших упаковок могут служить соответственно структуры меди и магния, хлористого натрия (*NaCl*) и вюртцита (*ZnS*). Кроме плотнейших упаковок бывают плотные, например, α -Fe (68 % пространства приходится на долю атомов железа) и

неплотные, например, алмаз.

Тип структуры и симметрия кристаллов определяется также видом *химической связи*. В кристаллах могут иметь место ионная связь ($NaCl$), ковалентная (алмаз), металлическая (медь), ван-дер-ваальсовая (графит). В чистом виде та или иная связь реализуется в кристаллах довольно редко. Чаще имеют место смешанные типы связи (сфалерит, графит, молекулярные кристаллы, силикаты, оксиды и прочие). От типа химической связи, как и от других особенностей структуры кристаллов, зависят свойства кристаллических веществ (прочность, твердость, температура плавления, электрические, магнитные и другие свойства).

В качестве самостоятельных практических занятий по разделу «кристаллохимия» студентам предлагается по рисункам разобраться в структурных особенностях сравнительно простых, но типичных кристаллов: $\alpha - Fe$, Cu , Mg , алмаза, $NaCl$, $CsCl$, рутила, β -кristобалита и других. На них надо уметь определять координационные числа, количество атомов каждого химического элемента, приходящихся на одну элементарную ячейку, её тип и параметры ($\alpha, \beta, \gamma, a, b, c$). Примеры заданий, которые будут предложены студентам для выполнения во время прохождения лабораторного практикума, приведены в приложении 1.

1.3. Минералогия и петрография

Минералогия - это наука о минералах. Она изучает химический состав и структуру минералов, их физические свойства, процессы образования и распространение в природе, практическое применение и способы синтеза. В настоящее время известно около 3,6 тысяч минералов, а широко распространено около трехсот. Студентам, изучающим минералогию в соответствии с программой для ВУЗов по силикатным специальностям, необходимо познакомиться, в первую очередь, с несколькими десятками минералов, имеющими наибольшее значение в силикатной промышленности.

При изучении минералов приходится сталкиваться с большим числом новых понятий, терминов, с которыми необходимо сначала ознакомиться. Наряду с учебниками [1, 5, 6] для этой цели можно воспользоваться методическими указаниями [8, 9], в которых рассматриваются вопросы *морфологии и физических свойств минералов*. Важно знать условия и пути образования (генезиса) минералов в природе. Они подразделяются на:

- 1) *эндогенные процессы*, протекающие в глубинах земной коры, которые в свою очередь можно разделить на следующие этапы: *магматический, пегматитовый, пневматолито-гидротермальный, метасоматический*, протекающие в глубинах земли,
- 2) *экзогенные процессы*, происходящие на поверхности земли; к ним относятся - *выветривание и осадочные процессы*.
- 3) Особыми условиями протекания характеризуются *метаморфические процессы*.

Все минералы, встречающиеся в природе, в настоящее время классифицируются по кристаллохимическому принципу. Наибольшее значение для нас имеют минералы следующих классов: *силикаты, оксиды, карбонаты, сульфаты*. Для их изучения предназначено учебное пособие [10]. Следует отметить, что минералы класса силикатов в зависимости от сочленения друг с другом кремнекислородных тетраэдров, являющихся основой построения всех силикатов, подразделяются на *подклассы: островные, цепочечные, с изолированными шестичленными кольцами, слоистые, каркасные* и др. (см. приложение 2). Важное место в их структуре занимает алюминий, который может выполнять двойную роль. При этом образуются:

- 1) *силикаты алюминия*, если алюминий является катионом, например, $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ или $LiAl[Si_2O_6]$;
- 2) *алюмосиликаты*, если алюминий вместе с кремнием входят в анионный радикал; например, $K[AlSi_3O_8]$ и т.д.

Интересна также роль кислорода и воды в силикатах.

Кроме этого, следует обратить внимание на явления *изоморфизма и полиморфизма* в минералах изучаемых классов.

Необходимо хорошо усвоить принципы кристаллохимической классификации минералов и проследить, какова зависимость различных их свойств от их структуры и принадлежности к тому или иному классу. Не трудно заметить, что минералы, относящиеся к одному и тому же классу (подклассу), обладают целым рядом сходных свойств. Зная подкласс, к которому принадлежат какие-либо силикаты, можно довольно легко запомнить их формулы, так как они характеризуются общими особенностями. Формулы же минералов других классов весьма просты.

О каждом из изучаемых минералов следует знать следующее:

1. формулу;
2. сингонию, в которой он кристаллизуется;
3. морфологические особенности;
4. физические свойства;
5. происхождение;
6. практическое значение.

Петрография - наука о горных породах. Наряду с минералами горные породы широко используются в промышленности в качестве природного сырья. По генезису они делятся на: *магматические, осадочные и метаморфические*.

При изучении горных пород особое внимание следует обратить на те, которые применяются в силикатной технологии: нефелин-сиениты, перлиты (магматического происхождения), глины, каолины, известняки, мел (осадочного происхождения), кварциты, тальковые сланцы (метаморфического происхождения) и т.д.

2. Вопросы для самопроверки

2.1. Кристаллография

1. Сохраняются ли свойства, характерные для кристалла, в его осколках?
2. Какие сетки пространственной решетки могут быть гранями кристалла?
3. Какова будет форма элементарной ячейки, если ее параметры следующие: 1) $a = b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, 2) $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma$ и т.д.
4. Могут ли аморфные тела быть однородными, анизотропными?
5. К какой категории, сингонии и к какому виду симметрии относится кристалл, характеризующийся следующей формулой симметрии: 1) L_2PC , 2) $3L_2$, 3) L_33P , 4) L_4 , 5) L_6PC , 6) L_{i6} , 7) $L_{i4}2L_22P$, 8) $4L_33L_2$?
6. Есть ли единичные направления в ромбоэдре, октаэдре, тетрагональной призме, ромбической дипирамиде? Если да, то сколько?
7. К простым или сложным формам будут относиться кристаллы в виде: 1) параллелепипеда, 2) тригонтриоктаэдра, 3) кубического тетраэдра? Какими они будут по физическим свойствам – изотропными или анизотропными? Почему?
8. Как располагаются в пространстве грани, характеризующиеся следующими символами: 1) 001, 2) 110, 3) 111, 4) 010?
9. Бывает ли в символе четыре индекса, например, $(11\bar{2}1)$; в каких случаях?
10. Если в кристаллическом многограннике есть ось шестого порядка и оси второго порядка, сколько их будет?
11. В каких фигурах могут быть инверсионные оси четвертого или шестого порядка; при каких условиях?
12. Сколько инверсионных осей четвертого или шестого порядка бывает в многогранниках, в сочетании с какими другими осями?

2.2. Кристаллохимия

1. Нарисуйте примитивную ячейку в гексагональной сингонии, базоцентрированную ячейку в моноклинной сингонии, объемноцентрированную ячейку в тетрагональной сингонии, гранецентрированную ячейку в ромбической сингонии. Каковы параметры этих ячеек?

2. Покажите на рисунке ячейки меди плоскости скользящего отражения. Каков их тип?

3. Нарисуйте ячейку алмаза. Где в ней проходят винтовые оси 4_1 ?

4. Рассчитайте атомный радиус меди, если известно, что для структуры меди характерно образование плотнейшей кубической упаковки, а ячейка является гранецентрированной с длиной ребра $3,61 \text{ \AA}$.

5. Чему равно координационное число калия в структуре KJ , если ионные радиусы калия и йода соответственно равны $1,33$ и $2,2 \text{ \AA}$?

6. Атомы A располагаются в вершинах кубической ячейки и в ее центре; атомы B - в центрах всех граней. Найдите координационные числа атомов.

7. Как зависит тип химической связи от электроотрицательности атомов?

8. Атомы A образуют плотнейшую шаровую упаковку; атомы B занимают 1) все октаэдрические пустоты, 2) все тетраэдрические пустоты, 3) половину тетраэдрических пустот. Определите формулы кристаллических веществ.

9. Атомы кислорода расположены в вершинах и в центре кубической ячейки; атомы меди – в центрах четырех из восьми октантов в шахматном порядке. Напишите формулу кристаллического вещества.

10. Ячейка имеет форму прямоугольного параллелепипеда. Атомы расположены в его вершинах и на верхней и нижней гранях. Определите тип решетки и напишите ее параметры.

2.3. Минералогия и петрография

1. Какие минералы встречаются в аморфном состоянии: циркон, каолинит, гипс, лимонит, магнезит, халцедон, кварц?
2. Какой из минералов обладает большей силой двойного лучепреломления: кварц или кальцит?
3. Сравните формулы минералов, являющихся плавнями. Какие элементы в формуле минералов свидетельствуют о том, что они имеют низкую температуру плавления?
4. Какие минералы обладают высокой огнеупорностью? Практическое значение таких минералов.
5. Почему минералы с высоким содержанием железа не используются в производстве огнеупоров, фарфора? Названия этих минералов?
6. Какие минералы обладают весьма совершенной спайностью, совершенной спайностью, весьма несовершенной спайностью? Какое значение имеет это свойство?
7. Какой из этапов процесса минералообразования можно проиллюстрировать следующей реакцией:
$$4Mg_2[SiO_4] + 4H_2O \xrightarrow{300-400^\circ C} Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8 + 2MgO$$
8. Какие из минералов довольно трудно перевести в мелкодисперсное состояние и почему: шпинель, кальцит, мусковит, корунд, ортоклаз, барит?
9. Можно ли в составе керамических масс и глазурей заменить микроклин, кальцит, альбит, кварц какими-либо горными породами? Какими?
10. Какие из горных пород обладают способностью набухать в воде? Какое это имеет практическое значение?
11. К какому подклассу силикатов относится кордиерит? Почему в его формуле алюминий пишется дважды и в разных местах формулы?
12. Какие известны эндогенные и экзогенные процессы минералообразования? В чем их существенные отличия?

3. Примеры тестов

В комплект тестов входят вопросы по следующим разделам курса:

1. Кристаллография

1.1. Симметрия кристаллов (тест содержит 10 вопросов; в каждом вопросе по 10-15 вариантов, выбираемых компьютером в случайном порядке).

1.2. Форма кристаллов и кристаллографические символы (тест содержит 10 вопросов; в каждом вопросе по 10-15 вариантов).

2. Кристаллохимия (тест содержит 7 вопросов; в каждом вопросе по 7-12 вариантов).

3. Минералогия (тест содержит 13 вопросов; в каждом вопросе по 8-12 вариантов).

На каждый вопрос теста дано четыре ответа. Из них надо выбрать один правильный.

3.1. Примеры тестов по кристаллографии

№	Вопрос	Ответы
1	В чем проявляется такое свойство кристаллов, как однородность?	1. В разных участках кристалла свойства в параллельных направлениях одинаковы 2. В разных участках кристалла свойства в перпендикулярных направлениях одинаковы 3. В разных участках кристалла свойства во всех направлениях одинаковы
2	Широко ли распространены в природе кристаллические вещества?	1. Очень редко 2. 95 % горных пород в Земной коре являются кристаллическими 3. 5 % горных пород в Земной коре являются кристаллическими 4. 55 % горных пород в Земной коре являются кристаллическими
3	Чему в пространственной решетке соответствуют грани кристалла?	1. Сеткам 2. Рядам 3. Ячейкам 4. Ничему

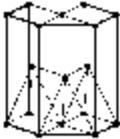
№	Вопрос	Ответы
4	Кто впервые экспериментально подтвердил реальность существования решетчатой структуры у кристаллов?	1. В. Брегг 2. М. Лауэ 3. Г.В. Вульф 4. Р.Ж. Аюи
5	Какое состояние твердого тела более устойчиво?	1. Любое 2. Аморфное 3. Кристаллическое
6	Что такое "порядок оси симметрии"?	1. Число, показывающее сколько осей симметрии содержится в данной фигуре 2. Число, показывающее сколько раз фигура совмещается сама с собой при полном ее повороте вокруг данной оси
7	Какое максимальное количество осей симметрии третьего порядка может быть в кристалле?	1. Одна 2. Три 3. Четыре 4. Шесть
8	Сколько центров инверсии в кубе?	1. Один 2. Три 3. Шесть 4. Девять
9	Чему равен элементарный угол поворота оси симметрии шестого порядка?	1. 30° 2. 60° 3. 90° 4. 120°
10	Какому другому (им) элементу (ам) симметрии соответствует инверсионная ось симметрии третьего порядка?	1. Никакому 2. Оси симметрии третьего порядка 3. Оси симметрии третьего порядка и плоскости симметрии 4. Оси симметрии третьего порядка и центру инверсии
11	Какое понятие характеризуется следующей формулировкой: "группа видов симметрии, обладающих одним или несколькими сходными элементами симметрии"?	1. Вид симметрии 2. Сингония 3. Категория
12	Какое количество единичных направлений характерно для кристаллов, относящихся к ромбической сингонии?	1. Одно 2. Два 3. Три 4. Пять

№	Вопрос	Ответы
13	К какому виду симметрии относится кристалл, характеризуемый следующей формулой симметрии: L_33P ?	1. Примитивному 2. Аксиальному 3. Планаксиальному 4. Плानальному
14	Сколько видов симметрии было выведено для кристаллов, не имеющих единичных направлений?	1. 5 2. 12 3. 15 4. 27
15	Сохраняются ли очертания граней простых форм, образующих сложную форму?	1. Да 2. Нет 3. В зависимости от условий, в которых они образуются
16	К какой сингонии относится гексатетраэдр?	1. Тетрагональной 2. Гексагональной 3. Кубической 4. Такой фигуры нет в кристаллографии
17	Какие многогранники представляют собой простые формы?	1. Которые состоят из одинаковых и симметрично расположенных граней 2. У которых форма граней одинакова, но размеры граней могут быть различными 3. У которых количество граней невелико и их форма несложная
18	Сколько граней у гексагональной пирамиды?	1. 6 2. 7 3. 12 4. 8
19	Каковы очертания граней у ромбического тетраэдра?	1. Ромбы 2. Равнобедренные треугольники 3. Равносторонние треугольники 4. Разносторонние треугольники
20	Сколько ребер у тетрагональной пирамиды?	1. 4 2. 8 3. 12 4. 16
21	Какими элементами симметрии характеризуется гексагональная призма?	1. L_66L_27PC 2. L_66P 3. L_6PC 4. L_66L_2

№	Вопрос	Ответы
22	Есть ли оси симметрии четвертого порядка в ромбоэдре?	1. Нет 2. Одна 3. Три 4. Четыре
23	Какой из тетраэдров характеризуется следующей формулой симметрии: $4L_33L_26P$?	1. Ромбический 2. Тетрагональный 3. Кубический 4. Никакой
24	Что такое “установка кристалла”?	1. Определение формулы симметрии 2. Выбор кристаллографических осей и единичной грани 3. Определение символов граней 4. Определение простых форм
25	Какой закон был сформулирован французским кристаллографом Рене Жюст Аюи?	1. Закон рациональности отношений параметров 2. Закон симметрии 3. Закон постоянства углов 4. Никакой
26	Сколько кристаллографических осей выбирается при установке кристаллов тригональной сингонии?	1. Две 2. Три 3. Четыре 4. Шесть
27	Какой грани соответствует символ (110)?	1. Единичной 2. Параллельной первой кристаллографической оси 3. Параллельной второй кристаллографической оси 4. Параллельной третьей кристаллографической оси
28	Какая из кристаллографических осей совмещается с осью симметрии четвертого порядка в кристаллах тетрагональной сингонии?	1. Первая 2. Вторая 3. Третья 4. Четвертая
29	Чему равны отрезки, отсекаемые единичной гранью на кристаллографических осях, в кристаллах кубической сингонии?	1. $a_o \neq b_o \neq c_o$ 2. $a_o = b_o \neq c_o$ 3. $a_o \neq b_o = c_o$ 4. $a_o = b_o = c_o$
30	Чему равны углы между кристаллографическими осями в кристаллах моноклинной сингонии?	1. $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$ 2. $\alpha = \beta = 90^0, \gamma \neq 90^0$ 3. $\alpha = \gamma = 90^0, \beta \neq 90^0$ 4. $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$

3.2. Примеры тестов по кристаллохимии

№	Вопрос	Ответы
1	Каковы параметры решетки Бравэ в тригональной сингонии?	<ol style="list-style-type: none"> $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ, a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ, a = b = c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ, a = b \neq c$
2	<p>Как называется изображенная на рисунке решетка Бравэ? Ее параметры: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b \neq c$</p> 	<ol style="list-style-type: none"> I - кубическая P - тетрагональная I - тетрагональная C - ромбическая
3	Какому координационному числу соответствует координационный многогранник в виде гантели?	<ol style="list-style-type: none"> Никакому Два Три Четыре
4	От чего зависят координационные числа ионов, входящих в состав кристаллического вещества?	<ol style="list-style-type: none"> От соотношения размеров ионов От размеров ячеек, образующих пространственную решетку От типа ячеек, образующих пространственную решетку От типа химической связи
5	Какому координационному числу соответствует следующее отношение: $r_k/r_a = 0,225 - 0,414$?	<ol style="list-style-type: none"> Никакому 2 3 4
6	Чему равно координационное число атомов в плотнейших упаковках кристаллических структур?	<ol style="list-style-type: none"> Может быть разным 6 8 12
7	Какие пустоты бывают в плотнейших упаковках кристаллических структур?	<ol style="list-style-type: none"> Треугольные и квадратные Только шестиугольные Тетраэдрические и октаэдрические Кубические и тетраэдрические
8	В какой сингонии может кристаллизоваться минерал, для которого характерна двухслойная плотнейшая упаковка?	<ol style="list-style-type: none"> В любой В тригональной В тетрагональной В кубической

№	Вопрос	Ответы
9	Для какого из перечисленных кристаллов характерна гексагональная плотнейшая упаковка?	1. Магний 2. Алмаз 3. Медь 4. Никакого
10	Какой тип химической связи характерен для графита?	1. Ионный 2. Ковалентно-металлический 3. Металлический 4. Ковалентно-Ван-дер-Ваальсовый
11	Какая величина характеризуется следующей формулой: $\chi = \frac{1}{2}(I + E)$	1. Электроотрицательность атомов 2. Число связей атомов 3. Потенциал ионизации 4. Сродство к электрону
12	Для кристаллов с каким типом химической связи наиболее характерны низкие координационные числа?	1. Такой зависимости не существует 2. Ионным 3. Ковалентным 4. Металлическим
13	Кристаллическая решетка какого вещества показана на рисунке? 	1. Меди 2. α - железа 3. Алмаза 4. Магния
14	Сколько узлов приходится на одну примитивную ячейку триклинной сингонии?	1. Один 2. Четыре 3. Шесть 4. Восемь
15	Сколько тетраэдрических пустот приходится на один шар в плотнейших упаковках атомов в кристаллических структурах?	1. Одна 2. Две 3. Три 4. Четыре
16	Каковы размеры октаэдрических и тетраэдрических пустот?	1. Одинаковые 2. Октаэдрические вдвое больше тетраэдрических 3. Тетраэдрические вдвое больше октаэдрических 4. В зависимости от типа плотнейших упаковок

3.3. Примеры тестов по минералогии

№	Вопрос	Ответы
1	Чем определяется псевдохроматическая окраска минералов?	<ol style="list-style-type: none"> 1. Примесями, содержащимися в минерале 2. Хромофорами, входящими в состав минерала 3. Интерференцией световых лучей 4. Отражением лучей света от поверхности минерала
2	Минералы какой сингонии являются изотропными?	<ol style="list-style-type: none"> 1. Ромбической 2. Тетрагональной 3. Кубической 4. Разных
3	В результате какого процесса минералообразования возникают эффузивные породы?	<ol style="list-style-type: none"> 1. Осадочного 2. Пегматитового 3. Магматического 4. Метаморфического
4	В каких условиях образуются интрузивные породы?	<ol style="list-style-type: none"> 1. На значительных глубинах (при высоких температурах и давлениях) 2. На небольшой глубине (при незначительном давлении и сравнительно быстром охлаждении) 3. На поверхности Земли (при нормальном давлении и температуре) 4. На дне океанов и морей
5	В результате какого процесса минералообразования известняк может перекристаллизоваться в мрамор?	<ol style="list-style-type: none"> 1. Пегматитового 2. Гидротермального 3. Метаморфического 4. Это невозможно
6	От чего зависит твердость минералов?	<ol style="list-style-type: none"> 1. От их прочности 2. От их плотности 3. От ретикулярной плотности сеток, соответствующих определенным граням кристалла 4. От их температуры плавления
7	По какому из свойств минерал может быть анизотропным?	<ol style="list-style-type: none"> 1. По плотности 2. По прозрачности 3. По твердости 4. Любому

№	Вопрос	Ответы
8	Для какого из минералов характерно образование двойников в виде “ласточкиного хвоста”?	1. Гипса 2. Дистена 3. Рутила 4. Микроклина
9	Для какого из минералов характерно образование землистых агрегатов?	1. Хризотил-асбеста 2. Кварца 3. Шпинели 4. Каолинита
10	Какой из минералов имеет формулу $Na[AlSi_3O_8]$?	1. Анортит 2. Альбит 3. Кордиерит 4. Шпинель
11	В какой сингонии кристаллизуется корунд?	1. Триклинной 2. Ромбической 3. Тригональной 4. Тетрагональная
12	К какому классу относится доломит?	1. Силикатов 2. Сульфатов 3. Оксидов 4. Карбонатов
13	К какому подклассу силикатов относится сподумен?	1. С изолированными тетраэдрами 2. С изолированными шестичленными кольцами 3. Цепочечных 4. Слоистых
14	Каково происхождение каолинита в природе?	1. Магматическое 2. Пегматитовое 3. Метаморфическое 4. Осадочное
15	Для какого из перечисленных минералов характерно явление полиморфизма?	1. Кварц 2. Берилл 3. Кальцит 4. Гипс
16	Какой из перечисленных минералов содержит в своем составе один из легчайших элементов периодической системы Д.И. Менделеева?	1. Барит 2. Арагонит 3. Альбит 4. Берилл
17	Какой из перечисленных минералов наиболее широко используется в фарфоровой промышленности?	1. Берилл 2. Ортоклаз 3. Анортит 4. Тальк

4. Рекомендуемая литература

1. Торопов, Н.А. Кристаллография и минералогия / Н.А. Торопов, Л.Н. Булак. - Л.: Стройиздат, 1972. - 503 с. (1964. – 444 с.).
2. Попов, Г.М. Кристаллография / Г.М. Попов, И.И. Шафрановский. - М.: Высш. шк., 1972. - 352 с.
3. Шаскольская, М. П. Кристаллография / М.П. Шаскольская . - М.: Высш. шк., 1976. - 391с. (1984. – 376 с.)
4. Бокий, Г.Б. Кристаллохимия / Г.Б. Бокий. - М.: Наука, 1971. - 400 с.
5. Гумилевский, С.А. Кристаллография и минералогия /С.А. Гумилевский, В.М. Киршон, Г.П. Луговской. - М.: Высш. шк., 1972. - 280 с.
6. Бетехтин, А. Г. Курс минералогии / А.Г. Бетехтин. - М.: Госгеолтехиздат, 1961. - 539 с.
7. Косенко, Н.Ф. Кристаллография и кристаллохимия в алгоритмах: учеб. пособие / Н.Ф. Косенко. - Иваново: ИГХТА, 1994. - 148с.
8. Морфологические особенности и физические свойства минералов: метод. указания / Сост. Г.П. Комлева; Иван. хим.-технол. ин-т.- Иваново, 1987. - 23с.
9. Кристаллооптический анализ минералов: метод. указания / Сост. Г.П. Комлева; Иван. хим.-технол. ин-т. - Иваново, 1990. - 36с.
10. Комлева, Г.П. Макроскопическое описание минералов и их диагностика: учеб. пособие / Г.П. Комлева. – Иваново: ИГХТУ, 2004. - 64с.

Задания по теме: Некоторые вопросы кристаллохимии

Кристаллическая структура состоит из атомов «А» и «В». Атомы «А» лежат в точках, образующих указанную решетку (см. табл. П.1). Координаты некоторых атомов «В» указаны там же. Размножив атомы «В» действием трансляции, изобразить проекцию ячейки.

Подсчитать число атомов «А» и «В», приходящихся на одну ячейку. Написать химическую формулу соединения. Записать основные параметры ячейки: $a, b, c; \alpha, \beta, \gamma$. Определить координационные числа атомов.

Таблица П.1

№ задания	Тип решетки	Координаты атомов «В»
1	<i>P</i> - моноклинная	$1/4 \ 0 \ 1/2; \ 3/4 \ 0 \ 1/2$
2	<i>F</i> – ромбическая	$0 \ 0 \ 1/2$
3	<i>C</i> – ромбическая	$1/4 \ 1/4 \ 0; \ 1/4 \ 3/4 \ 0$
4	<i>P</i> - гексагональная	$1/3 \ 2/3 \ 0; \ 2/3 \ 1/3 \ 0$
5	<i>I</i> - кубическая	$1/2 \ 0 \ 0; \ 0 \ 1/2 \ 0; \ 0 \ 0 \ 1/2$
6	<i>P</i> - триклинная	$1/4 \ 1/4 \ 1/4$
7	<i>P</i> - гексагональная	$1/3 \ 2/3 \ 1/2; \ 2/3 \ 1/3 \ 1/2$
8	<i>C</i> – ромбическая	$1/4 \ 1/4 \ 1/4$
9	<i>P</i> - тетрагональная	$1/2 \ 0 \ 0; \ 0 \ 1/2 \ 0;$
10	<i>I</i> – ромбическая	$0 \ 1/2 \ 1/2$
11	<i>F</i> - кубическая	$1/4 \ 1/4 \ 1/4$
12	<i>P</i> – ромбическая	$1/2 \ 1/3 \ 1/2; \ 1/2 \ 2/3 \ 1/2$
13	<i>I</i> - тетрагональная	$0 \ 0 \ 1/2$
14	<i>C</i> - моноклинная	$1/4 \ 1/4 \ 0; \ 1/4 \ 3/4 \ 0$
15	<i>P</i> – тригональная	$1/3 \ 2/3 \ 0; \ 2/3 \ 1/3 \ 0$

№ задания	Тип решетки	Координаты атомов «В»
16	<i>F – ромбическая</i>	$1/2\ 0\ 0; 0\ 1/2\ 0; 0\ 0\ 1/2$
17	<i>P - кубическая</i>	$1/2\ 1/2\ 1/2$
18	<i>P - триклинная</i>	$1/2\ 1/3\ 1/2; 1/2\ 2/3\ 1/2$
19	<i>C – моноклинная</i>	$1/4\ 1/4\ 1/4$
20	<i>P - тетрагональная</i>	$1/2\ 1/2\ 1/2$
21	<i>I – ромбическая</i>	$0\ 0\ 1/2$
22	<i>F - кубическая</i>	$1/2\ 0\ 0; 0\ 1/2\ 0; 0\ 0\ 1/2$
23	<i>I – ромбическая</i>	$1/2\ 0\ 0; 0\ 1/2\ 0; 0\ 0\ 1/2$
24	<i>I - тетрагональная</i>	$1/2\ 0\ 1/4; 1/2\ 0\ 3/4; 0\ 1/2\ 1/4;$ $0\ 1/2\ 3/4$
25	<i>P - моноклинная</i>	$1/2\ 0\ 0; 0\ 1/2\ 0;$

Структурные особенности некоторых силикатов

1. Островные силикаты, состоящие из тетраэдров $[SiO_4]^{4-}$, которые не соединяются друг с другом. Каждый кислород принадлежит только одному тетраэдру. Катионы, входящие в состав того или иного минерала этого подкласса, заполняют пустоты в плотнейших упаковках, образованных ионами кислорода (рис. П.1).

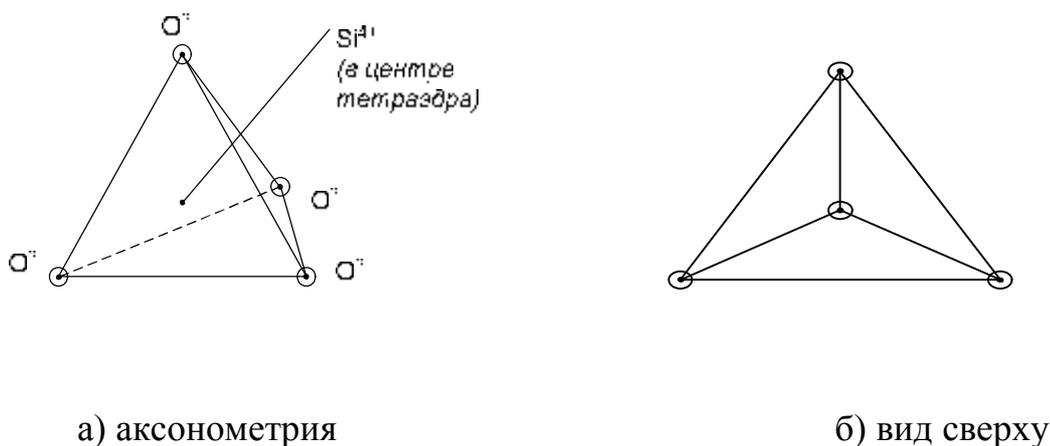


Рис. П.1. Тетраэдр $[SiO_4]^{4-}$

2. Цепочечные силикаты - тетраэдры соединяются в цепочки разной конфигурации в зависимости от того, какое минимальное количество соседних тетраэдров бесконечно повторяется при их трансляции вдоль цепочки; например:

2.1. пироксеновая цепочка, характеризующаяся группой $[Si_2O_6]^{4-}$ (рис. П.2);

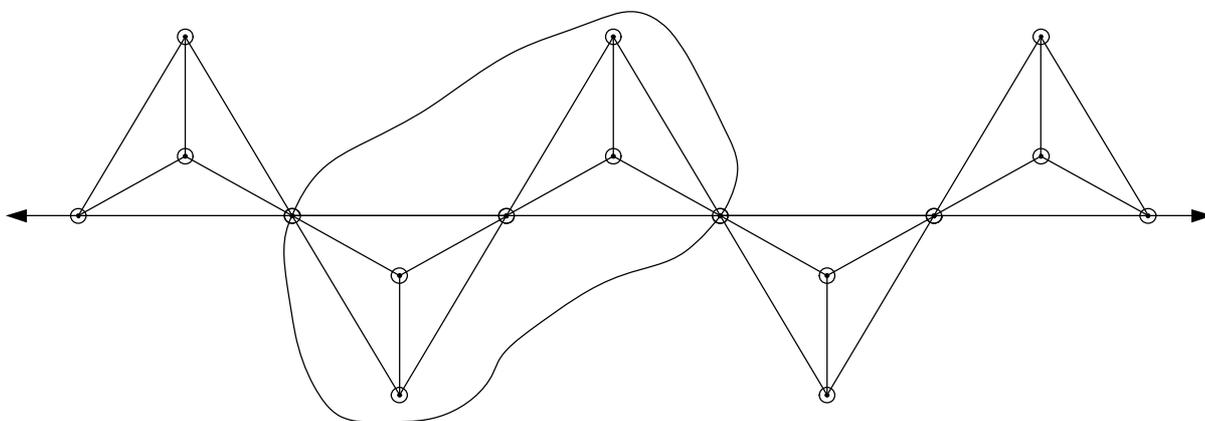


Рис. П.2. Пироксеновая цепочка $[Si_2O_6]^{4-}$

2.2. волластонитовая цепочка, характеризующаяся группой $[Si_3O_9]^{6-}$
(рис. П.3).

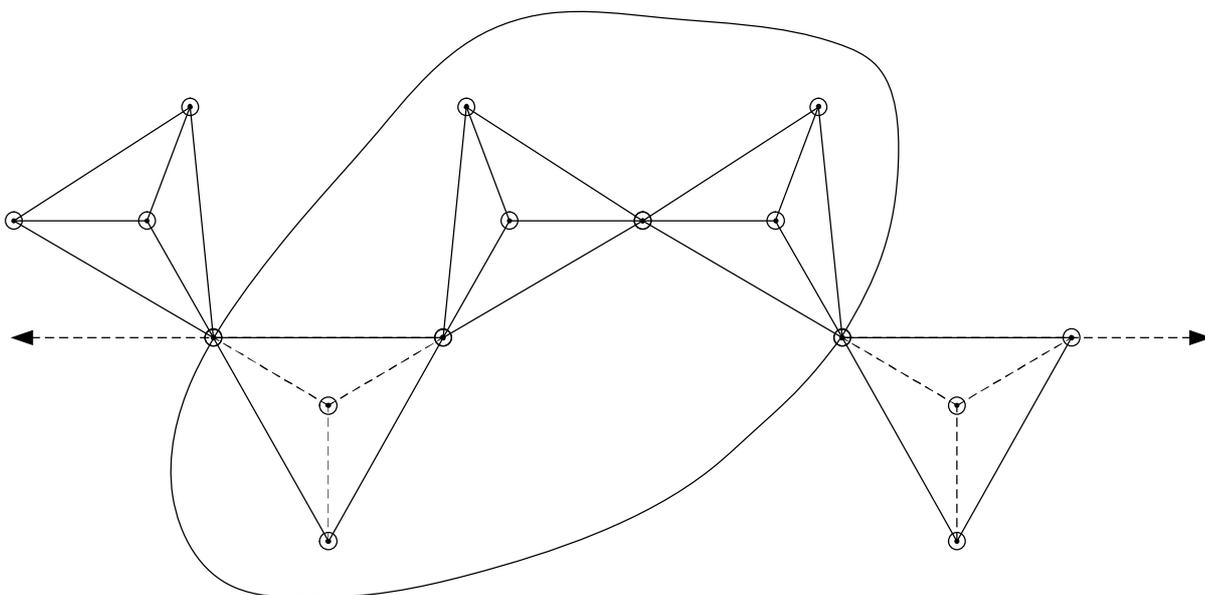


Рис. П.3. Волластонитовая цепочка $[Si_3O_9]^{6-}$

3. Силикаты с изолированными шестичленными кольцами $[Si_6O_{18}]^{12-}$
(рис. П.4).

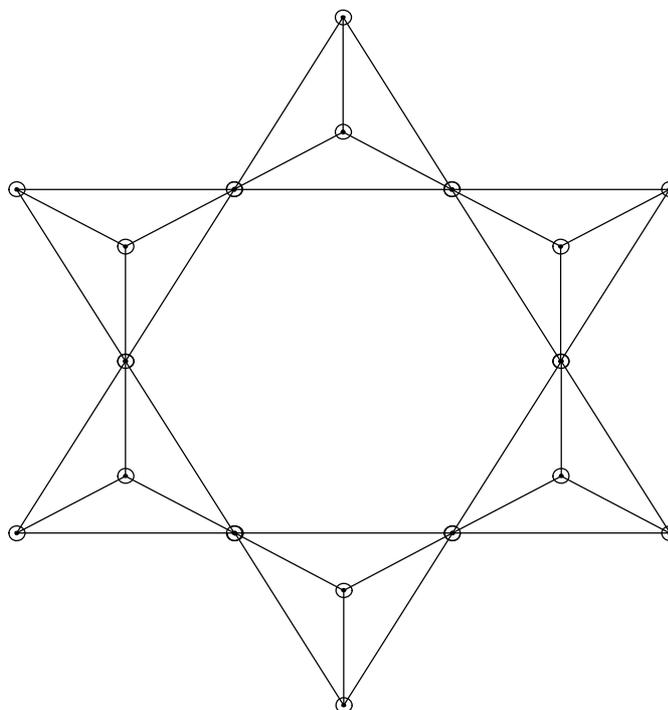


Рис. П.4. Шестичленное кольцо $[Si_6O_{18}]^{12-}$

Тетраэдра соединяются двумя вершинами и образуют замкнутые плоские изолированные шестичленные кольца, соединяющиеся друг с другом лишь через катионы, которые располагаются около свободных атомов кислорода (по два в каждом тетраэдре).

4. Слоистые силикаты – слои образованы тетраэдрами, соединяющимися между собой так, что три иона кислорода каждого тетраэдра принадлежит одновременно двум ионам кремния и только четвертый (активный) ион кислорода полностью принадлежит соответствующему тетраэдру (рис. П.5).

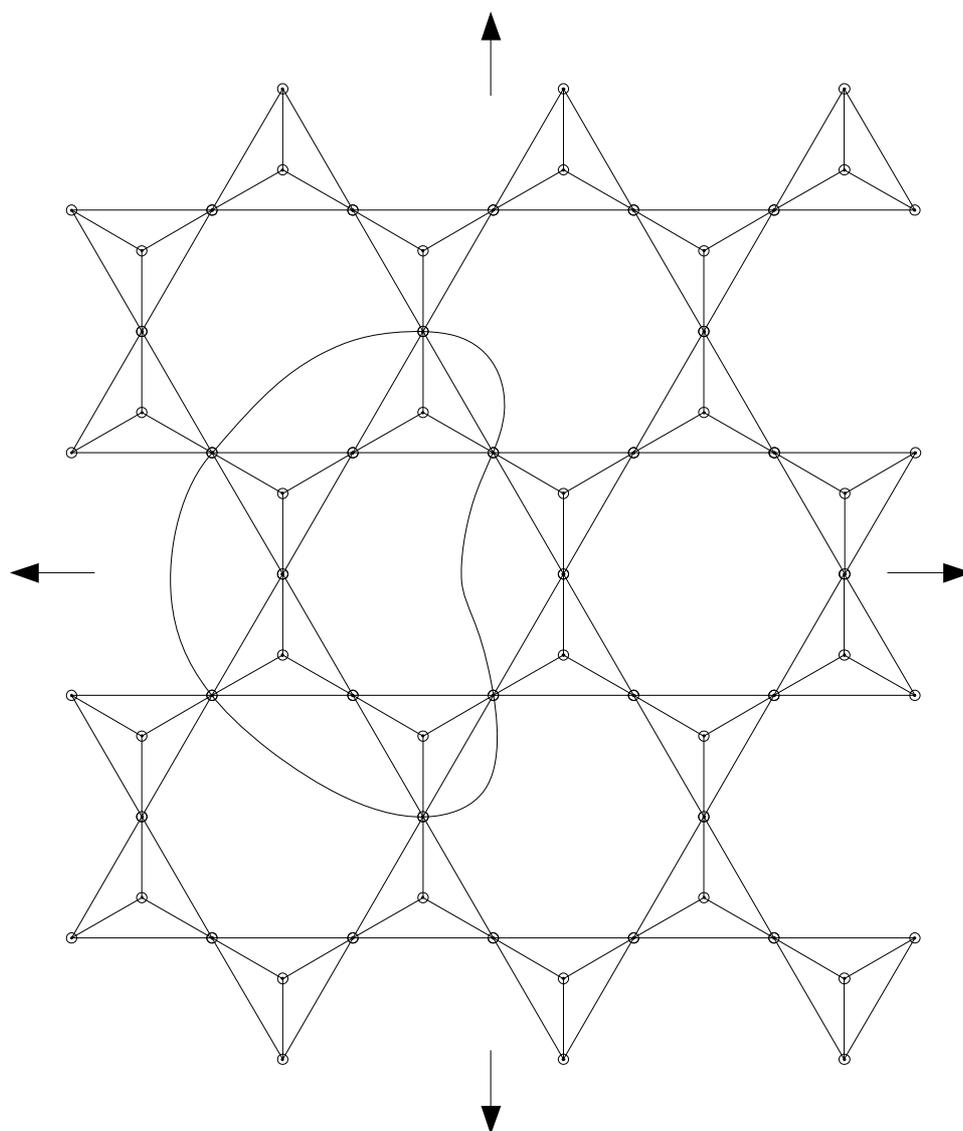
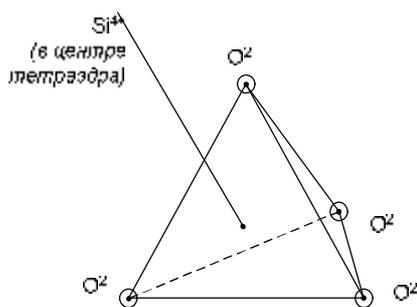


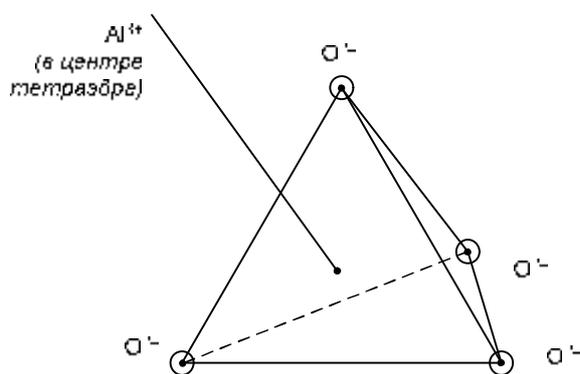
Рис. П.5. Непрерывный слой $[Si_4O_{10}]^{4-}$

Все активные ионы кислорода направлены в одну сторону, например, вверх по отношению к плоскости слоя. Между слоями располагаются соответствующие катионы, группы $(OH)^-$ и проч.

5. Каркасные силикаты – каждый из четырех ионов кислорода любого тетраэдра принадлежит одновременно двум соседним тетраэдрам. Т.е. все тетраэдры, соединяющиеся между собой вершинами, образуют бесконечный трехмерный каркас. Следовательно, появление катионов в структуре таких силикатов возможен лишь в случае замещения части Si^{4+} на Al^{3+} (рис. П.6). Образуется алюмокремнекислородный каркас $[Al_xSi_{(n-x)}]^{x-}$ и появляются отрицательные заряды, компенсируемые катионами, которые располагаются в структурных пустотах.



а)



б)

Рис. П.6. Тетраэдры: а) $[SiO_4]^{4-}$ и б) $[AlO_4]^{5-}$

Составитель

Комлева Галина Павловна

**Программа и методические указания
по курсу «Минералогия и кристаллография»**

для студентов
заочного отделения по специальности ХТТН и СМ

Редактор В.Л. Родичева

Подписано в печать Формат Бумага писчая.
Усл. печ. л. . Уч.-изд. л. . Тираж 100 экз. Заказ

ГОУВПО «Ивановский государственный химико-технологический
университет»
Отпечатано на полиграфическом оборудовании кафедры экономики и
финансов ГОУВПО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, пр. Ф. Энгельса, 7