

ბ. ბ. ბოკი

პრისჯადოქიმია

მეორე რუსული გამოცემის თარგმანი

სსრ კავშირის უმაღლესი და საშუალო სპეციალური განათლების
სამინისტროს მიერ დაშვებულია დამზარე საბელმძღვანელოდ
უმაღლესი სასწავლებლებისათვის

თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა
თბილისი 1968

Георгий Борисович Бокий
Кристаллохимия
(на грузинском языке)
Издательство Тбилисского университета
Тбилиси 1968

მთარგმნელი ჯ. სურგულაძე
რედაქტორები გ. გვახარია, გ. ცინცაძე
გამომცემლობის რედაქტორი დ. ქივიძე
ტიპრედაქტორი ი. ჩაგელიშვილი
კორექტორი მ. ვახეიშვილი.

ზელმოწერილია დასაბეჭდად 1-IV-68.
ქალაქის ფორმატი 70×108¹/₁₆. ნაბეჭდი თაბახი
33,6. სააღრიცხვო-საგამომცემლო თაბახი 29,44
ტირაჟი 1000. შევკ. 1332.

შანი 1 შან. 45 კპპ.

თბილისის უნივერსიტეტის გამომცემლობა, თბილისი თ. ჭავჭავაძის ქროსა., 1
Издательство Тбилисского университета, Тбилиси,
пр. И. Чавчавадзе, 1

Типография ГПИ, ул. Ленина, 69.
საი-ს სტამბა, ლენინის ქ., 69.

ქართული ბამოცემის წინასიტყვა

კრისტალოგრაფიის კურსს, რომელიც უშეტეს ქიმიურ უმაღლეს სასწავლებლებში იკითხება, ის ნაკლი აქვს, რომ იგი არსებითად გეომეტრიულ კრისტალოგრაფიას ეძღვნება, რაც მას თითქმის მთლიანად წყვეტს ქიმიისაგან. ამ მიზეზის გამო ბოლო ხანებში დაისახა კრისტალოქიმიის კურსით მისი შეცვლის ტენდენცია. მაგრამ, ამასთან, გაჩნდა ახალი სიძნელე—კრისტალოგრაფიის გარეშე კრისტალოქიმიის საფუძვლების გადაცემის შეუძლებლობა. „კრისტალოქიმიის“ წიგნში ჩვენ შევეცადეთ ეს ორი ნაკლი გამოგვერიცხა. პირველი თავი ჩვენ კრისტალოგრაფიის საფუძვლების განხილვას მივუძღვენით, რამაც ეს წიგნი უნივერსიტეტის ქიმიური ფაკულტეტის და ქიმიური უმაღლესი სასწავლებლების კრისტალოგრაფიის და კრისტალოქიმიის არსებული პროგრამების შესაბამისი გახადა. ეს თავი თავისი მოცულობით მასალის გადმოცემის სისრულის მხრივ პრეტენზიას არ აცხადებს. ის შეიცავს გეომეტრიული კრისტალოგრაფიის ცალკეული ცნებების მხოლოდ იმ მინიმუმს, რომელიც აუცილებელია კრისტალოქიმიის ძირითადი საკითხების გასაგებად, რაც გადმოცემულია ელემენტარულად.

ვისთვისაც კრისტალოგრაფია უკვე ცნობილია და სურვილი აქვს გაეცნოს კრისტალოქიმიას, იგი გასაგები იქნება იმ შემთხვევაშიც, თუ ასეთი მკითხველი პირდაპირ წიგნის მეორე ნაწილთ დაიწყებს სარგებლობას.

ქიმიის ფაკულტეტებზე კრისტალოგრაფიის და კრისტალოქიმიის კურსმა სტუდენტებს უნდა მისცეს ძირითადი წარმოდგენა მყარ მდგომარეობაში არსებული ნივთიერების ბუნებაზე.

ბუნებრივ და სამრეწველო პროდუქტთა უმრავლესობა, მაგალითად მეტალები, შენადნობები და თითქმის ყველა მინერალი, ქიმიური და სხვა დარგების მრეწველობის მთელი რიგი პროდუქტები კრისტალურია.

ქიმიის დავალებულია კრისტალოგრაფიისაგან მოლკულუმბში და კრისტალებში ატომების სივრცითი განლაგების ზუსტი ცოდნითა და ატომებს შორის მანძილების ზუსტი განსაზღვრით. კრისტალოქიმიამ არის სტერეოქიმიის და კრისტალოგრაფიის თავისებური სინთეზი.

კრისტალთა გეომეტრიული და ოპტიკური თვისებები ფართოდ გამოიყენება ქიმიურ ნაერთთა იდენტიფიკაციისათვის. ფაზური ანალიზის მეთოდს, რომელიც კრისტალთა შესაბამისი კონსტანტების განსაზღვრას ემყარება, ბოლო ხანებში ქიმიის ფართოდ გავრცელდა. რიგ შემთხვევაში, მაგალითად იზომერების, პოლიმერების, მოდიფიკაციების და სხვადასხვა ნარევის კვლევის დროს კრისტალოგრაფიული მეთოდი საიმედო პასუხს გვაძლევს ყოველი

ნივთიერების ინდივიდუალობაზე, მაშინ როდესაც ჩვეულებრივი ქიმიური შე-
თორი ხშირად ამ საკითხზე ერთმნიშვნელობიან პასუხს არ იძლევა.

კრისტალოგრაფიის და კრისტალოქიმიის კურსმა აგრეთვე ხაზი უნდა
გაუსუფას საგნის სპეციფიკას, რისთვისაც აუცილებელია მესრისებრი აღნაგო-
ბისა და ვექტორულობის, როგორც კრისტალის ძლიერ დამახასიათებელი
თვისებების, კარგად წარმოდგენა. კრისტალოგრაფიის ყველა ნაწილის გადმო-
ცემის დროს თანმიმდევრულად უნდა იქნეს გამოყენებული სიმეტრიის
პრინციპი.

წიგნი ოთხ ნაწილად იყოფა.

პირველი ნაწილი შეიცავს მოკლე ცნობებს გეომეტრიული კრისტალო-
გრაფიის შესახებ, მეორე მიძღვნილია კრისტალთა სტრუქტურის გეომეტ-
რიული თეორიისადმი. მათი საერთო მოცულობა წიგნის მესამედს შეადგენს.
მესამე ნაწილი ძირითადი ნაწილია. აქ გადმოცემულია კრისტალოქიმიის ძი-
რითადი ცნებები. მეოთხე ნაწილში განხილულია ნაერთთა უმნიშვნელოვა-
ნესი კლასების კრისტალოქიმიისა.

„კრისტალოქიმიის“ გადათარგმნა ქართულ ენაზე მნიშვნელოვნად გაზრ-
დის მისი მკითხველების რიცხვს და უმჭველად ხელს შეუწყობს კრისტალო-
ქიმიის საფუძვლების ცოდნის შემდგომ გაურცელებას ქიმიკოსთა შორის და
ამით თვით ქიმიის განვითარებასაც ჩვენს მრავალეროვან ქვეყანაში.

გ. ბ. ბოკი

გეომეტრიული კრისტალოგრაფიის ქანონები

თ ა ვ ი I

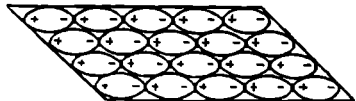
კრისტალის, კრისტალური ნივთიერებისა და კრისტალოგრაფიის ცნება

§ 1. კრისტალური ნივთიერება

ბუნებაში არსებული ყოველი ნივთიერება სამი ძირითადი აგრეგატული მდგომარეობიდან ერთ-ერთ—გაზობრივ, თხევად ან მყარ მდგომარეობაში გვხვდება. მყარი აგრეგატული მდგომარეობა კრისტალური მდგომარეობის თითქმის იდენტურია. ყოველი მდგომარეობა მეორისაგან განსხვავდება მატერიალური ნაწილაკების ურთიერთმიმართ მოძრაობის ბუნებით.

გაზებში ეს მოძრაობა უწყესრიგოა. მათში მატერიალური ნაწილაკების—მოლეკულების ან ატომების ურთიერთმიზიდულობა შეიძლება უგულვებელყოფთ და პირველი მიახლოებით შეიძლება მივიჩნიოთ, რომ ეს ნაწილაკები ურთიერთდაჯახების დროს განიზიდებიან დრეკადი სფეროების კანონის მიხედვით.

სითხეებში ნაწილაკების მოძრაობა გაცილებით შენელებულია, შეიმჩნევა დროებითი მოწყობილობა ურთიერთქმედების ძალების—მიზიდულობის ძალების მეოხებით. ნაწილაკებს შორის მანძილი გაცილებით ნაკლებია კიდრე გაზებში, რაც ადვილად აიხსნება გაზებისა და სითხეების სრულიად განსხვავებული შეკუმშვის უნარით.



კრისტალებში მატერიალური ნაწილაკები, მაგალითად მოლეკულები, ერთიმეორის მიმართ ორიენტირებული არიან. ამის შედეგად კრისტალი გარკვეულ ფორმას ღებულობს ამა თუ იმ მრავალწახნაგას სახით (სურ. 1). მატერიალური ნაწილაკები ასრულებენ თხურ რხევას წონასწორობის მდგომარეობის მახლობლად. თუ ტემპერატურა კრისტალის დნობის ტემპერატურისაგან დაშორებულია, მაშინ კრისტალში, როგორც წესი, ნაწილაკები წინსვლით მოძრაობას არასოდეს ასრულებენ. ამით კრისტალი სითხისაგან შევეთრად განსხვავდება.

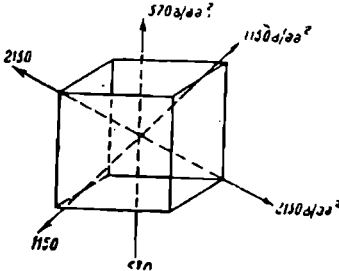
ნახ. 1. კრისტალური მრავალწახნაგას პროექცია. ნაჩვენებია მოლეკულების ორიენტირება

ყველა აგრეგატულ მდგომარეობაში მატერიალური ნაწილაკების მიზიდულობის ძალების ბუნება ყოველთვის ელექტრულია. მაგალითად, მოლეკულურ კრისტალში, ე. ი. კრისტალში, რომელიც აგებულია ნეიტრალური ნაწილაკებისაგან, ნაწილაკების ურთიერთორიენტირება დაკავშირებულია ელექტრული ძალების—დიპოლების არსებობასთან.

ნივთიერება რომ უწყსრიგო (თხევადი) მდგომარეობიდან მოწყსრიგებულ (კრისტალურ) მდგომარეობაში გადავიდეს, ყოველთვის აუცილებელია რალაც დრო, რასაც კრისტალიზაციის დრო ეწოდება. თუ გაცივება და გამყარება მიმდინარეობს უფრო სწრაფად იმ დროსთან შედარებით, რაც აუცილებელია კრისტალიზაციისათვის, წარმოიშობა ამორფული, ანუ მინისებრი სხეული, რომელშიც ნაწილაკები მოუწყსრიგებელი რჩებიან, როგორც სითხეში.

§ 2. კრისტალის ძირითადი თვისებები

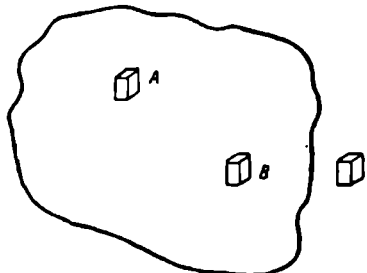
კრისტალის ერთ-ერთი მთავარი თვისებაა ანიზოტროპია, ე. ი. არათანაბრთვისებინაობა. ეს ტერმინი ნიშნავს მიმართულების შესაბამისად თვისებების შეცვლას.



ნახ. 2. ქვამარილის კრისტალის გამძლეობა მიმართულების შესაბამისად

ასე, მაგალითად, თუ ქვამარილის კრისტალიდან სხვადასხვა მიმართულებით ამოვჭერთ 1 მმ³ განივეკვების პატარა ლეროებს და წყვეტაზე გამოვცდით, აღმოჩნდება, რომ მათ აქვთ სხვადასხვა გამძლეობა. მაგალითად, კუბის წყვეტი წახნაგის მართობულად და დანარჩენი წახნაგების პარალელურად ამოჭრილი ლერო გაწყდება 570 გ/მმ³ ძალის მიყენებით (ნახ. 2). კუბის წახნაგების დიაგონალის პარალელურად ამოჭრილი ასეთივე ლერო გაწყდება კუბის სივრცითი დიაგონალის გასწვრივ აღმოჩნდება. მისი გაწყვეტა მოხდება

1150 გ/მმ³ ძალის მიყენებით, ხოლო ამოჭრილი ლერო ყველაზე მტკიცე 2150 გ/მმ³-ზე მეტი ძალის მიყენების დროს. თუ ასეთ ლეროებს მინიდან ან სხვა რომელიმე იზოტროპული ნივთიერებიდან ამოვჭერთ, მიმართულებისაგან დამოუკიდებლად ისინი ერთნაირი დატვირთვის დროს გაწყდებიან. ამით განსხვავდებიან ანიზოტროპული ნივთიერებები იზოტროპულიაგან.



ნახ. 3. კრისტალური ნივთიერების ერთგვაროვნების ილუსტრაცია

ამავე დროს კრისტალები ერთგვაროვან სხეულებს წარმოადგენენ. კრისტალური ნივთიერების ერთგვაროვნება იმაში მდგომარეობს, რომ მისი ერთნაირი ფორმის და ორიენტირების ორი უბანი თვისებებით ერთნაირია (ნახ. 3).

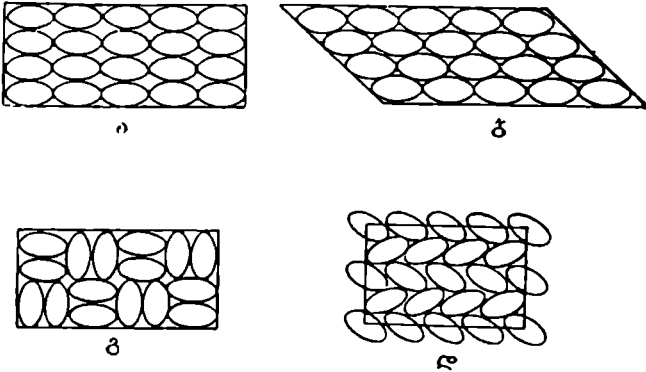
კრისტალური ნივთიერების მესამე მნიშვნელოვანი თვისებაა სიბრტყეებიანი მრავალწახნაგების წარმოშობის, ანუ ე. წ. თვითშემოფარგვლის

უნაჩო. ეს თვისება აგრეთვე შიგა (ატომური) მოწყობის მდგომარეობის შედეგია. თუ ზრდის დროს კრისტალი მექანიკურ წინააღმდეგობას არ წააწყდება, ის იზრდება ამოზნექილი მრავალწახნაგას სახით.

დასასრულ, კრისტალის მნიშვნელოვანი თვისებაა მისი სიმეტრია. ამაზე დაწერილებით ქვემოთ შევჩერდებით.

§ 3. კრისტალი და კრისტალური ნივთიერება

კრისტალური მდგომარეობა გაზისებრი და თხევადი მდგომარეობისაგან განსხვავებით გაცილებით უფრო მრავალფეროვანია. ერთი და იმავე შედგენილობისა და ფორმის მოლეკულები კრისტალებში შეიძლება განლაგებული იყოს სხვა-



ნახ. 4. ერთფეროვანი ნაწილაკების წყობის სხვადასხვა შემთხვევა

დასხვაგვარად (ნახ. 4 ა, ბ, გ, დ). წყობის თავისებურებაზე დამოკიდებულია ნივთიერების ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები. ამგვარად, ერთი და იმავე შედგენილობის ქიმიურ ნივთიერებებს შეიძლება ჰქონდეთ და მართლაც ხშირად აქვთ სხვადასხვა ფიზიკური თვისებები. თხევადი მდგომარეობისათვის ასეთი მრავალფეროვნება სრულებით არაა დამახასიათებელი, ხოლო გაზებისათვის კი შეუძლებელია.

მაგალითად, თუ ავიღებთ ლაბორატორიისათვის ჩვეულებრივ ქვამარილს, უმიკროსკოპოდაც კი ადვილად შევამჩნევთ პატარა კრისტალებს. ყოველი კრისტალი შედგენილობით არის NaCl, მაგრამ, ამასთან, მას აქვს ინდივიდის ნიშნებიც; ის შეიძლება იყოს დიდი ან პატარა, კუბის ან სწორკუთხოვან-პარალელეპიპედის ფორმის, წახნაგებით სხვადასხვაგვარად შემოთარგლული და ა. შ.



ნახ. 5. მეტალის შლიფის ფოტოგრაფია დიდი გადილებით

სითხეებში შეუძლებელია ცალკეული ინდივიდების—წევების დანახვა, კრისტალურ ნივთიერებებში კი ისინი ჩანან.

თუ მეტალის შლიფს მიკროსკოპში გავსინჯავთ, აქაც აღმოჩნდება ცალკეული პატარა კრისტალები (ნახ. 5) თითოეულისათვის დამახასიათებელი ინდივიდუალური ნიშნებით. თუ გვსურს ხაზი გავეუსვათ იმას, რომ საქმე გვაქვს ერთეულ, ცალკეულ კრისტალთან, კრისტალურ ინდივიდთან, მაშინ მას ვუწოდებთ **ზონოკრისტალს**. ბევრ წიგნში ტერმინ „კრისტალს“ უწოდებენ როგორც ცალკე კრისტალს, ისე კრისტალურ ნივთიერებას. აღსანიშნავია, რომ ზოგჯერ გვხვდება კრისტალთა დანაგროვები, რომელსაც კრისტალურ აგრეგატს უწოდებენ. 5 ნახაზზე მეტალის შლიფი კრისტალური აგრეგატის კარგ მაგალითს წარმოადგენს. აქ ცალკეული კრისტალები წახნაგებით თითქმის არ არის შემოფარგლული. ეს ხშირია სწრაფი კრისტალიზაციის დროს, როდესაც ის მდნარში ერთდროულად მრავალ წერტილში იწყება. მზარდი კრისტალები ერთიმეორის ზრდას აბრკოლებენ და ხელს უშლიან თითოეული მათგანის წესიერ შემოფარგვლას.

§ 4. კრისტალოგრაფია

კრისტალოგრაფია შეისწავლის კრისტალების მრავალგვარობას, ისევე როგორც ბოტანიკა—მცენარეთა, ხოლო ქიმიკა ქიმიურ ნაერთთა მრავალგვარობას და ა. შ.

ის ამ მრავალგვარობაში გამოაელენს ერთიანობის ნიშნებს (კანონებს), იკვლევს ერთეული კრისტალების და კრისტალური აგრეგატების თვისებებსა და აღნაგობას (სტრუქტურას). კრისტალოგრაფია შეისწავლის კრისტალებში მიმდინარე მოვლენებს, კრისტალის ურთიერთქმედებას გარემოსთან, ამა თუ იმ ზემოქმედების შედეგად კრისტალებში გამოწვეულ ცვლილებებს. ერთი სიტყვით, კრისტალოგრაფია არის მეცნიერება, რომელიც ყოველმხრივ შეისწავლის კრისტალურ ნივთიერებას.

კრისტალოგრაფიას, ჩვეულებრივ, სამ ნაწილად ჰყოფენ: გეომეტრიულ კრისტალოგრაფიად, ქიმიურ კრისტალოგრაფიად (კრისტალოქიმიკა) და ფიზიკურ კრისტალოგრაფიად (კრისტალთა ფიზიკა). ორი უკანასკნელი ნაწილის შესწავლა ერთიმეორისაგან დამოუკიდებლად შეიძლება, მაგრამ ორივე იმპარება პირველ ნაწილს, რომლის ცოდნის გარეშე მათი რაციონალური გადმოცემა შეუძლებელია.

იმის გამო, რომ კრისტალურ ნივთიერებას, არაკრისტალური ნივთიერებისაგან განსხვავებით, აქვს მოწესრიგებული ატომური სტრუქტურა და ანიზოტროპულობა, კრისტალოგრაფიის მეთოდები მკვეთრად განსხვავდება სხვა მეცნიერებათა მეთოდებისაგან. სიმეტრია ელინდება კრისტალების გარეგან ფორმაში, მათ სტრუქტურაში, კრისტალებში მიმდინარე ფიზიკურ მოვლენებში, გარემოსთან კრისტალის ურთიერთქმედებაში, იმ ცვლილებებში, რომელიც ცალკე კრისტალი გარემოს ზემოქმედების დროს განიცდის, ამიტომ კრისტალოგრაფიის მეთოდის თავისებურებას წარმოადგენს ყველა შემთხვევაში სიმეტრიის პრინციპის თანმიმდევრობითი გამოყენება. კვლევის ამ, ძლიერ სპეციფიკური, მეთოდის გამო კრისტალოგრაფია წარმოადგენს დამოუკიდებელ მეცნიერებას და სხვა მეცნიერებებთან დაკავშირებულია კონკრეტულ შემთხვევა-

ში კვლევის ამოცანების და საგნების კერძო დამთხვევით. კრისტალური ნივთიერების შესწავლა შეუძლებელია მისი წარმოშობის პროცესის გარეშე, თხევადი და გაზისებრი ფაზების გარეშე. ამ პროცესებს შეისწავლის ფიზიკური ქიმია, რადგან ყველა პროცესი ან წონასწორობის მდგომარეობა დამოკიდებულია გარემოს ფიზიკურ-ქიმიურ პირობებზე. კრისტალურ ნივთიერებაში ატომების და მოლეკულების ფარდობითი განლაგება დამოკიდებულია თვით ატომების თვისებაზე, მათ ქიმიურ ბუნებაზე. აქედან გამომდინარეობს მისი მჭიდრო კავშირი ქიმიასთან, განსაკუთრებით სტერეოქიმიასთან. კრისტალებში ატომები და მოლეკულები წარმოქმნიან გეომეტრიულად წესიერ კომპლექსებს, მათი ერთობლიობა განსაზღვრავს კრისტალების ფორმას მრავალწახნაგების სახით. მრავალწახნაგებს კი მათემატიკა და, პირველ რიგში, გეომეტრია შეისწავლის. ცხადია აგრეთვე კრისტალოგრაფიის კავშირი ფიზიკასთან, განსაკუთრებით კი ფიზიკის იმ განაყოფებთან, რომლებიც მყარი სხეულის სხვადასხვა თვისებას შეისწავლიან. ბოლო წლებში ინტენსიურად ვითარდება მრეწველობა, რომელიც მონოკრისტალების სხვადასხვა თვისებას — ოპტიკურს, ელექტრულს, მეკანიკურს და სხვ. იყენებს. ქიმიასთან, ფიზიკურ ქიმიასთან და ფიზიკასთან კრისტალოგრაფიის კავშირი იმდენად მჭიდროა, რომ მათ შორის პირობითი საზღვრის გატარებაც კი ძნელია.

ცხადია კრისტალოგრაფიის კავშირი გეოლოგიურ დისციპლინებთანაც, პირველ ყოვლისა მინერალოგიასთან, გეოქიმიასა და პეტროგრაფიასთან. მინერალების დიდი უმეტესობა კრისტალურია, და რადგან ბევრი მათგანი ცნობილია კარგად განვითარებული კრისტალების სახით, ამიტომ კრისტალოგრაფიას თავის საწყის სტადიაში მინერალოგიის ნაწილად მიიჩნევენ. კრისტალთა გარეგანი ფორმა ჯერ კიდევ მინერალთა მთავარ დიაგნოსტიკურ ნიშნად რჩება, ხოლო მინერალების ატომური სტრუქტურების კრისტალოქიმიური კვლევა მინერალების თანამედროვე სისტემატიკის საფუძველია. კვლევის ზოგი კრისტალოგრაფიული მეთოდიკა მნიშვნელოვან როლს ასრულებს გეოლოგიურ დისციპლინებში; მაგალითად, კრისტალთა ოპტიკური ანალიზი დღეს პეტროგრაფიის ძირითად მეთოდს წარმოადგენს.

§ 5. კრისტალური ნივთიერების გავრცელება

უძველეს დროში ფიქრობდნენ, რომ კრისტალი დიდ იშვიათობას წარმოადგენს. მართლაც, ბუნებაში დიდი ზომის კრისტალები არც თუ ისე ხშირია, მაგრამ წვრილკრისტალური ნივთიერებები ძლიერ ხშირად გვხვდება. როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, მატერიის მყარი მდგომარეობა, ჩვეულებრივ, მისი კრისტალური მდგომარეობის ეკვივალენტურია, მაგალითად, კრისტალურია თითქმის ყველა ქანი; გრანიტები, კვიშაქვები, კირქვები და სხვ. კრისტალურია თითქმის ყველა მადანი, რომელიც მეტალურგიული მრეწველობის ნედლეულს წარმოადგენს. კრისტალურია აგრეთვე მიტალურგიული მრეწველობის ის პროდუქტები, რომლებიც მიიღება მადნების გადამუშავების შედეგად — ყველა ლითონი და მათი შენადნობები. წვრილი კრისტალებისაგან შედგება აგრეთვე ყველა საშენი მასალა. ქიმიური მრეწველობის მყარი პროდუქტების უმრავლესობა აგრეთვე კრისტალურია (შაბები, გვარჯილა, შაბამანი, სოლა, ნათფალინი და სხვ.), ხოლო თხევადი ქიმიური პროდუქტები,

მაგალითად ნავთობის წარმოების ზოგი პროდუქტი ან არაორგანული მეთავე-
ბი, ადვილად შეიძლება მიღებულ იქნეს კრისტალურ მდგომარეობაში დაბალ
ტემპერატურაზე. კვლევის მეთოდების სრულყოფის მეოხებით თანდათან (და-
საწყისში ვიზუალური მეთოდი, შემდეგ მიკროსკოპია, რენტგენული ანალიზი,
ელექტრონოგრაფია და სხვ.), კრისტალური აღმოჩნდა ნივთიერებებში, რომ-
ლებშიც მანამდე ამორფულად მიაჩნდათ.

ახლა ვიცით, რომ ორგანიზმის ზოგიერთი ნაწილიც კი კრისტალურია,
მაგალითად თვალის რქოვანა. ცილების და ვირუსების რენტგენოსტრუქტურ-
ული და კრისტალოქიმიური კვლევა ცალკე მეცნიერულ მიმართულებად
განვითარდა. უმკველია კვლევის კრისტალოგრაფიული მეთოდების შემდგომი
დანიერვა ქიმიის და ბიოლოგიაში.

§ 6. კრისტალიზაცია. მონოკრისტალის მრეწველობა

კრისტალოგრაფიაში განსაკუთრებული ადგილი უჭირავს კრისტალიზა-
ციას. გაზისებრი, თხევადი და მყარი ფაზებიდან კრისტალთა მიღების პრო-
ცესებს ახლა ფრად ინტენსიურად სწავლობენ. ისინი საჭიროა არა მარტო
ფაზური გადასვლების თეორიის განვითარებისათვის. ახლა მონოკრისტალების
მსოფლიო მრეწველობის შექმნის მოწმენი ვართ.

ამჟამად კრისტალების მრავალგვარობას და მათ სპეციფიკურ თვისე-
ბებს ინტენსიურად იყენებენ მეცნიერებაში და ტექნიკაში. მაგალითად, ცნო-
ბილია, რომ ოპტიკური პრიზმებისა და ლინზების დასამზადებლად, რომლე-
ბიც ულტრაიისფერ და ინფრაწითელ სხივებს ატარებენ, გამოყენებულია NaCl ,
 LiF , CaF_2 , SiO_2 და სხვ. მონოკრისტალები. დიდი ზომისა და სრულყოფილი
მონოკრისტალების სახით ამ ნივთიერებების მიღება ფრად ძნელი ამოცა-
ნაა. ამასთან, ტექნიკა ითხოვს ახალი მონოკრისტალების სულ უფრო მეტსა
და მეტ რაოდენობას, მრეწველობაში ფართოდ გაფრცელდა კვარცის SiO_2 ,
სეგნეტის მარილის $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6\text{KNa} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ და სხვა მონოკრისტალები. მონოკრის-
ტალებს იყენებენ ზუსტი ხელსაწყოებისათვის, კერძოდ, საათების საკისურები
მზადდება ლალისაგან Al_2O_3 , Cr_2O_3 -ის მცირე მინარევით. ყველა ქვეყანაში,
სადაც მრეწველობა განვითარებულია, მრავალი მუშა და ინჟინერი მუშაობს
მონოკრისტალების მიღებაზე. სხვადასხვა ლუმინესცენციური კრისტალების და
ნახევარგამტარების მონოკრისტალების გამოყენებამ მეცნიერებაში და მრეწ-
ველობაში უკვე მთელი ეპოქა შექმნა.

კრისტალების შექმნა ჩვეულებრივ უკავშირდება ზესუფთა ნივთიერება-
თა გამოყენებას, რის გამოც კრისტალოგრაფების, ქიმიკოსებისა და ფიზიკო-
სების ამოცანებში ამ პრობლემის ირგვლივ გაერთიანდა.

ბევრი, ვინც უახლოეს წლებში ქიმიურ ფაქულტეტს ამთავრებს, მონო-
კრისტალების მრეწველობაში იმუშავებს.

კრისტალოგრაფიის საფუძვლების და განსაკუთრებით კი კრისტალოქი-
მიის ცოდნის გარეშე მათი იქ მუშაობა ნაკლებად საინტერესო და ნაკლებად
ნაყოფიერი იქნება.

ქრისტალეზში ორწახნაგა კუთხეების მუდმივობის კანონი

§ 1. ქრისტალეზის გარემანი ფორმების შესწავლისადმი მიძღვნილი პირველი შრომები

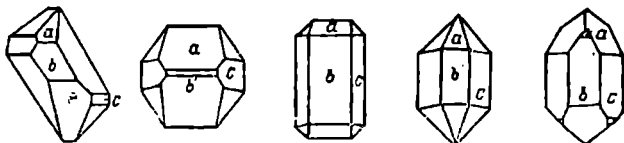
ძალიან დიდი ხანია, რაც კარგად ჩამოყალიბებული ქრისტალეზი ადამიანის ყურადღებას იქცევს. უძველეს დროში მათი არსებობა ბუნებაში ფანტასტიკურ წარმოდგენებს უკავშირდებოდა. ფიქრობდნენ, რომ კარგად განვითარებული ქრისტალეზი განსაკუთრებული მისტიკური თვისებებით არიან დაჯილდოებული; მათ მიაწერდნენ ავადმყოფობისაგან განკურნების ან, პირიქით, ზოგიერთი ავადმყოფობის გამოწვევის უნარს, ადამიანის ბედზე ზეგავლენას და სხვ. ქრისტალეზისადმი ასეთი განსაკუთრებული დამოკიდებულება ხელს უწყობდა მათ კოლექციონირებას, რაც, თავის მხრივ, მათ ფორმებზე უფრო დეტალური დაკვირვებების საშუალებას ზრდიდა. აღნიშნულმა გარემოებამ საბოლოოდ ნამდვილ მეცნიერულ განზოგადებამდე მიგვიყვანა.

უკვე ჩვენი წელთაღრიცხვის 79 წელს პლინიუს უფროსი აღნიშნავს ქრისტალეზის ბრტყელწახნაგაიანობას და სწორწიბოიანობას. სწორედ ეს დასკვნა შეიძლება გეომეტრიული ქრისტალოგრაფიის პირველ განზოგადებად ჩაითვალოს.

მას შემდეგ მრავალი ასეული წლის განმავლობაში ძლიერ ნელა და თანდათანობით გროვდებოდა მასალა, რამაც XVIII საუკუნის ბოლოს გეომეტრიული ქრისტალოგრაფიის მნიშვნელოვანი კანონის—ქრისტალეზში ორწახნაგოვან კუთხეთა მუდმივობის კანონის აღმოჩენა გინაპირობა. ეს კანონი, ჩვეულებრივ, უკავშირდება ფრანგი მეცნიერის რომე დე ლილის სახელს. მან 1783 წელს გამოაქვეყნა მონოგრაფია, რომელიც შეიცავდა ბუნებრივი ქრისტალეზის ორწახნაგა კუთხეებზე ჩატარებული გაზომვების დიდძალ მასალას.

მის მიერ შესწავლილი ყოველი ნივთიერების (მინერალის) ქრისტალი-სათვის მართებული აღმოჩნდა ის დებულება, რომ ერთი და იმავე შედგენილობის ყველა ქრისტალზე შესაბამის წახნაგებს შორის კუთხეები მუდმივია. რომე დე ლილის დამსახურება სწორედ იმაში მდგომარეობს, რომ მან კუთხეების მუდმივობის კანონი გააერთიანა ყველა ნივთიერებაზე, რომელთა ქრისტალეზის შოვნა და გაზომვა შესძლო. ეს შრომა მთელი მისი ხანგრძლივი ცხოვრების ნაყოფი იყო; ის თავის მუშაობის შედეგებს სისტემატურად შოახსენებდა მეცნიერებს პარიზში. ეს ცნობები ქრისტალოგრაფიის პირველი ლექციები იყო.

არ უნდა ვიფიქროთ, რომ რომე დე ლილის არ ჰყავდა წინამორბედები. კუთხეების მუდმივობის კანონის აღმოჩენის ისტორიამ ხანგრძლივი, თითქმის ორსაუკუნოვანი გზა განვლო, სანამ ის მწყობრად ჩამოყალიბდებოდა და განზოგადდებოდა ყველა კრისტალური ნივთიერებისათვის. მაგალითად. ი. კემლერი უკვე 1615 წელს მიუთითებდა თოვლის ფიფქის ცალკეულ სხივებს შორის 60° კუთხის მუდმივობაზე. 1669 წელს ნ. სტენსენმა კუთხეების მუდმივობის კანონი აღმოაჩინა კვარცისა და ჰემატიტის კრისტალებზე. ერთი წლის შემდეგვე ბართოლინი იმავე დასკვნებამდე მივიდა კალციტის კრისტა-



ნახ. 6. სურათი რომე დე ლილის წიგნიდან (1783 წ.), რომელიც გვიჩვენებს კუთხეების მუდმივობის კანონს კვარცის სხვადასხვა ფორმის კრისტალებზე

ლებზე, ხოლო 1695 წელს ლევენჰუკი—თაბაშირის კრისტალებზე. მან გვიჩვენა, რომ თაბაშირის როგორც მიკროსკოპიულად მცირე, ისე დიდ კრისტალებზე შესაბამის წახნაგებს შორის კუთხეები ტოლია.

რუსეთში კუთხეების მუდმივობის კანონი მ. ვ. ლომონოსოვმა აღმოაჩინა გვარჯილის (1749 წ.), პირიტის, ალმასის და ზოგი სხვა მინერალის კრისტალებზე. ერთდროულად შექმნა მწყობრი ჰიპოთეზა გვარჯილის მოლეკულური აღნაგობის შესახებ, რაზედაც დაწერილებით ქვემოთ შეგზერდებით. ლაბორატორიაში მიღებულ ქიმიურ ნაერთთა კრისტალებზე ძლიერ მრავალრიცხოვანი კვლევა ჩაატარა რუსეთის მეცნიერებათა აკადემიის ქიმიის კათედრაზე ლომონოსოვის შემცველმა ტ. ე. ლოვიცმა.

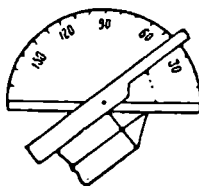
მაგალითის სახით განვიხილოთ კვარცის SiO_2 სხვადასხვა ფორმის კრისტალები (ნახ. 6) რომე დე ლილის შრომიდან. ყველა კრისტალს ის თვისება აქვს, რომ შესაბამის წახნაგებს შორის კუთხეები მუდმივია. ცალკეულ კრისტალებზე წახნაგები შეიძლება სხვადასხვაგვარად იყოს განვითარებული. ზოგ კრისტალზე განვითარებული წახნაგები შეიძლება არ შეგვხვდეს სხვა კრისტალებზე, მაგრამ თუ გავზომავთ კუთხეებს შესაბამის წახნაგებს შორის (მაგალითად a , b და c ნახ. 6), ვნახავთ, რომ ამ კუთხეების მნიშვნელობა მუდმივი დარჩება კრისტალთა ფორმის მიუხედავად.

§ 2. კრისტალთა გარეგანი მითოლოგია

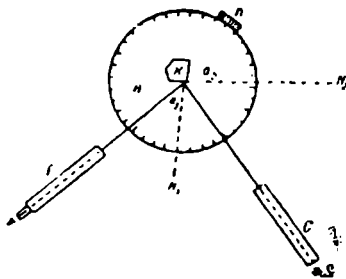
რომე დე ლილიმ კრისტალების გარეგანი მთლიანად ჩაატარა მისი მოწადის კარანეოს მიერ გამოგონილი კონტაქტური გონიომეტრიით. ეს ხელსაწყო (ნახ. 7) წარმოადგენს მოძრავ სახაზავიან ტრანსპორტირს, რომელიც ბრუნავს მის ცენტრში გამავალი ღერძის ირგვლივ. კუთხის გარეგნის დროს ტრანსპორტირის ნაპირი უნდა ეხებოდეს კრისტალის ერთ-ერთ წახნაგს, ხოლო მოძრავი სახაზავის ნაპირი—მეორეს. ტრანსპორტირის სკალაზე შეიძლება აითვალოს კრისტალის ორ წახნაგს შორის შესაბამისი კუთხის სიდიდე.

7 ნახაზზე ნაჩვენებია კვარცის კრისტალებზე a და b წახნაგებს შორის კუთხეების გაზომვა (ნახ. 6). ცხადია, რომ კონტაქტური გონიომეტრის დახმარებით კრისტალების გაზომვის სიზუსტე დიდი არაა. იგი ნახევარ გრადუსს არ აღემატება.

საკმაოდ დიდი სიზუსტე აღმოაჩნდა ამრეკლ გონიომეტრს, რომელიც 1809 წელს ვოლასტონმა გამოიგონა. მისი პრინციპი იმაში მდგომარეობს,



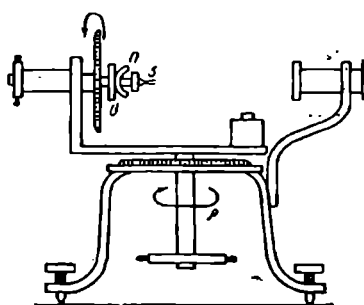
ნახ. 7. კვარცის კრისტალის წახნაგებს შორის კუთხეების გაზომვა კონტაქტური გონიომეტრით



ნახ. 8. ამრეკლი გონიომეტრის აგებულების პრინციპი:

K —კრისტალი; S —სინათლის წყარო; C —კოლიმატორი; f —ოკულარი; H —გრადუსებიანი ლიზბი; a_1, a_2 —კრისტალის წახნაგები; N_1, N_2 —წახნაგებისადმი მართობები

რომ მოძრავ მაგიდაზე, რომელსაც ლიზბი აქვს, გარკვეულ მდგომარეობაში ორიენტირდება გასაზომი კრისტალი (ნახ. 8). ლიზბის პარალელურ სიბრტყეში ორი ოპტიკური მილია. ერთიდან კრისტალზე ეცემა სხივის პარალელური კონა, რომელიც კრისტალიდან არეკვლის შემდეგ მეორე მილში მოხედება. ორი წახნაგიდან არეკვლის ანათელებს შორის სხვაობა წარმოადგენს მათ შორის კუთხის სიდიდეს- გაზომვის სიზუსტე შეკუნდს აღწევს. თუმცა, ამრეკლი გონიომეტრის უპირატესობა კონტაქტურ გონიომეტრთან შედარებით არა მარტო გაზომვის სიზუსტეშია. ამრეკლ გონიომეტრზე მუშაობის დროს ნაკლებია გაცილებით უფრო ნაკლები სიდიდის კრისტალები. ეს გარემოება საშუალებას იძლევა მნიშვნელოვნად გადიდდეს საკვლევი ნივთიერებათა რაოდენობა.



ნახ. 9. ორწრიანი გონიომეტრის სქემატური სურათი:

$კ$ —კრისტალი, $დ$ —დამცენტრაცი და $ი$ —საიუსტირო ნაღობი გონიომეტრის თავზე

ვოლასტონის ამრეკლი გონიომეტრის ნაკლი ისაა, რომ მას აქვს მხოლოდ ერთი ლიზბი და გაზომვის ჩატარება შესაძლებელია არა მთელი კრის-

ტალის, არამედ მხოლოდ ერთი ზონის (ზონა არის ერთობლიობა წახნაგებისა, რომლებიც პარალელურ წიბოებში იკვებებიან). სხვადასხვა ზონის წახნაგების გაზომვის დროს საჭიროა კრისტალის ხელახლა დაკვრა და იუსტირება (ე. ი. კრისტალის საჭირო მიმართულების შეთავსება ხელსაწყოს ღერძთან), რაც სიზუსტეს ამცირებს და კრისტალის მთლიან გაზომვას ახანგრძლივებს.

კრისტალების გაზომვის მეთოდის უკანასკნელი [ეტაპი იყო ე. ს. ფედოროვის მიერ (1889 წ.) ორწრიანი—თეოდოლიტური—გონიომეტრის გამოგონება. ამ ხელსაწყოს არ აქვს ზემოაღნიშნული ნაკლი. მსოფლიოს ყველა კრისტალოგრაფიული ლაბორატორია თანდათანობით გადავიდა ორწრიანი გონიომეტრით კრისტალების გაზომვაზე. ფედოროვმა ორწრიან გონიომეტრზე გაზომვის მეთოდის შემუშავებასთან ერთდროულად დაამუშავა ამ გაზომვების შედეგების მათემატიკური გაანგარიშების სისტემა.

კრისტალს კ (ნახ. 9) ურთიერთმართობული ბრტყელი და ცილინდრული ნალოების დახმარებით (საიუსტირო—ს და დამცენტრავი—დ აპარატებით) აყენებენ გონიომეტრის ფ ღერძის მიმართ გარკვეულ მდგომარეობაში. საიუსტირო და დამცენტრავ აპარატებთან ერთად ფ და ρ ღერძების ირგვლივ კრისტალის ბრუნვით შეგვიძლია მისი რომელიმე წახნაგი ისეთ მდგომარეობაში დავაყენოთ, რომ წახნაგიდან არეკლილი სხივი სამზერ მიღში მოხვდეს. ეს მდგომარეობა ფიქსირდება ორი ანათვალით ფ და ρ ლიმბებზე. თუ კრისტალის ყველა წახნაგს თანმიმდევრობით ასეთ მდგომარეობაში დავაყენებთ და ყოველი მათგანისათვის ანათვალს ავიღებთ ფ და ρ ლიმბებზე, გვექნება გასაზომი კრისტალის წახნაგებს შორის ყველა კუთხის დამახასიათებელი რიცხვითი სიდიდეები, სხვანაირად რომ ვთქვათ, გვექნება მათი სფერული კოორდინატები.

§ 3. კრისტალის გამოთვლის მეთოდები

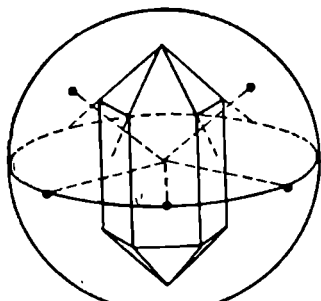
კრისტალების გამოთვლა გულისხმობს გონიომეტრზე კრისტალთა გაზომვის შედეგების მათემატიკური დამუშავების სისტემას.

ე. ს. ფედოროვმა ორწრიან გონიომეტრზე კრისტალთა გაზომვების მეთოდის დამუშავებასთან ერთდროულად დაამუშავა შესაბამისი გამოთვლების სისტემაც. კრისტალთა გამოთვლის დასრულებული გრაფიკული მეთოდი მოგვცა მეროე შესანიშნავმა რუსმა კრისტალოგრაფმა ი. ვ. ვულფმა.

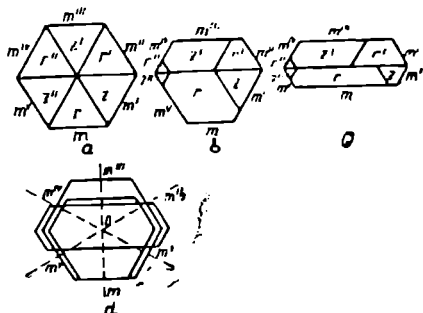
კრისტალთა გაზომვების შედეგის დამუშავების დროს, ჩვეულებრივ, ვემდეგი წესით ვსარგებლობთ. კრისტალის ცენტრს ვუთავსებთ სფეროს ცენტრს (ნახ. 10). კრისტალის ცენტრიდან დავუშვებთ მართობებს ყველა მის წახნაგზე და შევდევ მათ გავგარძელებთ სფეროს გადაკვეთამდე. ამის შემდეგ შეიძლება კრისტალი უკუვაგდოთ. ის შევეცალეთ სწორი ან ნახევრად სწორი ხაზების კონით. ამ დროს იკარგება სხვადასხვა კრისტალის წახნაგების ფორმებს შორის განსხვავება. ეს ნათლად ჩანს 11 ნახაზზე, სადაც მთავარი ღერძის მართობ სიბრტყეში მოცემულია კვარცის სამი კრისტალის კრილი. თუ თითოეულ კრისტალს კრისტალთა კონით შევცვლით, მაშინ ეს კონები ერთნაირი იქნება, მიუხედავად კრისტალების განსხვავებული ფორმისა. კრისტალური კონა დამახასიათებელია კრისტალის წახნაგთა შორის კუთხეების ჯგუ-

ფის, ე. ი. ინარჩუნებს მის უფრო მნიშვნელოვან მახასიათებელს, კუთხეთა მუდმივობის კანონის შესაბამისს. ამ კონაში წრფეებს შორის კუთხე წარმოადგენს წახნაგებს შორის კუთხის დამატებას 180° -მდე.

სფეროზე წერტილების აღნიშვნის შემდეგ (ნახ. 10) კრისტალური კონაც შეიძლება უკუვაგდოთ, რადგან სფეროზე წერტილებს შორის სფერო-



ნახ. 10. სფერული პროექციის პრინციპი

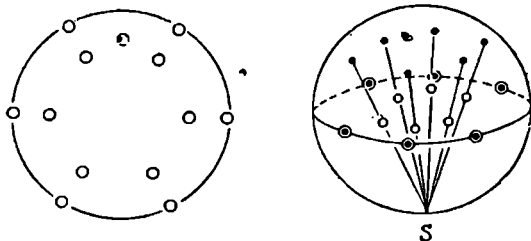


ნახ. 11. სხვადასხვანაირად შემოფარგლული კვარცის კრისტალთა შესაბამისი წახნაგების პარალელობის ილუსტრაცია:

a, b, c—ხედი ზემოდან, d—საში პროექცია განლაგებულია ერთიმეორაზე

ლი კუთხე შეესაბამება კრისტალური კონის შესაბამის \angle წრფეებს შორის კუთხეებს.

ბოლო სტადიაზე სფეროდან ეს წერტილები დაგეგმილება მის ეკვატორულ სიბრტყეზე (ნახ. 12). მივიღებთ კრისტალის ე. წ. სტერეოგრაფიულ

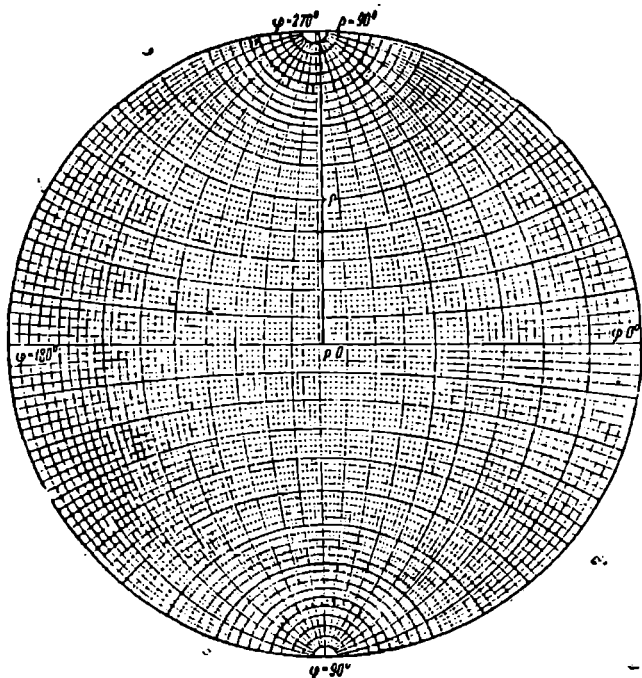


ნახ. 12. სტერეოგრაფიული პროექციის პრინციპი:

შავი წრეები — ნორმალის გამოსავალი სფეროზე, თეთრი — მათი პროექცია ეკვატორულ სიბრტყეზე (სტერეოგრაფიული პროექცია)

პროექციას. ამგვარად, სამგანზომილებიან გამოსახულებას შევცვლით ორგან-ზომილებიანით. პროექციაზე წახნაგებს შორის კუთხე რომ გავზომოთ, უნდა ვისარგებლოთ სპეციალური ბადით—ვულფის ბადით. თვით წერტილების პროექცია დაიტანება გასანთლულ ქაღალდზე, რომლის ქვეშ ათავსებენ ტრანსპარანტს—ვულფის ბადეს (ნახ. 13).

სტერეოგრაფიულ პროექციაზე ორ წერტილს შორის კუთხის გასაზომად გასანთლული ქალაქის ცენტრს ვუთავსებთ ვულფის ბადის ცენტრს, და გასანთლულ ქალაქს ვაბრუნებთ, სანამ წერტილები ვულფის ბადის ერთ-



ნახ. 13. ვულფის ბადე

ერთ მერიდიანს არ დაემთხვევა. მერიდიანზე გადავთვლით კუთხეს. ვულფის ბადეზე დანაყოფები გატარებულია 2° -ზე, ისე რომ გამოთვლა შეიძლება $1/2^\circ$ -მდე. ზაზებს შორის მანძილი თვალთ ოთხ ნაწილად იყოფა. ბადის დიამეტრია 20 სმ.

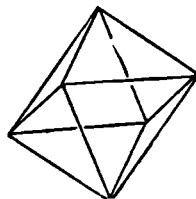
§ 4. გადახრები კუთხეთა მუდმივობის კანონიდან

კრისტალთა გაზომვის მეთოდის სრულყოფის და გაზომვის სიზუსტის ზრდასთან ერთად გამოიჩინა, რომ კუთხეთა მუდმივობის კანონი მხოლოდ დაახლოებით მართლდება. ერთსა და იმავე კრისტალში ერთი და იმავე ტიპის წახნაგებს შორის კუთხეები ოდნავ განსხვავდებიან ერთმეორისაგან.

ქვემოთ მაგალითის სახით მოცემულია შპანელის $MgAl_2O_4$ კარგად განვითარებული კრისტალის გაზომვის შედეგები. მას აქვს ოქტაედრის ფორმა

(ნახ. 14). ამ მრავალწახნაგზე 12 ერთმეორის ტოლი ორწახნაგა კუთხეა (70°31'44") მისი 12 წიბოს შესაბამისი. კუთხეების გაზომილ სიდიდეთა შორის მერყეობა 4 35" ტოლია. იდეალური შინაშენლობიდან გადახრა +1'56" და -2'39":

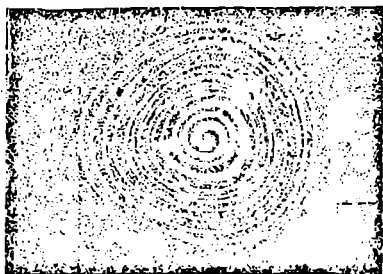
70°31'25"	70°33'40"	70°31'50"	70°31'15"
70°29'05"	70°31'20"	70°32'35"	70°31'45"
70°30'30"	70°32'00"	70°32'00"	70°32'50"



ნახ. 14. ოქტაედრი.

როგორც უკვე აღვნიშნეთ, გასაზომად აღებულია ძალიან კარგად ჩამოყალიბებული კრისტალი. ბევრ ნივთიერებაში ორწახნაგა კუთხეების გადახრა შესაბამის წახნაგებს შორის 10-20°, ხოლო ზოგ შემთხვევაში ერთ გრადუსსაც კი აღწევს.

რეალური კრისტალების წახნაგებს არასოდეს არ აქვთ იდეალურად ბრტყელი ზედაპირები. ხშირად ისინი ზრდის ორმოვებით ან ბორცვებით არიან დაფარული. ხოგ შემთხვევაში წახნაგის ზედაპირი მრუდდა, ასეთებია, მაგალითად, ალმასის კრისტალების წახნაგები. ზოგჯერ წახნაგებზე შეიმჩნევა ბრტყელი უბნები; მათი მდებარეობა ოდნავ გადახრილია თვით იმ წახნაგის სიბრტყიდან, რომელზედაც ისინი განვითარებულან. ასეთ უბნებს კრისტალოგრაფიაში ვიციანალურ წახნაგებს ან უბრალოდ ვიციანალებს უწოდებენ.



ნახ. 15. სპირალი კვარცის კრისტალის (000.) წახნაგზე (ლ. ი. ცინოზერის ფოტო)

ვიციანალებმა შეიძლება დაიკავონ ნორმალური წახნაგის დიდი ნაწილი და ზოგჯერ მთლიანად შეცვალონ იგი. ხშირად წახნაგებზე შეიმჩნევა საფეხურები, რომლებსაც ზოგჯერ სპირალური ფორმა აქვთ (ნახ. 15). ამრიგად, შეიძლება ლაპარაკი წახნაგთა სკულპტურაზე, რამელიც კრისტალოგრაფიის განსაკუთრებული ნაწილია — კრისტალთა გარეგანი ფორმის მორფოლოგიის შესწავლის საგანს წარმოადგენს.

ცნობილია, რასაკვირველია, კრისტალთა ორწახნაგაიანი კუთხეების უფრო კანონზომიერი ცვლილებაც, მაგალითად ტემპერატურის შესაბამისად.

1 ცხრილში მოცემულია კუთხეების სიდიდეები a და b (ნახ. 6), წახნაგებს შორის კვარცში სხვადასხვა ტემპერატურაზე.

ამ პარაგრაფის დასასრულს აუცილებელია მოვიხსენიოთ კრისტალთა კუთხეების მკვეთრი შეცვლის შემთხვევები, რაც ნივთიერების პოლიმორფული გარდაქმნის დროს ხდება (იხ. XIII თავი); ეს ბოლენა აღმოჩენილ იქნა კუთხეთა მუდმივობის კანონის ჩამოყალიბების შემდეგ. პოლიმორფული გარდაქმნის დროს ერთი და იმავე ნივთიერების თვისებები ნახტომისებურად იცვლება; მაგალითად, რომბული გოგირდის გადასვლას მონოკლინურში თან

კვარცის კრისტალში წახნაგებს შორის კუთხის ცვლილება ტემპერატურის შესაბამისად

რ	კუთხე	რ	კუთხე
-166	128°11'54"	300	128°16'12"
0	12°12'51"	400	1 4°17'54"
21	128°13'12"	500	128°20'12"
100	128°13'36'	650	128°22'10"
200	128°14'54"	675	128°23'18"

ახლავს კუთრი მოცულობის გადიდება $\Delta v = 0,014$ სმ³/გ და თერმული ეფექტი 3,12 კალ/გ. უფრო მკვეთრად იცვლება კრისტალური ნახშირბადის თვისებები გრაფიტად აღმასის გარდაქმნის დროს. აღმასის სიმკვრივეა 3,5, გრაფიტის—2,2; აღმასის სიმკვრეა 10, გრაფიტის—1 და ა. შ.

პოლიმორფული გარდაქმნის დროს ფიზიკური თვისებების ნახტომისებური ცვლილებების გვერდით ნახტომისებურად იცვლება კრისტალის გარეგანი ფორმაც. ამასთან, ერთი მოდიფიკაციის ორწახნაგა კუთხეების ერთობლიობა შეიძლება სრულიად არ შეესაბამებოდეს მეორის ორწახნაგა კუთხეების ერთობლიობას.

ზემოაღნიშნულის გათვალისწინებით კუთხეების მუდმივობის კანონი შეიძლება ასე ჩამოვაყალიბოთ:— კრისტალებში, რომლებიც ამა თუ იმ ნივთიერების ერთ პოლიმორფულ მოდიფიკაციას მიეკუთვნებიან, ერთნაირი პირობების დროს შესაბამის წახნაგებს (და წიბოებს) შორის კუთხეები მუდმივია.

კრისტალთა სიმეტრია

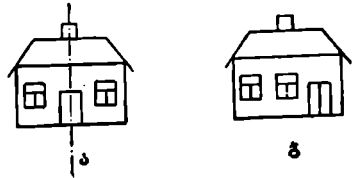
§ 1. სიმეტრიის ცნება

რომე დე ლილის „კრისტალოგრაფიის“ გამოქვეყნების შემდეგ, მალე მისმა უძეგროსთა თანამემამულემ ჰაიუმ კრიტიკულად გადაამუშავა ამ წიგნის მთელი ხასალა. ამის საფუძველზე მან შეძლო აღმოეჩინა გეომეტრიული კრისტალოგრაფიის მეორე მნიშვნელოვანი კანონი — პარამეტრების რაციონალური შეფარდებია კანონი (იხ. თავი V).

ერთდროულად მან ყურადღება მიაქცია იმას, რომ კრისტალები სიმეტრიული სხეულებია. ამ იდეის განვითარების შედეგია მათემატიკურად ზუსტი სწავლება კრისტალთა სიმეტრიის შესახებ.

[სიმეტრიულს ისეთ ფიგურას უწოდებენ, რომლის ცალკეული ნაწილები აზრით შეიძლება ერთმანეთს შეუთავსდნენ სიმეტრიული გარდაქმნის საფუძველზე.]

16, ა ნახაზზე მოცემულია სიმეტრიული ფიგურა, ხოლო 16, ბ ნახაზზე — ასიმეტრიული.



ნახ. 16. სიმეტრიული (ა) და ასიმეტრიული (ბ) ფიგურა

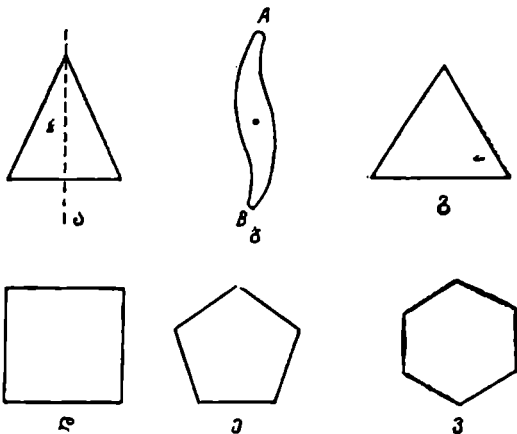
სიმეტრიული გარდაქმნა

ეწოდება ისეთ გარდაქმნას, როდესაც ფიგურის ტოლი ნაწილები ერთიმეორეს შეუთავსდება. მაგალითად, თუ ფიგურის მარცხენა ნახევარს (ნახ. 16, ა) აერეკლავთ ნახაზის მართობულ სიბრტყეში (წყვეტილი ხაზი), მას შეეუთავსებთ ფიგურის მარჯვენა ნაწილს. ამასთან, ფიგურის მარჯვენა ნაწილი, არეკლილი ამავე სიბრტყეში, ფიგურის მარცხენა ნაწილს დამთხვევად. ასეთი სიმეტრიული გარდაქმნის შედეგად ფიგურა თავის თავს შეუთავსდება.

ყოველ სიმეტრიულ გარდაქმნას შეესაბამება რალაც გეომეტრიული სახე. ამ გეომეტრიულ სახეებს სიმეტრიის ელემენტები ეწოდება. განხილულ მაგალითში ასეთი გეომეტრიული სახე იქნება სიმეტრიის სიბრტყე. ნახ. 16, ა-ზე ის გადის ნახაზის მართობულად. მისი კვალი აღნიშნულია წყვეტილი ხაზით.

§ 2. სიმეტრიის ელემენტები

17 ნახაზზე მოცემულია სხვადასხვა სიმეტრიული ფიგურა. ტოლფერდა სამკუთხედს (ა) აქვს ისეთივე სიმეტრიის სიბრტყე, როგორიც პატარა სახლს 16, ა ნახაზზე. 17, ბ ნახაზზე მოცემულ ფიგურას სიმეტრიის სიბრტყე არ აქვს, თუ²ცა ისიც სიმეტრიულია. თუ ფიგურას ნახაზის მართობული და ფიგურის ცენტრში გამავალი ხაზის ი-გვლივ 180° მოვაბრუნებთ, მისი ქვედა ნაწილი ზედას შეუთავსდება და პირიქით. ამ ხაზს სიმეტრიის ღერძი ეწოდება. სიმეტრიულ გარდაქმნას—შემობრუნებას—უპასუხებს გეომეტრიული სახე—სიმეტრიის ღერძი. ღერძის რიგს უწოდებენ ფიგურის შეთავსებე-



ნახ. 17. სხვადასხვა სიმეტრიული ფიგურა

ბის რიცხვს 360° შემობრუნების დროს. 180° შემობრუნებისას 17, ბ ფიგურა თავის თავს ერთხელ შეუთავსდება. ამასთან A წერტილი შეუთავსდება B -ს და B კი A -ს. შემდგომი 180° შემობრუნების დროს ფიგურა ხელახლად შეუთავსდება თავის თავს. შემობრუნების მინიმალურ კუთხეს, რომლის დროსაც ფიგურის შეთავსება ხდება, ეწოდება ღერძის შემობრუნების ელემენტარული კუთხე. განხილულ შემთხვევაში ელემენტარული კუთხე α უდრის 180° , ხოლო ღერძის რიგი $n = \frac{360^\circ}{\alpha} = 2$. ასეთ სიმეტრიის ღერძს ეწოდება სიმეტრიის ორმაგი ღერძი, ანუ მეორე რიგის სიმეტრიის ღერძი.

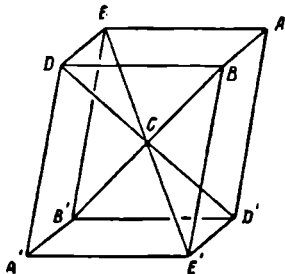
17, გ ფიგურას აქვს მესამე რიგის სიმეტრიის ღერძი, ანუ სამმაგი სიმეტრიის ღერძი; მისი შემობრუნების ელემენტარული კუთხე $120^\circ = \frac{360^\circ}{3}$.

17, გ, დ და ე ნახაზზე მოცემულია ფიგურები, რომელთა ცენტრებში გადის მეოთხე, მეხუთე და მეექვსე რიგის ღერძები. ცდით დადგინოთ, რომ კრისტალებში არ შეიძლება არსებობდეს მე-5, მე-7 და უფრო მაღალი რიგის

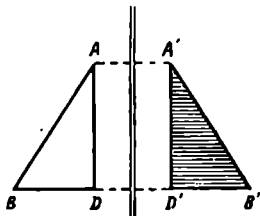
გის სიმეტრიის ღერძები. ეს ემპირიული წესი შემდეგ ზუსტად დამტკიცებულ
 იქნა კრისტალთა მესრისებრი აღნაგობის საფუძველზე (იხ. თავი VI).

სიმეტრიის ღერძებსა და სიმეტრიის სიბრტყეებს გარდა კრისტალტში
 შეიძლება იყოს სიმეტრიის სხვა ელემენტებიც. სიმეტრიის ერთ ერთი ასეთი
 ელემენტია სიმეტრიის ცენტრი, ანუ ინვერსიის ცენტრი.

სიმეტრიული გარდაქმნა, რომელიც სიმეტრიის ცენტრს შეესაბამება,
 არის არეკლა წერტილში. 18 ნახაზე მოცემულია ირიბი პარალელებიპედი.
 მას აქვს სიმეტრიის ცენტრი — C წერტილი.

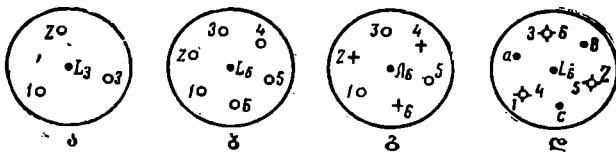


ნახ. 18 ფიგურა, რომელსაც აქვს
 სიმეტრიის ცენტრი



ნახ. 19. სიმეტრიის სიბრტყის
 მოქმედება

სიბრტყეში არეკლის მისაღებად ასარგელი ფიგურის ყველა წერტილი-
 დან არეკლის სიბრტყეზე (სიმეტრიის სიბრტყეზე) მართობს დაეუშვებთ და
 გავაგრძელებთ ტოლ მანძილზე (ნახ. 19). წერტილში არეკლის მისაღებად
 ვაერთებთ $ABIDE$ ფიგურის (ნახ. 18) ყველა წერტილს C წერტილთან და გა-
 ვაგრძელებთ შესაბამის ტოლ მანძილებზე. ამის შედეგად იხივლებთ $A'B'D'E'$
 ფიგურის შებრუნებით-პარალელურ გამოსახულებას.



ნახ. 20. სიმეტრიის ღერძების მოქმედება:

- ა—სამმაგი შებრუნების ღერძისა L_3 , ბ—ექვსმაგი შებრუნების ღერძისა L_6 ,
- გ—ექვსმაგი სარკინეარ-შებრუნების ღერძისა, დ—ექვსმაგი ინვერსიისა L_2

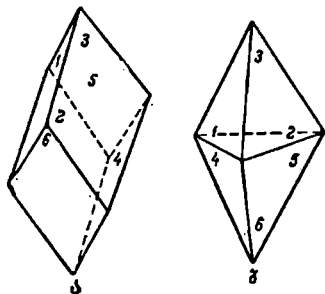
ზემოთ ჩამოთვლილი სიმეტრიის ელემენტების გარდა კრისტალოგრაფია-
 ში გვხვდება აგრეთვე სიმეტრიის რთული ღერძები: ინვერსიული და სარ-
 კინეარ-შებრუნების. მათ შესაბამება მობრუნების ოპერაცია ერთდროუ-
 ლი ინვერსიით ან სიბრტყეში არეკლით.

20, ა ნახაზე მოცემულია სფერო, რომელზედაც დატანილია წერტილი-
 ბი 2 და 3, მიღებული პირველი წერტილიდან მესამე რიგის ღერძის L_3 ირ-

გვლივ მისი ბრუნვის შედეგად. ამ ფიგურას აქვს სამმაგი ბრუნვის ღერძი და, მაშასადამე, მობრუნების 120° ელემენტარული კუთხე.

20, ბ ნახაზზე მოცემულია ანალოგიური ფიგურა, მაგრამ უკვე მ-ექვსე რიგის L_6 ღერძით და, მაშასადამე, მობრუნების 60° ელემენტარული კუთხით.

სარკისებრ-მობრუნების შედეგსე რიგის ღერძი L_6 მოცემულია 20, გ ნახაზზე. 1 წერტილი 60° მობრუნებით კიდე არ ემთხვევა 2 წერტილს. მათი შეთავსებისათვის აუცილებელია შემდგომ, ნახაზის სიბრტყეში მისი არეკვლა. მაშინ ის სფეროს ზედა ნაწილიდან ქვედა ნაწილში გადაადგილდება და 2 წერტილს შეუთავსდება (ზედა ნახევარსფეროზე განლაგებული წერტილები აღნიშნულია წილებით, ხოლო ქვედაზე — ჯრებით). ამავე ოპერაციის დროს 2 წერტილი ფიგურის 60° მობრუნების დროს აღმოჩნდება 3 წერტილის ქვევით, რომელსაც შეუთავსდება მხოლოდ ნახაზის სიბრტყეში არეკვლის შემდეგ. მომდევნო სიმეტრიული გარდაქმნის დროს 3 წერტილი შეუთავსდება 4 წერტილს, 4 5-ს, 5 6-ს და 6 1-ს. ამის შედეგად ფიგურა თავის თავს შეუთავსდება. სრული შემობრუნების დროს (360°) ფიგურის თავის თავთან შეთავსება მოხდება 6 ჯერ. საყურადღებოა, რომ ფიგურას (გ) ცალკე არ



ნახ. 21. ფიგურები სიმეტრიის ღერძებით: ა—მექვსე რიგის სარკისებრ-მობრუნების ღერძით; ბ—მექვსე რიგის ინვერსიული ღერძით

აქვს არც მეექვსე რიგის ღერძი, არც სიმეტრიის სიბრტყე: მას აქვს ერთი სარკისებრ-მობრუნების მეექვსე რიგის ღერძი. ერთდროულად სიმეტრიის ეს ელემენტი თვით შეიცავს მესამე რიგის ღერძს და სიმეტრიის ცენტრს. მაგალითად, L_6 ღერძის ირგვლივ ელემენტარული მობრუნებისა და შემდგომი ინვერსიის დროს 1 წერტილი შეუთავსდება 6 წერტილს, 6 5-ს და ა. შ. მაშასადამე, სარკისებრ-მობრუნების მეექვსე რიგის ღერძი ერთდროულად წარმოადგენს მესამე რიგის ინვერსიულ ღერძს, ე. ი. $J_6 = L_6$.

მექვსე რიგის ინვერსიული ღერძი მოცემულია 20, დ ნახაზზე. 1 წერტილი 60° მობრუნების დროს მოხვდება ა მდებარეობაში, ხოლო ინვერსიის დროს—ნახაზის სიბრტყის ქვეშ 2 მდებარეობაში, შემდეგ 2 მდებარეობიდან 3-ში დამხმარე C წერტილით და ა. შ. საყურადღებოა, რომ (დ) ფიგურას არ აქვს არც მობრუნების მეექვსე რიგის ღერძი და არც სიმეტრიის ცენტრი; მას აქვს ერთი ინვერსიული ღერძი L_6 , მაგრამ ეს სიმეტრიის ღერძი თვით შეიცავს L_6 ღერძს და სიმეტრიის სიბრტყეს. მაშასადამე, მეექვსე რიგის ინვერსიის ღერძი ერთდროულად წარმოადგენს მესამე რიგის სარკისებრ-მობრუნების ღერძს, ე. ი. $L_6 = J_6$.

21 ნახაზზე მოცემულია ფიგურები J_6 და L_6 ღერძებით.

ყველა მათემატიკური ოპერაციისათვის, რომლებიც დაკავშირებულია ექსპერიმენტული დაკვირვებების მათემატიკურ დამუშავებასთან და კრისტალების სიმეტრიის შესწავლასთან, საკმარისია ამა თუ იმ ტიპი ერთ-ერთი სიმეტრიის რთული ღერძის—სარკისებრ-მობრუნების ან და ინვერსიულის

კოდნა. სხვადასხვა ავტორი სხვადასხვა შემთხვევაში ღერძების ამა თუ იმ ტიპს ამჯობინებს; ამიტომ მათი კოდნა აუცილებელია.

სარკისებრ-მობრუნების ღერძის ათვისება რამდენადმე უფრო ადვილად ხდება, ვიდრე ინვერსიულის. მათი განსაზღვრა უფრო ადვილია მოდელზე; ამიტომ კრისტალის გარეგანი ფორმის შესწავლის დროს მათ ხშირად იყენებენ. ინვერსიული ღერძებით სარგებლობა კი მოსახერხებელია კრისტალთა სტრუქტურების ატომური თეორიის შესწავლის დროს და კრისტალოქიმიისაში, რომელიც მას ეყრდნობა. ამიტომ შემდეგში მხოლოდ ინვერსიულ ღერძებს გამოვიყენებთ.

ოთხმაგი სარკისებრ-მობრუნების ღერძი სრულიად შეესაბამება ოთხმაგი ინვერსიულ ღერძს $J_4 = L_4^-$.

ორმაგი ინვერსიული ღერძი სიმეტრიის სიბრტყის ეკვივალენტურია, ე. ი. $L_2 = P$, ხოლო ორმაგი სარკისებრ-მობრუნებისა კი — სიმეტრიის ცენტრისა: $L_3 = C$.

ცხრილი 2

სიმეტრიის ელემენტთა დასახელება	აღნიშვნა	გამოსახულება ნახაზის სიბრტყის მიმართ	
		მართობელი	პარალელური
სიმეტრიის სიბრტყე	$P (=m)$		
სიმეტრიის ცენტრი	$C (=1)$		
სიმეტრიის მკორე რიგის მობრუნების ღერძი	$L_2 (=2)$		
სიმეტრიის მესამე რიგის მობრუნების ღერძი	$L_3 (=3)$		
სიმეტრიის მეოთხე რიგის მობრუნების ღერძი	$L_4 (=4)$		
სიმეტრიის შეექვე რიგის მობრუნების ღერძი	$L_6 (=6)$		
სიმეტრიის მეოთხე რიგის მობრუნების ან სარკისებრ-მობრუნების ღერძი	$L_4^- (=4^-)$		
	J_4		
სიმეტრიის შეექვე რიგის ინვერსიული ღერძი	$L_6^- (=6^-)$		
სიმეტრიის მესამე რიგის მობრუნების ან მესამე რიგის სარკისებრ-მობრუნების ღერძი	$L_3^- (=3^-)$		
	J_6		

სურათის ფორმალური სისრულისათვის უნდა აღვნიშნოთ პირველი რიგის ღერძის L_1 შესახებაც. ცხადია, რომ ეს ღერძი აქვს ყველა ფიგურას, რადგან ყოველი მათგანი 360° მობრუნების დროს თავის თავს უთავსდება.

სიმეტრიის სხვა ელემენტების არსებობა კრისტალში შეუძლებელია.

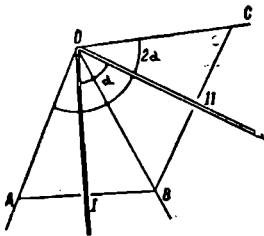
2 ცხრილში მოთავსებულია კრისტალოგრაფიაში არსებული სიმეტრიის ყველა ელემენტი და მათი აღნიშვნები.

კრისტალოგრაფიაში სიმეტრიის ღერძები ვეისმა შემოიღო 1804—1809 წწ. შემდეგ (1815 წ.) მან გამოთქვა აზრი კრისტალთა 6 სისტემალ—სინგონიად დანაწილების შესახებ (იხ. ქვემოთ).

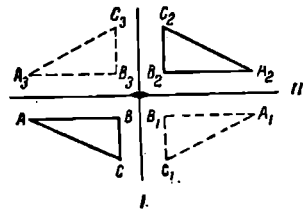
§ 3. სიმეტრიის ელემენტების შექმნა. სიმეტრიის სახეები

სიმეტრიული გარდაქმნები ან მათი შესაბამისი სიმეტრიის ელემენტები წარმოადგენენ მათემატიკურ ცნებებს. ამის გამო შესაძლოა მათზე ვაწარმოოთ გარკვეული მათემატიკური ოპერაციები ან გარდაქმნები. კერძოდ, შეიძლება სიმეტრიის ელემენტების შეკრება; ეს კი იწვევს ტოლქმედი ელემენტის წარმოქმნას, ხოლო ტოლქმედი გარდაქმნა (ანუ სიმეტრიის ელემენტი) სწორედ იძლევა იმ შედეგს, რასაც იწვევს სიმეტრიის მსგავსი ელემენტების თანმიმდევრული გამოყენება. მაგალითად, α კუთხით ურთიერთგადაკვეთ ორ სიბრტყეში თანმიმდევრული არეკლა ეკვივალენტურია ამ სიბრტყეების გადაკვეთთა ხაზის ირგვლივ 2α კუთხით შებრუნებისა პირველი არეკვლის სიბრტყედან მეორე არეკვლის სიბრტყის მიმართულებით.

22 ნახაზზე I და II აღნიშნავს ორი სიბრტყის კვალს, რომლებიც ნახაზის სიბრტყის მართობული არიან და ერთიმეორეს α კუთხით ჰკვეთენ. A



ნახ. 22. არეკლა α კუთხით ურთიერთგადაკვეთ ორ—I და II სიბრტყეში ეკვივალენტურია 2α კუთხით მათი გადაკვეთის ხაზზე მობრუნებისა

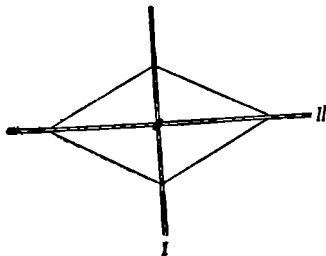


ნახ. 23. ურთიერთმართობულ სიბრტყეთა გადაკვეთის ხაზი წარმოადგენს მეორე რიგის ღერძს

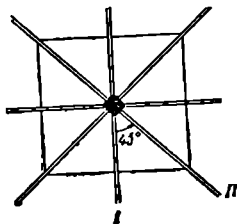
წერტილი I სიბრტყეში არეკვლის შემდეგ B წერტილს შეუთავსდება; ეს უკანასკნელი II სიბრტყეში არეკვლით C წერტილის მდებარეობას მიიღებს. AOI და IOB სწორკუთხა სამკუთხედების და აგრეთვე BOII და IOOC ტოლობიდან ჩანს, რომ კუთხე AOC = 2α . მაშასადამე, A წერტილის თანმიმდევრული არეკლა I და II სიბრტყეში სინაიდვილეთი O-ს ირგვლივ 2α კუთხით შემობრუნების ეკვივალენტურია. საპირდაპირად შებრუნებელი თეორემა კი: ღერძის ირგვლივ 2α კუთხით ყოველი შებრუნება ამავე ღერძზე α კუთხით გადაკვეთ ორ სიბრტყეში თანმიმდევრული არეკვლის ეკვივალენტურია.

პირდაპირი თეორემიდან შეიძლება ჩამდენიც ბნამე ელოვანი დასკვნა გაკეთდეს. მაგალითად, თუ სიბრტყეები განლაგებულია სწორი კუთხით, მა-

შინ შათში თანმიმდევრობითი არეკვლა 180° შეზობრუნების ეკვივალენტურა (ნახ. 23), ან, სხვაგვარად, ასეთი სიბრტყეების გადაკვეთის ხაზი წარმოადგენს მეორე რიგის ლერძს L_2 . თუ სიმეტრიის სიბრტყეები 45° კუთხით იკეციებიან, მაშინ სიმეტრიის ტოლქმედი ელემენტი იქნება მეოთხე რიგის ლერძი.



ნახ. 24. ფიგურას აქვს არა მარტო ორი ურთიერთმართობი სიმეტრიის სიბრტყე, ზრამედ არმაგი ზოტრუნების ლერძიც, რუმელიც ამ სიბრტყეების გადაკვეთით წარმოიშობა. სიმეტრიის ფორმულაა L_2P



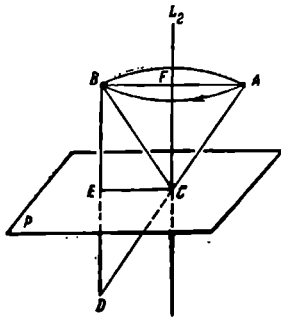
ნახ. 25. ფიგურას აქვს სიმეტრიის ოთხი სიბრტყე, განლაგებული 45° -ით, და მეოთხე რიგის სიმეტრიის ლერძი, რომელიც მათი გადაკვეთის ლერძს წარმოადგენს. სიმეტრიის ფორმულაა L_4P

აღნიშნულიდან გამომდინარეობს, რომ სიმეტრიის ელემენტები ერთმეორის მიმართ არა ნებისმიერ, არამედ გარკვეულ დამოკიდებულებაში არიან. მაგალითად, არ არსებობს ისეთი ფიგურა, რომელზედაც გადიოდეს მხოლოდ ორი ურთიერთმართობული სიმეტრიის სიბრტყე და იმავე დროს არ იყოს ორმაგი მობრუნების ლერძი. 24 ნახაზზე მოცემულია ასეთი ფიგურა ორი სიმეტრიის სიბრტყით, რომლებიც განლაგებული არიან ნახაზის სიბრტყის მართობულად, და მეორე რიგის ლერძით, რომელიც მათი გადაკვეთის ხაზს წარმოადგენს. შეუძლებელია ისეთა ფიგურა, რომელსაც ექნება L_2 და ერთ-ერთი სიბრტყე I ან II. L_2 ლერძის შეკრების შედეგად მასზე გამავალი სიმეტრიის სიბრტყით წარმოიშობა მეორე სიბრტყე, პირველის მართობული და აგრეთვე ლერძზე გამავალი. ამგვარად, ფიგურას (ნახ. 24) ყოველთვის აქვს სიმეტრიის სამი ელემენტი. ფიგურის სიმეტრიის ელემენტთა სრულ ერთობლიობას სიმეტრიის სახე ეწოდება.

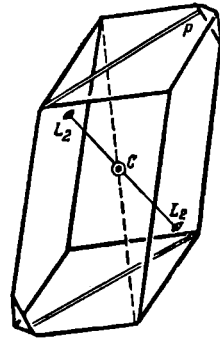
თუ ფიგურას პროექციაში არა რომბის, არამედ კვადრატის ფორმა აქვს (ნახ. 25), მაშინ მისი სიმეტრიის სახე დახასიათდება L_4 სიმეტრიის ლერძით და სიმეტრიის ლერძზე გამავალი ოთხი სიბრტყით. ეს მოკლედ სიმეტრიის ფორმულით ასე გამოისახება L_4P . 24 ნახაზზე მოცემული ფიგურის სიმეტრიის ფორმულა არის L_2P .

თუ სიმეტრიის სიბრტყე მდებარეობს L_2 მართობულად (ნახ. 26), მაშინ მათი შეკრების L_2+P შედეგად წარმოიშობა სიმეტრიის ცენტრი. A წერტილი L_2 ლერძის ირგვლივ შემობრუნების შემდეგ მოხდება B წერტილის მდებარეობაში, ხოლო P სიბრტყეში არეკვლის შემდეგ D წერტილის შეუთავსდება. შეეცერთთ C წერტილი, სიბრტყესთან ლერძია გადაკვეთის წერ-

ტოლი, A -სთან, B სთან და D სთან და P სიბრტყეში გაეყოლოთ CE სწორი. საკიროა დამტკიცება, რომ C წერტილი წარმოადგენს სიმეტრიის ცენტრს, ე. ი. რომ C წერტილში A წერტილის არეკვლა A წერტილს შეათავსებს

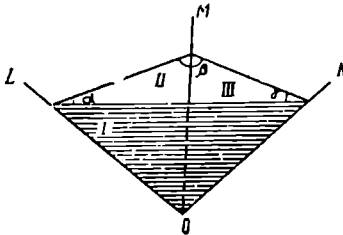


ნახ. 26. სიმეტრიის ცენტრის C წარმოშობა L_2 -სთან მისი მართობული P სიმეტრიის სიბრტყის გადაკვეთის წერტილში



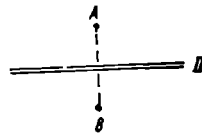
ნახ. 27. ფიგურა სიმეტრიის ფორმულით L_2PC

D წერტილთან. სხვაგვარად რომ ვთქვათ, უნდა დავამტკიცოთ, რომ A , C და D წერტილები განლაგებული არიან ერთ სწორზე და მონაკვეთი $AC=CD$. აგებიდან ნათლად ჩანს, რომ DEC და ECB და აგრეთვე BCF და FCA სამ-



ნახ. 28. L და M ღერძების მიმართ შობრუნების შეკრება N ღერძის ირგვლივ ჯობრუნების ეკვივალენტურია.

I სიბრტყე დაფარულია ნახეზით



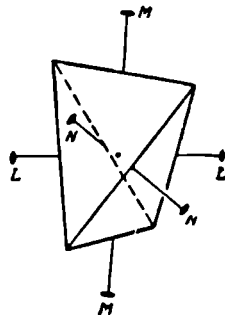
ნახ. 29. ერთსა და იმავე სიბრტყეში ორი თანმიმდევრობითი არეკვლა არეკვლის არარსებობის ტოლია

კუთხედები წყვილად ტოლი და ურთიერთტოლიც არიან. ამით დასტურდება AC და CD მონაკვეთების ტოლობა. შემდეგ ECF სწორი კუთხეა; ის შედგენილია ორი ECB და BCF კუთხით. თუ მათ ასეთივე ორ კუთხეს მიუვმეტებთ. მაშინ ACD ნამდვილად 180° ტოლი იქნება.

ამგვარად, დამტკიცებული იქნა თეორემა, რომ $L_2+P=C$ (ნახ. 26). ამავე ნახეზიდან აგრეთვე ადვილად დამტკიცდება, რომ $L_1+C=P$ ან $C+P=L_1$, 27 ნახეზზე მოცემულია ფიგურა სიმეტრიის სახით L_2PC .

თუ შევაჯამებთ ორ გადაკვეთ ლერძს, მაშინ სიმეტრიის ტოლქმედი ელემენტი იქნება აგრეთვე ლერძი, რომელიც ამავე გადაკვეთის წერტილში გადის.

ყოველი L და M (ნახ. 28) ლერძი, მობრუნების ელემენტარული 2α და 2β კუთხეებით, პირ ელი თეორემის მიხედვით, შესაბამისად შეიძლება შევცვალოთ არეკლის α და β კუთხიანი ორი სიბრტყით-რადგან ორივე წყვილი არეკლის სიბრტყის ურთიერთორიენტირება ნებისმიერია, ამიტომ მათ ისე ავირჩევთ, რომ ორი მათგანი ერთმანეთს დაემთხვეს. მაშინ L -ის ირგვლივ 2α კუთხით მობრუნებას შევცვლით α კუთხით ურთიერთგადაკვეთ I და II სიბრტყეში თანმიმდევრული არეკლით, ხოლო M ლერძის ირგვლივ 2β კუთხით მობრუნებას— β კუთხით გადაკვეთ ორ— II და III სიბრტყეში არეკლით. ამის დაწერა ასე შეიძლება: მობრუნებას $L+$ მობრუნება $M=I$ არეკლა $+II$ არეკლა $+II$ არეკლა $+III$ არეკლა. ერთსა და იმავე სიბრტყეში (II) ორი თანმიმდევრობითი არეკლა არეკლის არარსებობის ტოლია: A წერტილი პირველი არეკლის შემდეგ შეუთავსდება B წერტილს (ნახ. 29), ხოლო იმავე სიბრტყეში მეორე არეკლა მას აბრუნებს პირვანდელ A მდებარეობაში. ამიტომ ორი მობრუნება— L და M —ორი— $I+III$ —არეკლის ტოლია, ხოლო ეს ორი არეკლა შეიძლება შევცვალოთ 2γ კუთხით მათი გადაკვეთის ხაზის N (ნახ. 28) ირგვლივ მობრუნებით. ამ თეორემაში, თუ მას ზუსტად დავამტკიცებთ, ზედველობაში უნდა მივიღოთ არეკლის მიმართულება, რის შესახებ არაფერი გვიძეკავს. ამ თეორემის პირველი ზუსტი დამტკიცება ეილერს ეკუთვნის. ისი კერძო შემთხვევა იქნება L_2 ორი ლერძის სწორი კუთხით გადაკვეთა. ტოლქმედი ლერძი იქნება მესამე L_2 , რომელიც იმავე წერტილში გადაიკვეთება პირველ ორთან სწორი კუთხით (ნახ. 30).



ნახ. 30. სწორი კუთხით ორი L_2 ლერძის გადაკვეთა წარმოშობის მესამე L_2 ლერძი, რომელიც პირველ ორთან იმავე წერტილში გადაიკვეთება სწორი კუთხით

თუ L_2 ლერძები 60° , 45° ან 30° კუთხით იკვეთებიან, მაშინ სიმეტრიის ტოლქმედი ლერძები შესაბამისად იქნებიან L_3 , L_4 ან L_6 .

§ 4. სიმეტრიის 32 სახის გამოკვანის სქემა

როგორც აღვნიშნეთ, ჰაიუმი პირველმა გამოთქვა აზრი იმის შესახებ, რომ კრისტალები წარზოდგენენ სიმეტრიულ მრავალწახანაგა სხეულებს. კრისტალთა სიმეტრიის შესახებ სწავლების შეიღრმ განვითარებას წარმოადგენს ვეისის შრომები. 1804—1809 წწ. პერიოდში მან ემპირიულად დაადგინა კრისტალებში სხვადასხვა სიმეტრიის ლერძის არსებობა, ხოლო 1815 წელს აზრი გამოთქვა კრისტალების 5 სისტემად (სინგონიად) დანაწილების შესახებ.

1867 წელს რუსმა აკადემიკოსმა ა. ვ. გადოლინმა ზუსტი მათემატიკულ-

რი გზით გამოიყვანა კრისტალთა სიმეტრიის 32 სახე. უნდა აღინიშნოს, რომ იმ დროისათვის ემპირიულად დადგენილი იყო სიმეტრიის მხოლოდ 20—21 სახე. ამჟამად კი ცნობილია ყველა 32 სიმეტრიის სახის კრისტალთა ნიმუშები. მას შემდეგ, რაც ვადოლინის კვლევის შედეგები მეცნიერებაში დამკვიდრდა, იპოვეს ჰესელის შრომა, რომელიც დაწერილი იყო ვადოლინის შრომაზე 30 წლით ადრე და ანალოგიურ დასკვნას შეიცავდა.

თუ ვიცით სიმეტრიის ელემენტთა შეკრების შესახებ ხამი თეორემა, რომლებიც გადმოცემულია წინა პარაგრაფში, შეიძლება წარმოდგენა ვიქონიოთ სიმეტრიის სახეების მათემატიკურ გამოყვანაზე და გავიგოთ ამ გამოყვანის პრინციპი.

ამ დასკვნას უპირველეს ყოვლისა ორ ნაწილად გავყოფთ: პირველ ნაწილში იქნება სიმეტრიის სახეები ერთი მთავარი სიმეტრიის ლერძით (ე. ი. შესაბე და უფრო მაღალი რიგის ლერძით) და მთავარი ლერძების გარეშე, მეორე ნაწილში კი—რამდენიმე მთავარ ლერძით.

3 ცხრილის პირველ სვეტში ამოწერილია სიმეტრიის ყველა 8 შესაძლებელი ლერძი.

ცხრილი 3

სიმეტრიის სახეების გამოყვანის სქემა

1	2	3	4	5
	+C	+ P	+ L ₂	+ L ₂ PC
L ₁	C[1]	P	(L ₂)	(L ₂ PC)
L ₂	L ₂ PC[2]	L ₂ 2P	3L ₂ [7]	3L ₂ 4PC
L ₃	—[3]	L ₃ 4P	L ₃ 3L ₂ [7]	—[3]
L ₄	L ₄ PC	L ₄ 4P	L ₄ 4L ₂ [7]	L ₄ 4L ₂ 5PC
L ₅	L ₅ PC	L ₅ 6P	L ₅ 6L ₂ [7]	L ₅ 6L ₂ 7PC
L ₆ C	(L ₆ C)	L ₆ 3L ₂ 3PC[6]	(L ₆ 3L ₂ 4PC)	(L ₆ 3L ₂ 5PC)
L ₇	—[4]	L ₇ 2L ₂ 2P[8]	(L ₇ 2L ₂ 2P)	—[4]
L ₈ P	—[4]	L ₈ 3L ₂ 4P[]	(L ₈ 3L ₂ 4P)	—[4]

ყველა ზენიშენა განხილულია § 4 ტექსტში.

ინვერსიული ლერძი L₆ თვით შეიცავს ინვერსიის ცენტრს, ხოლო L₇—მისდამი მართობ სიმეტრიის სიბრტყეს. ეს გარემოება ზოგჯერ იმით აღინიშნება, რომ ლერძის დასახელების შემდეგ შესაბამისად იწერება ნიშანი C ან P, როგორც ეს 3 ცხრილის პირველ სვეტშია მოცემული. ასეთი სიმბოლიკა ზუსტი არაა, ე. ი. სხვა შემთხვევაში ანალოგიურ სიმეტრიის ელემენტებს არ აღენიშნავენ: მაგალითად L₂ ლერძს, რომელიც შედის ყოველ წყვილად მობრუნების ლერძში (L₄ ან L₅). ამგვარ ორკოფულ გადაწყვეტას ადვილად ავიცილებთ, თუ სიმეტრიის ყოველ სახეში აღვნიშნავთ მხოლოდ იმ სიმეტრიულ გარდაქმნებს, რომლებიც ფიგურის თვითშეთავსებას იწვევენ: C და P აღნიშნავს L₆ და L₇ ლერძების არსებობის დროს პედაგოგიური

მნიშვნელობა უფრო აქვს, რადგან სწორედ სიმეტრიის ეს ელემენტები მოსწავლეთათვის კრიტალთა მოძვლებზე უფრო ადვილი და სწრაფი მოსაძებნია, ვიდრე თვით ინვერსიული ლერძები.

3 ცხრილის პირველ სვეტში აღნიშნული ყველა ლერძი ფიგურაში მხოლოდ ერთადერთი შეიძლება იყოს. ამ შემთხვევაში ისინი წარსოადკენენ სიმეტრიის რვა უმარტივეს სახეს. ამ სიმეტრიის ლერძებს თანდათან მიუშვებთ სხვა სიმეტრიის ელემენტებსაც (3 ცხრილი, ზედა სტრიქონი). ამგვარად თუ ვიმოკმედებთ, ნამდვილად არ გამოგვჩნდება სიმეტრიის არც ერთი სახე, მაგრამ, ცხადია, ზოგი მათგანი ცხრილში რამდენიმეჯერ გამოვრდება. სიმეტრიის სახეთა გამოყვანას ვაწარმოებთ სვეტებში ზევიდან ქვევით და მარცხნიდან მარჯვნივ. სიმეტრიის იმ სახეებს, რომლებიც გამოვრდებიან (და ისევე შეგვხვდებიან), ფრჩხილებში ჩავსვამთ და საბოლოო დათვლის დროს არ ჩავთვლით. თუ სიმეტრიის ახალი ელემენტის მიმატება ლერძის ბუნებას შეცვლის, მაშინ შესაბამის უჯრედს ხაზს გაუვსვამთ, რადგან ყველა შესაძლებელი ლერძი პირველ სვეტშია დაწერილი და სიმეტრიის ახალ სახეს, ცხადია, ასეთ შემთხვევაში ვერ მივიღებთ. ცხრილში ყველა შენიშვნა დასკვნების თანმიმდევრობით იქნება გარჩეული.

თუ ყოველ ლერძს სიმეტრიის ცენტრს მივუმატებთ (მეორე სვეტი), მივიღებთ სიმეტრიის რამდენიმე ახალ სახეს.

[1]. პირველი რიგის ლერძისათვის C -ს მიმატება, ე. ი. ისეთი ფიგურისათვის, რომელსაც სიმეტრიის ელემენტები არ გააჩნია, წარსოშობს სიმეტრიის სახეს, რომელსაც ექნება მხოლოდ ეს სიმეტრიის ელემენტი—სიმეტრიის ცენტრი.

[2]. L_2 ლერძისათვის სიმეტრიის ცენტრის მიმატება მეორე თეორემის მიხედვით (§ 3) წარსოშობს სიმეტრიის სახეს ფორმულით L_2PC .

[3]. თუ L_3 ლერძს სიმეტრიის ცენტრს მივუმატებთ, ამით ის გარდაიქმნება L_3 ინვერსიულ ლერძად (ნახ. 31). ხოლო ასეთი ლერძი უკვე არის პირველ სვეტში; ასე რომ, სიმეტრიის ახალ სახეს ცხრილის ამ უჯრედში, აშკარაა, ვეღარ მივიღებთ.

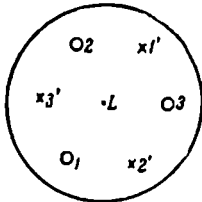
[4]. L_4 —სათვის ან L_5 —სათვის C -ს მიმატება ამ ლერძებს შესაბამისად L_4 ან L_5 -ად გარდაქმნის.

სიმეტრიის ლერძებისათვის სიმეტრიის სიმბრტყეების მიმატება შეიძლება ლერძის პარალელურად, ლერძის მართობულად და დახრილად განხორციელდეს.

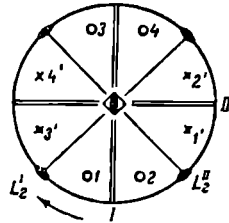
მთავარი ლერძის პარალელურად (3 სვეტი) სიმეტრიის სიმბრტყის მიმატება პირველი თეორემის მიხედვით გამოიწვევს ახალი სიმბრტყეების გაჩენას. ამასთან, სიმბრტყეების საერთო რაოდენობა ლერძის რიგის ტოლი იქნება.

[5]. შეიძლება ვაჩვენოთ, რომ სიმეტრიის სიმბრტყის მიმატება L_3 და L_4 ინვერსიული ლერძების პარალელურად, გამოიწვევს აგრეთვე მთავარი ლერძის მართობულად ორმაგი სიმეტრიის ლერძების გაჩენას, რომლებიც სიმეტრიის სიმბრტყეებს შორის კუთხეთა ბისექტრისების გასწვრივ განლაგდებიან. მოკემულია L_4 და P_I (ნახ. 32). რადგან L_4 ერთდროულად L_3 არის, ამიტომ P_I -ის მართობულად გაჩნდება ტოლქმედი სიმბრტყე P_{II} . თუ ავიღებთ ნებისმიერ წერტილს 1, სიმეტრიის სიმბრტყის და L_3 დახმარებით მივიღებთ 2, 3 და 4 წერტილებს. სიმეტრიის სახეებს ამით დავამთავრებდით, რომ

მთავარი ლერძი იყოს მარტივი L_2 . ის პირველ წერტილს გადაიყვანდა 4 მდე-
 ბარეობაში, ხოლო 2-ს 3 მდებარეობაში. მაგრამ, რადგან ლერძი ინვერსიუ-
 ლია, ამიტომ 1 წერტილი საათის ისრის მიმართულებით 90° მობრუნებისა
 და ინვერსიის შემდეგ 1' მდებარეობაში მოხვდება (ნახაზის სიბრტყის ქვეშ),
 შესაბამისად გაჩნდება 2', 3' და 4' წერტილები. ამასთან, წერტილების რი-
 ცები გაორდება (4-ის ნაცვლად 8). ცხადია, რომ ფიგურას აქვს სიმეტრიის



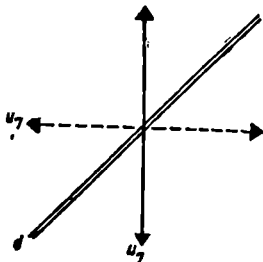
ნახ. 31. L_2 ლერძისათვის
 სიმეტრიის ცენტრის მიმა-
 ტება მას L_2 ინვერსიულ
 ლერძად გარდაქმნის



ნახ. 32 L_2 ინვერსიული ლერძის
 პარალელურად სიმეტრიის სიბრ-
 ტყის მიმატება იწვევს L_2 მარ-
 თობული ორმაგი ლერძების გა-
 ჩენას

დამატებითი ელემენტები: მთავარი ლერძის მართობული ორი სიმეტრიის
 ლერძი L_2 . L_2 -ს 1 წერტილი გადაჰყავს 3' წერტილის მდებარეობაში, 2 წერ-
 ტილი 4'-ს მდებარეობაში და ა. შ.; ანალოგიურად მოქმედებს L_2^{II} -ც. ფიგურ-
 რას სიმეტრიის ცენტრი არ აქვს, მაგრამ ის არის ფიგურაში, რომელსაც
 L_2 ნაცვლად L_2 ლერძი აქვს.

[6]. L_2 პარალელურად P -ს მიმატება იძლევა სამ სიმეტრიის სიბრტყეს,
 გამოვალს მთავარ ლერძზე. ამ სიბრტყეების გადაკვეთაზე შეოთხესთან, რომე-
 ლიც მთავარი ლერძის მართობულია, გაჩნ-
 დება ტოლქმედი L_2 ლერძები.



ნახ. 33. მთავარი ლერძის მიმართ დახ-
 რილად სიმეტრიის სიბრტყის მიმატე-
 ბა გამოიწვევს მორე მთავარი ლერ-
 ძის გაჩენას

მთავარი ლერძის მართობულად სიმეტ-
 რიის სიბრტყის მიმატება სიმეტრიის ახალ
 სახეს არ იძლევა. ამასთან, მარტივ წყვილ
 ლერძებთან სიმეტრიის ტოლქმედი ელემენ-
 ტის სახ-თ ჩნდება C და სიმეტრიის სახე
 იგივე რჩება, რაც მეორე სვეტშია მოცე-
 მული.

L_2 და L_2 -ისათვის P -ს მიმატება კი
 იწვევს მათ გარდაქმნას სხვა სახელწოდების
 ლერძებად, რომლებიც პირველ სვეტშია უკვე
 მოცემული. მაშასადამე, ასეთი მიმატებითაც
 არ გაჩნდება სიმეტრიის ახალი სახეები.

ორივე შენიშვნა სამართლიანია L_2 და L_2 -ისათვის.

მთავარი ლერძის მიმართ დახრილად სიმეტრიის სიბრტყის მიმატება
 შეუძლებელია, რადგან ეს გამოიწვევს იმავე დასახელების მეორე მთავარი

ლერძის გაჩენას (ნახ. 33), ჩვენი პირობის თანახმად კი უნდა გამოვიყენოთ სიმეტრიის სახეები ერთი მთავარი ლერძით.

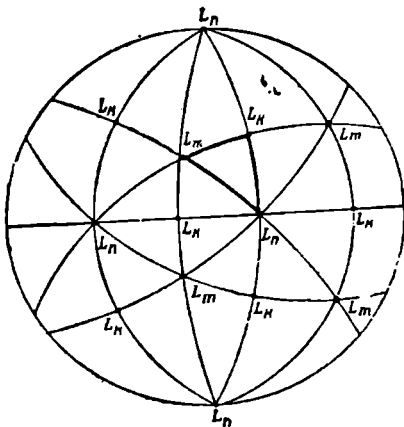
მეოთხე სვეტში მოცემული სიმეტრიის სიბრტყეები მიღებულია მთავარი ლერძებისათვის მართობული ლერძის L_1 მიმატებით. მთავარი ლერძის პარალელურად L_2 მიმატება უსარგებლოა, რადგან ამ დროს კენტი ლერძები გარდაიქმნებიან ორჯერ მეტი დასახელების ლერძებად, ხოლო წყვილი ლერძები ხომ უიმისოდაც შეიცავენ L_2 ლერძს და დახრილი L_2 მიმატება მეორე მთავარი ლერძის გაჩენას გამოიწვევდა. L_1 -სათვის მართობული L_2 -ის მიმატება ეილერის თეორემის მიხედვით იწვევს სხვა, სამი L_2 გაჩენას, რომლებიც L_1 -ის აგრეთვე მართობული იქნებიან [7].

გამოყვანის სისრულისათვის ერთდროულად კიდევ უნდა მივუმატოთ ორ-ორი ელემენტი, მაგრამ, რადგან სიმეტრიის ორი ელემენტის მიმატება იწვევს ტოლქმედ შესამის გაჩენას, ამიტომ ბოლო (მეხუთე) სვეტში უნდა შევჯამოთ 2, 3 და 4 სვეტიდან სიმეტრიის ყველა ელემენტი. სიმეტრიის ამ ელემენტთა მიმატება სხვა ორიენტაციით და ან სხვა სიმეტრიის ელემენტთა მიმატება არ იწვევს სიმეტრიის ახალი სახეების გაჩენას.

მიღებულ სიმეტრიის სახეთა შეჯამება გვიჩვენებს, რომ (1) სვეტში მათი რაოდენობა არის 8, (2)-ში — 4, (3)-ში — 8, (4)-ში — 4 და (5)-ში — 3, მთლიანად კი 27.

გამოყვანის მეორე ნაწილი მიეძღვნება სიმეტრიის სახეებს, რომლებსაც რამდენიმე მთავარი ლერძი აქვთ.

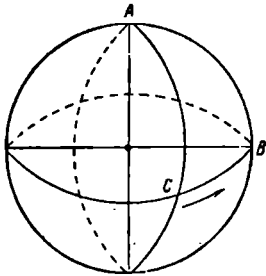
თუ გვაქვს რამდენიმე მთავარი ლერძი, რომლებიც ერთ წერტილში იკვეთებიან, მაშინ მთელი ამ კონის ბრუნვით მისი ყველა ლერძის ირგვლივ შეიძლება მივიღოთ ორგვარი შედეგი. ჯერ ერთი, შეიძლება ისე მოხდეს, რომ რამდენიმეჯერ მობრუნების შემდეგ ერთნაირი დასახელების ლერძები დაიწყებენ შეთავსებას და მაშასადამე სისტემას ექნება ლერძების სასრული რაოდენობა; მეორე შემთხვევაში ლერძების რაოდენობა შეიძლება უსასრულოდ დიდი იყოს. ცხადია, რომ ჩვენთვის საინტერესო იქნება მხოლოდ პირველი შემთხვევა, რადგან კრისტალები ყოველთვის სასრული მრავალწახნაგები არიან და, მაშასადამე, აქვთ სიმეტრიის ელემენტთა სასრული რაოდენობა.



ნახ. 34. L_n , L_m , L_n სხვადასხვა დასახელების ლერძების გამოსვლის ადგილები სფეროზე. მათზე გატარებული რაკლები სფეროს ანაწილებენ სფერული სამკუთხედების ბადით

თუ ასეთ კონას სფეროს ცენტრში მოვათავსებთ, მის ზედაპირზე გამოვა ლერძების გამოსავლები (ნახ. 34). დაეუშვათ, რომ დასაწყისში გვქონდა

მხოლოდ ორი ღერძი — L_m და L_n . მეორეს ირგვლივ ყოველი მათგანის მობრუნების დროს მივიღებთ mL_n და nL_m . ამ ოპერაციას გაკვივრებთ, სანამ ერთი დასახელების ღერძები ერთიმეორეს არ დაემთხვევა. მაშინ სფეროს ზედაპირი შევსებული აღმოჩნდება წერტილების სასრული რაოდენობით — ღერძების გამოსავლებით. ამ ღერძების შეკრებით მივიღებთ ღერძების ახალ სისტემას L_k , რომლებიც კერძო შემთხვევაში შეიძლება L_2 ღერძებიც აღმოჩნდნენ. ამის შედეგად სფეროს მთელი ზედაპირი აღმოჩნდება წერტილებით — ღერძების გამოსავლებით დაწინაურებული. ეს წერტილები შეიძლება შევავართოთ რკალებად, რომლებიც სიბრტყეების კვალებს წარმოადგენენ. ისინი ღერძებზე



ნახ. 35. სპი ურთიერთმართობული სიბრტყე, რომლებიც სფეროს რვა ოქტანტად ყოფენ

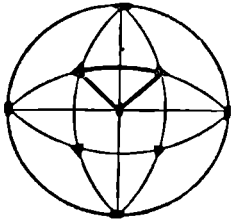
ე. ი. AC რკალს AB -ს მიუხაზოვებთ, როგორც ნაჩვენებია ისრით, მაშინ ABC სფერული სამკუთხედის კუთხეთა ჯამი შემცირებას დაიწყებს, ამასთან, C და B წერტილებში კუთხეები სწორ კუთხეებად დარჩება. ზღვრულ მდებარეობაში, როდესაც სფერული სამკუთხედი რკალად გადაგვარდება, მისი კუთხეების ჯამი $2d$ გაუტოლდება (C და B -სთან თვითეულთან 90° , ხოლო A -სთან 0°). ამგვარად იმ დასკვნამდე მივიღებთ, რომ $L_m L_n L_k$ სფერული სამკუთხედების (ნახ. 34) კუთხეთა ჯამი $2d$ ზე მეტია.

როგორც ვიცით, კრისტალებში შეიძლება არსებობდეს L_0, L_1, L_2 და L_3 ღერძები (მსჯელობის გამარტივების მიზნით ინვერსიული ღერძები შეიძლება განვიხილოთ როგორც შესაბამისი სახელწოდების მარტივი ღერძები), ხოლო მათი დამაკავშირებელი სიბრტყეები, შესაბამისად, შეადგენენ $30^\circ, 45^\circ, 60^\circ$ და 90° კუთხეებს (რადგან კუთხე არეკვლის იმ სიბრტყეებს შორის, რომლებიც ღერძის ირგვლივ მობრუნების შემდეგ უღებია, ორჯერ ნაკლებია ღერძის მობრუნების ელემენტარულ კუთხეზე). ეს ცნობები საკმარისია იმისათვის, რომ შევისწავლოთ $L_m L_n L_k$ სფერული სამკუთხედები, რომლებიც კრისტალოგრაფიაში შეიძლება შევხვდეთ. უპირველეს ყოვლისა სამი წვეროვან ერთერთი აუცილებლად უნდა იყოს L_2 , რადგან L_2 და L_1 ღერძების ნებისმიერი ჯგუფი არ ადგენს სამკუთხედის კუთხეების ჯამს $2d$ -ზე მეტს, მაგრამ ის უნდა იყოს მხოლოდ ერთი, რადგან ჩვენ გამოგვყავს სიმეტრიის სახეები რამდენიმე მთავარი ღერძით. ცხადია, რომ სამკუთხედის წვეროში არ შეიძლება იყოს L_0 ღერძი, რადგან მესამე კუთხის (60°) მაქსიმალური მნიშვნე-

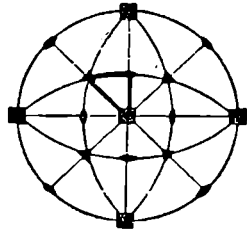
დასახელების ღერძები ერთიმეორეს არ დაემთხვევა. მაშინ სფეროს ზედაპირი შევსებული აღმოჩნდება წერტილების სასრული რაოდენობით — ღერძების გამოსავლებით. ამის შედეგად სფეროს მთელი ზედაპირი აღმოჩნდება წერტილებით — ღერძების გამოსავლებით დაწინაურებული. ეს წერტილები შეიძლება შევავართოთ რკალებად, რომლებიც სიბრტყეების კვალებს წარმოადგენენ. ისინი ღერძებზე გაივლიან და სფეროს ცენტრში გადაიკვეთებიან. ამის შედეგად სფეროს მთელი ზედაპირი დაიყოფა სფერული სამკუთხედების ბადით. დანაწილების პროცესი შეიძლება იმგვარად ჩაეტაროს, რომ სამკუთხედების წვეროებში განლაგდნენ L_m, L_n და L_k ღერძები (ნახ. 34). განვიხილოთ შესაძლებელი შემთხვევები.

უწინარეს ყოვლისა გავიხსენოთ, რომ სფერული სამკუთხედის კუთხეების ჯამი $2d$ -ზე მეტია. 35 ნახაზზე სფერო დაყოფილია სამი ურთიერთმართობული სიბრტყით B სფერულ სამკუთხედად — ოქტანტად, რომელთა კუთხეების ჯამი უდრის 270° . თუ A წერტილში დაიწყებთ კუთხის შემცირებას,

ნელობის დროსაც კი სფერულ სამკუთხედს ვერ მივიღებთ: $90^\circ + 30^\circ + 60^\circ = 2d$ და საკირაა, რომ ის იყოს $2d$ -ზე მეტი. აღნიშნულიდან გამოდინარებს,

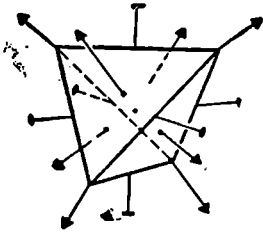


ნახ. 36. სიმეტრიის სახე ფორმულით $3L_24L_3$

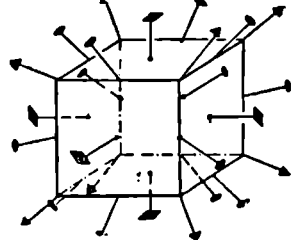


ნახ 37. სიმეტრიის სახე ფორმულით $3L_44L_36L_2$

რომ კრისტალებში, რომელთაც რამდენიმე მაღალი რიგის ღერძი აქვთ (ე. ი. მესამე რიგის და უფრო მაღალი), არ გვსვდება შეეჭვსე რიგის ღერძი. თუ საწყის სამკუთხედს აქვს მეორე რიგის ორი ღერძი და ოხლოდ ერთი შეეჭვ-სე რიგის ღერძი, მაჰინ გვეჭვება სიმეტრიის სახე არა რამდენიმე, არამედ ერთი მთავარი ღერძით, კრაც უკვე მიღებული იყო გამოყვანის პირველ ნაწილში.



ნახ. 38. სიმეტრიის ღერძების განლაგება ტეტრაედრში



ნახ. 39. სიმეტრიის ღერძების განლაგება კუბში

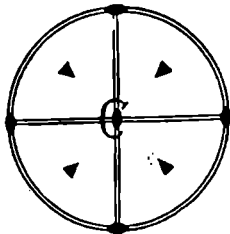
თუ ამგვარად სხვა შემთხვევებსაც შევამოწმებთ, მხოლოდ ორი შესაძლო ვარიანტის შესაძლებლობამდე მივალთ:

- 1) $90^\circ + 60^\circ \sim 60^\circ$, რაც $L_2 + L_3 + L_3$ ღერძებს შეესაბამება;
- 2) $90^\circ + 60^\circ + 45^\circ$, რაც $L_2 + L_3 + L_4$ ღერძებს შეესაბამება.

ძირითადი სამკუთხედის წვეროებში შეუძლებელია განლაგდეს სამი L_3 ღერძი, რომლებიც 60° მაქსიმალურ კუთხეს ქმნიან.

36 და 37 ნახაზეზე ნაჩვენებია ეს ორი შესაძლებელი შემთხვევა. ძირითადი სფერული სამკუთხედები აღნიშნულია მსხვილი ხაზებით. ყველა ღერძის ირგვლივ სამკუთხედის ბრუნვით. საბოლოოდ ვღებულობთ ყველა სიმეტრიის ღერძის სიერკულ განლაგებას, პირველ შემთხვევაში $3L_24L_3$ და მეორე შემთხვევაში $3L_44L_36L_2$. ეს იქნება სიმეტრიის ორი ახალი სახე. სიმეტრიის ღერძების ასეთი ჯგუფი აქვს წესიერ ტეტრაედრს (ნახ. 38) და კუბს (ნახ. 39).

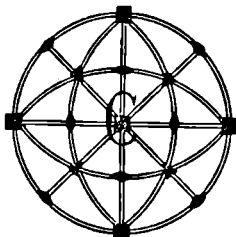
სიმეტრიის ახალი სახეების შემდგომი გაზუსტება ამ ორისათვის სიმეტრიის დამატებითი ელემენტების— C და P მიმატებაზე დაიყვანება. L_2 ლერძის დამატება საჭირო აღარაა, რადგან სიმეტრია L_2 ლერძული სახეების ყველა შესაძლებელი შემთხვევა უკვე მიღებულია.



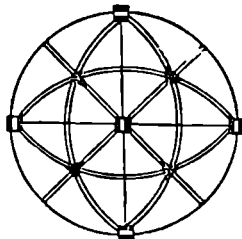
ნახ. 40. სიმეტრიის სახე ფორმულით $3L_24L_33PC$

C -ს მიმატება სიმეტრიის პირველი ლერძული სახისათვის (ნახ. 36), მეორე თეორემის თანახმად (§ 3), წარმოშობს სამ სიმეტრიის სიბრტყეს, ყოველი L_2 ლერძის მართობულს და, მაშასადამე, ორ დანარჩენ L_2 -ზე გამავალს (ნახ. 40). მისი სიმეტრიის ფორმულა იქნება $3L_24L_33PC$.

შესაბამისად სიმეტრიის მეორე ლერძულ სახეს ექნება 9 სიმეტრიის სიბრტყე: 3— L_2 ლერძების მართობული და 6— L_2 -ის მართობული. სიმეტრიის ფორმულა იქნება $3L_24L_36L_29PC$ (ნახ. 41). სიმეტრიის ლერძულ სახეებს სიმეტრიის სიბრტყეები ისე უნდა მიუმატოთ, რომ ამ დროს არ წარმოიშვას სიმეტრიის ახალი ლერძები. ამის განხორციელება შეიძლება ან შესამე რიგის ლერძებისათვის, ან მათ შორის μ -ს მიმატებით. თუ სიმეტრიის ორივე ლერძულ სახეში (ნახ. 36 და 37) P -ს შესამე რიგის ლერძებს შორის დაუშვებთ, მაშინ ისინი აღმოჩნდებიან L_2 და L_4 ლუწი ლერძების მართობულებში



ნახ. 41. სიმეტრიის სახე ფორმულით $3L_24L_36L_29PC$



ნახ. 42. სიმეტრიის სახე ფორმულით $3L_24L_36P$

და სიმეტრიის ცენტრის გაჩენას გამოიწვევენ. მივიღებთ უკვე გარჩეულ სიმეტრიის სახეებს (ნახ. 40 და 41). თუ მიმატებული P გაივლის L_2 ლერძზე, მიიღება სიმეტრიის ახალი სახე $3L_24L_36P$ (ნახ. 42). ამით ამოიწურება ყველა შესაძლებელი სიმეტრიის სახე. მათი რაოდენობა სულ 32-ია.

§ 5. სიმეტრიის სახეთა სისტემატიკა

სიმეტრიის სახეების გამოყვანა, რის სქემაც ეს-ესაა გადმოვეცით, რამდენადმე მათ სახელწოდებებსაც გვიკარნახებს.

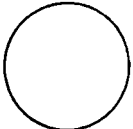
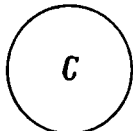
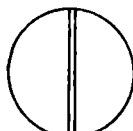
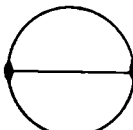
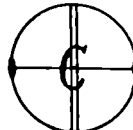
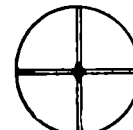
სიმეტრიის სახეებს, რომლებსაც მხოლოდ მთავარი ლერძები აქვთ, პრიმიტიული სახეები ეწოდება (4 ცხრ.). მათთვის სიმეტრიის ცენტრის მიმატება იწვევს სიმეტრიის „ცენტრალური“ სახეების გაჩენას, სიმეტრიის სიბრტყის

სიმეტრიას 32 ხაზის ცხრილი

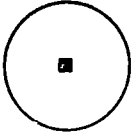

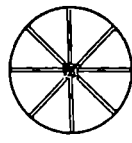
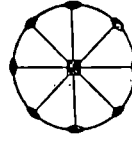
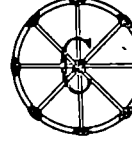
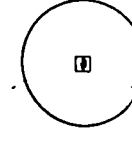
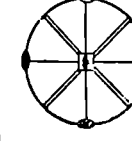
კატეგორია	სიმგონია	ს ი მ ე ტ რ ი ა ს ს ა ხ ე ვ ე ბ ი							ინვერსიულ-კლ.ნაღები
		პიტი-ტიული	სერტაულური	კლანაღური	აკსიაღური	პლანაქიაღური	ინვერსიულ-კოიმი-ტიული		
დაბალი	ტრიკლინური	1 L ₁	2 C						
	მონაკლინური		3 P	4 L ₂	5 L ₁ PC				
	რომბული		6 L ₂ P	7 3L ₂	8 3L ₁ 3PC				
საშუალო	ტრიგონალური	9 L ₃	10 L ₁ C	11 L ₃ P	12 L ₃ L ₂	13 L ₃ L ₁ 3PC			
	ტეტრაგონალური	14 L ₄	15 L ₁ PC	16 L ₄ P	17 L ₄ L ₂	18 L ₁ L ₁ 3PC	19 L ₁	20 L ₁ -2L ₁ 2P	
	ჰექსაგონალური	21 L ₆	22 L ₄ PC	23 L ₆ P	24 L ₆ L ₂	25 L ₆ L ₁ 7PC	26 L ₆ =L ₃ P	27 L ₆ -3L ₃ P=L ₃ L ₄ 1P	
	კუბური	23 4L ₂ 3L ₂	29 4L ₂ 3L ₂ 3PC	30 4L ₂ 3L ₂ 6P	31 3L ₄ L ₆ L ₆ L ₆	32 L ₄ L ₆ L ₆ L ₆ PC			

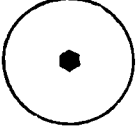
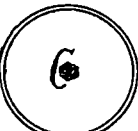
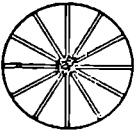
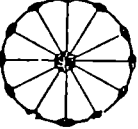
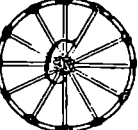
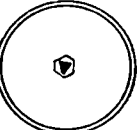
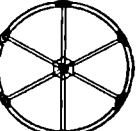
შ ე ნ ი შ ე ნ ა. შეკამე რიგის ინვერსიული ლერძები ცხრილში მოცემული არ არის. ეს ლერძები არის სიმეტრიის 10 და 13 სახეში. კუბურ სინგონიაში ინვერსიული ლერძები ცხრილში მოცემული არ არის. ტექ-ტში და დანარჩენ ციოლებში სიმეტრიის სახეები დაახელებულია მ. ა. ფეფლორების მიხედვით.

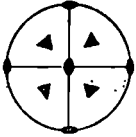
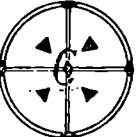
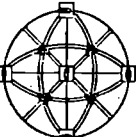
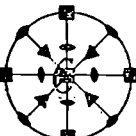

ხიმეტრიის 32 ხაზის პროექციები

ხიმეტრიის ხაზის №	პროექცია	სიმბოლო	სახელწოდება
ტრიკლინური სინგონია			
1		L_1	მონოკლინური
2		C	პინაკოიდალური
მონოკლინური სინგონია			
3		P	დიედრული უღერძო
4		L_2	დიედრული ღერძიანი
5		L_2PC	პრიზმატული
რომბული სინგონია			
6		L_22P	რომბულ-პირამიდული

სიმეტრიის სახის №	პროექცია	სიმბოლო	სახელწოდება
7		$3L_2$	რომბულ-ტეტრაედრული
8		$3L_23PC$ ტრიგონალურ- სინგონია	რომბულ-დიპირამიდული
9		L_3	ტრიგონალურ-პირამიდული
10		L_3C	რომბოედრული
11		L_33P	დიტრიგონალურ-პირამიდული
12		L_33L_1	ტრიგონალურ-ტრაპეცოედრული
13		L_33L_23PC	ტრიგონალურ-სკალენოედრული

სიმბოლოს სახ.ს.პ.	პროექცია	სიმბოლო	სახელწოდება
ტეტრაგონალური სინგონია			
14		L_4	ტეტრაგონალურ-პირამიდული
15		L_4PC	ტეტრაგონალურ-დიპირამიდული
16		L_4AP	დიტეტრაგონალურ-პირამიდული
17		L_4L_3	ტეტრაგონალურ-ტრაპეკედრული
18		L_4L_3PC	დიტეტრაგონალურ-დიპირამიდული
19		L_4	ტეტრაგონალურ-ტეტრაედრული
20		L_42L_3P	ტეტრაგონალურ-სკალენოედრული

სიმბოლოს სახელი	პროექცია	სიმბოლო	სახელწოდება
ჰექსაგონალური ხინკონია			
21		L_6	ჰექსაგონალურ-პირამიდული
22		L_6PC	ჰექსაგონალურ-დიპირამიდული
23		L_66P	დიჰექსაგონალურ-პირამიდული
24		L_66L_1	ჰექსაგონალურ-ტრაპეცოედრული
25		L_66L_17PC	დიჰექსაგონალურ-დიპირამიდული
26		$L_6^{\overline{6}}=L_6P$	ტრიგონალურ-დიპირამიდული
27		$L_6^{\overline{6}} 3L_13P=L_63L_14P$	დიტრიგონალურ-დიპირამიდული

სიმეტრიის სახის №	პროექცია	სიმბოლო	სახელწოდება
		კუბური სინგონია	
23		$4L_33L_2$	პენტაგონ-ტრიტეტრაედრული
29		$4L_33L_23PC$	დილოდეკაედრული
30		$4L_33L_26P$	ჰექსატეტრაედრული
31		$3L_44L_36L_2$	პენტაგონ-ტრიოქტაედრული
32		$3L_44L_36L_2PC$	ჰექსაოქტაედრული

და ღერძის მიმართება კი შესაბამისად პლანალური და აქსიალური სიმეტრიის სახეების გაჩენას. სიმეტრიის ელემენტების მაქსიმალური რაოდენობით დამატება წარმოშობს სახეებს, რომელთაც „პლანაქსიალური“ სახეები ეწოდება. თუ მთავარ ღერძს წარმოადგენს სინეტრიის ინვერსიული ღერძი, მას წამყვან მნიშვნელობას ვანიჭებთ დასახელების დროს. ასე მიიღება „ინვერსიულ-პრიმიტიული“ და „ინვერსიულ-პლანალური“ სიმეტრიის სახეები (ცხრილი 4).

სიმეტრიის ყველა სახე მოცემულია 5 ცხრილში. მისი ნომრები შეესაბამება 4 ცხრილის ნომრებს. გარდა ამისა, 5 ცხრილში მოცემულია სიმეტრიის სახეების ე. ს. ფედოროვ-სეული - დასახელებები, რომლებიც ფრიად გავრცელებულია რუსულ და უცხოურ ლიტერატურაში.

სიმეტრიის ყველა სახე სამ კატეგორიად იყოფა: დაბალ, საშუალო და მაღალ კატეგორიებად. დაბალში შედის ის სახეები, რომელთაც არ

აქეთ მაღალი (3-ზე მაღალი) რიგის ლერძები (იხ. ცხრ. 4 და 5): საშუალო-ში შედის სიმეტრიის სახეები ერთი მაღალი რიგის ლერძით, ხოლო მაღალ-ში—მაღალი რიგის რამდენიმე ლერძით; კერძოდ, უკანასკნელთ შუღამ აქეთ $4L_3$, დაბალი კატეგორიის სიმეტრიის სახეთა რაოდენობა არის 8, საშუალო-სი 19 და მაღალ-სი 5.

ყოველი კატეგორია სინგონიებად იყოფა. დაბალ კატეგორიაში არის სა-ში სინგონია: ტრიკლინური, მონოკლინური და რომბული. ტრიკლინური სინგონიის კრისტალებში არ არის სიმეტრიის არც ლერძი და არც სიბრტყე. მონოკლინურ კრისტალებში შესაძლებელია როგორც ლერძი, ისე სიმეტრიის სიბრტყე, მაგრამ შეუძლებელია რამდენიმე ერთნაირი სიმეტრიის ელემენტი: რამდენიმე ლერძი ან სიბრტყე. თუმცა, ეს უკანასკნელი პირობა აუცილებელია რომბული კრისტალებისათვის. რომბული სინგონიის ყველა კრისტალს აქვს რამდენიმე ერთნაირი სიმეტრიის ელემენტი.

საშუალო კატეგორიაში შედის სამი სინგონია მთავარი ლერძის ტიპის სახელწოდებით: ტრიგონალური L_3 ან L_6 , ტეტრაგონალური L_4 ან L_8 და ჰექსაგონალური L_6 ან L_12 .

მაღალ კატეგორიაში შედის ერთი სინგონია—კუბური, რომელიც ხასიათდება მაღალი რიგის რამდენიმე ლერძით, კერძოდ, მის ყოველ სიმეტრიის სახეს $4L_3$ აქვს.

ყოველ სინგონიაში სიმეტრიის სახეს, რომელიც ყველაზე მეტად სიმეტრიულია, პოლოდრული სიმეტრიის სახე ეწოდება.



კრისტალური მრავალწახნაგების ფორმა

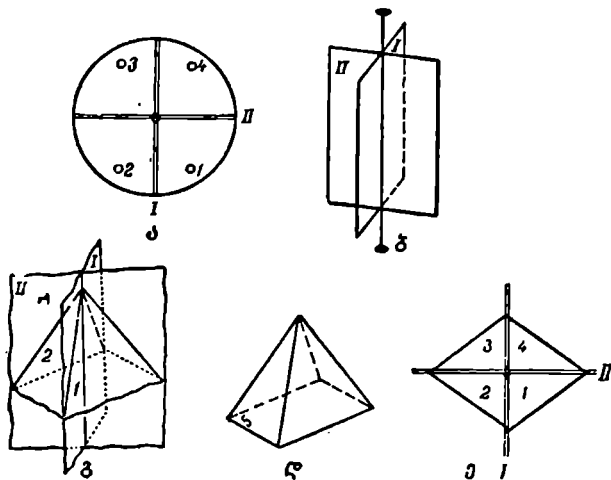
§ 1. მარტივი ფორმის ცნება

კრისტალთა გარეგანი ფორმის შესწავლა მათი სიმეტრიის შესწავლამდე დაიწყო; მაგრამ მხოლოდ ამ მოძღვრების სათანადო ჩამოყალიბების შემდეგ (სიმეტრიის 32 სახის გამოყვანა) შეიქმნა კრისტალთა გარეგანი ფორმის გეომეტრიული სწავლების საიმედო საფუძველი. მის ძირითად ცნებას წარმოადგენს მარტივი ფორმის ცნება.

მარტივი ფორმა ეწოდება მრავალწახნაგას, რომლის მიღება შეიძლება ერთი წახნაგისაგან სიმეტრიის ელემენტების დახმარებით. მაგალითად ავიღოთ სინეტრიის რომელიღე სახე L_2P (ნახ. 43, ა და ბ) და ნებისმიერად, სიმეტრიის ელემენტების მიმართ ირიბულად გავატაროთ რაიმე სიბრტყე—1 კრისტალის წახნაგი 43, გ ნახაზზე. სტერეოგრაფიულ პროექციაზე ეს იქნება 1 წერტილი (43, ა); 43, ე ნახაზი გამოხატავს ფიგურის ხედს ზევიდან (გ). I სიმეტრიის სიბრტყეში 1 წახნაგის არეკვლით მივიღებთ წახნაგს 2-ს. 1 და 2 წახნაგების არეკვლით II სიბრტყეში მივიღებთ 3 და 4 წახნაგებს. შემდეგ ეს ისევე გაიმეორდება, რადგან, თუ 1 წახნაგს (გ) ან წერტილის სახით მის პროექციას 1 (ა) მოვადრუნებთ L_2 ღერძის ირგვლივ 180° -ით, მივიღებთ 3 წერტილს, რომელიც უკვე აღრე მივიღეთ. ახალ წახნაგებს (წერტილებს) არ მივიღებთ. სიმეტრიის ყველა ელემენტის გამოყენების შედეგად 1 წახნაგიდან მივიღეთ სამი წახნაგი, და, მაშასადამე, სულ ოთხი წახნაგი. ეს მრავალწახნაგა, შემდგარი ოთხი ერთნაირი წახნაგისაგან, წარმოადგენს მარტივ ფორმას; ამ კონკრეტულ შემთხვევაში მას ეწოდება რომბული პირამიდა.

მარტივი ფორმები შეიძლება იყოს ზოგადი და კერძო იმის მიხედვით, თუ როგორ მდებარეობაშია ძირითადი წახნაგი სიმეტრიის ელემენტების მიმართ. თუ ის ირიბულადაა, როგორც ჩვენს შემთხვევაში, ე. ი. ზოგად მდგომარეობაში, მაშინ მისგან მიღებული მარტივი ფორმაც ზოგადი იქნება. თუ სიმეტრიის ელემენტების მიმართ ძირითადი ფორმა პარალელურად ან მართობულად მდებარეობს, მიიღება კერძო მარტივი ფორმა. ასე, მაგალითად, პირომილის ფუძე 5 (ნახ. 43, გ) კერძო მარტივი ფორმაა, რადგან ეს წახნაგი L_2 ღერძის და სიმეტრიის ორივე სიბრტყის პართობულია. სიმეტრიის სიბრტყეებში მისი არეკვლა და L_2 ღერძის ირგვლივ ბრუნვა მას თავისთავთან ათავსებს. ეს კერძო მარტივი ფორმა ერთი წახნაგისაგან შედგება

და მას მონოულრი ეწოდება. მონო—ბერძნულად ერთს ნიშნავს, ელრ—წახნავს, ე. ი. ის ერთწახნავაა, მარტივი ფორმების სახელწოდების გაგებისათვის საჭიროა ვიცოდეთ მარტივი რიცხვების ბერძნული სახელწოდებები:



ნახ. 43. მარტივი ფორმის (რომბული პირამიდის) მიღება ერთი წახნავისაგან სიმეტრიის ელემენტების დახმარებით:

ა—რომბულ-პირამიდული სიმეტრიის სახის სიმეტრიის ელემენტები სტრუქტურა: თიულ პროექციაზე; ბ—სიმეტრიის იგივე ელემენტები სივრცეში; გ—რომბული პირამიდის მიღება; დ—რომბული პირამიდის კომბინაცია მონოედრთან; ე—რომბული პირამიდა (ხედი ხეშოდან)

1—შონო, 2—დი, 3—ტრი, 4—ტეტრა, 5—პენტა, 6—ჰექსა, 7—ჰეპტა, 8—ოქტა, 10—დეკა, 12—დოდეკა.

სიმეტრიის სახეების ფედოროვისეული სახელწოდებები (5 ცხრილი, 36 გვ.) სიმეტრიის მოცემულ სახეში ზოგადი მარტივი ფორმის სახელწოდებით განისაზღვრება.

მარტივი ფორმები არის ღია და დახურული. ნხოლოდ დახურულ ფორმას შეუძლია წარმოშვას კრისტალური მრავალწახნავა (იხ., მაგალითად, ჰექსაედრი 39 ნახაზზე) ერთ ღია მარტივ ფორმას დახურული მრავალწახნავას შექმნა არ შეუძლია (იხ., მაგალითად, რომბული დიპირამიდა 43, გ ნახაზზე). ამ შემთხვევაში კრისტალი შემოფარგლულა რამდენიმე მარტივი ფორმის წახნავებით, რომლებიც მარტივი ფორმების კომბინაციას წარმოადგენენ. მაგალითად, 43, გ ნახაზზე კრისტალი წარმოადგენს ორი მარტივი ფორმის კომბინაციას: რომბული პირამიდი და მონოედრისას; პირველი—ოთხი წახნავისაგან შედგება, მეორე კი—ერთისაგან.

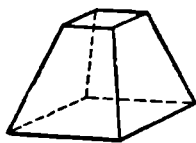
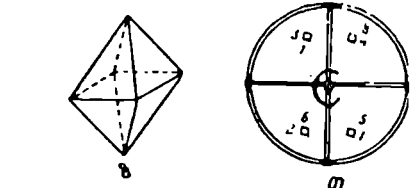
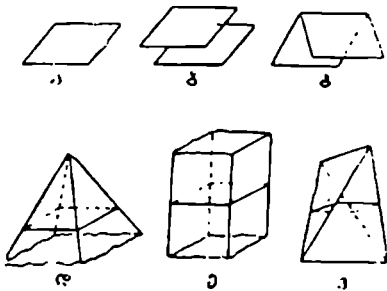
დახურული მარტივი ფორმებიც, რასაკვირველია, შეიძლება შედიოდნენ კომბინაციაში. ქვემოთ გაგაცნობთ მრავალ ამგვარ მაგალითს. მარტივი ფორმების რაოდენობა, რომლებიც ყველა სინგონიაში გვხვდება, 47-ია.

§ 2. დაბალი სინვონიების მარტივი ფორმები

უფრო მოხერხებულია მარტივი ფორმების განხილვა წახნაგების რაოდენობის ზრდის რიგით.

უმარტივეს შემთხვევას უკვე გავეცანით; ესაა მონოედრი (ნახ. 43, დ-5). 44 ნახაზე მოყვანილია დაბალი სინვონიის კრისტალთა ყველა მარტივი ფორმა; 44, (ა) ნახაზე ნაჩვენებია მონოედრი.

ორ-ორი წახნაგი აქვთ პინაკოიდს (ბ) და დიედრს (გ). პირველ შემთხვევაში წახნაგები ერთიმეორეს პარალელურია, მეორეში კი—იკვეთებიან. ოთხწახნაგა მარტივი ფორმა სამია: ჩვენთვის უკვე ნაცნობი რომბული პირამიდა (დ), რომბული ტეტრაედრი (ე). ყველა აღნიშნულ სახელწოდებაში არის სიტყვა „რომბული“, რადგან სამივე ფორმის კვეთს რომბი წარმოადგენს (იხ. დ, ე და ვ). უკანასკნელ მარტივ ფორმას



ნახ. 44. დაბალი სინვონიის მარტივი ფორმები: ა—მონოედრი; ბ—პინაკოიდი; გ—დიედრი; დ—რომბული პირამიდა; ე—რომბული ტეტრაედრი; ვ—რომბული დიპირამიდა; თ—რომბული დიპირამიდის სტრუქტურული ფორმის პროექცია

ნახ. 45. რომბული პირამიდის კომბინაცია ორ მონოედრთან

(ზ) აქვს 8 წახნაგი და რომბული დიპირამიდა ეწოდება. ეს მრავალწახნაგა ორი რომბული პირამიდის კომბინაციას არ წარმოადგენს. ის მიიღება ერთი წახნაგისაგან სიმეტრიის რომბულ-პირამიდული სახის $3L_2PC$ ელემენტთა დახმარებით.







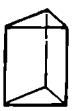
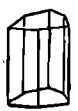
















დაბალი კატეგორიის კრისტალთა შვიდი მარტივი ფორმიდან მხოლოდ ორია დახურული—რომბული ტეტრაედრი და დიპირამიდა. დანარჩენი ოთხი ფორმებია.

ერთი და იმავე მარტივი ფორმის წახნაგთა ფორმა კომბინაციის შესაბამისად შეიძლება ძლიერ შეიცვალოს. ამიტომ ის არ წარმოადგენს მარტივი ფორმის დამახასიათებელ ნიშანს. მაგალითად, რომბულ პირამიდას მონოედრთან კომბინაციაში აქვს სამკუთხოვანი წახნაგები (ნახ. 43, დ), ხოლო ორ მონოედრთან კომბინაციაში (ნახ. 45) ისინი ოთხკუთხოვანი არიან.

მარტივი ფორმისათვის დამახასიათებელია წახნაგების რაოდენობა და ორიენტაცია ერთიმეორისა და სიმეტრიის ელემენტთა მიმართ.

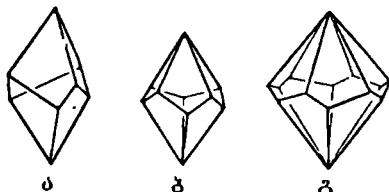
§ 8. საშუალო სინგონიზმის მართკუთხედიანი ფორმები

როგორც აღვნიშნეთ, საშუალო სინგონიის კრისტალები ხასიათდებიან ერთი მაღალი რიგის ლერძის არსებობით, ამიტომ საშუალო სინგონიის მარტივი ფორმების კვეთებს იგივე ლერძები ექნებათ. ასეთი კვეთების ტიპები მოცემულია 46 ნახაზის ზედა სტრიქონში. კვეთისაგან დამოკიდებულებით 6 პრიზმა მიიღება: ტრიგონალური, დი-

კვეთა საწიის მართკუთხედი ფორმა	 ტრიგონი	 ტეტრაედონი	 კუბონი	 ექსაგონი	 ჰექსაგონი	 ოქტაგონი
პრიზმა						
პირამიდა						
დიპირამიდა						

ნახ. 46. საშუალო სინგონიის პრიზმები, პირამიდები და დიპირამიდები

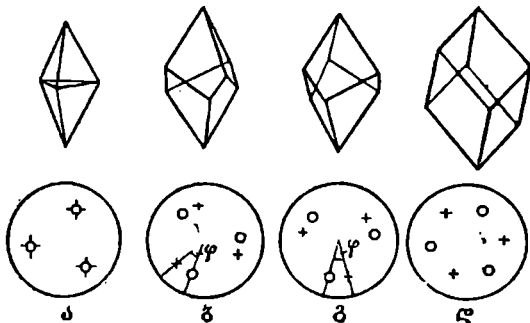
ტრიგონალური, ტეტრაგონალური, დიტეტრაგონალური, ჰექსაგონალური და დიჰექსაგონალური. თუ საწიის გეომეტრიული ფორმა პირამიდა ან დიპირამიდა იქნება, მაშინ შესაბამისად მიიღება მარტივი ფორმები სახელწოდებით: ტრიგონალური პირამიდა, დიტრიგონალური პირამიდა და ა. შ., ან ტრიგონალური დიპირამიდა, დიტრიგონალური დიპირამიდა და ა. შ. (ქვ. სტრიქ.).



ნახ. 47. ტრაპეკოედრები: ტრიგონალური (ა), ტეტრაგონალური (ბ), ჰექსაგონალური (გ)

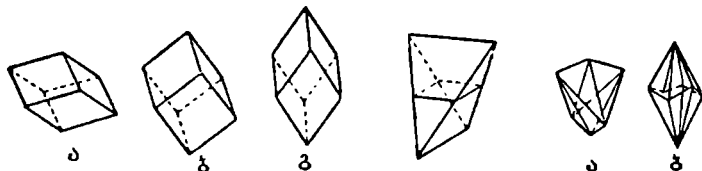
ამ 18 მარტივი ფორმის გარდა, საშუალო სინგონიაში სხვა ფორმებიც გვხვდება. 47 ნახაზზე მოცემულია სამი ტრაპეკოედრი: ტრიგონალური, ტეტრაგონალური და ჰექსაგონალური. ეს ფორმები შესაბამისი დიპირამიდებისაგან იმით განსხვავდებიან, რომ მათი ქვედა ნახევარი ზუსტად ზედა ნახევრის ქვეშ კი არ იდებაარეობს, არამედ მის მიმართ გადაადგილებულია რაღაც კუთხით. 48 ნახაზზე მოცემულია ტრიგონალური

დობირამიდა (ა), ტრიგონალური ტრაპეცოედრი (ბ) და მათი სტერეოგრაფიული პროექციები, ფ—გადაადგილების კუთხე ნებისმიერია. ის შეიძლება



ნახ. 48 ტრიგონალური დობირამიდის (ა), ტრიგონალური ტრაპეცოედრის (ბ—მარცხენა ფოლმა, გ—მარჯვენა ფორმ) და რომბოედრის (დ) სტერეოგრაფიული პროექციები

შესრულდეს საათის ისრის მიმართულებით ან საწინააღმდეგოდ (ბ და გ). შესაბამისი ტრაპეცოედრები ფ კუთხეების ტოლი სიდიდის, მაგრამ განსხვავებული მიმართულების დროს ერთიმეორისაგან განსხვავდებიან როგორც



ნახ. 49. ბლაგვი (ა) და მახვილი (გ) რომბოედრები, მიღებული მესამე რიგის ლერძის გაწვრივ ჰექსაედრის (ბ) შეკუმშვით და გაჭიმვით

ნახ. 50. ტეტრაედრი

ნახ. 51. ტეტრაედონალური (ა) და ჰექსაგონალური (ბ) სკალენოედრები

მარჯვენა და მარცხენა ხელი და შესაბამისად მათ მარჯვენა და მარცხენა ტრაპეცოედრები ეწოდება. ასეთ ფორმებს კრისტალოგრაფიაში ეწოდება ენანტიომორფულ ფორმებს უწოდებენ.

ზედღევი მარტვი ფორმა. რომელსაც განვიხილავთ, იქნება რომბოედრი. რომბოედრი ტრაპეცოედრის მსგავსია, მაგრამ მისგან იმით განსხვავდება, რომ რომბოედრის ქვედა წახნაგები ზუსტად განლაგებულია ზედა წახნაგებს შორის და პირიქით (ნახ. 48, დ). ეს ფიგურა შეიძლება მივიღოთ კუბისაგან (ნახ. 49, ბ) მისი დეფორმაციით ერთ-ერთი L_2 ლერძის გასწვრივ. შეკუმშვითი დეფორმაციის შემთხვევაში მიიღება ბლაგვი რომბოედრი (ა), ხოლო გაჭიმვით — მახვილი (ბ).

საბუნებრივ სინგონიაში გვხვდება ტეტრაედრიც, მაგრამ რომბულსაგან განსხვავებით (ნახ. 44, დ) მას კვადრატული კვეთი აქვს (ნახ. 50). ტეტრაედრის და რომბოედრის ყოველი წახნაგის გაორკეცებით მიიღება ტეტ-

რაგონალური და შესაბამისად ჰექსაგონალური სკალენოედრები (ნახ. 51).

ამ პარაგრაფში ჩამოთვლილი 25 ფორმის გარდა, საშუალო სინგონიებში შეიძლება შეგვხვდეს წინა პარაგრაფში აღწერილი მონოედრი და პინაკოიდი. საშუალო სინგონიებში ისანი ყოველთვის კერძო ფორმებს წარმოადგენენ, რომელთა წახნაგები მთავარი ღერძების მართობულია.

§ 4. კუბური სინგონიის მარტივი ფორმები

კუბურ სინგონიაში შეიძლება იყოს მხოლოდ ამ სინგონიის სპეციფიკური მარტივი ფორმები. დაბალი და საშუალო კატეგორიების არც ერთი მარტივი ფორმა არ გვხვდება კუბურ კრისტალებში. ასევე კუბური სინგონიის

წახნაგის ფორმა სახ. პარკული ფორმა					
ოქტაედრი					
ოქტაედრი					

ნახ. 52. ტეტრაედრისა და ოქტაედრისაგან წარმოებული კუბური სინგონიის მარტივი ფორმები

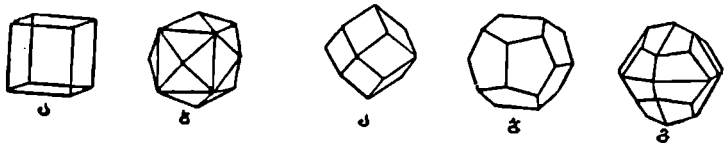
არც ერთი მარტივი ფორმა არ გვხვდება სხვა სინგონიების კრისტალებში. კუბური სინგონიის ზოგი მარტივი ფორმა ჩვენთვის უკვე ნაცნობია, მაგალითად კუბი (ნახ. 39), ოქტაედრი (ნახ. 14) და ტეტრაედრი (ნახ. 38).

კუბური სინგონიის ტეტრაედრი ტეტრაგონალური და რომბული ტეტრაედრისაგან იმით განსხვავდება, რომ მისი წახნაგები ტოლგვერდა სამკუთხედებია, მაშინ როცა ტეტრაგონალურ ტეტრაედრში ისინი ტოლფერდა და რომბულში კი ნებისმიერი სამკუთხედებია საძი არატოლი წიბოთი.

თუ საწყის ფორმებზე ავიღებთ ტეტრაედრს და ოქტაედრს. შეიძლება მივიღოთ მთელი რიგი წარმართული მარტივი ფორმები (ნახ. 52). ზედა სტრიქონში მოცემულია წახნაგების ფორმები. პირველია წესიერი (კუბური) ტეტრაედრის წახნაგი—ტოლგვერდა სამკუთხედი. თუ ერთი წახნაგის ნაცვლად განდებთ სამი, ფიგურის სახელწოდება იქნება ტრიტეტრაედრი, თუ ექვსი—ჰექსატეტრაედრი. რადგანაც ტრიტეტრაედრი შეიძლება რამდენიმე იყოს, ამიტომ სახელწოდების წინ აღინიშნება ყოველი მთავარი წახნაგის ფორმა. ტრიტეტრაედრების ფორმა შეიძლება იყოს სამკუთხედიანი, ოთხკუთხედიანი და ხუთკუთხედიანი; შესაბამისად ფორმებს, რომელთაც ასეთი წახნაგები აქვთ, ექნებათ სახელწოდება: ტრიგონ-ტრიტეტრაედრი, ტეტრაგონ-ტრიტეტრაედრი და პენტაგონ-ტრიტეტრაედრი.

ამავე ფორმის წახნაგები შეიძლება ოქტაედრებსაც ჰქონდეთ (ქვედა

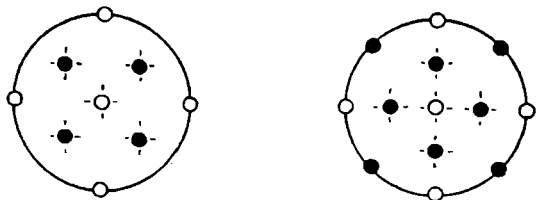
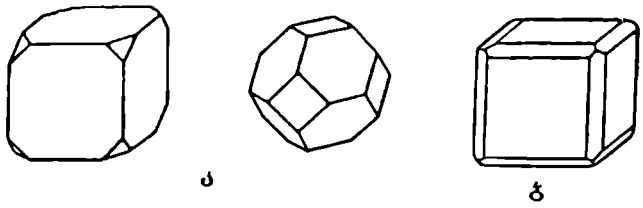
სტრიქონი). მათი სახელწოდება იმგვარადვე მიიღება, როგორც ტეტრაედრებისა. შესაბამისად მიიღება კუბური სინგონიის 5 მარტივი ფორმა: ოქტაედრი-



ნახ. 53. კუბი (ჰექსაედრი) (ა) და ტეტრაჰექსაედრი (ბ)

[ნახ. 54. რომბული დოდეკაედრი (ა), პენტაგონ-დოდეკაედრი (ბ), დილა-დეკაედრი (გ)

რი, ტრიგონ-ტრიოქტაედრი, ტეტრაგონ-ტრიოქტაედრი, პენტაგონ-ტრიოქტაედრი და ჰექსოქტაედრი.



ნახ. 55. ოქტაედრის კომბინაცია კუბთან (ა) და რომბულ დოდეკაედრთან (ბ). პროექციაზე თეთრი წრეები—კუბის წახნაგებია

ყველა მარტივი ფორმის წახნაგების საერთო რაოდენობას ადვილად გამოვითვლით, თუ მხედველობაში მივიღებთ მათ სახელწოდებას.

ტეტრაედრს და ოქტაედრს შესაბამისად აქვთ 4 და 8 წახნაგი, რადგან ტეტრა ბერძნულად 4 ნიშნავს, ოქტა—8, ხოლო ედრი—წახნაგს. ყველა ტრიტეტრაედრს ექნება 12 წახნაგი (3×4), ტრიოქტაედრს კი—24 (3×8); ჰექსატეტრაედრს აგრეთვე აქვს 24 წახნაგი (6×4), ხოლო ჰექსოქტაედრს—48. ესაა წახნაგების ბაქსიმალური რაოდენობა, რომელიც შეიძლება მარტივ ფორმას ჰქონდეს.

ამათი ძარტივა ფორმის გარდა, კუბურ სინგონიაში შესაძლოა კიდევ 5 მარტივი ფორმა: კუბი (ანუ ჰექსაედრი), ტეტრაჰექსაედრი (ანუ „პირამიდული კუბი“, ნახ. 53 ა და ბ) და სამა დოდეკაედრი (ნახ. 54).

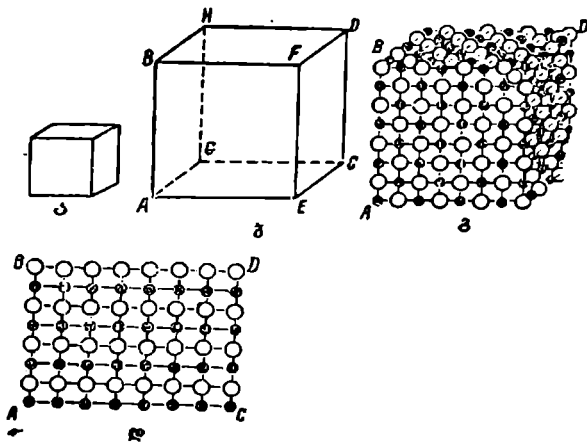
ლოდეკა ბერძნულად 12 ნიშნავს, ლოდეკაედრი — თორმეტწახნაგას. ლოდეკედრის წახნაგის ფორმა თუ რომბია (ნახ. 54, ა), ფიგურის სახელწოდება იქნება რომბული ლოდეკაედრი (ან რომბო-ლოდეკაედრი), თუ წახნაგი ხუთკუთხაა (ბ) — პენტაგონური ლოდეკაედრი (ან პენტაგონ-ლოდეკაედრი). პენტაგონური ლოდეკედრის ყოველი წახნაგის გაორკეცებით მიიღება 24-წახნაგა (ნახ. 54, გ), რომელსაც დილოდეკაედრი ეწოდება.

ტეტრაედრი, კუბი, ოქტაედრი, რომბული ლოდეკაედრი და პენტაგონ-ლოდეკაედრი კუბური სინგონიის კრისტალთა უმნიშვნელოვანესი მარტივი ფორმებია. დანარჩენი ფორმები შედარებით იშვიათად გვხვდება.

55 ნახაზზე მოცემულია კუბური სინგონიის მარტივი ფორმების რამდენიმე კომბინაცია და მათი სტერეოგრაფიული პროექციები.

§ 5. შესაძლებელი წახნაგები

კრისტალის ყოველი წახნაგი წარმოადგენს სიბრტყეს, რომელზედაც განლაგებულია ატომები. 56 ნახაზზე მოცემულია NaCl-ის კრისტალი და მისი ატომური სტრუქტურა. როცა კრისტალი ა-დან ბ-საკენ იზრდება, მაშინ ყველა მისი წახნაგი თავისი თავის პარალელურად გადაადგილდება, რადგან მათ



ნახ. 56. NaCl კრისტალი და მისი ატომური სტრუქტურა

ზე ლაგდება ატომების ახალ-ახალი შრეები. ამის გამო, კრისტალის სტრუქტურაში ყოველი წახნაგის პარალელურად ძალიან დიდი რაოდენობით განლაგდება ატომური სიბრტყეები, რომლებიც ადრე, ზრდის საწყის სტადიაშიც ლაგდებოდნენ კრისტალის წახნაგებზე, მაგრამ ზრდის პროცესში ისინი კრისტალის შიგნით დარჩნენ.

კრისტალის წიბოები წარმოადგენენ წრფეებს, რომლებზედაც ატომები განლაგებულია მჭკრივებად. ასეთი მჭკრივებიც უამრავია კრისტალში; ისინი კრისტალის ნამდვილი წიბოების პარალელურები არიან (ნახ. 56 ა, ბ და გ).

კრისტალური მრავალწახნაგა ჩვეულებრივ არის კომბინაცია რამდენიმე მარტივი ფორმისა, რომელთა წახნაგები (ან წიბოები) ნამდვილ წახნაგებს (ან წიბოებს) წარმოადგენენ.

წახნაგს, რომელიც მოცემულ კრისტალზე არ არის, მაგრამ შეიძლება ამავე ნივთიერების სხვა კრისტალზე იყოს, ეწოდება შესაძლებელი წახნაგო. შესაძლებელი წახნაგი შეიძლება იყოს სიბრტყე, ვაშავალი კრისტალის ორ ნამდვილ ან შესაძლებელ წიბოზე. მაგალითად, კუბური კრისტალის შესაძლებელი წახნაგი 56, ა ნახაზზე იქნება წახნაგი $ABDC$, რომელიც გადის AB და CD ნამდვილ წიბოებზე. ეს წახნაგი აგრეთვე იქნება ატომური სიბრტყე (ნახ. 56, დ) და ამიტომ სხვა კრისტალებზე შეიძლება იყოს რეალური წახნაგის სახით. ზუსტად ასევე, თუ ავიღებთ ორ რეალურ წახნაგს, რომლებიც მოცემულ კრისტალურ მრავალწახნაგაზე არ იკვეთებიან, მაშინ ხაზი, პარალელური მათი გადაკვეთის ხაზისა, იქნება კრისტალის შესაძლებელი წიბო.

ისეთ წახნაგთა ერთობლიობას, რომლებიც კრისტალის პარალელურ წიბოებში იკვეთებიან, სარტყელი, ანუ ზონა ეწოდება. მაგალითად, 56, ა, ბ ნახაზზე კუბის ოთხი წახნაგი, რომლებიც ვერტიკალურ წიბოებში იკვეთება, კრისტალის ერთ ზონას წარმოადგენს. ამ წიბოების პარალელურ ხაზს ზონის ღერძი ეწოდება. კრისტალის ყოველი წახნაგი სულ მცირე ორ სარტყელს შიშნეც მიეკუთვნება. მაგალითად, კუბის წინა წახნაგი მიეკუთვნება ზონას, რომლის ღერძი პარალელურია AB წიბოსი, და ამავე დროს მეორე ზონას, რომლის ღერძი AE წიბოს პარალელურია. ერთი ზონის ყველა წახნაგი გვემხედება სტერეოგრაფიულ პროექციაზე, დიდი წრის ერთ რკალზე (ნახ. 55). თვით რკალი არის ზონის ღერძის პროექცია. ზონის ყველა ღერძი იქნება შესაძლებელი წიბო; ამიტომ სიმეტრიის ყოველი ღერძი იქნება აგრეთვე შესაძლებელი წიბო. ხოლო სიმეტრიის სიბრტყე — შესაძლებელი წახნაგი.

სიმეტრიის სიბრტყისადმი მართობი აგრეთვე ყოველთვის იქნება შესაძლებელი წიბო, ხოლო სიმეტრიის ღერძის მართობი სიბრტყე — შესაძლებელი წახნაგი.

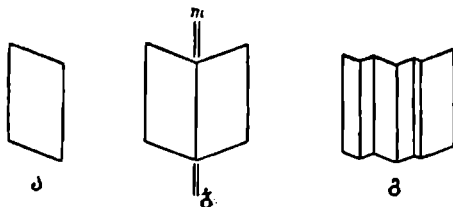
თუ კრისტალზე განვითარებულა ოთხი არაპარალელური წახნაგი, მათგან შეიძლება გამოვიყვანოთ უსასრულო რაოდენობის შესაძლებელი წახნაგები.

§ 6. მარჩობლები და ძანონორომიერი შენაჯარღები

ძალიან ხშირად ერთი და იმავე ნივთიერების კრისტალები ერთმანეთს კანონზომიერად შეზარღებიან და წარმოშობენ ეგრეთ წოდებულ მარჩობლებს. ამასთან, ჩვეულებრივ, წარმოიშობა სიმეტრიის დამატებითი ელემენტები, რომელთაც ამ შემთხვევაში სიმეტრიის მარჩობლები ელემენტები ეწოდება.

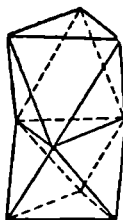
მაგალითად, 57, ა ნახაზზე მოცემულია ინდივიდუალური კრისტალი ნახაზის სიბრტყის მართობი L_1 სიმეტრიის ღერძით. ეს კრისტალი შეიძლება მეორე ასეთსავე კრისტალს შეზარღოს (ნახ. 57, ბ) ისე, რომ მიღებულ შენაჯარღ-მარჩობლს იქნება სიმეტრიის სიბრტყე m , L_2 ღერძის პარალელური

და წახნაგის სიბრტყის მართობი. სიმეტრიის ასეთი სიბრტყე ინდივიდუალურ კრისტალებს არ გააჩნიათ. ესაა მრჩობლური სიმეტრიის სიბრტყე. თუ შენაზარდი შედგება მრავალი კრისტალისაგან (გ), რომლებიც ერთიგორესთან



ნახ. 57. მრჩობლური შეზრდა:

ა—ინდივიდუალური კრისტალი; ბ—მრჩობლი; გ—პოლისინთეზური მრჩობლი



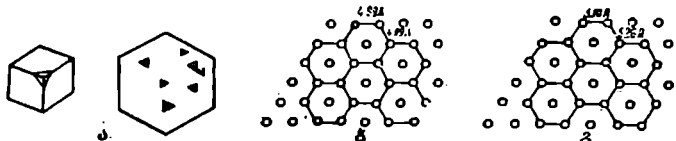
ნახ. 58. მრჩობლი შპინელის კანონის მიხედვით

კანონზომიერად მორიგეობენ, ასეთ შენაზარდებს პოლისინთეზურ მრჩობლებს უწოდებენ.

კრისტალთა დამრჩობლვა ბუნებაში ძლიერ გავრცელებულია; ლაბორატორიაში მიღებულ ბევრ ნივთიერებასაც ასევე ხშირად აქვს როგორც მარტივი, ისე პოლისინთეზური მრჩობლები.

58 ნახაზზე მოკეპულია ოქტაედრულ კრისტალთა მრჩობლური შენაზარდი. ასეთი მრჩობლები ხშირად გვხვდება შპინელში $MgAl_2O_4$, ამიტომ მას შპინელის მრჩობლებს უწოდებენ.

ზოგჯერ გვხვდება სხვადასხვა ნივთიერების კრისტალთა კანონზომიერი შენაზარდები (ეპიტაქსია); მაგალითად, თუ ავიღებთ KI წყალხსნარის ერთ წვეთს და მას ავაორთქლებთ ქარსის $-KAl_2[Si_2AlO_{10}](OH)_2$ ახალ მონატენზე,



ნახ. 59. ორი სხვადასხვა ნივთიერების შეზრდა:

ა—KI კრისტალების კანონზომიერი განლაგება ქარსზე (მარცხნივ—ერთეული პატარა კრისტალი); ბ—კალიუმის ატომური ბადე KI-ის სტრუქტურაში; გ—კალიუმის ატომების ბადე ქარსის სტრუქტურაში

კალიუმის იოდატის მიღებული კრისტალები ორიენტირებული იქნებიან ერთიგორის პარალელურად, ხოლო ქარსის კრისტალში—გარკვეული კრისტალოგრაფიული მიმართულებების მიმართ სრულიად კანონზომიერად (ნახ. 59, ა). ეს იმით აიხსნება, რომ შეზარდის სიბრტყეებს ექნებათ ატომების მსგავსი განლაგება. ასე, მაგალითად, განხილულ მაგალითში კალიუმის ატომები (იონები) KI სტრუქტურაში L₂ მართობ სიბრტყეში (ოქტაედრის წახნაგი) ჰექსაგონალური კანონით: განლაგდებიან (ნახ. 59, ბ). ქარსის სტრუქტურაში კალიუმის ატომებს (იონებს) პინაკოიდის პარალელურ წახნაგებზე აქვთ მსგავსი განლაგება. (ნახ. 59, გ).

**მთელი რიტხვევის კანონი და კრისტალური მრავალწახნაგების
აღწერის ანალიზური მეთოდები**

§ 1. მთელი რიტხვევის კანონის აღმოჩენა კრისტალოგრაფიაში

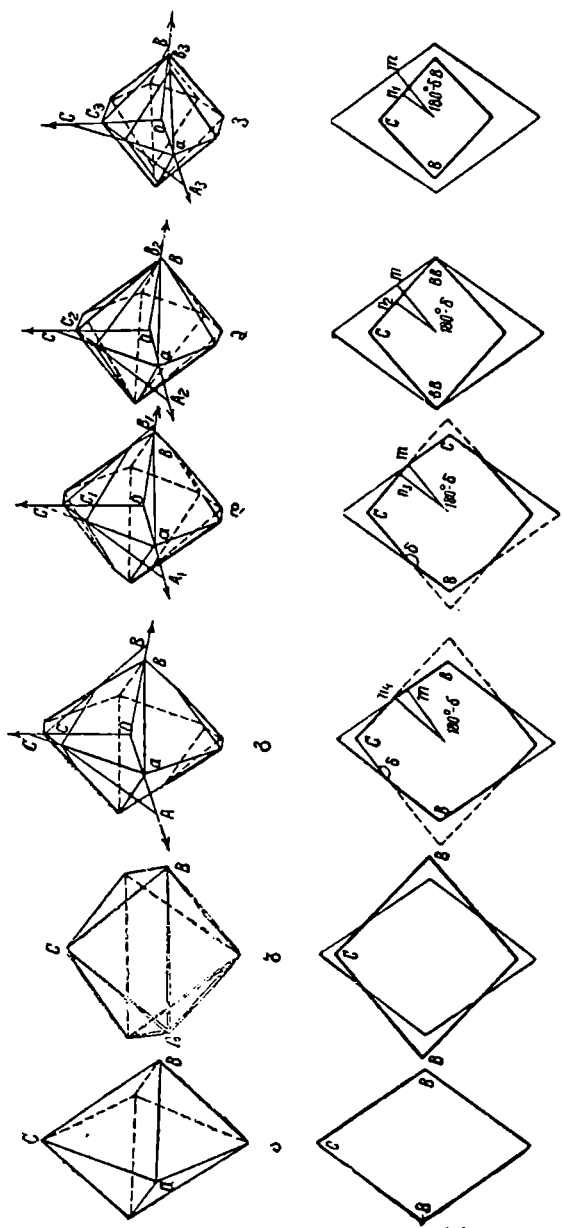
კრისტალთა გაზომვის შესახებ რომე დე ლილის შრომების გამოქვეყნების შემდეგ მისმა უმცროსმა თანამემამულემ რ. ე. ჰაიუიმ უმოკლეს დროში (1784—1801) ხელახლა დაამუშავა ეს მასალა და აღმოაჩინა გეომეტრიული კრისტალოგრაფიის მეორე ემპირიული კანონი—პარამეტრების შეფარდების რაციონალობის კანონი (მთელი რიცხვების კანონი), რომელსაც უალრესად დღი მნიშვნელობა აქვს კრისტალოგრაფიაში.

მისი აღმოჩენა იყო მატერიის წყვეტილი აღნაგობის პირველი და პირდაპირი დამტკიცება, ეს აღმოჩენა წინამორბედი იყო ქიმიაში მთელი რიცხვების კანონის აღმოჩენისა (დალტონი, 1808 წ.). დადგენილია ჰაიუის პირდაპირი გავლენა დალტონზე.

ჰაიუი არ შეჩერებულა თავისი აღმოჩენის მხოლოდ ექსპერიმენტულ ნაწილზე. ის არსებითად შეეცადა ნიუთონების აღნაგობის საიდუმლოება აეხსნა და პარამეტრების შეფარდების რაციონალობის კანონის ასახსნელად შეჰქმნა თავისი დროისათვის მწყობრი თეორია იმის შესახებ, რომ კრისტალები აგებულია მრავალწახნაგა მოლეკულებისაგან, რომლებიც სხვადასხვა მიმართულებით განსხვავებული სიდიდის არიან. ეს მატერიალისტური დასკვნები შეუდარებლად უფრო ღრმავა რომე დე ლილის წმინდა ემპირიულ განზოგადებებზე, რომელიც მთლიანად იდეალისტურ პოზიციებზე იდგა და ეშინოდა შეესწავლა ის, „რასაც თვით ბუნება გვიმაღავეს“—კრისტალთა შინაგანი აღნაგობა.

კანონის არსი შემდეგში მდგომარეობს: დავუშვათ, რომ კრისტალი (ნახ. 60, გ) ორი მარტივი ფორმის—ორი რომბული დიპირამიდის კომბინაციას წარმოადგენს; ეს მარტივი ფორმები ცალკე-ცალკე მოცემულია 60, ა და ბ ნახაზებზე. ორივე მარტივი ფორმის ფარდობითი სიდიდე შეიძლება სხვადასხვა იყოს; მაშინ მათი კომბინაციით მიღებული მრავალწახნაგებიც ერთიმეორისაგან განსხვავებული იქნება.

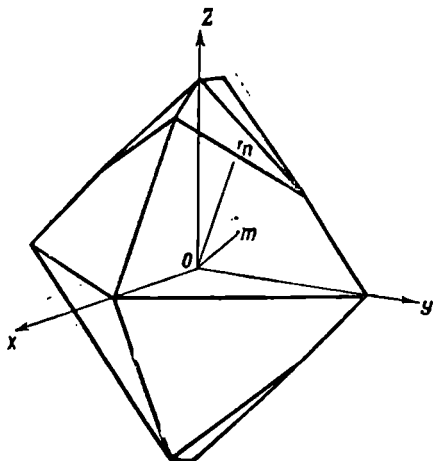
60, გ, დ, ე და ვ ნახაზებზე მოცემულია ორი დიპირამიდის ა და ბ კომბინაცია, ამასთან ა დიპირამიდის სიდიდე მუდმივია, ხოლო ბ დიპირამიდა თანდათან დიდდება ვ-დან ე და შემდეგ დ-დან გ მიმართულებით. კრისტალის ასეთი ზრდის შედეგად ა მანძილი ნორმალის გასწვრივ ბ დიპირამიდის



ნახ. 56. თრი რომბული დიპირამიდა და მათი კომბინაციები
 ჰემოთი მოცემულა პროექციები X ლერძის გასწვრივ. სქელი ხაზებით აღნიშნულია მიღებული შრავა-ღწახანაგების პროექცია

ცენტრიდან წახნაგამდე განუწყვეტლივ იზრდება $n_1 < n_2 < n_3 < n_4$. კუთხეების მუდმივობის კანონის გათვალისწინებით და ბ დიპირამიდების წახნაგებს შორის კუთხე α და კუთხე $(180^\circ - \alpha)$ n და m ნორმალებს შორის ყოველ შემთხვევაში მკაცრად მუდმივი რჩება. აქედან გამომდინარეობს, რომ კომბინაციაში ამა თუ იმ წახნაგის ზომას და მასთან დაკავშირებულ ცენტრიდან დაშორებას კრისტალისათვის არსებითი მნიშვნელობა არ აქვს. გაცილებით უფრო მნიშვნელოვანია წახნაგების განლაგება ერთიანობის მიმართ ან, რაც იგივეა, კრისტალის კოორდინატთა ღერძების მიმართ. ამ კონკრეტულ შემთხვევაში კოორდინატთა ღერძებად შეიძლება ავიჩიოთ სამი ურთიერთმართობული მეორე რიგის L_2 ღერძი (ნახ. 61).

კრისტალის ცენტრიდან რაც უნდა დაშორებული იყოს წახნაგი, მონაკვეთების სიგრძეების შეფარდება $OA:OB:OC$, რომელთაც წახნაგი კოორდინატთა ღერძებზე მოჰყვეთ, მუდმივი რჩება კუთხეების მუდმივობის კანონის შესაბამისად. თვით მონაკვეთები (პარამეტრები) OA_1, OB_1 და OC_1 (ნახ. 60, დ) შესაბამისად არ იქნებიან ტოლი



(ნახ. 60, ე) OA_2, OB_2 და OC_2 მონაკვეთებისა, მაგრამ ამ მონაკვეთების შეფარდება მუდამ ტოლი იქნება, ე. ი.

$$OA_1 \neq OA_2 \neq OA_3, \\ OB_1 \neq OB_2 \neq OB_3, \\ OC_1 \neq OC_2 \neq OC_3,$$

მაგრამ

$$OA_1 : OB_1 : OC_1 = \\ = OA_2 : OB_2 : OC_2 = \\ = OA_3 : OB_3 : OC_3 \quad (1)$$

ნახ. 61. კოორდინატთა ღერძების შერჩევა მრავალწახნაგზე

ღელულად წახნაგების გადაადგილება (1) შეფარდებაზე გავლენას არ ახდენს. კრისტალების ზრდის დროს ხომ წახნაგები თავის პარალელულად გადაადგილება, ამასთან ცალკეული წახნაგის ფარდობითი გადაადგილება შეიძლება ძლიერ ცვალებადი იყოს ზრდის პირობების შესაბამისად, მაგრამ ერთიანობისა და კოორდინატთა ღერძების მიმართ დახრის კუთხეები მუდმივი რჩება.

პარამეტრების შეფარდების რაციონალობის კანონი (მთელი რიცხვების კანონი) შეიძლება ასე ჩამოყალიბდეს:

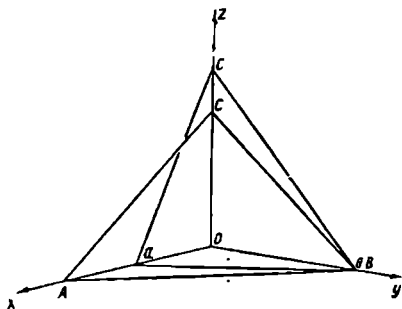
კრისტალის წახნაგით კოორდინატთა ღერძებზე მოკვეთილი მონაკვეთების (პარამეტრების) შეფარდება ტოლია მთელი და ურთიერთმართობი რიცხვების შეფარდებისა,

იმ პირობით, რომ ეს პარამეტრები გაზომილია ყოველი ღერძისათვის განსაკუთრებული ერთეულებით. ზომის ერთეულად უნდა იქნეს აღებული კრისტალის რომელიმე სხვა წახნაგის პარამეტრები.

წახნაგს, რომლის პარამეტრები დანარჩენი წახნაგების პარამეტრების ზომის ერთეულადაა მიღებული, ერთეული წახნაგი ეწოდება.

62 ნახაზზე მოცემულია ა და ბ დიპირამიდების (ნახ. 60) ორი წახნაგი. მსჯელობის სიმარტივისათვის ABC წახნაგი თავის პარალელურად გადაადგილებულია ისე, რომ ორი წახნაგის ერთ-ერთი პარამეტრი ერთიმეორეს ემთხვევა $Ob = OB$.

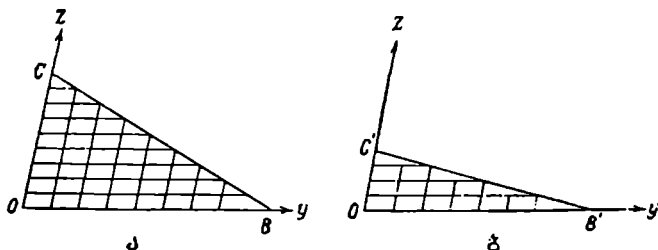
სხენებული კანონიდან გამომდინარეობს, რომ OA მონაკვეთს (პარამეტრს) თუ გაუზომავთ Oa პარამეტრით, OB -ს Ob პარამეტრით და OC -ს Oc პარამეტრით და ავიღებთ მათ შეფარდებას $\frac{OA}{Oa} : \frac{OB}{Ob} : \frac{OC}{Oc}$, ის იქნება მარტივი მთელი რიცხვების შეფარდების ტოლი. ჩვენს მაგალითში



ნახ. 62. ორი დიპირამიდის წახნაგების მდებარეობა კოორდინატა ღერძების მიმართ

$$\frac{OA}{Oa} : \frac{OB}{Ob} : \frac{OC}{Oc} = \frac{2}{1} : \frac{1}{1} : \frac{3}{4} = 8 : 4 : 3.$$

მონაკვეთები Oa , Ob და Oc ერთიმეორის ტოლი არ არის. მათ გამოვიყენებთ



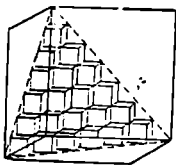
ნახ. 63. კუბური კრისტალის წახნაგები OY და OZ ღერძებზე ტოლი მონაკვეთებით (ა) და მონაკვეთების შეფარდებით 2:1 (ბ)

როგორც განზომილების ერთეულებს (მასშტაბებს)—ყოველ მათგანს ერთი განსაზღვრული ღერძისათვის.

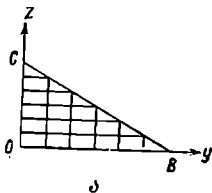
მაიუიმ გვიჩვენა, რომ მთელი რიცხვების კანონი—პარამეტრების შეფარდების რაციონალურობის კანონი ყველა კრისტალისათვის ისეთივე საერთო კა-

ნონია, როგორც ორწახნაგა კუთხეთა მუდმივობის კანონი. იმ დროისათვის ყველა გაზომილ კრისტალზე და ყოველი კრისტალის ყველა წახნაგზე მან გვიჩვენა ამ კანონის სამართლიანობა.

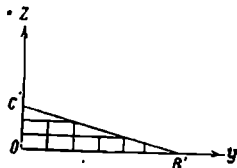
ჰაიუი არ შეჩერებულა კანონის უბრალო დადასტურებაზე. მან სცადა ამ კანონის ახსნა მოლეკულური აღნაგობის საფუძველზე. ისი წარმოდგენით ნივთიერების მოლეკულებს კრისტალური მრავალწახნაგას მსგავსად აქვთ მრავალწახნაგას ფორმა. მისთვის ცნობილი იყო ბევრი კრისტალის თვისება—დარტყმისას სიბრტყეების გასწვრივ გაპობისა (ტყეჩადობის მოვლენა). მაგალითად, ასეთი თვისება აქვს ქვამარილის კრისტალებს. NaCl კრისტალს



ნახ. 64. ოქტაედრის წახნაგი, აგებული კუბების ფორმის მოლეკულებისაგან (ჰაიუის მიხედვით)



ა



ბ

ნახ. 65. რომბული კრისტალის წახნაგები OY და OZ ღერძებზე არატოლი მონაკვეთებით და შეფარდებით 1:1 (ა), 2:1 (ბ)

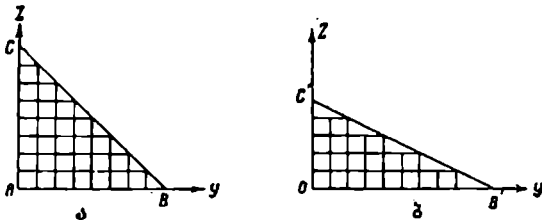
თუ ჩაქუჩს დაეარტყამთ, ის დაიმტვრევა და ნატეხებს ექნება სწორკუთხა პარალელებიპედეტის, კერძოდ, პატარა ჰექსაედრების ფორმა. ჰაიუის წარმოდგენით, თუ ამ ნატეხებს კიდევ დავამსხვრევთ, საბოლოოდ მივიღებთ უმცირეს განუყოფელ ნაწილაკებს—მოლეკულებს, რომელთაც იმავე ჰექსაედრის ფორმა ექნებათ.

63, ა ნახაზე მოცემულია კუბური კრისტალის კვეთი. ამ კრისტალის CB წახნაგის პროექცია OY და OZ ღერძებზე ჰკვეთს სხვადასხვა სიგრძის მონაკვეთებს (პარამეტრებს). ამავე კრისტალის მეორე წახნაგი $C'B'$ (ბ) ჰკვეთს OB' და OC' -ს. მონაკვეთების შეფარდება $\frac{OB'}{OB} \cdot \frac{OC'}{OC} = 2:1$. 64 ნახაზე მოცე-

მულია ჰაიუის ნახაზი, რომელიც გამოსახავს ოქტაედრის წახნაგს, აგებულს „მოლეკულური“ კუბებისაგან. ჰაიუის წარმოდგენით ასეთი პარალელებიპედური მოლეკულები სხვადასხვა მიმართულებით სხვადასხვა ზომის და უთანაბროც შეიძლება იყოს მათ ექნებათ არა კუბების ფორმა, როგორც ზემოთ განხილულ შემთხვევაში, არამედ მართკუთხა პარალელებიპედეტისა კოორდინატთა მართკუთხა სისტემის შემთხვევაში, ე. ი. ექნებათ ასანთის ყუთის ან აგურის ფორმა. 65 ნახაზე მოცემულია ასეთი აგურებისაგან აგებული კრისტალის კვეთი. OC მონაკვეთი OB მონაკვეთის ტოლი არ არის (ნახ. 65, ა), რადგან აგურის c წიბო b წიბოს ტოლი არაა, მაგრამ თუ OC მონაკვეთს c პარამეტრით, ხოლო OB მონაკვეთს b პარამეტრით გავზომავთ, მაშინ BC წახნაგი ამ შემთხვევაშიც ერთეული წახნაგი იქნება (ნახ. 63, ა შემთხვევის მსგავსად), რადგან შეფარდება $\frac{OC}{c} : \frac{OB}{b} = \frac{6}{1} : \frac{6}{1} = 1:1$. შესაბამისად $C'B'$ წახნაგი (ნახ. 65, ბ)

ისეთივე ფარდობას იძლევა, რასაც შესაბამისი წახნაგები 63, ბ ნახაზზე. მათ შორის განსხვავება მხოლოდ ის იქნება, რომ განზომილებებს მასშტაბები (ერთეული პარამეტრები) Z და Y ღერძებზე უკანასკნელ შემთხვევაში სხვადასხვა იქნება, ხოლო მიღებულ შეფარდებათა რიცხვითი სიდიდეები ერთნაირი და მუდმივი დარჩება.

საწყისი პარალელპიპედი შეიძლება ირიბკუთხაყ იყოს. მაშინ კოორდინატთა სისტემაყ ირიბკუთხა უნდა იყოს (ნახ. 66, ა და ბ). მაგრამ ამ შემთხ-



ნახ. 66. ტრიკლინური კრისტალის წახნაგები, რომლებიც მოკვეთენ OY და OZ ღერძებზე ახატოლ მონაკვეთებს შეფარდებით 1:1 (ა) და 2:1 (ბ)

ვევაშიც აგრეთვე შენარჩუნებული იქნება ყველა რიცხვითი თანაფარდობა, რომელიც პარამეტრების შეფარდების რაციონალურობის კანონს ახასიათებს.

რაც უნდა გულუბრყვილოდ გვეჩვენოს ახლა ჰაიუსის წარმოდგენები მრავალწახნაგა მოლეკულებზე, შეუძლებელია ამ შრომის, პარამეტრების შეფარდების რაციონალურობის კანონის აღმოჩენის მნ შენელობის შემცირება. ეს მთელი რიცხვების პირველი კანონია, ბუნებისმეტყველებაში აღმოჩენილი. მისი აღმოჩენა მატერიის წყვეტილი, „მოლეკულური“ აღნაგობის პირველი პირდაპირი დამტკიცებაა. მართლაც, მატერია (კრისტალი) რომ არ იყოს აგებული ცალკეული, ერთიმეორის მსგავსი ნაწილაკებისაგან, აუხსნელი დარჩებოდა ასეთი კანონის არსებობა. ცოდნის ყველა დარგზე და პირველ რიგში ქიმიანზე ამ აღმოჩენის გავლენა ფრიად დიდია. დატონი, რომელმაც ქიმიანში მთელი რიცხვების კანონი უფრო გვიან აღმოაჩინა (1808 წ.), ამ აღმოჩენამდე პარიზში ყოფნის დროს ჰაიუსის ლექციებს ისმენდა. ამიტომ საეჭვო არ არის კრისტალოგრაფიანში მთელი რიცხვების კანონის აღმოჩენის გავლენა ქიმიანში მთელი რიცხვების კანონის აღმოჩენანზე. ეს ორი კანონი ერთდარიმავე მიზეზის—მატერიის წყვეტილი აღნაგობის შედეგია და მისგანვე გამომდინარეობს.

§ 2. კრისტალოგრაფიული სიგოლომები

წახნაგის მდებარეობა სივრცეში (კოორდინატთა სისტემის მიმართ) ცალსახად განისაზღვრება კოორდინატთა ღერძებზე მის მიერ ნაკვეთილი სიდიდეებით (პარამეტრებით). მაგალითად, ABC წახნაგის (ნახ. 62) მდებარეობა ცალსახად OA , OB და OC მონაკვეთებით განისაზღვრება, თუ მოცემულია კოორდინატთა სისტემა (XYZ). თუ შესაბამის მასშტაბებს, ე. ი. ერთეულ პარამეტრებს შევარჩევთ, რომლითაც ყოველ ღერძს გავზომავთ, მაშინ ABC წახ-

ნაგის მდებარეობა დაექვემდებარება მთელი რიცხვების კანონს. ერთეულ პარამეტრებად შეიძლება ავიღოთ ანავე ლერძებზე ამავე კრისტალის სხვა წახნაგით მოკვეთილი მონაკვეთები, ე. ი. Oa , Ob და Oc მონაკვეთები (ნახ. 62).

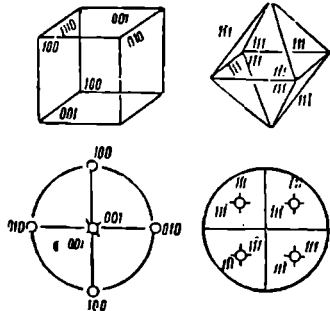
ამასთან, OA , OB და OC მონაკვეთების აბსოლუტური სიდიდე ყოველგვარ მნიშვნელობას კარგავს და შეიძლება წარმოვიდგინოთ ABC წახნაგის პარალელური გადაადგილება ნებისმიერ მდებარეობაში. ჩვეულებრივ მიღებულია მდებარეობა, როდესაც წახნაგი გადის კოორდინატთა სათავეში. ამ შემთხვევაში მთელი კრისტალი წარმოგვიდგება იმ სიბრტყეების (წახნაგების) სისტემადა, რომლებიც კოორდინატთა სათავეში გადიან.

კრისტალოგრაფიაში წახნაგის მდებარეობის განსაზღვრისათვის სივრცეში იღებენ არა მთელი რიცხვების პირდაპირ ფარდობას, მაგალითად (62 ნახაზის შემთხვევაში) $\frac{OA}{Oa} : \frac{OB}{Ob} : \frac{OC}{Oc} = 8 : 4 : 3$, არამედ მათ შებრუნებულ სიდიდეებს, ე. ი.

$$\frac{1}{OA/Oa} : \frac{1}{OB/Ob} : \frac{1}{OC/Oc} = \frac{1}{8} : \frac{1}{4} : \frac{1}{3} = 3 : 6 : 8.$$

ყოველ ამ სიდიდეს ეწოდება წახნაგის სიმბოლოს ინდექსი მოცემულ კოორდინატთა ლერძზე, ხოლო სამი ინდექსის ერთობლიობას — წახნაგის სიმბოლო. წახნაგის სიმბოლო თავსდება მრგვალ ფრჩხილებში ინდექსებს შორის ყოველგვარი ნიშნის გარეშე; მაგალითად, ABC წახნაგის სიმბოლო იქნება (368). თუ ინდექსი ორნიშნა რიცხვია, მაშინ ის გამოიყოფა წერტილით. მაგალითად, სიმბოლო (10.25) გვიჩვენებს, რომ X ლერძზე ინდექსი 10 ის ტოლია, Y — ლერძზე 2-ის და Z -ზე — 3-ის. კრისტალის რეალური წახნაგების უმრავლესობის სიმბოლოთა ინდექსებია, ჩვეულებრივ, 10-ზე ნაკლებია. რასაკვირველია, წახნაგის სიმბოლო ისევე ზუსტად განსაზღვრავს წახნაგის მდებარეობას სივრცეში, როგორც მონაკვეთების პირდაპირი შეფარდება.

შებრუნებული სიდიდეები კრისტალოგრაფიულ სიმბოლიკაში მიღებულია იმის გამო, რომ ერთი ან ორი კოორდინატთა ლერძის პარალელური წახნაგისათვის სიმბოლოს ინდექსები იქნება ნული და არა უსასრულოა, რაც, რასაკვირველია, გაცილებით უფრო მოსახერხებელია ამ სიდიდეებზე ყველა მათემატიკური ოპერაციის დროს.



ნახ. 67. კუბისა (ა) და ოქტაედრის (ბ) კრისტალოგრაფიული სიმბოლოები

კრისტალის ამა თუ იმ წახნაგის სიმბოლოს მოსაძებნად პირველ რიგში უნდა ავიჩინოთ კოორდინატთა ლერძები და ერთეული წახნაგი (არჩევის წესები იხ. მომდევნო პარაგრაფში); შემდეგ განვსაზღვროთ X , Y და Z ლერძებზე ამ წახნაგით მოკვეთილი სიდიდეები; ეს მონაკვეთები გავზომოთ ერთეული წახნაგის შესაბამისი მონაკვეთებით; ავიღოთ მოძებნილის შებრუნებუ-

თი ფარდობები და დაეიყვანოთ ისინი მთელ რიცხვებზე. მიღებული სიღრმეები იქნება მოცემული წახნაგის სიმბოლოს ჩნდექსები.

მარტივი ფორმის ყოველი წახნაგი ღებულობს თავის სიმბოლოს, განსხვავებულს იმავე მარტივი ფორმის მეორე წახნაგის სიმბოლოსაგან ღერძებზე სიმბოლოს ინდექსების ცვალებადობით და ნიშნებით. მთლიანად მარტივი ფორმისათვის სიმბოლოს ინდექსების რიცხვითი ზნიშნელობა ერთი და იგივე რჩება. მაგალითად, 67 ნახაზზე მოცემულია კუბი და ოქტაედრი ყველა წახნაგის სიმბოლოს აღნიშნით, ხოლო ნახაზის ქვედა ნაწილში—მათი სტერეოგრაფიული პროექცია. ჰექსაედრის ექვს წახნაგს აქვს შემდეგი სიმბოლოები: (100), (010), (001), ($\bar{1}00$), ($0\bar{1}0$), ($00\bar{1}$). თუ გვსურს მთელი მარტივი ფორმა სიმბოლოთი გამოვსახოთ, სიმბოლო ფიგურულ ფრჩხილებში უნდა მოვათავსოთ. მაგ., ჰექსაედრის სიმბოლო იქნება {100}. ამ სიმბოლოში იგულისხმება ყველა ზეშოალინიული 6 სიმბოლო. ოქტაედრის სიმბოლო იქნება {111}. ეს სიმბოლო გულისხმობს ოქტაედრის ყველა 8 წახნაგს: (111), ($\bar{1}\bar{1}1$), ($\bar{1}1\bar{1}$), ($1\bar{1}\bar{1}$), ($1\bar{1}1$), ($\bar{1}1\bar{1}$), ($1\bar{1}\bar{1}$).

§ 3. წახნაგის სიმბოლოს მათემატიკური განსაზღვრა

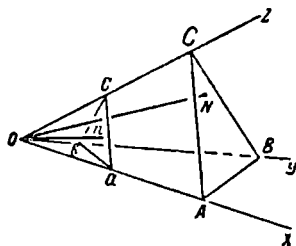
წახნაგის სიმბოლოს ზუსტი განსაზღვრისათვის, ჩვეულებრივ, იყენებენ ეულფის კოსინუსების თეორემას. ამ თეორემის თანახმად, წახნაგის სიმბოლოს ინდექსები პირდაპირ პროპორციულია კუთხეების კოსინუსებისა, რომლებიც ადგენენ მოცემული წახნაგის ნორმალს კოორდინატთა შესაბამის ღერძებთან. ყოველი ღერძისათვის კოსინუსების გაზომვის ერთეულად უნდა მივიღოთ იმ კუთხის კოსინუსი, რომელსაც ჰქმნის მოცემული წახნაგის ნორმალი შესაბამის კოორდინატთა ღერძთან.

68 ნახაზზე მოცემულია კრისტალის ორი— abc და ABC წახნაგი. პირველი წახნაგი მიღებულია ერთეულად. საჭიროა გავიგოთ ABC წახნაგის სიმბოლო.

ყოველ წახნაგზე კოორდინატების სათავიდან შესაბამისად დაეუსვათ ნორმლები On და ON . On ნორმალი X , Y და Z ღერძებთან ჰქმნის λ_1 , μ_1 და ν_1 კუთხეებს, სადაც $\lambda_1 = \angle nOX$, $\mu_1 = \angle nOY$ და $\nu_1 = \angle nOZ$. ON ნორმალი X , Y და Z -თან ადგენს λ , μ და ν კუთხეებს, სადაც $\lambda = \angle NOX$ და ა. შ.

დაეუშვათ, რომ ABC წახნაგის სიმბოლო არის (pqr) ; საჭიროა დავამტკიცოთ, რომ

$$p:q:r = \frac{\cos \lambda}{\cos \lambda_1} : \frac{\cos \mu}{\cos \mu_1} : \frac{\cos \nu}{\cos \nu_1}.$$



ნახ. 69. ABC წახნაგის სიმბოლოს განსაზღვრა; abc —ერთეული წახნაგი

სიმბოლოს განსაზღვრით გვექნება

$$p:q:r = \frac{1}{OA/Oa} : \frac{1}{OB/Ob} : \frac{1}{OC/Oc} = \frac{Oa}{OA} \cdot \frac{Ob}{OB} : \frac{Oc}{OC}. \quad (2)$$

ექვსი მართი სამკუთხედიდან გამომდინარეობს, რომ

$$\begin{aligned} Oa &= On : \cos \lambda_1 & OA &= ON : \cos \lambda \\ Ob &= On : \cos \mu_1 & OB &= ON : \cos \mu \\ Oc &= On : \cos \nu_1 & OC &= ON : \cos \nu. \end{aligned}$$

საიდანაც

$$\frac{Oa}{OA} = \frac{On : \cos \lambda_1}{ON : \cos \lambda} = \frac{On}{ON} \cdot \frac{\cos \lambda}{\cos \lambda_1},$$

შესაბამისად

$$\frac{Ob}{OB} = \frac{On}{ON} \cdot \frac{\cos \mu}{\cos \mu_1} \quad \text{და} \quad \frac{Oc}{OC} = \frac{On}{ON} \cdot \frac{\cos \nu}{\cos \nu_1}.$$

ამ შეფარდებების (2) განტოლებაში ჩანს, რომ და $\frac{On}{ON}$ -ზე შეკვეცილი მიიღება

$$p:q:r = \frac{\cos \lambda}{\cos \lambda_1} : \frac{\cos \mu}{\cos \mu_1} : \frac{\cos \nu}{\cos \nu_1},$$

რის დამტკიცებაც საჭირო იყო.

ამგვარად, თუ არჩეულ კოორდინატთა სისტემაში მოცემულია კრისტალის ერთეული და სხვა ნებისმიერი წახნაგის მდებარეობა, ამ წახნაგების ნორმალებს და კოორდინატთა ღერძებს შორის კუთხეთა კოსინუსების სიდიდეების მონახვით შეიძლება ადვილად განისაზღვროს ნებისმიერი წახნაგის სიმბოლო.

§ 4. კრისტალის დაქვეყნება

ტერმინი „კრისტალის დაყენება“ გულისხმობს სხვადასხვა სინგონიის კრისტალებში კოორდინატთა ღერძების და ერთეული წახნაგის ამორჩევის წესს. კრისტალის დაყენება უნდა ჩატარდეს ზუსტად მისი სიმეტრიის შესაბამისად.

კოორდინატთა ღერძებზე ყოველთვის ირჩევენ კრისტალის ნამდვილ ან შესაძლებელ წიბოებს და კერძოდ სიეტრიის ღერძებს.

ყველაზე მარტივია კუბური კრისტალების დაყენება, სადაც კოორდინატთა ღერძებზე მიღებულია სამი მეორე ან მეოთხე რიგის ურთიერთმართობული მობრუნებითი ღერძი, ერთეულ წახნაგად კი ოქტაედრის ან ტეტრაედრის წახნაგი. ისინი ყველა სამ კოორდინატულ ღერძზე ტოლ მონაკვეთებს ჰკვეთენ. კოორდინატთა ღერძები აღინიშნება X , Y და Z . კოორდინატთა კუთხეები α , β და γ , ამასთან α ძვეს X ღერძის პირდაპირ, ე. ი. ეს არის კუთხე YOZ , β , γ -ის პირდაპირ (კუთხე XOZ) და γ Z -ის პირდაპირ (კუთხე XOY). მოკლედ კუბური სინგონიის კრისტალის დაყენება შეიძლება ასე დაიწეროს: $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $a = b = c$, სადაც a , b და c მონაკვეთებია, ერთეული წახნაგით მოკვეთილი შესაბამის X , Y და Z ღერძებზე.

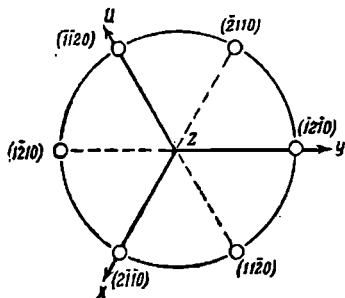
კრისტალების დაყენება

სინგონია	კოორდინატა ლერძების არჩევა	კოორდინატა კუთხეები და ერთეული პარამეტრები	ერთეული წახნაგი
კუბური	სამი ურთიერთმართობი ლერძი L_1 ან L_2	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b = c$	ოქტაედრის ან ტეტრაედრის წახნაგები
ტეტრაგონალური	L_1 ან L_2 ავირჩევთ Z ლერძად. X და Y — ურთიერთმართობ L_1 , სიმეტრიის სიბრტყეების მართობ ნორმალებს ან ურთიერთმართობ წიბოებს	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a = b \neq c$	პირამიდის, დიპირამიდის ან ტეტრაედრის წახნაგი
რომბული	სამი L_2 ლერძი, ან ერთი L_2 — Z და ორი ნორმალის სიმეტრიის სიბრტყის მიმართ X და Y	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	რომბული პირამიდის, დიპირამიდის ან ტეტრაედრის წახნაგები
მონოკლინური	სამი ლერძი L_1 ან ნორმალის სიბრტყეზე — Y ლერძად. X და Z ლერძებად — ორი ნამდვილი ან შესაძლებელი წიბო, რომლებიც სიმეტრიის სიბრტყეებში ან სიმეტრიის ლერძის მართობ სიბრტყეში მდებარეობენ	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$ $a \neq b \neq c$	რომბული პირამიდის ან დიედრის წახნაგები
ტრიკლინური	კრისტალის სამი ნამდვილი ან შესაძლებელი წიბო	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ $a \neq b \neq c$	პინაკოიდის ან მონოკლინური წახნაგი
ტრიგონალური ან ჰექსაგონალური	Z ლერძად L_6 , L_6 , L_3 ან L_2 . X , Y და U ლერძებად სამი L_2 ან ნორმალის სიმეტრიის სიბრტყეებზე, ან სამი წიბო ურთიერთმართობ 60° კუთხით და Z ლერძის მართობულ სიბრტყეში განლაგებული (იხ. აღწერა ტექსტში)	$\alpha = \beta = 120^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ $a = b \neq c$	პირამიდის, დიპირამიდის ან რომბოედრის შესაბამისი წახნაგები

ტრიკლინური სინგონიის კრისტალებში სიმეტრიის არც ერთი ელემენტი არაა ცენტრის გარდა. ამიტომ კრისტალის ნებისმიერი სამი წიბო (ნამდვილი და შესაძლებელი), რომლებიც ერთ სიბრტყეში არ მდებარეობენ, შეიძლება კოორდინატა ლერძებად ავირჩიოთ. ნებისმიერი წახნაგი, რომელიც ყველა სამ კოორდინატა ლერძს გადაჰყვეს, შეიძლება ერთეულ წახნაგად ავირჩიოთ. აღნიშნულს შესაბამისად ტრიკლინური კრისტალების დაყენება ასეთი იქნება: $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$, $a \neq b \neq c$. ასეთი კრისტალის აღწერა უნდა მოხდეს კოორდინატა ირიბკუთხა სისტემაში, ხოლო პარამეტრების გაზომვა — თითოეულ კოორდინატულ ლერძზე თავისი მასშტაბით.

6 ცხრილში თავმოყრილია ყველა სინგონიის კრისტალთა დაყენების წესი. ტრიგონალურ და ჰექსაგონალურ სინგონიებში უფრო მოხერხებულია გამოყენებულ იქნას 4-ლერძიანი კოორდინატა სისტემა. დამატებითი *U*

ღერძი X და Y ღერძების მიმართ განლაგებულია 120° კუთხით (იხ. ნახ. 69). ანალიზური გეომეტრიის მიხედვით ის საჭირო არ არის. ამ ღერძზე სიმბოლოს ინდექსი არ არის დამოუკიდებელი. შეიძლება ადვილად დავამტკიცოთ, რომ ის ტოლია პირველი ორი ღერძის ინდექსების ჯამისა საწინააღმდეგო ნიშნით $U = -(X + Y)$. მაგრამ მთელი მარტივი ფორმის ყველა წახნაგის სიმბოლოებს რომ ერთნაირი ინდექსები ჰქონდეთ, საჭიროა დამატებითი ღერძის შემოღება.



ნახ. 69. ჰექსაგონალური პრიზმის პროექცია და სიმბოლოები.

ყველა გამოთვლითი ოპერაციის ჩატარება უფრო ადვილია XYZ კოორდინატთა სისტემაზე, ხოლო შემდეგ ჩაიწერება სიმბოლოს მეოთხე ინდექსი ზემოაღნიშნული თანაფარდობის შესაბამისად.

69 ნახაზზე მოცემული ჰექსაგონალური პრიზმის $\{11\bar{2}0\}$ პროექცია ყველა ექვსი წახნაგის სიმბოლოთი: $(11\bar{2}0)$, $(2\bar{1}10)$, $(1\bar{2}10)$, $(\bar{1}\bar{2}20)$, $(\bar{2}110)$, $(1\bar{2}10)$. თუ შესაბამე ინდექსს მოვაშორებთ,

წახნაგების სიმბოლოები იქნება: (110) , $(2\bar{1}0)$, $(1\bar{2}0)$, $(\bar{1}10)$, $(\bar{2}10)$, $(1\bar{2}0)$, და მათი მიხედვით კი შეუძლებელია იმის თქმა, რომ ეს ექვსი წახნაგი ერთ მარტივ ფორმას შეეკუთვნება. ზოგადი სიმბოლოს $\{110\}$ მიხედვით უშუალოდ შეუძლებელია იმის შეჩნევა, რომ ამავე მარტივი ფორმის სხვა წახნაგებს ინდექსებად ექნებათ არა ერთნაირი, არამედ ორიანები.

ტრიგონალური სინგონიის კრისტალებისათვის არსებობს მეორე დაყენებაც. კოორდინატთა ღერძებად ირჩევენ რომბოედრის ან პირამიდის სამ წიბოს. ამ შემთხვევაში $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ და $a = b = c$. ერთეულ წახნაგს წარმოადგენს პინაკოიდის ან მონოედრის წახნაგი. ის მდებარეობს მთავარი ღერძის მართობულად და ამიტომ წიბოებზე თანაბარ მონაკვეთებს ჰქვევს. ამ დაყენებას შედარებით იშვიათად მიმართავენ. ცნობილია ფორმულები, რომელთა დახმარებით ადვილია ამ დაყენებიდან ზემოაღნიშნულზე გადასვლა და პირიქით.

მ ე ო რ ე ნ ა წ ი ლ ი
ქრისტალის სტრუქტურის გეომეტრიული თეორია

თ ა ვ ი VI

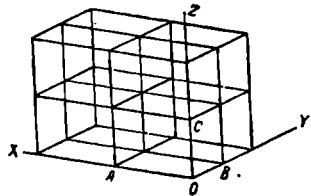
ქრისტალური მესერი

§ 1. ქრისტალური მესრის ცნება

ქრისტალების წესიერმა გეომეტრიულმა ფორმებმა მკვლევარები იძულებული გახადა ამის მიზეზი მოეძებნათ ქრისტალთა კანონზომიერ შინაგან (ატომურ) აღნაგობაში. ჯერ კიდევ ი. ნიუტონი 1675 წელს თავის „ოპტიკაში“ წერდა „ხომ არ შეიძლება დაეუშვათ, რომ ქრისტალის წარმოშობის დროს ნაწილაკები არა მარტო მწყკრივებოდ და რიგებოდ ლავდებიან და წესიერ ფიგურებოდ გამყარდებიან, არამედ, აგრეთვე გარკვეული პოლარული უნარის საძეალებით თავის ერთნაირ გვერდებს ერთ მხარეს მიმართავენ“.

შემდგომში ჰიუგენსის, მ. ვ. ლომონოსოვის, ჰაიუსის და ვოლასტონის შრომებში მოცემულია იდეები, რომლებშიც უფრო ნათლადაა წინასწარგანკერტილი ქრისტალური მესრის ცნება.

1813 წელს ვოლასტონმა გამოთქვა აზრი ჰაიუსის მრავალწახნაგა მოლეკულების სფეროებით ან უბრალოდ მათემატიკური წერტილებით შეკვლის შესახებ. ამის შედეგად შეიქმნა შეხედულება ქრისტალზე როგორც სივრცით შესერაზე.



ნახ. 70. სივრცითი მესრის აგება

სივრცითი მესრის აგებისათვის საკმარისია სივრცეში ოთხი წერტილის— O, A, B, C განლაგება ისე, რომ

ერთ წრფეზე ორ წერტილზე მეტი, ხოლო ერთ სიბრტყეში სამ წერტილზე მეტი არ მოხვდეს. დანარჩენ წერტილებს, ანუ მესრის კვანძებს მივიღებთ OX, OY, OZ მიმართულებით OA, OB და OC მანძილებზე პარალელური გადაადგილებით (ნახ. 70). შესერი არის უსასრულო სამგანზომილებიანი პერიოდული წარმონაქმნი. კვანძების ერთობლიობას, განლაგებულს ერთ სწორზე, რომელიც მესრის ნებისმიერი ორი კვანძით განისაზღვრება, მწყკრივი ეწოდება, ხოლო მწყკრივის ორ უახლოეს წერტილს შორის მანძილს—მწყკრივის პარამეტრი. სიბრტყეს, განსაზღვრულს სამი ნებისმიერი კვანძით, რომლებიც ერთ სწორზე არ არიან განლაგებული, ბადე ეწოდება; ხოლო ბადის კვანძებზე აგებულ პარალელოგრამს—მარყუჟი. პარალელებიპედს, რომლის წვეროები დაკავებულია მესრის კვანძებით, მესრის უჯრედო ეწოდება. უჯრედი პრიმიტიულია, ანუ მარტივი, როდესაც მესრის კვანძები განლაგებულია მხოლოდ უჯრედის წვეროებში, და რთულია, როდესაც

მესრის კვანძები აგრეთვე სადმე — უჯრედის შიგნით ან ზედაპირზე არის განლაგებული.

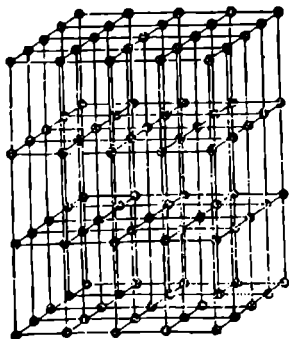
ერთსა და იმავე მესერში შეიძლება სხვადასხვა ხერხით შევარჩიოთ უსასრულოდ მრავალი მარტივი უჯრედები, რომლებიც ერთიმეორისაგან განსხვავებული იქნებიან წიბობებისა და მათ შორის კუთხის სიდიდით. ამასთან, მარტივი უჯრედის მოცულობა დამოკიდებული არაა მის ფორმაზე და მოცემული მესრისათვის მუდმივი სიდიდეა, რადგან ის თვით არის მოცულობა, რომელიც მესრის ერთ კვანძზე ოდის.

სივრცითი მესერი შეიძლება წარმოვიდგინოთ როგორც კვანძების უსასრულო სისტემა, ან როგორც უსასრულო სისტემა პარალელპიპედებისა, რომლებიც სივრცეს მთლიანად ავსებენ. ეს ორი წარმოდგენა მთლიანად ერთიმეორის ეკვივალენტური არ არის; კვძოდ, პარალელპიპედების სისტემის სიმეტრია სწორად არ გამოხატავს ჰექსაგონალური კრისტალების ნამდვილ სიმეტრიას, რაც არ ითქმის კვანძების სისტემის შესახებ. შემდეგში ამის საფუძველზე სივრცითი მესერი უმოგონესია განვიხილოთ როგორც კვანძების სისტემა და ხაზები და სიბრტყეები ჩავთვალოთ დამხარვე ელემენტებად, რომლებიც მესრის შიგნით გატარდება, რადგანაც მესერი არ ძელიახ.

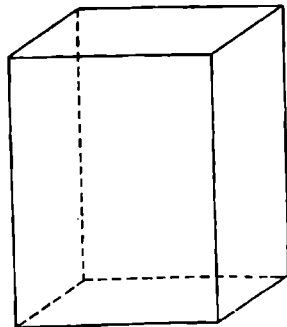
პაიუსის მრავალწახნაგა მოლეკულების იდეის შეცვლა მათემატიკური (უგანზომილებო) წერტილებით უდავოდ პროგრესული იყო, რადგან არც ერთი მეთოდი, რომლითაც ნაწილაკის (ატომის და მოლეკულის) ფორმის შესწავლა ხერხდება, იმ დროს ცნობილი არ იყო. ამასთან, ეს იდეა საკითხის — მესრის კვანძების სივრცობრივი განლაგების და მესრის სიმეტრიის მათემატიკური შესწავლის საშუალებას იძლეოდა. კრისტალური მესრების ყველა შესაძლებელი შემთხვევის სრული დასკვნა 1855 წელს ო. ბრავემ მოგვცა (ბრავეს 14 მესერი იხ. ქვემოთ).

§ 2. კრისტალური მრავალწახნაგა და კრისტალური მესერი

არსებობს შესაბამისობა ტერმინებს შორის, რომელთაც კრისტალური მრავალწახნაგების და კრისტალური მესრების აღწერის დროს იყენებენ. ამის გარკვევა ადვილია 71 ნახაზზე.



ა

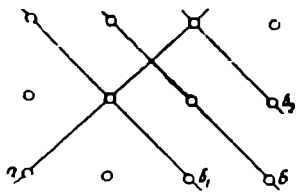


ბ

ნახ. 71. კრისტალური მრავალწახნაგა (ბ) და კრისტალური მესერი (ა)

კრისტალური მრავალწახნაგა შემოფარგლულია სასრული რაოდენობის წახნაგებით. კრისტალურ მესერში კრისტალის ყოველ წახნაგს შეესაბამება პარალელური ბრტყელი ბადეების სერია. პარალელური ბრტყელი ბადეების რაოდენობა ამ სერიაში უსასრულოა, იცევე როგორც უსასრულოა ამ სერიების რაოდენობა, რადგან მესრის ყოველ სამ ნებისმ-ვრ წერტილზე შეიძლება გავატაროთ ბრტყელი ბადე და ნის პარალელურად უსასრულო რაოდენობის ასეთივე ბრტყელი ბადეები, ყოველი ბადე იქნება კრისტალის შესაძლებელი წახნაგი.

კრისტალის წახნაგები იკვეთება წიბოებში. ბრტყელი ბადეები—მწკრივებში. კრისტალურ მრავალწახნაგაში წიბოების რაოდენობა ყოველთვის სასრულია, მწკრივების რაოდენობა მესერში უსასრულოდ დიდია. კრისტალის ყოველ წიბოს მესერში შეესაბამება პარალელური მწკრივების უსასრულო სერია; გარდა ამისა, იქნება უსასრულოდ ნრაეალი მწკრივების სხვა სერიები. კრისტალის შესაძლებელი წიბოების პარალელური. კრისტალურ მრავალწახნაგაზე წიბოები ურთიერთგადაკვეთით წვეროებს ქმნიან. მწკრივები კი მესერში კვანძებში გადაიკეთებიან. რასაკვირველია, მესერში შეიძლება გატარდეს მწკრივები, რომლებიც ერთიმეორეს გადაკვეთენ წერტილში, მაგრამ შეიძლება ეს წერტილი კვანძს არ წარმოადგენდეს (იხ. მწკრივები ნახ. 72 ა და ნ). მაგრამ ყოველთვის შეიძლება ავიჩიოთ მწკრივები ნ. ნ. და ა. შ., რომლებიც ნ-ს პარალელური არიან და ა მწკრივის კვანძებიდან გამოდიან. აღნიშნული, რასაკვირველია, ასევე შეეხება სიბრტყეების გადაკვეთასაც.



ნახ. 72. მწკრივების სხვადასხვა სერია კრისტალურ მესერში

კრისტალურ მესერში კვანძების რაოდენობა ჩვენი წარმოდგენით აგრეთვე უსასრულოა; წინააღმდეგ შეათხვევაში წახნაგებზე განლაგებული კვანძები განსხვავებული იქნებიან მესრის შიგნით განლაგებული კვანძებისაგან. ხოლო ჩვენ მუდამ აღვნიშნავთ კვანძების ერთგვარობას. მაქასადამე, ყველა კრისტალურ მესერს განვიხილავთ როგორც განუსაზღვრელს, ე. ი. ყველა სამი მიმართულებით უსასრულოდმდე გაფრცხლებულს. ამ გაგებით ჩვენ ვლაპარაკობთ არა კრისტალზე, არამედ კრისტალურ სივრცეზე.

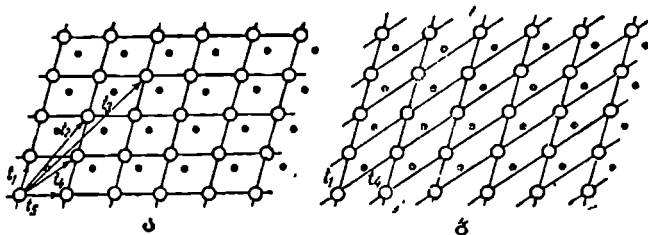
§ 3. ტრანსლაცია

ყველა სამი მიმართულებით კრისტალის მკვეთრი პერიოდულობის შედეგად ერთნაირი მატერიალური ნაწილაკები—სტრუქტურული ელემენტები—კანონზომიერად მეორდებიან.

ეს განმეორებადობა სქემატურად შეიძლება აღწერილ იქნას ტრანსლაციის—სიმეტრიული გარდაქმნების დახმარებით. რამელსაც ახასიათებს მთელი სტრუქტურის პარალელური გადაადგილება. სიმეტრიის ელემენტი, რომელიც შეესაბამება ახალ სიმეტრიულ გარდაქმნას, ტრანსლაციის დერძი იქნება. კრისტალის პერიოდულობის ზუსტი დახასიათებისათვის საჭიროა აღვნიშნოთ ტრანსლაციის მიმართულება და მისი სიდიდე. უნდა გვახ-

სოდეს, რომ ლიტერატურაში ტერმინი „ტრანსლაცია“ გამოიყენება როგორც სიმეტრიული გარდაქმნის, ისე სიმეტრიის ელემენტის აღსანიშნავად.

73 ნახაზზე მოცემულია კრისტალის სტრუქტურა. სიძარტივისა და თვალსაჩინოებისათვის აღებულია ორგანზონილებიანი სტრუქტურის მაგალითი. სხვადასხვა ტრანსლაციის მიმართულება და სიდიდე აღნიშნულია ვექტორებით f_1, f_2, f_3, \dots . სტრუქტურის (უსასრულოდ გაგრეკებული) ნებისმიერი



ნახ. 73. ერთსა და იმავე მესერში სხვადასხვა სიდიდის და მიმართულების ტრანსლაციები

პარალელური გადაადგილება f_1, f_2, \dots ვექტორების მიმართულებით, გადაადგილების გარკვეული სიდიდით ხასიათდება.

ბუნებრივია, რომ ნებისმიერ სტრუქტურაში ასეთი მიმართულებების — ტრანსლაციის ღერძების რაოდენობა უსასრულოა.

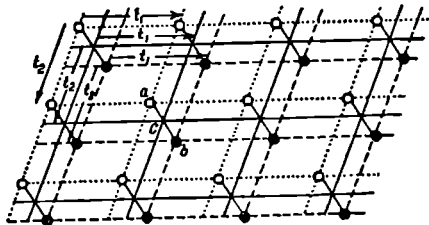
კრისტალურ სტრუქტურაში ყველა ტრანსლაციის ერთობლიობა ადგენს ტრანსლაციის ჯგუფს, რომელსაც სხვაგვარად გადატანის ჯგუფს, ანუ კრისტალურ მესერს უწოდებენ.

იგულისხმება, რომ კრისტალის პერიოდულობის დახასიათებისათვის აუცილებელი არ არის ყველა შესაძლებელი ტრანსლაციის გამოყენება. ამ მიზნისათვის საკმარისია სივრცეში ავირიოთ არა ერთ სიბრტყეში განლაგებული სამი ტრანსლაცია და სიმარტივისათვის შეიძლება წარმოვიდგინოთ, რომ ისინი ერთ წერტილში — კოორდინატთა სათავეში იკვებებიან. ამ ტრანსლაციებზე შეიძლება ავაგოთ პარალელეპიპედი, რომლითაც შეიძლება კრისტალური მესერი დახასიათდეს. მთელი კრისტალი ამ შემთხვევაში ჩვენა წარმოდგენაში დანაწილება თანაბარ პარალელეპიპედებად, რომლებიც პარალელურ მდგომარეობაში იწებებიან, წახნაგებით მთლიანად ეხებიან ერთმეორეს და უშუალოდ აღესვენენ მთელ სივრცეს. აქედან ცხადია, რომ ტერმინი „პარალელეპიპედური სისტემა“ შეიძლება გამოიყენებულ იქნას მხოლოდ გარკვეულ ფარგლებში როგორც მესრის სინონიმი.

ბუნებრივია, რომ, რადგან მესრის აგება შეიძლება ნებისმიერ სამ ტრანსლაციაზე, რომლებიც ერთ სიბრტყეში არ მდებარეობენ, პარალელეპიპედური სისტემებიც შეიძლება არჩეულ იქნას უსასრულოდ მრავალგვარი საშუალებით. ჩვენს მაგალითში (ნახ. 73, ა) დამხმარე ხაზები — პარალელოგრამის (სივრცეში — პარალელეპიპედის) წიბოები — აგებულია f_1 და f_2 ტრანსლაციებზე. რახაკვირველია, დამხმარე ხაზების სისტემა შეიძლება დაგვეტარებოდა ორი ნებისმიერი f ვექტორის მიმართულებით, რომლებიც ერთ ხაზზე არ მდებარეობენ. მაგალითად f_1 და f_3 (ნახ. 73, ბ).

შეუღამ უნდა გვახსოვდეს, რომ განმეორებადობის საწყისი პარალელუმიპედი, და მასთან ერთად ძველი პარალელუმიპედური სისტემაც კრისტალურ სივრცეში შეიძლება გადატანილ იქნას თავისი მდ. ბარეობის პარალელურად.

კოორდინატთა სათავე, ე. ი. განმეორებადობის პარალელუმიპედის წვერო, ანუ, რაც იგივეა, მესრის კვანძი, შეიძლება მოვათავსოთ კრისტალური სტრუქტურის ნებისმიერ წერტილში. ამ თუ იპ წერტილში მისი მოთავსება განისაზღვრება მხოლოდ გამოთვლის მოხერხებულობით.

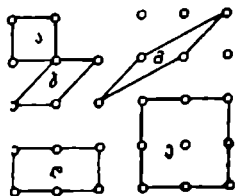


ნახ. 74. სტრუქტურაში კოორდინატთა სათავეს არჩევის სხე დასხვა ხერხი

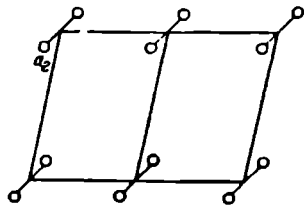
74 ნახაზზე მოცემულია ნაერთის სტრუქტურა, შემდგარი ქიმიურ ელემენტთა განსხვავებული ტიპის ორი - „თეთრი“ და „შავი“ ატომისაგან. კოორდინატების სათავედ არჩეულია „თეთრი“ ატომის სიმძიმის ცენტრი. უჯრედის ზომა განისაზღვრება x_1 და x_2 ტრანსლაციის სიდიდეებით. კოორდინატების სათავე შეიძლება მოვათავსოთ „შავი“ ატომის სიმძიმის ცენტრში. ელემენტარული პარალელუმიპედის ფორმა და სიდიდე, როგორც ეს კარგად ჩანს ნახაზზე, რასაკვირველია, ძველი დარჩება. კოორდინატთა სათავე შეიძლება მოვათავსოთ „თეთრი“ და „შავი“ ატომების შემეერთებელი ზონაქვეთის შუაზე (ე წერტილი) და ყველგან წინა პარალელუმიპედებს (წყვეტილი ხაზი) წიბოების პარალელური მიმართულებით, x_1 და x_2 მანძილზე შევხვდებით c წერტილის ანალოგიურ c_1 , c_2 და a . შ. წერტილებს, რომლებიც a და b ატომთა ცენტრების შემეერთებელ ხაზს შუაზე ჰყოფენ. კოორდინატთა სათავე შეიძლება მოვათავსოთ წერტილში, რომელიც ამ ზონაქვეთს გაყოფს თანაფარდობით 2:3 ან ზოგადად $m:n$, და x_1 და x_2 მანძილებზე პარალელური მიმართულებით მუშამ მივიღებთ ანალოგიურ წერტილებს. ამაგვარად, შეიძლება უსასრულოდ მრავალი სხვადასხვა საშუალებით ავირჩიოთ კოორდინატთა სათავე, მაგრამ ყოველთვის მივიღებთ ერთნაირი ზომის და ერთნაირად ორიენტირებულ განმეორებად პარალელუმიპედებს.

თუ კრისტალის სტრუქტურას განვიხილავთ როგორც რამდენიმე, ერთიმეორეში ჩადგმულ (პირველი „თეთრი“ და მეორე „შავი“ მესერი) მესერის სისტემას, სწორი არ იქნება, ამ მაგალითისათვის ასეთი სისტემა შეიძლება არჩეულ იქნას არა მარტო ეს ორი, არამედ, როგორც უკვე აღვნიშნეთ, უსასრულოდ მრავალი. მაგრამ, რადგანაც ასეთი სისტემები შეიძლება უსასრულოდ მრავალი იყოს, ამიტომ ამ მრავალნაირიდან უნდა შეავედლოს ერთის შერჩევა. უსასრულოდ მრავალი ფორმის და სიდიდის განმეორებადი პარალელუმიპედებიდან (ნახ. 75), რომლებიც ერთსა და იმავე მესერს ახასიათებენ, მუშაობისათვის უურო მოხერხებულია შევჩერდეთ ერთზე. ზუსტად ასევე ყველა სტრუქტურას დავახასიათებთ გარკვეული სიმეტრიისა და გარკვეული ზომის მხოლოდ ერთადერთი მესრით. მესრის ზომა გულისხმობს მისი ელემენტარული უჯრედების ზომას. კოორდინატთა სათავეს კი მოვათავსებთ

სტრუქტურის ისეთ წერტილში, რომელიც გამოთვლის ჩატარების დროს უფრო მოსახერხებელი იქნება. ხშირად უფრო მოხერხებულაა მისი მოთავსება ატომის სიმძიმის ცენტრში, რაკი მაშინ ის მესრის კვანძს შეუთავსდება, მიიღებს კოორდინატებს (000), რაც ყველა გამოთვლას საგრძნობლად გაამარტივებს. მაგრამ ორატომიან მოლეკულურ სტრუქტურაში (ნახ. 76) გამოთვ-



ნახ. 75. განმეორებადობის სხვადასხვა პარალელეპიპედი (პარალელოგრამები) ერთსა და იმავე მესრეში



ნახ. 76. მოლეკულური სტრუქტურა. კოორდინატთა სათ. ვე არჩეულია მოლეკულის სიმძიმის ცენტრში

ლისათვის უფრო მოხერხებულაა კოორდინატთა სათავის მოთავსება წერტილში, რომელიც შუაზე აყოფს ორი ატომის შებენიერებელ ხაზს. ასეთ შემთხვევაში ატომთა კოორდინატები ერთმეორისაგან მხოლოდ ნიშნით იქნებიან განსხვავებული და გამოთვლა უფრო გაზარტივდება იმ შემთხვევაასთან შედარებით, როდესაც კოორდინატთა სათავეს ერთ-ერთი ატომის სიმძიმის ცენტრში მოვათავსებთ.

აღნიშნულიდან ცხადაა უნდა იყოს, რომ მესრის კვანძებთან დაკავშირებულია სტრუქტურის მატერიალური ნაწილაკები, მაგრამ სრულებით არ არის სავალდებულო, რომ მატერიალური ნაწილაკები უშუალოდ კვანძებში განლაგებულად ჩავთვალოთ.

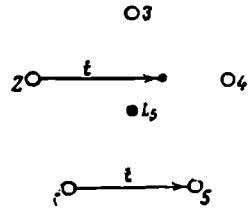
კრისტალის მესერი უნდა აღვიქვათ როგორც მათემატიკური აბსტრაქცია, ანალოგიური სიმეტრიის ელემენტის ცნებისა, რომელსაც იყენებენ კრისტალური მრავალწახნაგების აღწერის დროს; მესრის ამგვარი გაგებით შეიძლება მოხერხებულად (მათემატიკურად) აღვწეროთ კრისტალური სტრუქტურის პერიოდულობა. „კრისტალის მესრის“ ცნება არ უნდა ავირიოთ „კრისტალის სტრუქტურის“ ცნებასთან. სტრუქტურა ნიშნავს კრისტალში მატერიალური ნაწილაკების კონკრეტულ განლაგებას. მესრის განსხვავებული ტიპების რაოდენობა 14-ია, განსხვავებული სტრუქტურული ტიპების რაოდენობა კი უსასრულოდ დიდია.

მესრის ძირითადი თვისება—მისი პერიოდულობა—იმაში ვლინდება, რომ ტრანსლაციის მეშვეობით მისი ნებისმიერი ორი კვანძი შეიძლება ერთმეორეს შეუთავსდეს. ასეთი შეთავსების დროს მესრის ყველა დანარჩენი კვანძი ამავე მესრის სხვა კვანძებს შეუთავსდება. ამგვარად, მთელი მესერი თავის თავს შეუთავსდება და შეუძლებელი იქნება მესრის საწყისი მდგომარეობის გაჩენა მისი მხოლოდო მდგომარეობისაგან.

მესრის ამ თვისებიდან გამომდინარეობს მნიშვნელოვანი შედეგი—კრისტალში სიმეტრიის მეხუთე, მეშვიდე და უფრო მაღალი რიგის ლერძების

არსებობის შეუძლებლობის შესახებ. ამ დებულების დამტკიცება შემდგენაირად შეიძლება.

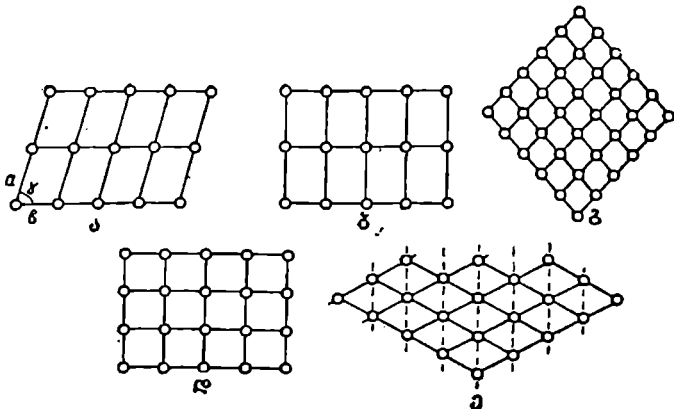
დაეუშვათ, რომ კრისტალში არის L_6 . მაშინ ასეთი კრისტალის მესერაში თუ აეილებთ ამ ღერძის უახლოეს ერთ-ერთ კვანძს, მის ირგვლივ აუცილებლად უნდა მიეცემა ლოთ იმავე მანძილით დაშორებული 5 კვანძი (იხ. 77 ნახაზზე 1, 2, 3, 4 და 5). მესერის ნებისმიერ ორ კვანძს შორის არის ტრანსლაცია (მაგალითად, 1-5). ტრანსლაციური გადაადგილების დროს მესერის ყველა კვანძი ერთიმგორეს უნდა შეუთავსდეს. თუ არსებობს ტრანსლაცია 1-5, მაშინ 2 კვანძმა ასეთი გადაადგილების დროს უნდა გადაინაცვლოს 1-5-ის პარალელურად იმავე მანძილზე. 1-5 პარალელური მიმართულებით მისგან გატარებული ისარი კვანძში არ ხვდება. მისი ბოლო აღმოჩნდება ხუთკუთხედის შიგნით, ე. ი. უფრო მოკლე მანძილზე, ვიდრე L_6-1 , L_6-2 და ა. შ. მანძილები, ხოლო ეს მანძილები პირობითად მიღებულია უმოკლეს მანძილებად. მაშასადამე, მესერაში არ შეიძლება იყოს მეხუთე რიგის ღერძები. ასევე მტკიცდება მესერაში L_7 და უფრო მაღალი რიგის ღერძების არსებობის შეუძლებლობა.



ნახ. 77. კრისტალებში მეხუთე რიგის ღერძების შეუძლებლობის დამტკიცებისათვის

§ 4. მესერის ბრტყელი ბადეები

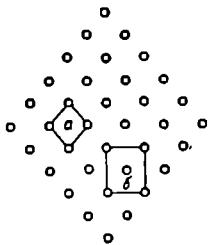
ზოგადად ბრტყელი ბადის მარყუგი იქნება პარალელოგრამი (ნახ. 78, ა) მაგრამ, იმის გამო, რომ კრისტალურ მესერებს შეიძლება სხვადასხვა სიმეტრია ჰქონდეთ, ამიტომ ბრტყელ ბადეებსაც შეიძლება ჰქონდეთ სხვადასხვა სიმეტრიის ღერძი (პროექციათა წერტილები) და სიმბრტყე (პროექციაში ხაზები).



ნახ. 78. ბრტყელი ბადეების შესაძლებელი შემთხვევები

ყოველი პარალელოგრამში სამი სიდიდით ხასიათდება: ორი წიბოთი— a და b და γ —კუთხით. კერძო შემთხვევები წილიება სიმეტრიის შესაძლებელი შემთხვევების შესაბამისად.

$a \neq b$, $\gamma \neq 90^\circ$ (ნახ. 78, ა) შემთხვევის სიმეტრია ხასიათდება მხოლოდ L_2 ღერძების არსებობით პარალელუმიპედების ცენტრში.



ნახ. 79. რომბულ ბადეში ელენტიარული პარალელოგრამის არჩევის ორი საშუალება

კვანძების ერთობლიობა, ხოლო ხაზები (პარალელუმიპედის წიბოები) კვანძებზე შეიძლება გაეატაროთ უსასრულოდ მრავალნაირი ხერხით. თვალსაჩინოებისათვის 78, ე ნახაზზე გაეატაროთ კვანძების შემაერთებელი ხაზების ევრტიკალური სიტემა (წყვეტილი სწორი ხაზები). ამ შენთხვევაში გამოვლინდება სიმეტრია L_2 კვანძებისათვის და L_2 სამკუთხედების ცენტრებისათვის.

ამ ხუთი ვარიანტით ამოიწურება შესრების ბრტყელი ბადეების სიმეტრიის ყველა შემთხვევა. გათვალა ჩვეულებრივ უფრო მოსახერხებელია ჩატარდეს კოორდინატთა მართკუთხა სისტემაში. ამიტომ b და g შემთხვევაში, რომელთაც ერთნაირი სიმეტრია აქვთ, ხდება რობაც ერთნაირი უნდა დაიკავონ: $a \neq b$, $\gamma = 90^\circ$ (იხ. ნახ. 79). იათ შორის განსაზღვრება ისაა, რომ (გ) შემთხვევაში (ნახ. 78) მარყუჟის ცენტრში არის დამატებითი კვანძი და მარტივი პარალელოგრამში დაცენტრირლ პარალელოგრამად გარდაიქმნება. ყოველ მარტივ პარალელოგრამზე მოდის 1 კვანძი, ხოლო დაცენტრირლზე—2.

ბრტყელი ბადის მარყუჟის ფორმა ყოველთვის შეიძლება განისაზღვროს, თუ კრისტალზე ცნობილია ამ ბადის პარალელური წახნავის ფორმა.

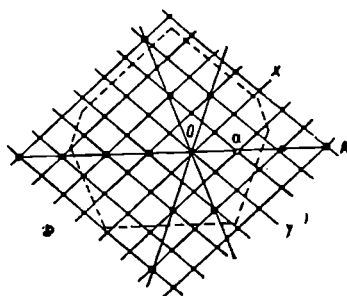
განვიხილოთ ეს მაგალითზე. 80 ნახაზზე წვეტილი ხაზით მოცემულია

თუ $a \neq b$, $\gamma = 90^\circ$ (ნახ. 78, ბ). მაშინ ამ ღერძებზე გაივლის ორ ორი ურთიერთმართობი სიმბრტყე.

რასაცვირველია, შესაძლებელია მეორე ბადეც წინა შემთხვევის სიმეტრიით, თუ $a = b$ და $\gamma \neq 90^\circ$ (ნახ. 78, გ).

ბადე L_4 ღერძს მიიღებს, თუ $a = b$ და $\gamma = 90^\circ$ (ნახ. 78, დ), ამასთან, ყოველ პარალელოგრამს ექნება L_4 ზე გათვალა 4 სიმეტრიის სიმბრტყე, ასეთივე სიმეტრია დამახასიათებელი იქნება ყოველი კვანძისათვის.

თუ $a = b$ და $\gamma = 60^\circ$, ანუ, რაც იგივეა, $\gamma = 120^\circ$, ბივილებთ შეხუთე ბადეს (ნახ. 78, ე), როგორც აღვნიანთ, პარალელოგრამები ბადეში დამხმარე აგების შედეგად არის მიღებული. ბადე არის



ნახ. 80. ბრტყელი ბადის მარყუჟის ფორმის განსაზღვრა კვარცის რომბოედრის წახნავზე

ნახ. 78) მარყუჟის ცენტრში არის დამატებითი კვანძი და მარტივი პარალელოგრამში დაცენტრირლ პარალელოგრამად გარდაიქმნება. ყოველ მარტივ პარალელოგრამზე მოდის 1 კვანძი, ხოლო დაცენტრირლზე—2.

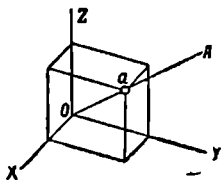
ბრტყელი ბადის მარყუჟის ფორმა ყოველთვის შეიძლება განისაზღვროს, თუ კრისტალზე ცნობილია ამ ბადის პარალელური წახნავის ფორმა.

განვიხილოთ ეს მაგალითზე. 80 ნახაზზე წვეტილი ხაზით მოცემულია

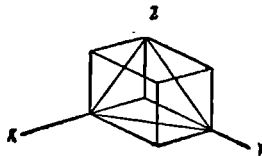
კვარცის რომბოედრის ერთ-ერთი რეალური წახნაგი. ავიღოთ ნებისმიერი O წერტილი და მასზე წახნაგის წიბოების პარალელურად გავატაროთ წრფეების კონა. ამ წრფეებიდან ორი— OX და OY მივიღოთ ბადის დერტებად, ხოლო მესამეზე— OA ნებისმიერად აღენიშნოთ a ბადის მარყუევი. ამ შონაცემებში განისაზღვრება სწელი ბადე და, მწასადამე, მისი მარჯუევი.

აღნიშნული აგება შეიძლება გამოვიყენოთ როგორც კრისტალის წახნაგის ბადისებრი სტრუქტურის ცდით დადასტურება, რადგან ამ აგების სრული ნებისმიერობის მიუხედავად კონის ყველა ხაზი აუცილებლად ბადის კვანძებზე გაივლის. ნათქვამიდან ნათლად ჩანს, რომ ბადის მარყუევის ფორმის განსაზღვრა წახნაგის ფორმის მიხედვით შესაძლებელია, მაგრამ იმ შემთხვევაში, თუ წახნაგს აქვს სულ მცირე სამი არა ურთიერთპარალელური წიბო მაინც.

ანალოგიურად შეიძლება განისაზღვროს მესრის უჯრედის ფორმაც. ამისათვის საკმარისია ნებისმიერი O წერტილიდან გავატაროთ ოთხი წიბო OX, OY, OZ, OA კრისტალის რომელიმე ოთხი წიბოს პარალელურად, OA წიბოზე აღენიშნოთ ნებისმიერი წერტილი a და ის მივიღოთ პარალელეპიპედის დიაგონალის ბოლოდ. ავავოთ თვით უჯრედი და მისი შესაბამისი მესერი (ნახ. 81), (ზოგადად ეს იქნება რთული უჯრედის ფორმა). ამ აგებით



ნახ. 81. უჯრედის ფორმის განსაზღვრა



ნახ. 82. მესრის უჯრედის აგება

შეიძლება დავრწმუნდეთ, რომ კრისტალის ყველა დანარჩენი წიბო მესრის მწკრივების პარალელური იქნება, ხოლო კრისტალის ყველა წახნაგი—მისი ბადის პარალელური.

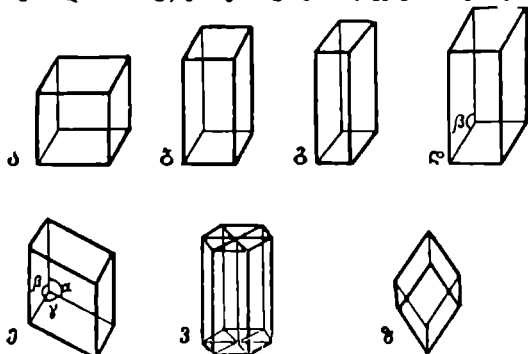
პრაქტიკაში უფრო ხშირად კრისტალის არა წიბოებს, არამედ წახნაგებს მიმართავენ. გონიომეტრზე კრისტალის რომელიმე ოთხ წახნაგს შორის კუთხეების გაზომვის შემდეგ ძნელი არაა ნათზე ავავოთ უკრ ტეტრაედრი, ხოლო შემდეგ პარალელეპიპედიც კი (ნახ. 82). ამ შემთხვევაში ოთხი წახნაგის არჩევა განისაზღვრება მხოლოდ ერთი პირობით, რომ ერთ ზონაში ორ წახნაგზე მეტი არ მდებარეობდეს.

რაც შეეხება ბრტყელი ბადის მარყუევის და მესრის უჯრედის სიდიდეს, ისინი, როგორც შემდეგში ვნახავთ (თაფი VIII), რენტგენის სხივების დახმარებით განისაზღვრება.

§ 5. ზრავის 14 მესობი

წინა პარაგრაფში აღნიშნული წესის დახმარებით შეიძლება ყველა 7 სინგონიის კრისტალთა კრისტალური ხესრების უჯრედების ფორმის მოძებნა (ნახ. 83). ამ უჯრედების დახასიათება (ჩვეულებრივ, მესრის პარამეტ-

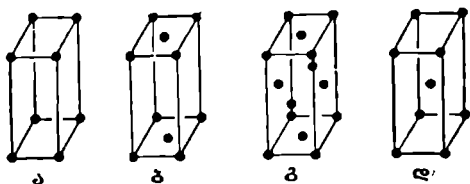
რებად წოდებულ წიბოებისა და კუთხეების სიდიდეთა შეფარდება), მთლიანად ემთხვევა 6 ცხრილის მონაცემებს კრისტალთა დაყუთების შესახებ (იხ. 61 გვ.).



ნახ. 83. სივრცითი მესრების უჯრედების ფორმები:

ა—კუბური სინგონიის; ბ—ტეტრაგონალურის; გ—რომბული; დ—მონოკლინურის; ე—ტრიკლინურის; ვ—ჰექსაგონალურის; ზ—ტრიგონალურის

ამასთან, უჯრედების რაოდენობა სინგონიების რაოდენობაზე (შვილზე) მეტი იქნება. ეს თუნდაც იქიდან გამომდინარეობს, რომ ბოტყელი რომბული ბადეც კი ორია (იხ. § 4). ამ ორი ბრტყელი ბადის შემთხვევის ანალოგიურად საკირაა შვიდი ბესრიდან თითო-ეულის შემწეება წახნაგების ცენტრებში ან თვით პარალელეპიპედების ცენტრებში დაშატებითი კვანძების არ-



ნახ. 84. ბრავეს ოთხი რომბული მეტი:

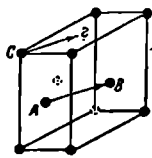
ა—მარტივი; ბ—ფუჟდაცენტრილი; გ—სივრცეცაცენტრილი

სებობის შესაძლებლობაზე. უჯრედის სხვა ნაწილებში დაშატებითი კვანძების არსებობა შეუძლებელია. რადგან მათი გაჩენა გამოიწვევდა მესრის სიმეტრიის შეცვლას.

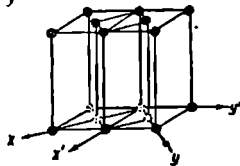
ბრავეს მესრებში ელემენტარული უჯრედები ისე აირჩევა, რომ მათი სიმეტრია დარჩეს ისეთივე, როგორც მთლიანად მესერს აქვს, სწორი კუთხეების რაოდენობა იყოს მაქსიმალური, ხოლო უჯრედის მოცულობა—მინიმალური.

ბრტყელი ბადეების სიმეტრიის ხუთ შემთხვევასთან შვიდი ბესრის ყოველგვარი შეხამების თანმიმდევრობითი კვლევის შედეგად შეიძლება მივიღოთ

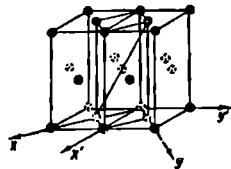
მათემატიკურად ცალსახა პასუხი სივრცითი მესრების შესაძლებელ რაოდენობაზე. ეს ამოცანა, როგორც აღვნიშნეთ, ო. ბრაუერმა 1855 წელს გადაწყვიტა.



ნახ. 85. რომბულ უჯრედს არ შეიძლება პქონდვა დაცენტრილი ორი წვეილი წახნავი



ნახ. 86. ფუძედაცენტრილი ტეტრაგონ-ლური უჯრედი დაიყვანება ორჯერ პატარა მარტივ უჯრედზე



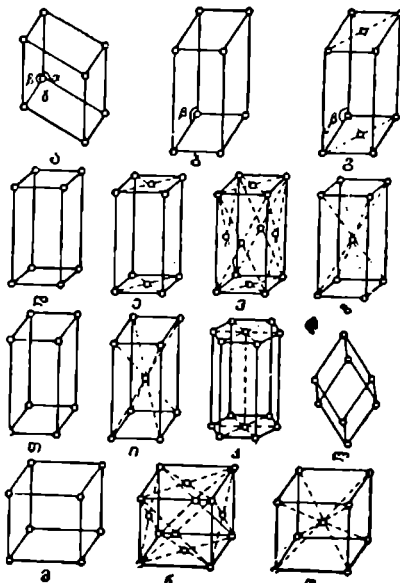
ნახ. 87. წახნავდაცენტრილი ტეტრაგონალური უჯრედი დაიყვანება ორჯერ პატარა სივრცედაცენტრილ უჯრედზე

დაწვრილებით განვიხილოთ რომბული მესრები. ბრტყელ ბადეებთან (ნახ. 78, ბ და გ) უჯრედის (ნახ. 83, გ) კომბინაცია

ით და აგრეთვე იმის მხედველობაში მიღებით, რომ შეიძლება იყოს კიდევ ერთი კვანძი სამგანზომილებიანი უჯრედის ცენტრში, ადვილად მივიღებთ ბრაუერს 4 უჯრედს (ნახ. 84). მათ ეწოდებათ: P—მარტივი, C—ფუძედაცენტრილი, F—წახნავდაცენტრილი და I—სივრცედაცენტრილი უჯრედები.

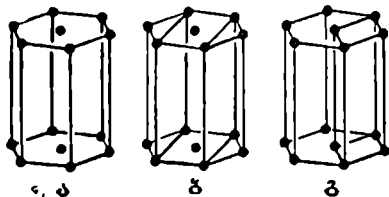
ცხადია, რომ ერთდროულად შეუძლებელია დაცენტრილი იყოს ორი წვეილი წახნავი (ნახ. 85). ამ შემთხვევაში გვექნებოდა AB ტრანსლაცია, რომლის დროსაც მესრის ძირითადი თვისების გამო, მესრის ყველა კვანძი ერთიმეორეს უნდა შეთავაზებოდა. მაგრამ ორჯერ დაცენტრილ უჯრედს მესრის ეს თვისება არა აქვს, რადგან AB ტრანსლაციის დროს C კვანძი არც ერთ კვანძს არ უთავსდება. მაშასადამე, ასეთი უჯრედი არ წარმოადგენს რომელიმე მესრის უჯრედს.

ამგვარად, ოთხი შემთხვევით (ნახ. 84) ამოიწურება ყველა შესაძლებელი რომბული მესერი. ტეტრაგონალური მესერი მხოლოდ ორია—P და I. ფუძე-



ნახ. 88. ბრაუერს 14 მესერი: ა—ტრიკლინური; მონოკლინური; ბ—მარტივი; ვი, გ—ფუძედაცენტრილი; რომბული; დ—მარტივი; ე—ფუძედაცენტრილი; ვ—წახნავდაცენტრილი; ზ—სივრცედაცენტრილი. ტეტრაგონალური: თ—მარტივი, ი—სივრცედაცენტრილი; კ—ჰექსაგონალური; ლ—ტრიგონალური; კუბური: ზ, 6 რები: მ—მარტივი, ხ—წახნავდაცენტრილი, 5 რები: თ—სივრცედაცენტრილი აღნიშნულია 90°-გან განხავევებული კუთხვები

დაცენტრილი ტეტრაგონალური მესერი მარტივზე დაიყვანება (ნახ. 86). ამისათვის ახალი ლერძები X და Y უნდა ავირჩიოთ ძველი ლერძების X' და Y' მიმართ 45° კუთხით. ამასთან, ახალი უჯრედი P ორჯერ უფრო მცირე იქნება, ვიდრე ძველი უჯრედი C . ზუსტად ამგვარად დააქტივდება წახნაგდაცენტრილი ტეტრაგონალური უჯრედის იგივეობა სიეტყედაცენტრილთან (ნახ. 87). მონოკლინური მესერიც ორია, კუბური—სამი, ხოლო ტრიკლინური, ტრიგონალური და ჰექსაგონალური სინგონიებში—თითო.

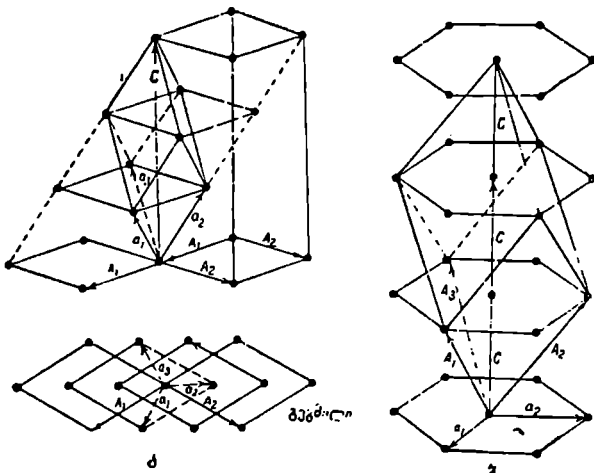


ნახ. 89. უჯრედის არჩევა ჰექსაგონალურ სინგონიაში:

ა—ბრავეს ჰექსაგონალური უჯრედი; ბ—ორთოჰექსაგონალური უჯრედი; გ—მარტივი პარალელეპედი

ბრავეს 14 წესები მოცემულია 88 ნახაზზე.

ყველა სინგონიაში, გარდა ჰექსაგონალურისა, ბრავეს უჯრედები პარალელეპედედებს წარმოადგენენ. ამიტომ ხშირად ტერმინი იულებენტარული



ნახ. 90. ჰექსაგონალურ და რომბოედრულ უჯრედებს შორის კავშირი: ა—რომბოედრული უჯრედიდან ჰექსაგონალურში გადასვლა; ბ—ჰექსაგონალური უჯრედიდან რომბოედრულში გადასვლა

უჯრედი იხმარება როგორც ელემენტარული პარალელეპედი სინონიში. ჰექსაგონალური მესერიშიც ასევე ხშირად აირჩევა მარტივობა პარალელეპედი (ნახ. 89, ბ), რომელიც C -თი აღინიშნება და რომელსაც ორთოჰექსაგონალური უჯრედი ეწოდება ($b = a\sqrt{3}$). სხვა შემთხვევაში აირჩევა მარტივი პარალელეპედი (ნახ. 89, გ), სადაც $a = b$ და კუთხე $\gamma = 120^\circ$.

ყოველი ზომბოედრული უჯრედი შეიძლება შეეცვალოს ჰექსაგონალურ-რით და პირიქით. ზომბოედრული უჯრედი შეიცვლება ჰექსაგონალური სინგონიის სამჯერ დიდი პარალელებიედით ($a=b \neq c$ და $\gamma=120^\circ$), რომელსაც აქვს სივრცით დიაგონალზე ორი დამატებითი კვანძი (ნახ. 90, ა), ხოლო ჰექსაგონალური—იმავე მოცულობის ზომბოედრულით, რომელსაც უჯრედის შიგნით ორი დამატებითი კვანძი აქვს მთავარ ღერძზე განლაგებული (ნახ. 90, ბ).

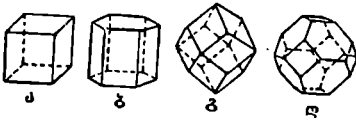
§ 8. კრისტალოქიმიური ანალიზის ცნება

კრისტალურ მესერში შეიძლება გამოვეყოთ უსასრულოდ დიდი რაოდენობის ბრტყელი ბადეები. მესრის ნებისმიერ სამ კვანძზე, რომლებიც ერთ სწორზე არ მდებარეობენ, შეიძლება გავატაროთ სიბრტყე და ეს სიბრტყე (ბრტყელი ბადე) იქნება კრისტალის შესაძლებელი წახნაგი. კრისტალში განსხვავებული ბრტყელი ბადეების რაოდენობა უსასრულოდ დიდია, ხოლო რეალური წახნაგების რაოდენობა მუდამ ზუსტად განსაზღვრულია. ბადეების სხვადასხვა სერია ცრთიერიდან განსხვავდება რეტეკულარული სიმპიდროვით, ე. ი. ფართობის ერთეულზე კვანძების რაოდენობით. ბრტყელ ვარაუდით კრისტალის წახნაგები წარმოადგენენ უდიდესი რეტეკულარული სიმპიდროვის ბადეებს. ჩვეულებრივ, ეს ჰიპოთეზა ცნობილია ბრტყელ წესის ან კანონის სახელწოდებით, მაგრამ ბრტყელ არ მ-გვცა რეალურ შემთხვევებში მესრის ტიპის განსაზღვრის ხერხი. მისი ჰიპოთეზა მხოლოდ მისახვედრია რჩებოდა. ის გარკვეულ ფარგლებში ე. ს. ფედოროვმა გადაჭრა კრისტალოქიმიური ანალიზის შექმნისას. ე. ს. ფედოროვმა დაამუშავა მწკობრი სისტემა, რომლის მიხედვითაც, ბრტყელ ჰიპოთეზაზე დაყრდნობით, შესაძლებელი გახდა კრისტალის სტრუქტურის განსაზღვრა, ე. ი. ამა თუ იმ ნივთიერების კრისტალებში ბრტყელ მესრის ტიპის მონახვა. ამისათვის პირველ რიგში საჭირო იყო საკლდევი ნივთიერების კრისტალთა გარეგნული ფორმის შესწავლა. ამ შესწავლის საფუძველზე ადგენდნენ წახნაგების სიას: დასაწყისში იწერებოდა წახნაგები, რომლებიც ყველა კრისტალზე ხვდებოდათ, შემდეგ ჩვეულებრივ გავრცელებული წახნაგები, ხოლო შემდეგ კი უფრო იშვიათად გავრცელებული. ყველა ტიპის შესრისათვის შეადგინეს ბადეების ცხრილები, მათი მაქსიმალური რეტეკულარული სიმპიდროვის შემცირების შესაბამისად. განსასაზღვარი ნივთიერების კრისტალებზე განვითარებულ წახნაგთა სიმბოლოების სიის შედარებით თეორიული სიმპიდროვის სიასთან, შეიძლება დავადგინოთ ბრტყელ მესრის ტიპი კონკრეტული ნივთიერების კრისტალებზე.

ამ მსჯელობას შეიძლება სიზუსტის პრეტენზია ჰქონდეს მხოლოდ კუბური სინგონიის კრისტალებისათვის, რადგან მარტივ კუბურ მესერში მაქსიმალური სიმპიდროვე აქვს (100) ბადეს, დაცენტრილში—(110) და წახნაგ-დაცენტრილში—(111) ბადეს. საშუალო და დაბალი კატეგორიის კრისტალებში ეს საკითხი ძლიერ რთულდება იმით, რომ ბადეების თეორიული სიმპიდროვე დიდად არის დამოკიდებული ღერძების შეფარდებაზე და კოორდინატთა კუთხეების სიდიდეზე.

მეთოდისათვის უნივერსალობის მისაცემად ფედოროვს დიდძალ ექსპე-

ჩემენტულ მასალაზე მოუხდა დამტკიცება, რომ ყველა კრისტალი კუთხეების მიხედვით კუბურ ან ჰექსაგონალურ ტიპს უხალოვდება, რომ მათზე შეიძლება გამოვეყოთ ტრიგონალური, ტეტრაგონალური ან ჰექსაგონალური სინგონიების პრიზმების ანალოგიური ზონები და რომ დაბალი სინგონიის რეალურ კრისტალზე ამ იდეალური მნიშვნელობიდან გადახრა მით უფრო იშვიათია, რაც უფრო დიდია თვით გადახრა.



ნახ. 91. ყველაზე მეტად სიმეტრიული პარალელოედრები:

ა—კუბიკი; ბ—ტეტრაპარალელოედრი; გ—ჰექსაპარალელოედრი; დ—ჰექსაპარალელოედრი

ნესაზღვრა ნივთიერებები მათი კრისტალების გარეგანი ფორმით. ამგვარი განსაზღვრის მეთოდმა მიიღო კრისტალოქიმიური ანალიზის სახელწოდება.

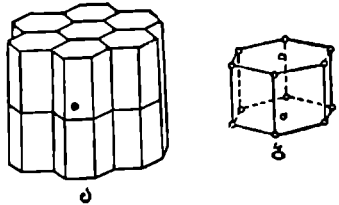
როგორც აღვნიშნეთ, კრისტალოქიმიური ანალიზის დროს გზადაგზა წყდებოდა კრისტალის სტრუქტურის (ე. ი. ბრავეს მესრის ტიპის) განსაზღვრის საკითხი, რაც, საერთოდ, აუცილებელი არ არის, თუ მიზნად დავისახავთ ნივთიერების მხოლოდ იდენტიფიკაციას მისი კრისტალების გარეგანი ფორმის მიხედვით; ამიტომ ყველა შემდგომ ამგვარ მეთოდში, რომლებიც ფედოროვის კრისტალოქიმიური ანალიზის განვითარებას წარმოადგენენ (მაგ. ა. კ. ბოლდირევის ან ტ. ვ. ბარკერის მეთოდი), ეს შეუღები სტადია (მესრის ტიპის განსაზღვრა) გამოტოვებულია. ეს გარემოება ნამდვილად მიზანშეწონილია, რადგან გარდა ზედმეტი შუალედური მუშაობისა, კრისტალოქიმიური ანალიზის დროს ბრავეს მესრის ტიპის განსაზღვრა სათუოა, რენტგენის მეთოდში კი ის უტყუარია. მაგრამ, ასეა თუ ისე, ფედოროვის მეთოდი, რომელიც დამთავრდა 1910 წელს, წარმოადგენს კონკრეტული კრისტალური ნივთიერებების მესრის ტიპის განსაზღვრის პირველ მეთოდს.

ეს განზოგადება ცნობილია კრისტალოგრაფიული ზღვრების კანონის სახელწოდებით და შეიძლება ჩამოყალიბდეს შემდეგნაირად: ყველა კრისტალი იდეალური ან იდეალურს უახლოვდება.

ე. ი. ფედოროვმა იმ დროისათვის ყველა ცნობილი კრისტალი დააბაგა იდეალურიდან გადახრის მიხედვით და შესაძლებლობა მიიღო ამ ცხრილებით გა-

ფედოროვი, კრისტალების სტრუქტურის ტიპის განსაზღვრის დროს, მუდამ სარგებლობდა პარალელოედრის ცნებით, რომელიც მხოლოდ გარკვეული სიზუსტის ფარგლებშია მესრის ცნების ანალოგიური.

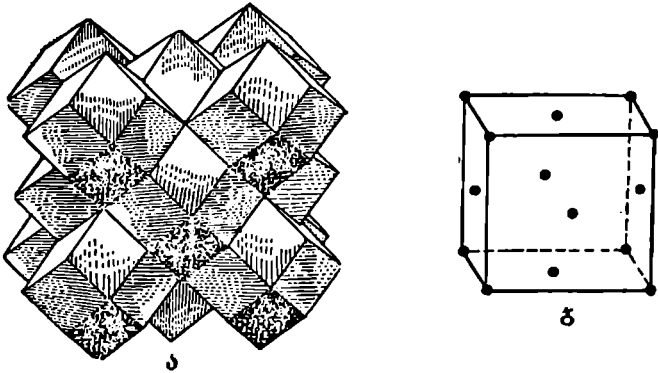
თუ წარმოვიდგინებთ მესრის კვანძების მოკულობის თანდათან გაფართოებას, დროის რალაც მომენტში ისინი ერთიმეორეს შეეხებიან, ისე რომ გაიწვება ბრტყელი წახნაგი; წახნაგები კი წვერობებში გადაიკვეთებიან. ამის შედეგად მესრის უზომო კვანძის ნაკვალად მივიღებთ მრავალწახნაგა, რომე-



ნახ. 92 სივრცის შევსება ჰექსაგონალური პრიზმებით (ა) და შეაბამისი მესრით (ბ)

ლიც მჭიდროდ ეკვრის ანალოგიურ მეზობელ მრავალწახნაგებს; ეს იქნება სწორედ პარალელოედრი.

პარალელოედრი ეწოდება ერთნაირად ამობურკულ მრავალწახნაგებს, რომლებიც მთლიანად ავსებენ სივრცეს პარალელურ მდგომარეობაში. პარალელოედრების თეორია ე. ს. ფედოროვმა შექმნა XIX საუკუნის ბოლოს. პარალელოედრებს ყოველთვის აქვთ ორ-ორი ტოლი და პარალელური წახნაგი. პარალელოედრებს შეიძლება ჰქონდეთ ან ოთხკუთხა ან ექვსკუთხა წახნაგები. პარალელოედრები არსებითად განსხვავდებიან წყვილი წახნაგების რაოდენობით. ამ ნიშნით შეიძლება გამოიყოს პარალელოედრების ოთხი ძირითადი ტიპი—სამი, ოთხი, ექვსი და შვიდი წყვილი პარალელური წახნაგით. შესაბამისად მათ ეწოდებათ ტრიპარალელოედრი, ტეტრაპარალელოედრი,



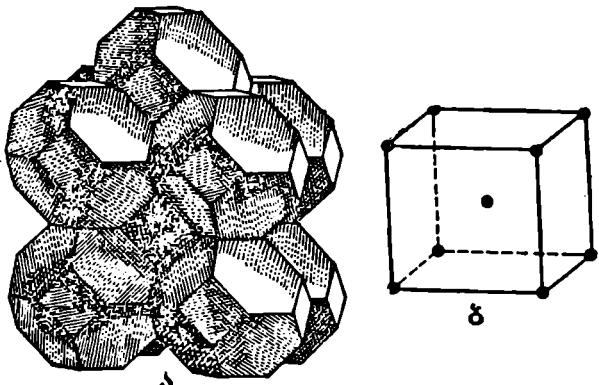
ნახ. 93. სივრცის შევსება რომბოლოედრებით (ა) და შესაბამისი მესერი (ბ)

ჰექსაპარალელოედრი და ჰექტაპარალელოედრი. ყველაზე მეტად სიმეტრიული ძირითადი პარალელოედრები მოცემულია 91 ნახაზზე. ყველა დანარჩენი პარალელოედრი შეიძლება მიღებულ იქნას ყველაზე მეტად სიმეტრიული ძირითადი ფორმისაგან ერთგვაროვანი დეფორმაციით, ე. ი. გაჭიმვით და გადაწევათ.

პარალელოედრი გამოხატავს სივრცის ნაწილის ფორმას და სიდიდეს, რომელიც შოდის მესრის ყოველ კვანძზე. კუბებით სივრცის შევსების წარმოდგენა ადვილია. თუ ავიღებთ ასეთი კუბების სიმძიმის ცენტრებს და თვით კუბებს მოვაცილებთ, მივიღებთ მარტივ კუბურ მესერს. სივრცის შევსება ჰექსაგონალური პრიზმებით (ჰექსაპარალელოედრებით) მოცემულია 92, ა ნახაზზე. თუ ავიღებთ ამ პრიზმების სიმძიმის ცენტრებს, მივიღებთ ჰექსაგონალურ მესერს (ნახ. 92, ბ). სივრცის შევსება რომბული დოდეკაედრებით (ჰექსაპარალელოედრებით) მოცემულია 93, ა ნახაზზე. მას შეესაბამება წახნაგდაცენტრირი კუბური მესერი (ნახ. 93, ბ). კუბოქტაედრებით (ჰექტაპარალელოედრებით) სივრცის შევსება ნაჩვენებია 94, ა ნახაზზე. მას შეესაბამება სივრცედაცენტრირი მესერი (ნახ. 94, ბ).

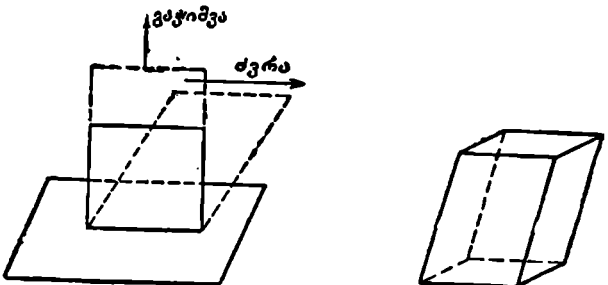
ბრავეს სხვა მესრებს შეესაბამება იმავე ტიპის პარალელოედრი, ე. ი. სამი, ოთხი, ექვსი და შვიდი წყვილი პარალელური წახნაგით, მაგრამ ეს პა-

რალელოედრები ნაკლებ სიმეტრიული იქნება, ვიდრე ზემოთ აღწერილი. მაგალითად, ტეტრაგონალურ მესხერა შეესაბამება ტეტრაგონალური პრიზმის ფორმის პარალელოედრი. ის შეიძლება მიღებულ იქნას კუბისაგან მისი დე-



ნახ. 94. სივრცის შევსება ჰქსაოქტედრებით (ა) და შესაბამისი მესხერი (ბ)

ფორმაციის შედეგად (გაჭიმვით ან შეკუმშვით) მეოთხე რიგის ლერძის გასწვრივ. რომბოედრი კი მიიღება კუბის დეფორმაციით მესამე რიგის ლერძის გასწვრივ და ა. შ.



ნახ. 95. სიმეტრიული პარალელოედრის გარდაქმნა ნაკლებ სიმეტრიულად გაჭიმვის და ძვრის საშუალებით

ნახ. 96. 5 კლებ სიმეტრიული ტრიპარალელოედრი

ტეტრაგონალური პარალელოედრი შეიძლება გარდაექმნათ რომბულად პრიზმის წახნაგის მართობულად გაჭივით (შეკუმშვით). რომბული პარალელოედრი შეიძლება მივიღოთ აგრეთვე ჰექსაგონალური პრიზმისაგან მისი გაჭიმვით ან შეკუმშვით მეორე რიგის ერთ-ერთი ლერძის გასწვრივ შეიქმნება მართობულად. რომბული პარალელოედრისაგან მონოკლინური შეიძლება მივიღოთ გადაადგილებით, (ძვრით), რაც სტემატურად ნაჩვენებია 95 ნახაზ-

ზე მონოკლინური პარალელოედრის ტრიკლინურად გარდაქმნისათვის აუცილებელია პირველთან რალაც კუთხით მეორის გადაადგილება. ყველა ამ გადაადგილების და გაკიმვის შედეგად კუბიდან შეიძლება ტრიკლინურ ირიბკუთხა პარალელებიპედზე გადასვლა (ნახ. 96).

ნათქვამიდან ცხადია, რომ ტეტრაგონალური, ტრიგონალური, რომბული, მონოკლინური და ტრიკლინური სინგონიების ყველა შესერი ექვემდებარება ოთხ, ყველაზე მეტად სიმეტრიულ, პარალელოედრს. ამ ოთხი პარალელოედრიდან ერთი (ჰექსაგონალური პრიზმა) მიეკუთვნება ჰექსაგონალურ სინგონიას, ხოლო დანარჩენი სამი—კუბურ სინგონიას.

ამის შესაბამისად ყველა კრისტალი ფედოროვის მიხედვით ორ ტიპად იყოფა: კუბურ და ჰექსაგონალურ კრისტალებად. კუბურ ტიპს აქვს სამი სტრუქტურა; ყველა მათგანი შეიძლება შეგვხვდეს კრისტალებში, რომლებიც დეფორმირებული არიან მესამე ან მეოთხე რიგის ღერძების (ტრიგონალურ ან ტეტრაგონალურ სინგონიებში) გასწვრივ. ამგვარად, კრისტალთა კუბური ტიპი ექვს ჯგუფად იყოფა. ამ ჯგუფებიდან და აგრეთვე ჰექსაგონალური ტიპიდან შეიძლება დეფორმაციის შედეგად დაბალი სინგონიების მცსრები გამოიყვანება.

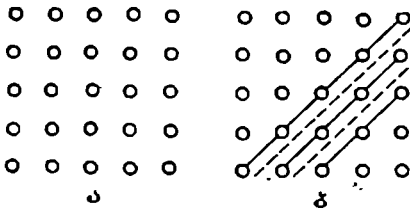
—

ე. ს. შედოროვის კრისტალთა სტრუქტურის თეორია

§ 1. მოკლე სნოგაგი თეორიის შესახებ

სიმეტრიის კანონები, რომელთა შესახებ ლაპარაკი იყო ზემოთ, არა მარტო კრისტალების გარეგან ფორმაზე ვრცელდება; ამ კანონებს ემორჩილება მათი შინაგანი, ატომური აგებულებაც. გარეგანი ფორმა მხოლოდ და მხოლოდ კრისტალის შინაგანი აგებულების შედეგია.

1890 წელს, კრისტალთა სტრუქტურების პირველ განსაზღვრამდე დიდი ხნით ადრე, ე. ს. ფედოროვის მიერ მკაცრი მათემატიკური გზით გამოყვანილ იქნა სივრცეში სიმეტრიის ელემენტების ყველა შესაძლებელი შეთავსება. დამტკიცებულ იქნა, რომ ასეთი სიმეტრიის სივრცობრივი ჯგუფები შესაძლებელია იყოს მხოლოდ 230. შემდგომში ეს დასკვნა გახდა თანა-



ნახ. 97. მთავარი ღერძის მიმართ დაგვირილებული ტეტრაგონალური კრისტალის სტრუქტურა

მედროვე კრისტალოქიმიის—კრისტალთა ატომური სტრუქტურის თეორიის ურყევი საფუძველი.

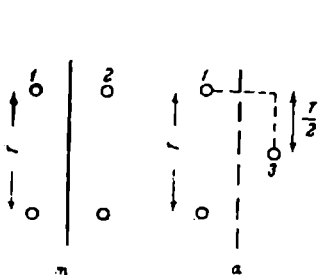
კრისტალის შინაგანი სიმეტრიის შესწავლა გარეგანი სიმეტრიის შესწავლასთან შედარებით უფრო ძნელია, რადგან მნიშვნელოვნად იზრდება სიმეტრიის ელემენტთა ნაირგვარობა და, გარდა ამისა, ატომურ სტრუქტურებში ანგარიშის გაწევა გვიხდება სიმეტრიის იგივე ელემენტთა უსასრულო რაოდენობასთან: სიმეტრიის ყოველი სიბრტყის ან ღერძის პარალელურად არის უსასრულო რაოდენობის სიბრტყეები და ღერძები და, შესაბამისად, სიმეტრიის ცენტრებიც.

უკანასკნელი გარემოების გაგება შეიძლება მეოთხე რიგის ღერძის მიმართ დაგვირილებული ტეტრაგონალური კრისტალის უმარტივესი ატომური მოდელის განხილვიდან (ნახ. 97, ა). ატომურ სერიებზე გამავალ სწორს და-

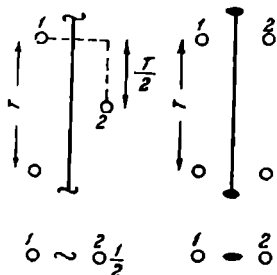
გაქვეყნეთ ატომური რიგი; ატომური რიგების სერით წარმოქმნილ ყოველ ატომურ შრეში განლაგდებიან ოთხი მეოთხე რიგის სიმეტრიის ღერძებით დაკავშირებული ატომები. ყველა ატომი ერთნაირია და, მაქსიმალურად, შეგვიძლია ჩავთვალოთ, რომ ყოველ მათგანზე ნახაზის სიბრტყის მართობულად გადის მეოთხე რიგის ღერძი. მაგრამ ეს მართებული იქნება იმ შემთხვევაში, თუ არ გავუწევთ ანგარიშს კრისტალის გარეგან შემოუარგვლას და დავეუბნებთ, რომ კრისტალი ვრცელდება უსასრულობამდე. აქედან გამომდის, რომ თეორიის აგება აუცილებელია უსასრულოდ დიდი კრისტალისათვის ან, როგორც ამბობენ, კრისტალური სივრცისათვის.

სიმეტრიის ელემენტთა შრავალგვარობა, რასაც აუცილებლად ანგარიში უნდა გაეწიოს კრისტალთა შინაგანი სტრუქტურის შესწავლისას, იზრდება. გარდა სიმეტრიის იმ ელემენტებისა, რომლებიც ახასიათებენ კრისტალთა გარეგან ფორმას, აქ ჩნდება ახალი ელემენტები. მათგან ყველაზე მნიშვნელოვანია ტრანსლაცია (ე. ი. პარალელური გადატანა), რაზეც დაწვრილებით შემოთვლილამაკვეთ (გვ. 65).

გადატანა როგორც შემადგენელი ნაწილი შეიძლება შედიოდეს სიმეტრიის სხვა ელემენტებში. სტრუქტურაში, გარდა ჩვეულებრივი სიმეტრიის



ნახ. 98 სიმეტრიის სარკისებრი და სრიალა არეკვლის სიბრტყეები



ნახ. 99. მეორე რიგის მობრუნებითი და ხრახნილა ღერძები

სიბრტყეებისა, არის ე. წ. სრიალა არეკვლის სიბრტყეები. 97, ბ ნახაზზე აჩვენებული აღნიშნულია მილიანი ხაზებით, ხოლო მეორენი — წყვეტილით. ატომი 1 რომ ატომთან 2 შევათავსოთ (ნახ. 98), საკმარისია მისი არეკვლა სიბრტყეში (ჩს სიბრტყე), ხოლო იმისათვის, რომ ატომთან 3 შევათავსოთ, აუცილებელია არა მარტო არეკვლა სიბრტყეში, არამედ მის პარალელურად გადატანაც (სიბრტყე a, b ან c X, Y ან Z ღერძის გასწვრივ გადატანის შესაბამისად).

სიმეტრიის მობრუნებითი ღერძები სტრუქტურაში შეიძლება დარჩნენ მობრუნებითად ანდა გარდაიქმნან ხრახნილა ღერძებად. რომლებიც შეიკავვენ გადატანასაც. 99 ნახაზზე ნაჩვენებია მეორე რიგის მობრუნებითი და მეორე რიგის ხრახნილა ღერძები ნახაზის ზედა ნაწილში ღერძები განლაგებულია ნახაზის სიბრტყეში, ქვედაში — მის მართობულად.

რადგან სიმეტრიის იმ ელემენტთა რაოდენობა, რომლებიც კრისტალთა

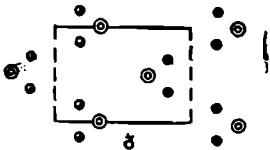
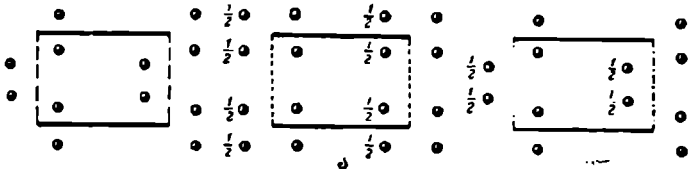
შინაგან სიმეტრიას ახასიათებენ, მეტია გარეგანი ფორმის სიმეტრიის ელემენტთა რაოდენობაზე, ამიტომ მათი შეთავსების რაოდენობაც მნიშვნელოვნად მეტია 32-ზე, სახელდობრ, 230-ია.



ნახ. 100. სამი სხვადასხვა სივრცობრივი ჯგუფის წარმოშობა სიმეტრიის სიბრტყეების სრიალის მიმართულებიდან დაშვებით

1. სიმეტრიის ორი სარკისებრი სიბრტყით — mn ;
2. ერთი სარკისებრი და ერთი სრიალა სიბრტყით — ma ;
3. ორი სრიალა სიბრტყით — ab .

მაგრამ ეს მთლად ასე არ არის. განვიხილოთ მხოლოდ მეორე შემთხვევა, როცა ერთ-ერთი სიბრტყე იქნება სრიალა არეკვლის სიბრტყე. აღმოჩნდება, რომ ეს ერთადერთი შესაძლებელი ჯგუფია. სურათი რთულდება, თუ მხედველობაში მივიღებთ სრიალის მიმართულებას. 100 ნახაზე მოცემულია



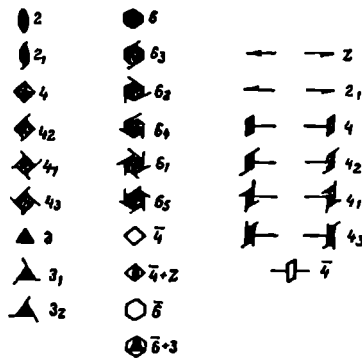
ნახ. 101. წერტილთა სხვადასხვა წესიერი სისტემა

გატარებულია წინა სრიალის მიმართულებებზე აგებული სწორკუთხედის დიაგონალზე. როგორც ჩანს, ჩვენს მიერ განხილულ ერთ შემთხვევაში იქნება ფედოროვის არა ერთი, არამედ სამი ჯგუფი.

თუ უჯრედის შიგნით როცელიმე წერტილს დავნიშნავთ (ნახ. 101, ა) და მას „გავამრავლებთ“ (ე. ი. მივიღებთ წარმოებულ წერტილებს) სიმეტრიის ელემენტების დახმარებით, მივიღებთ წერტილთა წესიერ სისტემას. უურადლებას იპყრობს ის გარემოება, რომ სამივე შემთხვევაში წერტილთა წესიერი სისტემა სხვადასხვანაირი იქნება, ე. ი. სივრცეში ისინი სხვადასხვანაირად განლაგდებიან.

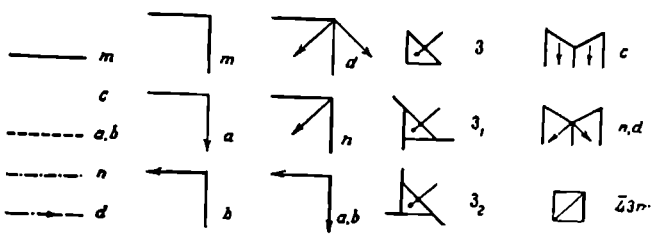
სწორედ ეს წერტილთა წესიერი სისტემები შეესაბამებიან კრისტალებში ატომთა განლაგების კანონის სხვადასხვა შემთხვევას.

ფედოროვის სიმეტრიის ერთსა და იმავე ჯგუფში სიმეტრიის ელემენტებისადმი საწყისი წერტილების მდებარეობის მიხედვით შესაძლებელია წერტილთა განლაგების რამდენიმე ვარიანტი. ასევე სხვადასხვა შეიძლება იყოს იმ წერტილთა რაოდენობა, რომლებიც ერთ უჯრედზე მოდის. ამ რიცხვს ეწოდება წერტილთა წესიერი სისტემის ჯერადობა. *მა* ჯგუფის შესაბამის 101, ბ ნახაზზე ცარიელი წრეხაზებით გამოსახულია ახალი საწყისი წერტილი 2. ამ სისტემის წერტილთა განლაგება სხეუანობაში, ვიდეო 1 სისტემაში, და მათი რაოდენობა ორჯერ ნაკლებია. ეს ახალი წერტილთა წესიერი სისტემაა, დამახასიათებელი ფედოროვის იმავე ჯგუფისათვის. ამ სისტემის მიხედვითაც შესაძლებელია ატომები განლაგდნენ კრისტალურ სივრცეში. წერტილები შეიძლება განლაგდნენ სიმეტრიის ელემენტებზე (კერძო მდებარეობა) და მათ გარე (ზოგადი მდებარეობა). წერტილთა ადებარეობა სრიალის შემკველ სიმეტრიულობის ელემენტებზე — ხრახნილა ღერძებზე და სრიალა არქველის სიმბრტყეებზე — წარმოადგენს ზოგადს.

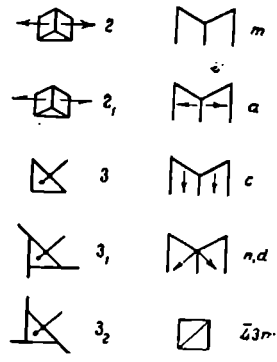


ნახ. 102. ნახაზის სიმეტრიის მართობულად და პარალელურად განლაგებული სიმეტრიის ღერძებში პირობითი აღნიშვნები

ნენ კრისტალურ სივრცეში. წერტილები შეიძლება განლაგდნენ სიმეტრიის ელემენტებზე (კერძო მდებარეობა) და მათ გარე (ზოგადი მდებარეობა). წერტილთა ადებარეობა სრიალის შემკველ სიმეტრიულობის ელემენტებზე — ხრახნილა ღერძებზე და სრიალა არქველის სიმბრტყეებზე — წარმოადგენს ზოგადს.



ნახ. 103. ნახაზის სიმეტრიის მართობულად და პარალელურად განლაგებული სიმეტრიის სიმბრტყეების პირობითი აღნიშვნები



ნახ. 104. ნახაზის სიმეტრიისადმი იხრებად განლაგებული სიმეტრიის ელემენტთა პირობითი აღნიშვნები

წარმოვიდგინოთ *AX*, ტიპის ქიმიური ნაერთი, რომელიც კრისტალდება 101, ბ ნახაზზე მოცემულ ფედოროვის ჯგუფში. *A* ელემენტის ატომები ლაგდებიან 2 სისტემაში, ხოლო *X* ელემენტის ატომები — 1 სისტემაში. მართალია, ზოგჯერ ადგილი აქვს კიდევ საკითხის გამართლებელ ზოგიერთ გარემოებას, მაგრამ მათზე აქ არ შეგჩერდებით.

ფედოროვის სიმეტრიის ყველა ჯგუფის მსგავსი ელემენტარული გამოყვანა სიმეტრიის ერთი სახისათვის მოცემულია წიგნში Г. В. Бокий, М. А. Дорж-Копца „Практический курс рентгеноструктурного анализа“ (1951 г.). ყველა ჯგუფის მოკლე გამოყვანა მოცემულია აკადემიკოს ნ. ვ. ბელოვის შრომაში—Н. В. Белов „Классный метод выгода простейших групп симетрии“ (Груды Института кристаллографии, № 6, 1951 г.)

102—104 ნახაზებზე შეკრებილია სიმეტრიის ყველა ელემენტის პირობითი აღნიშვნები, რომლებიც აუცილებელია ფედოროვის 230 ჯგუფის გამოსახვისათვის. თვით ეს ჯგუფებიც მოცემულია 105—135 ნახაზებზე. ადგილის ეკონომიისათვის ჯგუფის ყოველ ნახაზზე გამოსახულია არა ბოლიანი უჯრედი, არამედ მხოლოდ მისი მინიმალური დამოუკიდებელი ნაწილი (ჩვეულებრივ უჯრედის 1/4). ამ ცხრილების მიხედვით ჯგუფებზე მუშაობისათვის შეითხველი ვალდებულია თავისთვის ქალაქის ცალკე ფურცელზე დახატოს მისთვის საინტერესო ჯგუფი მთლიანად.

ამ თეორიის საფუძველზე კარგად დამუშავებული თანამედროვე მეთოდები ექსპერიმენტისა საბუღებას გვაძლევს ჩაეწვდეთ მყარი სხეულების შინაგანი აგებულების საიდუმლოებას—დიდი სიზუსტით განვსაზღვროთ ატომთა კოორდინატები და, მათთან დაკავშირებით, გავზომოთ მათ შორის მანძილები.

ოღვისათვის დამაჯერებლად და განსაზღვრული დაახლოებით 10000 კრისტალის სტრუქტურა. ამ სტრუქტურათა შორის არ არის არც ერთი ისეთი, რომელიც ეწინააღმდეგებოდეს ფედოროვის თეორიას. იმისათვის, რომ შევიკრძნოთ ფედოროვის გენიის მთელი დიდება, უადგილო არ იქნება გავიხსენოთ, რომ მან ეს შრომა დაამთავრა 1890 წელს, როცა არა თუ არ იყო არაერთი შესაძლებლობა ბრძოლა კრისტალურ სივრცეში განლაგების ექსპერიმენტულად განსაზღვრისა, არამედ საერთოდ ბევრს თვით ატომების რეალურად არსებობაც კი დაუსაბუთებლად შიანდა.

ვამთავრებთ რა ამ შესანიშნავი შრომის მოკლე გადმოცემას, გვინდა აღვნიშნოთ, რომ მას აქვს არა მარტო შემეცნებითი, თეორიული მნიშვნელობა. საკმარისია გავიხსენოთ, რომ ჩუარი სხეულების თითქმის ყველა თვისება დამოკიდებულია ორ მიზეზზე: მათ ქიმიურ შედგენილობასა და კრისტალურ აგებულებაზე. ჩვენ ხშირად არ ვიცით ამ დამოკიდებულების ფორმა, მაგრამ ექვი არ გვაქვს, რომ ის არსებობს. რომ არ ყოფილიყო ფედოროვის თეორია, იმედიც კი არ გვექნებოდა, რომ ოდესმე შევქინიდიოთ მყარ სხეულებს მრეწველობისათვის საჭირო, წინასწარ ცნობილი თვისებებით. არ უნდა გვეპარებოდეს ექვი, რომ ასეთი დრო დადგება. ამ სინთეზს ჩვენ განვახორციელებთ ისეთივე რწმენით, როგორც არქიტექტორი გარკვეული რაოდენობის სხვადასხვა თვისების „აგურებისაგან“ აშენებს სხვადასხვა ტიპის და სხვადასხვა დანიშნულების ნაგებობებს. მტკიცე საფუძველს იმ ახალი კანონების აღმოჩენისათვის, რომლებიც აკავშირებენ მყარი ნივთიერებების თვისებებს მათ შედგენილობასთან და აგებულებასთან, წარმოადგენს მენდელეევის და ფედოროვის შრომები.

§ 2. ფედოროვის სიმეტრიის ჯგუფები

სიმეტრიის სივრცობრივი ჯგუფების აღნიშვნის რამდენიმე ხერხი არსებობს: ფედოროვის, შენფლისის, თანამედროვე საერთაშორისო სიმბოლო და სხვ.

საერთაშორისო სიმბოლო შეიცავს ბრავეს მესრის ტიპს და სიმეტრიის ამ ელემენტებს, რომლებიც საკმარისია იმისათვის, რათა სიმბოლოს მიხედვით წარმოვიდგინოთ სიმეტრიის მთელი სივრცობრივი ჯგუფი.

ყველა სინგონიაში პირველ ადგილზე აუცილებლად დგას ბრავეს მესრის ტიპის მაჩვენებელი დიდი ასო: P —პრინციტიული, F —წახნაგდაცენტრილი, I —სივრცედაცენტრილი, A, B, C —ფუძედაცენტრილი შესაბამის ორიენტაციაში. სიმეტრიის ელემენტთა აღნიშვნის დროს უპირატესობა ენიჭება სიბრტყეებს და მხოლოდ მათი არარსებობის შემთხვევაში შეაქვთ ღერძის სიბოლო.

დაბალი, საშუალო და მაღალი კატეგორიის სიმბოლოები ცალკე-ცალკე უნდა განვიხილოთ.

დაბალი კატეგორია. ტრიკლინურ და მონოკლინურ სინგონიებში, რომელთაც სიმეტრიის ერთი ელემენტი აქვთ, აღნიშვნა დგას მესრის სიმბოლოს შემდეგ: $P\bar{1}, C2, Pm$. მონოკლინური სინგონიის სიმეტრიის სახეში, რომლის ინვერსიის ცენტრი წარმოიქმნება ღერძის გადაკვეთისას მისდამი მართობი სიბრტყით, მესრის სიმბოლოს შემდეგ დგას ღერძის დასახელება, ხოლო შემდეგ მისდამი მართობი სიბრტყე. მართობულობა გამოსახულია დახრილი ხაზით, მაგალითად, $P2_1/m$. რომელ სინგონიაში ასახულია კოორდინატულ მიმართულებათა გასწვრივ არსებული სიმეტრიის ელემენტები. ამასთან, პირველ ადგილზე დგას X მიმართულების გასწვრივ ანდა X სიბრტყის მართობული ღერძის აღნიშვნა, მეორეზე Y გასწვრივი ღერძისა და ა. შ. მაგალითად, $Pmm2, Abm2, Cmc, P22_1$.

სივრცობრივი ჯგუფების აღნიშვნა მოცემულია საერთაშორისო ცხრილების ახალი გამოცემის (1952 წ. გამოცემა) მიხედვით. ძველ გამოცემებში რომელ პირამიდული სიმეტრიის სახის სიმბოლოში შეტანილი არ იყო მესამე საკოორდინატო მიმართულების გასწვრივი ღერძის დასახელება, ასე რომ პირველი ორი მაგალითი აღნიშნებოდა როგორც Pmm და Abm .

საშუალო კატეგორია. საშუალო კატეგორიის სხვადასხვა სინგონიისთვის დამახასიათებელია მაღალი რიგის ღერძები. ამიტომ მესრის სიმბოლოს შემდეგ პირველია მთავარი ღერძის აღნიშვნა. თუ მთავარი ღერძის მართობულად გადის სიმეტრიის სიბრტყე, მაშინ მისი დასახელება სიმბოლოში შეაქვთ უშუალოდ ღერძის შემდეგ და დახრილი ხაზით გამოიყოფა.

ტეტრაგონალურ სინგონიაში მათ შემდგომ მომდივნო ასო უჩვენებს ელემენტარული კვადრატის გვერდის პარალელური სიბრტყის (ან ღერძის) ტიპს, ხოლო უკანასკნელი ასო—კვადრატის დიაგონალს: მაგალითად $I4_1/a\bar{c}, P\bar{4}2m, I4_1cd$ (უკანასკნელ ორ მაგალითში არ არის მართობული სიბრტყე). მაგალითად, სიმბოლო $I4_1/a\bar{c}$ გვიჩვენებს, რომ სივრცედაცენტრილ ტეტრაგონალურ უჯრედში მთავარი ღერძის მართობულად მდებარეობს a ტიპის სიმეტრიის სიბრტყე, მთავარი ღერძის და ელემენტარული კვადრატის გვერდის პარალელურად— c ტიპის სიბრტყე, ხოლო კვადრატის დიაგონალურად— d ტიპის.

საერთაშორისო ცხრილების ძველ გამოცემებში ჩვეულებრივი P და I დაყენების გარდა, შესაბამისად C და F დაყენებითაც სარგებლობენ. უკანასკნელში უჯრედის ღერძები მობრუნებულია 45° -ით ჩვეულებრივი დაყენების

სიმეტრიის სივრცობრივი ჯგუფების ცხრილი

<p>ბრიკლინური სინგონია მონოკლირული სიმეტრიის სახე</p>		8	C_2 C_2^2 C_2/m	$2:(a)x0z$ $4:(b)xyz$	$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$
1	$1s$ C_2 $P1$				
<p>კინაკორიდული სიმეტრიის სახე</p>		9	$2h$ C_2^2 Cc	$4:(a)xyz$	$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$
2	$2s$ C_2^2 $P1$				
<p>პრიზმატული სიმეტრიის სახე</p>		10	$7s$ C_3^3 $P2/m$	$1:(a)000(b)0\frac{1}{2}0(c)0\frac{1}{2}$ $(d)\frac{1}{2}00(e)\frac{1}{2}\frac{1}{2}0(f)\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ $(g)\frac{1}{2}0\frac{1}{2}(h)\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ $2:(i)0\gamma0(j)\frac{1}{2}\gamma0(k)0\gamma\frac{1}{2}$ $(l)\frac{1}{2}\gamma\frac{1}{2}(m)x0z(u)x\frac{1}{2}z$ $4:(o)xyz$	
<p>მონოკლინური სინგონია დიედრული ლერძული სიმეტრიის სახე</p>		11	$9h$ C_2^2 $P2/c$	$2:(a)000(b)\frac{1}{2}\frac{1}{2}0(c)0\frac{1}{2}0$ $(d)\frac{1}{2}00(e)0\gamma\frac{1}{4}(f)\frac{1}{2}\gamma\frac{1}{4}$ $4:(g)xyz$	
3	$3s$ C_2^2 $P2$				
4	$1a$ C_2^2 $P2_1$				
5	$4s$ C_2^2 $C2$				
<p>დიედრული ფუძე-ლერძული სიმეტრიის სახე</p>		12	$2a$ C_2^2 $P2_1/m$	$2:(a)000(b)\frac{1}{2}00(c)00\frac{1}{2}$ $(d)\frac{1}{2}0\frac{1}{2}(e)x\frac{1}{4}z$ $4:(f)xyz$	
6	$5s$ C_2^2 Pm				
7	$1h$ C_2^2 Pc				
<p>დიედრული ფუძე-ლერძული სიმეტრიის სახე</p>		13	$3a$ C_3^3 $P2_1/c$	$2:(a)000(b)\frac{1}{2}00(c)0\frac{1}{2}0$ $(d)\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ $4:(e)xyz$	
<p>დიედრული ფუძე-ლერძული სიმეტრიის სახე</p>		14	$8s$ C_3^3 $C2/m$	$2:(a)000(b)0\frac{1}{2}0$ $(c)00\frac{1}{2}(d)\gamma\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ $4:(e)\frac{1}{4}\frac{1}{4}0(f)\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{2}$ $(g)0\gamma0(h)0\gamma\frac{1}{2}$ $(i;x)yz$ $8:(j)xyz$	$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$

15	<p>4h C_{2h}⁶ C₂'c</p>	$\left. \begin{aligned} &4:(a)000(b)0 \frac{1}{2} 0 \\ &(c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0(d) \frac{3}{4} \frac{1}{4} 0 \\ &(e)0\gamma \frac{1}{4} \\ &8:(f)x\gamma z \end{aligned} \right\}$	22	<p>9a C₂'s² (Pmc) Pmc₂'</p>	$\left. \begin{aligned} &2:(c)0yz (b) \frac{1}{2} \gamma z \\ &4:(c)x\gamma z \end{aligned} \right\}$
		$\div \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$	23	<p>10a C_{2h}'⁷ (Pma) Pmm₂'</p>	$\left. \begin{aligned} &2:(a)0\gamma z \\ &4:(b,x)\gamma z \end{aligned} \right\}$
<p>არგვული სიმბოლონი</p> <p>რომბულ-პირამიდული სიმეტრიის სახე</p>					
16	<p>13s C_{2v}'¹ (Pmm) Pmm₂'</p>	$\left. \begin{aligned} &1:(a)00z(b)0 \frac{1}{2} z(c) \frac{1}{2} 0z \\ &(d) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z \\ &2:(e)x0z(f)x \frac{1}{2} z(g)0\gamma z \\ &(h) \frac{1}{2} \gamma z \\ &4:(f)xyz \end{aligned} \right\}$	24	<p>11a C_{2v}'⁸ (Pca) Pca₂'</p>	$4:(a)x\gamma z$
17	<p>5h C_{2v}'⁸ (Pcc) Pcc₂'</p>	$\left. \begin{aligned} &1:(a)00z(b)0 \frac{1}{2} z(c) \frac{1}{2} 0z \\ &(d) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z \\ &2:(e)x0z(f)x \frac{1}{2} z(g)0\gamma z \\ &(h) \frac{1}{2} \gamma z \\ &4:(f)xyz \end{aligned} \right\}$	25	<p>12a C_{2v}'⁹ (Pna) Pna₂'</p>	$4:(a)x\gamma z$
18	<p>6h C_{2v}'⁸ (Pma) Pma₂'</p>	$\left. \begin{aligned} &2:(a)0'0z(b)0 \frac{1}{2} z(c) \frac{1}{4} \gamma z \\ &4:(d)x\gamma z \end{aligned} \right\}$	26	<p>14s C_{2v}'¹¹ (Cmm) Cmm₂'</p>	$\left. \begin{aligned} &2:(a)00z(b)0 \frac{1}{2} z \\ &4:(c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} z(d)x0z \\ &(e)0\gamma z \\ &8:(f)x\gamma z \end{aligned} \right\} +$
19	<p>7h C_{2v}'⁹ (Pnc) Pnc₂'</p>	$\left. \begin{aligned} &2:(a)00z (b) \frac{1}{2} 0z \\ &4:(e)x\gamma z \end{aligned} \right\}$	$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$		
20	<p>8h C_{2v}'¹⁰ (Pnn) Pnn₂'</p>	$\left. \begin{aligned} &2:(a)00z(b)0 \frac{1}{2} z \\ &4:(c)x\gamma z \end{aligned} \right\}$	27	<p>10h C_{2v}'¹⁰ (Ccc) Ccc₂'</p>	$\left. \begin{aligned} &4:(a)00z(b)0 \frac{1}{2} z \\ &(c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} z \\ &8:(d)x\gamma z \end{aligned} \right\} +$
21	<p>h C_{2v}'⁹ (Pba) Pba₂'</p>	$\left. \begin{aligned} &2:(a)00z(b)0 \frac{1}{2} z \\ &4:(c)x\gamma z \end{aligned} \right\}$	$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$		
			28	<p>12a C_{2v}'¹² (Cmc) Cmc₂'</p>	$\left. \begin{aligned} &4:(a)0\gamma z \\ &8:(b)x\gamma z \end{aligned} \right\} + \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$
			29	<p>15s C_{2v}'¹⁴ (Amn) Amn₂'</p>	$\left. \begin{aligned} &2:(a)00z (b) \frac{1}{2} 0z \\ &4:(c)x0z(d)0\gamma z \\ &(e) \frac{1}{2} \gamma z \\ &8:(f)x\gamma z \end{aligned} \right\} +$
				$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0\right)$	

რომბულ-ტეტრაედრული სიმეტრიის სახე

30	<p>11h C_{2v}^{15} (Abm) <u>Abm2</u></p>	$\left. \begin{aligned} &4: (a)00z; (b) \frac{1}{2}0z \\ &(c)z \frac{1}{4}z \\ &8: (d)xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	36	<p>9s D_3^1 <u>P222</u></p>	$\left. \begin{aligned} &1: (a)000 (b) \frac{1}{2}0^{\cdot} (c) \frac{1}{2}0 \\ &(d)00 \frac{1}{2}(e) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0(f) \frac{1}{2}0 \frac{1}{2} \\ &(g)0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} z (h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ &2: (i)x00(j)x0 \frac{1}{2}(k)x \frac{1}{2}0 \\ &(l)x \frac{1}{2} \frac{1}{2} (m)0y^{\cdot}(n)0y \frac{1}{2} \\ &(o) \frac{1}{2} y0(p) \frac{1}{2} y \frac{1}{2}(q)00z \\ &(r) \frac{1}{2} 0z(s)0 \frac{1}{2}z(t) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z \\ &4: (u)xyz \end{aligned} \right\}$
31	<p>12h C_{3v}^{16} (Ama) <u>Ama2</u></p>	$\left. \begin{aligned} &4: (a,00z)(b) \frac{1}{3}yz \\ &8: (c)xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	39	<p>4a D_3^3 <u>P222_i</u></p>	$\left. \begin{aligned} &2: (a)x00(b)x \frac{1}{2}0 (c)0y \frac{1}{4} \\ &(d) \frac{1}{2} y \frac{1}{4} \\ &4: (e)xyz \end{aligned} \right\}$
32	<p>13h C_{2v}^{17} (Aba) <u>Aba2</u></p>	$\left. \begin{aligned} &4: (a)00z \\ &8: (b)xyz \end{aligned} \right\} + \left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	40	<p>7a D_2^3 <u>P₁2₁2</u></p>	$\left. \begin{aligned} &2: (a)00z(b)0 \frac{1}{2}z \\ &4: (c)xyz \end{aligned} \right\}$
33	<p>17s C_{3v}^{18} (Fmm) <u>Fmm2</u></p>	$\left. \begin{aligned} &4: (a)00z \\ &8: (b) \frac{1}{4} \frac{1}{4} z(c)0yz \\ &(d)x0z \\ &16: (e)xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2}0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2}0 \right)$	41	<p>8a D_3^4 <u>P₁2₁2₁</u></p>	$\left. \begin{aligned} &4: (a)xyz \end{aligned} \right\}$
34	<p>16h C_{3v}^{19} (Fdd) <u>Fdd2</u></p>	$\left. \begin{aligned} &8: (a)00z \\ &16: (b)xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2}0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2}0 \right)$	42	<p>10s D_2^6 <u>C222</u></p>	$\left. \begin{aligned} &2: (a)000(b)0 \frac{1}{2}0 \\ &(c) \frac{1}{2}0 \frac{1}{2}(d)0 \frac{1}{2} \\ &4: (e)x00(f)x0 \frac{1}{2} \\ &(g)0y0(h)0y \frac{1}{2} \\ &(i)0z(j)0 \frac{1}{2}z \\ &(k) \frac{1}{4} \frac{1}{4} z \\ &8: (l)xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2}0 \right)$
35	<p>16s C_{3v}^{20} (Inm) <u>Inm2</u></p>	$\left. \begin{aligned} &2: (a)00z(b)0 \frac{1}{2}z \\ &4: (c)xz(d)0yz \\ &8: (e)xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	43	<p>5a D_2^5 <u>C2₂</u></p>	$\left. \begin{aligned} &4: (a)x00(b)0y \frac{1}{4} \\ &8: (c)xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2}0 \right)$
36	<p>14h C_{3v}^{21} (Ima) <u>Ima2</u></p>	$\left. \begin{aligned} &4: (a)00z(b) \frac{1}{4}yz \\ &8: (c)xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	43	<p>5a D_2^5 <u>C2₂</u></p>	$\left. \begin{aligned} &4: (a)x00(b)0y \frac{1}{4} \\ &8: (c)xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2}0 \right)$
37	<p>15h C_{2v}^{21} (Iba) <u>Iba2</u></p>	$\left. \begin{aligned} &4: (a)00z(b)0 \frac{1}{2}z \\ &8: (c)xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	43	<p>5a D_2^5 <u>C2₂</u></p>	$\left. \begin{aligned} &4: (a)x00(b)0y \frac{1}{4} \\ &8: (c)xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2}0 \right)$

14	<p>12s <u>D₂⁷</u> <u>F222</u></p>	<p>4:(a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$ (c) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ (d) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ 8:(e) x 00 (f) 0 γ 0 (g) 00z (h) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ z (i) $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{4}$ (j) x $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 16:(k) xyz + (000; 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0)</p>	48	<p>17h <u>D_{2h}³</u> <u>Pccm</u></p>	<p>2:(a) 000 (b) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0 (c) 0 $\frac{1}{2}$ 0 (d) $\frac{1}{2}$ 00 (e) 00 $\frac{1}{4}$ (f) $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{4}$ (g) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ (h) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ 4:(i) x 0 $\frac{1}{4}$ (j) x $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ (k) 0y $\frac{1}{4}$ (l) $\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{4}$ (m) 00z (n) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ z (o) 0 $\frac{1}{2}$ z (p) $\frac{1}{2}$ 0z (q) x γ 0 8:(r) x γ z</p>
45	<p>11s <u>D₂⁸</u> <u>I222</u></p>	<p>2:(a) 000 (b) $\frac{1}{2}$ 00 (c) 00 $\frac{1}{2}$ (d) 0 $\frac{1}{2}$ 0 4:(e) x 00 (f) x 0 $\frac{1}{2}$ (g) 0 γ 0 (h) $\frac{1}{2}$ γ 0 (i) 00z (j) 0 $\frac{1}{2}$ z 8:(k) x γ z + (000; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)</p>	49	<p>18h <u>D_{2h}⁴</u> <u>Pban</u></p>	<p>2:(a) 000 (b) $\frac{1}{2}$ 00 (c) $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ (d) 00 $\frac{1}{2}$ 4:(e) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 0 (f) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ (g) x 00 (h) x 0 $\frac{1}{2}$ (i) 0 γ 0 (j) 0 γ $\frac{1}{2}$ (k) 00z (l) 0 $\frac{1}{2}$ z 8:(m) x γ z</p>
46	<p>6a <u>D₂⁹</u> <u>I2₁2₁2₁</u></p>	<p>4:(a) x 0 $\frac{1}{4}$ (b) $\frac{1}{4}$ γ 0 (c) 0 $\frac{1}{4}$ z 8:(d) x γ z + (000; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)</p>	50	<p>19h <u>D_{2h}⁵</u> <u>Pmmn</u></p>	<p>2:(a) 000 (b) $\frac{1}{2}$ 00 (c) 00 $\frac{1}{2}$ (d) 0 $\frac{1}{2}$ 0 4:(e) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ (f) $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ (g) x 00 (h) x 0 $\frac{1}{2}$ (i) 0 γ 0 (j) $\frac{1}{2}$ γ 0 (k) 00z (l) 0 $\frac{1}{2}$ z 8:(m) x γ z</p>
რომბულ-დიპირამიდული სიმეტრიის სახე					
47	<p>18s <u>D_{2h}¹</u> <u>Pmmm</u></p>	<p>1:(a) 000 (b) $\frac{1}{2}$ 00 (c) 00 $\frac{1}{2}$ (d) $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ (e) 0 $\frac{1}{2}$ 0 (f) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0 (g) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ (h) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 2:(i) x 00 (j) x 0 $\frac{1}{2}$ (k) x $\frac{1}{2}$ 0 (l) x $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ (m) 0 γ 0 (n) 0 γ $\frac{1}{2}$ (o) $\frac{1}{2}$ γ 0 (p) $\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{2}$ (q) 00z (r) 0 $\frac{1}{2}$ z (s) $\frac{1}{2}$ 0z (t) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ z 4:(u) 0 γ z (v) $\frac{1}{2}$ γ z (w) x 0z (x) x $\frac{1}{2}$ z (y) x γ 0 (z) x γ $\frac{1}{2}$ 8:(a) x γ z</p>	51	<p>14a <u>D_{2h}⁶</u> <u>Pmma</u></p>	<p>2:(a) 0 0 (b) 0 $\frac{1}{2}$ 0 (c) 00 $\frac{1}{2}$ (d) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ (e) $\frac{1}{4}$ 0z (f) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ z 4:(g) 0 γ 0 (h) 0 γ $\frac{1}{2}$ (i) x 0z (j) x $\frac{1}{2}$ z (k) $\frac{1}{4}$ γ z 8:(l) x γ z γ:(a) 000 (b) $\frac{1}{2}$ 00 (c) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0 (d) 0 $\frac{1}{2}$ 0 4:(e) x 00 (f) x $\frac{1}{2}$ 0 (g) $\frac{1}{4}$ y $\frac{1}{4}$ (h) 0 γ z 8:(i) x γ z 16a <u>D_{2h}⁸</u> <u>Pcca</u> 4:(a) 000 (b) 0 $\frac{1}{2}$ 0 (c) 0 γ $\frac{1}{4}$ (d) $\frac{1}{4}$ 0z (e) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ z 8:(f) x γ z</p>

54	17a D_2h^6 <u>Pnna</u>	4:(a)000(b)00 $\frac{1}{2}$ (c) $\frac{1}{4}$ 0z (d) x $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 8:(e) x'y'z	63	19s D_2h^{10} <u>Cmmm</u>	2:(a)000(b); $\frac{1}{2}$ 00 (c) $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$ (d);0 $\frac{1}{2}$ 4:(e) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 0(f) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ (g) x00 (h) x0 $\frac{1}{2}$ (i)0y0(j)0y $\frac{1}{2}$ (k)00z(l)0 $\frac{1}{2}$ z 8:(m) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ z(n)0yz (o)x0z(p)xy0 (q) xy $\frac{1}{2}$ 16:(r)xyz + (00z; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0)
55	22a D_2h^6 <u>Pbam</u>	2:(a)000(b)00 $\frac{1}{2}$ (c)0 $\frac{1}{2}$ 0 (d)0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 4:(e)00z(f)0 $\frac{1}{2}$ z'(g'.x'.y'0 (h)xy $\frac{1}{2}$ 8:(i) x'y'z			
56	23a D_2h^{11} <u>Pbcm</u>	4:(a)000 (b) $\frac{1}{2}$ 00(c) x $\frac{1}{4}$ 0 (d) xy $\frac{1}{4}$ 8:(e) x'y'z			
57	24a D_2h^{13} <u>Pnmm</u>	2:(a)00z(b)0 $\frac{1}{2}$ z 4:(c) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 0(d) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ (e)0yz (f) x'yz 8:(g) x'y'z	64	20h D_2h^{20} <u>Cccm</u>	4:(a)00 $\frac{1}{4}$ (b)0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ (c)0.0(d)0 $\frac{1}{2}$ 0 (e) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 0(f) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 0 8:(g) x0 $\frac{1}{4}$ (h)0y $\frac{1}{4}$ (i)00z'(j)0 $\frac{1}{2}$ z (k) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ z(l)xy0 16:(m) xyz + (000; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0)
58	25a D_2h^{13} <u>Pnmm</u>	2:(a)000(b)00 $\frac{1}{2}$ (c)0 $\frac{1}{2}$ 0 (d)0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 4:(e)00z(f)0 $\frac{1}{2}$ z(g).xy'0 8:(h) xyz			
59	26a D_2h^{14} <u>Pbcu</u>	4:(a)000(b)0 $\frac{1}{2}$ 0(c)0y $\frac{1}{4}$ 8:(d) xyz	65	21h D_2h^{21} <u>Cinma</u>	4:(a) $\frac{1}{4}$ 00(b) $\frac{1}{4}$ 0 $\frac{1}{2}$ (c)000(d)00 $\frac{1}{2}$ (e) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 0(f) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ (g)0 $\frac{1}{4}$ z 8:(h) x00 (i) x0 $\frac{1}{2}$ (j) $\frac{1}{4}$ y0 (k) $\frac{1}{4}$ y' $\frac{1}{2}$ (l) $\frac{1}{4}$ 0z(m)0'y'z (n)x $\frac{1}{4}$ z 16:(o)x'y'z + (000; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0)
60	27a D_2h^{10} <u>Pccn</u>	4:(a)000(b)00 $\frac{1}{2}$ (c) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ z (d) $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ z 8:(e) x'y'z			
61	28a D_2h^{16} <u>Pnna</u>	4:(a)000(b)00 $\frac{1}{2}$ (c)x $\frac{1}{4}$ z 8:(d) x'y'z			
62	29a D_2h^{18} <u>Pbcc</u>	4:(a)000 (b)00 $\frac{1}{2}$ 8:(c) xyz			

66	22h <u>D₂A²³</u> <u>Ccca</u>	$\left. \begin{aligned} &4: (a) 000 (b) 0 \frac{1}{2} \\ &8: (c) \frac{1}{4} 0 \frac{1}{4} (d) 0 \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ &\quad (e) x 00 (f) 0 y 0 \\ &\quad (g) 0 0 z (h) \frac{1}{4} \frac{1}{4} z \\ &16: (i) x y z \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$	71	20f <u>D₂A²⁵</u> <u>Inmmn</u>	$\left. \begin{aligned} &2: (a) 000 (b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ &\quad (c) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 (d) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} \\ &4: (e) x 00 (f) x \frac{1}{2} 0 \\ &\quad (g) 0 y 0 (h) 0 y \frac{1}{2} \\ &\quad (i) 0^0 z (j) \frac{1}{2} 0 z \\ &8: (k) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (l) 0 y z \\ &\quad (m) x 0 z (n) x y 0 \\ &16: (o) x y z \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
67	18a <u>D₂A¹⁷</u> <u>Cmcm</u>	$\left. \begin{aligned} &4: (a) 000 (b) 0 \frac{1}{2} 0 \\ &\quad (c) 0 y \frac{1}{4} \\ &8: (d) \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 (e) x 00 \\ &\quad (f) 0 y z (g) x y \frac{1}{4} \\ &16: (h) x y z \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$	72	23h <u>D₂A²⁸</u> <u>Ibam</u>	$\left. \begin{aligned} &4: (a) 00 \frac{1}{4} (b) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{4} \\ &\quad (c) 000 (d) \frac{1}{2} 00 \\ &8: (e) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (f) x 0 \frac{1}{4} \\ &\quad (g) 0 y \frac{1}{4} (h) 00 z \\ &\quad (i) 0 \frac{1}{2} z (j) x y 0 \\ &16: (k) x y z \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
68	19a <u>D₂A¹⁸</u> <u>Cmca</u>	$\left. \begin{aligned} &4: (a) 000 (b) \frac{1}{2} 00 \\ &8: (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 (d) x 00 \\ &\quad (e) \frac{1}{4} y \frac{1}{4} (f) 0 y z \\ &16: (g) x y z \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$	73	20a <u>D₂A²⁸</u> <u>Inma</u>	$\left. \begin{aligned} &4: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} \\ &\quad (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (d) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4} \\ &\quad (e) 0 \frac{1}{4} z \\ &8: (f) x 00 (g) \frac{1}{4} y \frac{1}{4} \\ &\quad (h) 0 y z (i) x \frac{1}{4} z \\ &16: (j) x y z \end{aligned} \right\} +$ $\left(0^0; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
69	21s <u>D₂A²³</u> <u>Finnm</u>	$\left. \begin{aligned} &4: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} \\ &8: (c) 0 \frac{1}{4} \frac{1}{4} (d) \frac{1}{4} 0 \frac{1}{4} \\ &\quad (e) \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 (f) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ &\quad (g) x 00 (h) 0 y 0 \\ &\quad (i) 0 0 z \\ &16: (j) \frac{1}{4} \frac{1}{4} z (k) \frac{1}{2} y \frac{1}{4} \\ &\quad (l) x \frac{1}{4} \frac{1}{4} (m) 0 y z \\ &\quad (n) x 0 z (o) x y 0 \\ &32: (p) x y z \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$	74	21a <u>D₂A²⁷</u> <u>Ibca</u>	$\left. \begin{aligned} &8: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} \\ &16: (c) \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} (d) \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8} \\ &\quad (e) x 00 (f) 0 y 0 \\ &\quad (g) 0 0 z \\ &32: (h) x y z \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$
70	24h <u>D₂A²⁴</u> <u>Fddd</u>	$\left. \begin{aligned} &8: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} \\ &16: (c) \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} (d) \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8} \\ &\quad (e) x 00 (f) 0 y 0 \\ &\quad (g) 0 0 z \\ &32: (h) x y z \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 \right)$			$\left. \begin{aligned} &8: (a) 000 (b) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ &\quad (c) x 0 \frac{1}{4} (d) \frac{1}{4} y 0 \\ &\quad (e) 0 \frac{1}{4} z \\ &16: (f) x y z \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$

მეტრაპონალური სიმეტრია

ტეტრაგონალურ-პირამიდული სიმეტრიის სახე

75	22s C ₄ ¹ P ₄₂	1:(a) 00z (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ 2:(c) 0 $\frac{1}{2} z$ 4:(d) x $\bar{y}z$
76	30a C ₄ ² P ₄₁	4:(a) x $\bar{y}z$
77	31a C ₄ ⁴ P ₄₂	4:(a) xyz
78	33a C ₄ ³ P ₄₂	2:(a) 00z (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z(c) 0 \frac{1}{2} z$ 4:(d) x $\bar{y}z$
79	23s C ₄ ⁴ I ₄	2:(a) 00z 4:(b) 0 $\frac{1}{2} z$ } + (000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) 8:(c) xyz
80	37a C ₄ ⁶ I ₄₁	4:(a) 00z } + (000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$) 8:(b) xyz

დიტრაგონალურ-პირამიდული სიმეტრიის სახე

81	24s C ₄ ¹ P _{4mm}	1:(a) 00z (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ 2:(c) $\frac{1}{2} 0z$ 4:(d) xxz (e) x0z (f) x $\frac{1}{2} z$ 8:(g) x $\bar{y}z$
82	25h C ₄ ⁶ P _{1cc}	2:(a) 00z (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ 4:(c) 0 $\frac{1}{2} z$ 8(d) x $\bar{y}z$
83	26h C ₄ ² P _{4bm}	2:(a) 00z (b) $\frac{1}{2} 0z$ 4:(c) x, $\frac{1}{2} + x, z$ 8:(d) x $\bar{y}z$
84	27h C ₄ ⁶ P _{4nc}	2:(a) 00z 4:(b) 0 $\frac{1}{2} z$ 8:(c) x $\bar{y}z$
85	3Fa C ₄ ⁷ (P _{4mc}) P _{41mc}	2:(a) 00z (b) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z(c) 0 \frac{1}{2} z$ 4:(d) x0z (e) x $\frac{1}{2} z$ 8:(f) xyz

86	37a C ₄ ⁶ (P _{4cm}) P _{42cm}
87	38a C ₄ ⁴ (P _{4mm}) P _{42'm}
88	39a D _{2d} ⁸ (P _{4bc}) P _{42bc}
89	25s C ₄ ⁶ I _{4mm}
90	28h C ₄ ¹⁰ I _{4cm}
91	34a C ₄ ¹¹ (I _{4md}) I _{41md}
92	35a C ₄ ¹² (I _{4ca}) I _{41cd}

ტეტრაგონალურ-ტეტრაედრული სიმეტრიის სახე

93	26s S ₄ ¹ P ₄	1:(a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2} (c) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ (d) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 2:(e) 00z (f) $\frac{1}{2} \frac{1}{2} z (g) 0 \frac{1}{2} z$ 4:(h) xyz
94	27s S ₂ ² I ₄	2:(a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$ } + (c) 0 $\frac{1}{2} \frac{1}{4} (d) 0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}$ } + 4:(e) 0 z (f) 0 $\frac{1}{2} z$ } + 8:(g) xyz } + (000; $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$)

ტეტრაგონალურ-დიპირამიდული
სიმეტრიის სახე

ტეტრაგონალურ-ტრაპეკოედრული
სიმეტრიის სახე

95	28r C_4h^1 $P_{4/m}$	$1: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ $(d) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $2: (e) 0 \frac{1}{2} 0 (f) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (g) 00z$ $(h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ $4: (i) 0 \frac{1}{2} z, (j) x\gamma C (k) x\gamma \frac{1}{2}$ $8: (l) xyz$
96	29h C_4h^2 $P_{4/n}$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) 0 \frac{1}{2} z$ $4: (d) \frac{1}{4} \frac{1}{4} 0 (e) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2} (f) 0z$ $8: (g) x\gamma z$
97	41a C_4h^2 $P_{4_2/m}$	$2: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 (c) 0 \frac{1}{2} 0$ $(d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (e) 00 \frac{1}{4} (f) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $4: (g) 00z (h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z (i) 0 \frac{1}{2} z$ $(j) x\gamma 0$ $8: (k) x\gamma z$
98	42a C_4h^1 $P_{4_2/n}$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $4: (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (d) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$ $(e) 0 \frac{1}{2} z (f) 00z$ $6: (g) x\gamma z$
99	29s C_4h^1 $I_{4/m}$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $4: (c) 0 \frac{1}{2} 0 (d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $(e) 00z$ $8: (f) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (g) 0 \frac{1}{2} z$ $(h) xyz$ $16: (i) x\gamma z$
		$+ (000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$
100	40a C_4h^2 $I_{4_2/a}$	$4: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $8: (c) 0 \frac{1}{4} \frac{1}{8} (d) 0 \frac{1}{4} \frac{5}{8}$ $(e) 00z$ $16: (f) xyz$
		$+ (000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$

101	30r D_4^1 (P_{4+2}) P_{4+2}	$1: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ $(d) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $2: (e) \frac{1}{2} 00 (f) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} (g) 00z$ $(h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ $4: (i) 0 \frac{1}{2} z (j) x\gamma 0 (k) x\gamma \frac{1}{2}$ $(l) x00(m) x \frac{1}{2} \frac{1}{2} (n) x0 \frac{1}{2}$ $(o) x \frac{1}{2} 0$ $8: (p) xyz$
102	43a D_4^1 (P_{4+2}) P_{4_2+2}	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) 0 \frac{1}{2} z$ $4: (d) 00z (e) x\gamma 0 (f) x\gamma \frac{1}{2}$ $8: (g) xyz$
103	44a D_4^2 (P_{4+2}) P_{4_2+2}	$4: (a) 0x0 (b) \frac{1}{2} x0 (c) xz \frac{3}{8}$ $8: (d) xyz$
104	45a D_4^2 (P_{4+2}) P_{4_2+2}	$4: (a) 0x0 (b) \frac{1}{2} x0 (c) xz \frac{5}{8}$ $8: (d) xyz$
105	47a D_4^2 (P_{4+2}) P_{4_2+2}	$2: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 (c) 0 \frac{1}{2} 0$ $(d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (e) 00 \frac{1}{4} (f) \frac{1}{2} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ $4: (g) 00z (h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z (i) 0 \frac{1}{2} z$ $(j) x00 (k) x \frac{1}{2} \frac{1}{2} (l) x0 \frac{1}{2}$ $(m) x \frac{1}{2} 0 (n) x\gamma \frac{1}{4} (o) x\gamma \frac{3}{4}$ $8: (p) xyz$
106	48a D_4^1 (P_{4+2}) P_{4_2+2}	$4: (a) xz0$ $8: (b) xyz$
107	48a D_4^1 (P_{4+2}) P_{4_2+2}	$4: (a) xz0$ $8: (b) xyz$

108	50a D_4^6 ($P_4, 2_1$) $P_{4, 2, 2}$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $4: (c) 00z (d) 0 \frac{1}{2} z (e) xz0$ $(f) xx \frac{1}{2}$ $8: (g) xyz$	1:3	52a D_4^6 $P_{-2, 1, m}$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) 0 \frac{1}{2} z$ $4: (d) 00z (e) x, \frac{1}{2} + x, z$ $8: (f) xyz$					
109	31s D_4^9 ($I_{1, 2}$) $I_{-2, 2}$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $4: (c) 0 \frac{1}{2} 0 (d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $(e) 0 iz$ $8: (f) 0 \frac{1}{2} z g) xz0$ $(h) x00 (i) x0 \frac{1}{2}$ $(j) x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}$ $16: (k) xyz$	+	114	53a D_4^6 $P_{1, 2, c}$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $4: (c) 00z (d) 0 \frac{1}{2} z$ $8: (e) xyz$				
110	46a D_4^{10} ($I_{1, 2}$) $I_{4, 2, 2}$	$4: (a) 0' 0 (b) 00 \frac{1}{2}$ $8: (c) 00z (d) xz0$ $(e) xz0 (f) x \frac{1}{4} \frac{1}{8}$ $16: (g) xyz$	+	+	+	$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	115	43s D_4^6 ($C_{-4, 2m}$) $P_{4, m, 2}$	$1: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0 (c) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $(d) 00 \frac{1}{2}$ $2: (e) 00z (f) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z (g) 0 \frac{1}{2} z$ $4: (h) xz0 (i) xz \frac{1}{2} (j) x0z$ $(k) x \frac{1}{2} z$ $8: (l) xyz$	
111	32s D_4^6 $P_{-2, m}$	$1: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} (c) 00 \frac{1}{2}$ $(d) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ $2: (e) \frac{1}{2} 00 (f) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2} (g) 00z$ $(h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ $4: (i) x00 (f) x \frac{1}{2} \frac{1}{2} (k) x0 \frac{1}{2}$ $(l) x \frac{1}{2} 0 (m) 0 \frac{1}{2} z (n) xzx$ $8: (o) xyz$	+	+	+	$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	116	31h D_4^6 ($C_{-2, c}$) $P_{4, c, 2}$	$2: (a) 00 \frac{1}{4} (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4} (c) 000$ $(d) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ $4: (e) xz \frac{1}{4} (f) xz \frac{3}{4} (g) 00z$ $(h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z (i) 0 \frac{1}{2} z$ $8: (j) xyz$	
112	30h D_4^6 $P_{-2, 2c}$	$2: (a) 0 \frac{1}{4} (b) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{4} (c) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $(d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4} (e) 0' 0 (f) \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0$ $4: (g) x0 \frac{1}{4} (h) \frac{1}{2} z \frac{1}{4} (i) x \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $(j) 0x \frac{1}{4} (k) 00z (l) \frac{1}{2} \frac{1}{2} z$ $(m) 0 \frac{1}{2} z$ $8: (n) xyz$	+	+	+	$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	117	32h D_4^6 ($C_{-2, b}$) $P_{-b, 2}$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) 0 \frac{1}{2} 0$ $(d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $4: (e) 00z (f) 0 \frac{1}{2} z$ $(g) x, \frac{1}{2} + x, 0 (h) x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$ $8: (i) xyz$	
								118	33h D_4^6 ($C_{4, 2m}$) $P_{-2, 2}$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2} (c) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{4}$ $(d) 0 \frac{1}{2} \frac{3}{4}$ $4: (e) 00z (f) x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{4}$ $(g) x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4} (h) 0 \frac{1}{2} z$ $8: (i) xyz$

ტერაგონალურ-სკალენოედრული
სიმეტრიის სახე

119 $P5r$
 D_2d^8
 (F_4^2m)
 $I4m2$

2: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$
 (c) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ (d) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{3}{4}$
 4: (e) 00z (f) 0 $\frac{1}{2}$ z
 8: (g) xx0 (h) x, $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}$
 (i) x0z
 16: (j) xyz
 + (000; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)

120 $34h$
 D_2d^{10}
 (F_4^2c)
 $I\bar{2}c2$

4: (a) 00 $\frac{1}{4}$ (b) 000
 (c) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ (d) 0 $\frac{1}{2}$ 0
 8: (e) xx $\frac{1}{4}$ (f) 00z
 (g) 0 $\frac{1}{2}$ z (h) x, $\frac{1}{2} + x, 0$
 16: (i) xyz
 + (000; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)

121 $34r$
 D_2d^{11}
 $I4\bar{2}m$

2: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$
 4: (c) 0 $\frac{1}{2}$ 0 (d) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$
 (e) 00z
 8: (f) x00 (g) x0 $\frac{1}{2}$
 (h) 0 $\frac{1}{2}$ z (i) xxx
 16: (j) xyz
 + (000; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)

122 $51a$
 D_2d^{13}
 $I\bar{2}d$

4: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$
 8: (c) 00z (d) x $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{8}$
 16: (e) xyz
 + (000; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)

დობირაშიდულ-დობიტრაგონ: ლერი
 სიბეტრიის საბე

123 $36r$
 D_4h^1
 $P4/mmm$

1: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$ (c) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
 (d) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
 2: (e) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ (f) 0 $\frac{1}{2}$ 0 (g) 00z
 (h) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ z
 4: (i) 0 $\frac{1}{2}$ z (j) xx0 (k) xx $\frac{1}{2}$
 (l) x00 (m) x0 $\frac{1}{2}$ (n) x $\frac{1}{2}$ 0
 (o) x $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
 8: (p) xy0 (q) xy $\frac{1}{2}$ (r) xxx
 (s) x0z (t) x $\frac{1}{2}$ z
 16: (u) xyz

124 $35h$
 D_4h^3
 P_3/mcc

2: (a) 00 $\frac{1}{4}$ (b) 000 (c) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$
 (d) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
 4: (e) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ (f) 0 $\frac{1}{2}$ 0 (g) 00z
 (h) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ z
 8: (i) 0 $\frac{1}{2}$ z (j) xx $\frac{1}{4}$ (k) x0 $\frac{1}{4}$
 (l) x $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ (m) xy0
 16: (n) xyz

125 $36h$
 D_4h^3
 P_3/nbm

2: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$ (c) 0 $\frac{1}{2}$ 0
 (d) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
 4: (e) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 0 (f) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$ (g) 00z
 (h) 0 $\frac{1}{2}$ z
 8: (i) xx0 (j) xx $\frac{1}{2}$ (k) x00
 (l) x0 $\frac{1}{2}$ (m) x, $\frac{1}{2} + x, z$
 16: (n) xyz

- 126 37h
 D_{4^4}
 P_3/nnc
 2: (a) 000 (b) $00 \frac{1}{2}$
 4: (c) $\frac{1}{2}$ 00 (d) $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{4}$ (e) 00z
 8: (f) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ (g) $\frac{1}{2}$ 0z
 (h) $xx0$ (i) $x0$ (j) $x0 \frac{1}{2}$
 16: (k) xyz
- 127 54a
 D_{4^4}
 P_3/mbn
 2: (a) 000 (b) $00 \frac{1}{2}$ (c) $0 \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
 (d) 0 $\frac{1}{2}$ 0
 4: (e) 00z (f) $0 \frac{1}{2}$ z
 (g) $x, \frac{1}{2} + x, 0$
 (h) $x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2}$
 8: (i) $xy0$ (j) $xy \frac{1}{2}$
 (k) $x, \frac{1}{2} + x, z$
 16: (l) xyz
- 128 55a
 D_{4^4}
 P_4/nmm
 2: (a) 000 (b) $00 \frac{1}{2}$ (c) $0 \frac{1}{2}$ z
 4: (d) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 0 (e) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{2}$
 (f) 00z
 8: (g) $xx0$ (h) $xx \frac{1}{2}$ (i) $0xz$
 (j) $x, \frac{1}{2} + x, z$
 16: (k) xyz
- 129 57a
 D_{4^4}
 P_4/nmc
 2: (a) 000 (b) $00 \frac{1}{2}$
 4: (c) 0 $\frac{1}{2}$ 0 (d) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ (e) 00z
 8: (f) $0 \frac{1}{2}$ z (g) $x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}$
 (h) $xy0$
 16: (i) xyz
- 130 57a
 D_{4^4}
 P_4/ncc
 4: (a) $00 \frac{1}{2}$ (b) 000 (c) $0 \frac{1}{2}$ z
 8: (d) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ 0 (e) 00z
 (f) $xx \frac{1}{4}$
 16: (g) xyz

- 131 60a
 D_{4^4}
 (P_4/nmc)
 P_4/nmc
 2: (a) 000 (b) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0 (c) $0 \frac{1}{2}$ 0
 (d) $0 \frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ (e) $00 \frac{1}{4}$
 (f) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$
 4: (g) 00z (h) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ z (i) $0 \frac{1}{2}$ z
 (j) $x00$ (k) $x \frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
 (l) $x0 \frac{1}{2}$ (m) $x \frac{1}{2}$ 0
 8: (n) $xx \frac{1}{4}$ (o) $0xz$
 (p) $\frac{1}{2}$ zz (q) xyz
 16: (r) xyz
- 132 61a
 D_{4^4}
 (P/nmc)
 P_4/nmc
 2: (a) $00 \frac{1}{4}$ (b) 000
 (c) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ (d) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 0
 4: (e) $0 \frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ (f) $0 \frac{1}{2}$ 0
 (g) 00z (h) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ z (i) $xx0$
 (j) $xx \frac{1}{2}$
 8: (k) $0 \frac{1}{2}$ z (l) $x0 \frac{1}{4}$
 (m) $x \frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ (n) $xy0$
 (o) zzz
 16: (p) xyz
- 133 62a
 D_{4^4}
 P_2/nmm
 P_2/nmm
 2: (a) 000 (b) $00 \frac{1}{2}$
 4: (c) $0 \frac{1}{2}$ 0 (d) $0 \frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$
 (e) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ (f) $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{4}$
 (g) 00z
 8: (h) $0 \frac{1}{2}$ z (i) $x00$ (j) $x0 \frac{1}{2}$
 (k) $x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{4}$
 (l) $x, \frac{1}{2} + x, \frac{3}{4}$ (m) zzz
 16: (n) xyz

131 63a
 D_4^{11}
 $(P_4|nbc)$
 $P_{4_2|nbc}$

4: (a) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$ (b) 00 $\frac{1}{4}$
 (c) 0 $\frac{1}{2}$ 0 (d) 000
 8: (e) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ (f) 0 $\frac{1}{2}$ z
 (g) 00z (h) x0 $\frac{1}{4}$ (j) x0 $\frac{3}{4}$
 (i) x, $\frac{1}{2}$ + x, 0
 16: (k) xyz

135 64a
 D_4^{11}
 $(P_4|nmn)$
 $P_{4_2|mnm}$

2: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$
 4: (c) 0 $\frac{1}{2}$ 0 (d) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$
 (e) 00z (f) xx0 (g) xx0
 8: (h) 0 $\frac{1}{2}$ z (i) xy0 (j) xxx
 16: (k) xyz

136 65a
 D_4^{16}
 $(P_4|ncm)$
 $P_{4_2|ncm}$

4: (a) 00 $\frac{1}{4}$ (b) 000 (c) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$
 (d) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{3}{4}$ (e) 0 $\frac{1}{2}$ z
 8: (f) 00z (g) xx $\frac{1}{4}$ (h) xx $\frac{3}{4}$
 (i) x, $\frac{1}{2}$ + x, z
 16: (j) xyz

137 66a
 D_4^{19}
 $(P_4|mbc)$
 $D_{4_2|mbc}$

4: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{4}$ (c) 0 $\frac{1}{2}$ 0
 (d) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$
 8: (e) 00z (f) 0 $\frac{1}{2}$ (z)
 (g) x, $\frac{1}{2}$ + x, $\frac{1}{4}$ (h) xy0
 16: (i) xyz

138 67a
 D_4^{16}
 $(P_4|nmc)$
 $P_{4_2|nmc}$

2: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$
 4: (c) 00z (d) 0 $\frac{1}{2}$ z
 8: (e) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ (f) xx0
 (g) 0zz
 16: (h) xyz

139 37s
 D_4^{17}
 $I_4|mmn$

2: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$
 4: (c) 0 $\frac{1}{2}$ 0 (d) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$
 (e) 00z
 8: (f) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$
 (g) 0 $\frac{1}{2}$ z (h) xx0
 (i) x0 (j) x $\frac{1}{2}$ 0
 16: (k) x, $\frac{1}{2}$ + x, $\frac{1}{4}$
 (l) xy0 (m) xxx
 (n) 0zz
 32: (o) xyz

+ (000; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)

140 39h
 D_4^{18}
 $I_4|mcn$

4: (a) 00 $\frac{1}{4}$ (b) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{4}$
 (c) 000 (d) 0 $\frac{1}{2}$ 0
 8: (e) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ (f) 00z
 (g) 0 $\frac{1}{2}$ z
 (h) x, $\frac{1}{2}$ + x, 0
 16: (i) xx $\frac{1}{4}$ (j) x0 $\frac{1}{4}$
 (k) xy0
 (l) x, $\frac{1}{2}$ + x, z
 32: (m) xyz

+ (000; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)

141 58a
 D_4^{20}
 $(I_4|-cd)$
 $I_{4_1|acd}$

8: (a) 00 $\frac{1}{4}$ (b) 000
 16: (c) 0 $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{8}$ (d) 00z
 (e) $\frac{1}{4}$ x $\frac{1}{8}$ (f) xx $\frac{1}{4}$
 32: (g) xyz

+ (000; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)

142 59a
 D_4^{19}
 $(I_4|amd)$
 $I_{4_1|amd}$

4: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$
 8: (c) 0 $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{8}$ (d) 0 $\frac{1}{4}$ $\frac{5}{8}$
 (e) 00z
 16: (f) x $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{8}$ (g) xx0
 (h) 0zz
 32: (i) xyz

+ (000; $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$)

ტრიკონალური სიმეტრია

ტრიკონალურ-პირამიდული სიმეტრიის
სახე

143	38r C_3^1 (C3) <u>P3</u>	1: (a) 00z (b) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z (c) $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ z 3: (d) xyz
144	63a C_3^2 (C3 ₁) <u>P3₁</u>	3: (a) xyz
145	60a C_3^3 (C3 ₂) <u>P3₂</u>	3: (a) xyz
146	39r C_3^4 <u>R3</u>	1: (a) xxx 3: (b) xyz

დიტრიკონალურ-პირამიდული სიმეტრიის
სახე

147	40r C_{3v}^1 (C3m) <u>P3m1</u>	3: (a) 00z (b) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z (c) $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ z 3: (d) xxx 6: (e) xyz
148	39h C_{3v}^2 (C3c) <u>P3c1</u>	2: (a) 00z (b) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z (c) $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ z 6: (d) xyz
149	41r C_{3v}^3 (H3m) <u>P31m</u>	1: (a) 00z 2: (b) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z 3: (c) x0z 6: (d) xyz
150	40h C_{3v}^4 (H3c) <u>P31c</u>	2: (a) 00z (b) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z 6: (c) xyz
151	42r C_{3v}^5 <u>R3m</u>	1: (a) xxx 3: (b) xxx 6: (c) xyz
152	41h C_{3v}^6 <u>R3c</u>	2: (a) xxx 6: (b) xyz

ტრიკონალურ-ტრაპეკედრული სიმეტრიის
სახე

153	44r D_3^3 (C32) <u>P321</u>	1: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$ 2: (c) 00z (d) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z 3: (e) x00 (f) x0 $\frac{1}{2}$ 6: (g) xyz
154	70a D_3^4 (C ₂ ²) <u>P3₁21</u>	3: (a) x0 $\frac{1}{3}$ (b) x0 $\frac{5}{8}$ 6: (c) xyz
155	71a D_3^5 (C3 ₂ 2) <u>P₃21</u>	3: (a) x0 $\frac{2}{3}$ (b) x0 $\frac{1}{6}$ 6: (c) xyz
156	45r D_3^1 (H42) <u>P312</u>	1: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$ (c) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ 0 (d) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{2}$ (e) $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ 0 (f) $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{2}$ 2: (g) 00z (h) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z (i) $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ z 3: (j) x00 (k) x0 $\frac{1}{2}$ 6: (l) xyz
157	72a D_3^2 (H32) <u>P3₁12</u>	3: (a) xx $\frac{1}{3}$ (b) xx $\frac{5}{6}$ 6: (c) xyz
158	73a D_3^3 (H3 ₂ 2) <u>P3₁12</u>	3: (a) xx $\frac{2}{3}$ (b) xx $\frac{1}{6}$ 6: (c) xyz
159	46r D_3^7 <u>R32</u>	1: (a) 000 (b) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ 2: (c) xxx 3: (d) 0xx (e) $\frac{1}{2}$ xx 6: (f) xyz

რომბოედრული სიმეტრიის სახე

161	51s	1: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$
	C_{3i}^1	2: (c) 00z(d) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z
	(C $\bar{3}$)	3: (e) $\frac{1}{2}$ 00 (f) $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$
	$\bar{P}\bar{3}$	6: (g) xyz
161	52s	1: (a) 000(c) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
	C_{2i}^2	2: (c) xxx
	$\bar{R}\bar{3}$	3: (d) $\frac{1}{2}$ 00 (e) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$
		6: (f) xyz

დიტრიგონალურ-სკალედრული სიმეტრიის სახე

162	55s	1: (a) 000 (b) 0C $\frac{1}{2}$
	D_{3d}^3	2: (c) 00z (d) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z
	(C $\bar{3}m$)	3: (e) $\frac{1}{2}$ 00 (f) $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$
	$\bar{P}\bar{3}m\bar{1}$	6: (g) x00 (h) x0 $\frac{1}{2}$ (i) xzz
163	45h	12: (f) xyz
	D_{3d}^4	2: (a) 00 $\frac{1}{4}$ (b) 000
	(C $\bar{4}c$)	4: (c) 00z (d) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z
	$\bar{P}\bar{3}c\bar{1}$	6: (e) $\frac{1}{2}$ 00 (f) x0 $\frac{1}{4}$
164	56s	12: (g) xyz
	D_{6d}^4	1: (a) 000 (b) 00 $\frac{1}{2}$
	(H $\bar{3}m$)	2: (c) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ 0 (d) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{2}$
	$\bar{P}\bar{3}1m$	(e) 0xz
165	46h	3: (f) $\frac{1}{2}$ 00 (g) $\frac{1}{2}$ 0 $\frac{1}{2}$
	D_{3d}^5	4: (h) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z
	(H $\bar{7}c$)	6: (i) xz0 (j) xx $\frac{1}{2}$ (k) x0z
	$\bar{P}\bar{3}1c$	12: (l) xyz
165	46h	2: (a) 0 $\frac{1}{3}$ (b) 000
	D_{3d}^5	(c) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{4}$ (d) $\frac{2}{3}$ $\frac{1}{3}$ $\frac{1}{4}$
	(H $\bar{7}c$)	4: (e) 00z (f) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z
	$\bar{P}\bar{3}1c$	6: (g) $\frac{1}{2}$ 00 (h) xx $\frac{1}{4}$
		12: (i) xyz

166

57s	1: (a) 000(b) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	
D_{3d}^6	2: (c) xxx	
$\bar{R}\bar{3}m$	3: (d) $\frac{1}{2}$ 00 (e) 0 $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$	
	6: (f) xx0(g) xx $\frac{1}{2}$ (h) xxx	
	12: (i) xyz	
167	47h	2: (a) $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ (b) 000
	D_{3d}^6	4: (c) xxx
	$\bar{R}\bar{3}c$	6: (d) $\frac{1}{2}$ 00 (e) x, $\frac{1}{2}$ -x, $\frac{1}{4}$
		12: (f) xyz

ჰექსაგონალური სიმეტრიის

ჰექსაგონალურ-პირამიდული სიმეტრიის სახე

165

49s	1: (a) 00z	
C_6^1	2: (b) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z	
(C $\bar{6}$)	3: (c) $\frac{1}{2}$ 0z	
$\bar{P}\bar{6}$	6: (d) xyz	
166	74a	6: (a) xyz
	C_6^2	
	(C $\bar{6}_2$)	
	$\bar{P}\bar{6}_1$	
170	75a	6: (a) xyz
	C_6^3	
	(C $\bar{6}_3$)	
	$\bar{P}\bar{6}_2$	
171	76a	3: (a) 00z (b) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ z
	C_6^4	6: (c) xyz
	(C $\bar{6}_4$)	
	$\bar{P}\bar{6}_2$	
172	77a	3: (a) 00z (b) $\frac{1}{2}$ $\frac{1}{2}$ z
	C_6^5	6: (c) xyz
	(C $\bar{6}_5$)	
	$\bar{P}\bar{6}_1$	
173	78a	2: (a) 00z (b) $\frac{1}{3}$ $\frac{2}{3}$ z
	C_6^6	6: (c) xyz
	(C $\bar{6}_6$)	
	$\bar{P}\bar{6}_3$	

დიპსაგონალურ-პირამიდული სიმეტრიის სახე

174	50 _z C_{6v}^3 (C6mm) <u>P6mm</u>	1: (a) COz 2: (b) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ 3: (c) $\frac{1}{2} 0z$ 6: (d) $x0z(e) x\bar{z}z$ 12: (f) xyz
175	44 _h C_{4v}^2 (C6cc) <u>P6cc</u>	2: (a) 00z 4: (b) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ 6: (c) $\frac{1}{2} 0z$ 12: (d) xyz
176	79 _a C_{3v}^3 (C6mc) <u>P6₃mc</u>	2: (a) 00z(b) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ 6: (c) $x\bar{z}z$ 12: (d) xyz
177	80 _a C_{3v}^2 (C6cm) <u>P6₃cm</u>	2: (a) 00z 4: (b) $\frac{1}{2} \frac{2}{3} z$ 6: (c) $x0z$ 12: (d) xyz

ბექსაგონალურ-დიპირამიდული სიმეტრიის სახე

178	53 _z C_{6h}^3 (C6/m) <u>P6/m</u>	1: (a) 000(b) $0 \frac{1}{2}$ 2: (c) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0(d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ (e) 00z 3: (f) $\frac{1}{2} 00(g) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ 4: (h) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ 6: (i) $\frac{1}{2} 0z(j) xy0(k) xy \frac{1}{2}$ 12: (l) xyz
179	81 _a C_{6h}^2 (C _{6h} /m) <u>P6₃/m</u>	2: (a) $0 \frac{1}{4}(b) 000$ (c) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}(d) \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}$ 4: (e) $00z(f) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ 6: (g) $\frac{1}{2} 00(h) xy \frac{1}{4}$ 12: (i) xyz

ბექსაგონალურ-ტრაპეკოედრული სიმეტრიის სახე

180	54 _z D_{6h}^3 (C62) <u>P6₂22</u>	1: (a) 000 (b) $CO \frac{1}{2}$ 2: (c) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} 0(d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ (e) 00z 3: (f) $\frac{1}{2} 00(g) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ 4: (h) $\frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ 6: (i) $\frac{1}{2} 0z(j) x00(k) x0 \frac{1}{2}$ (l) $x\bar{x}0(m) x\bar{x} \frac{1}{2}$ 12: (n) xyz
181	82 _a D_{6h}^2 (C _{6h} 2) <u>P6₂22</u>	6: (a) $x00(b)x, 2x, \frac{1}{4}$ 12: (c) xyz
182	83 _a D_{6h}^3 (C6 _h 2) <u>P6₂22</u>	6: (a) $x00(b)x, 2x, \frac{3}{4}$ 12: (c) xyz
183	84 _a D_{6h}^4 (C _{6h} 2) <u>P6₂22</u>	3: (a) 000(b) $00 \frac{1}{2}(c) \frac{1}{2} 00$ (d) $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ 6: (e) $00z(f) \frac{1}{2} 0z(g) x00$ (h) $x0 \frac{1}{2}(i)x, 2x, 0$ (j) $x, 2x, \frac{1}{2}$ 12: (k) xyz
184	85 _a D_{6h}^5 (C6 _h 2) <u>P6₂22</u>	3: (a) 000(b) $00 \frac{1}{2}(c) \frac{1}{2} 00$ (d) $\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ 6: (e) $00z(f) \frac{1}{2} 0z(g) x00$ (h) $x0 \frac{1}{2}(i)x, 2x, 0$ (j) $x, 2x, \frac{1}{2}$ 12: (k) xyz

185	<p> $E6a$ D_6^4 $(C6_2^2)$ $P6_22$ </p>	<p> $2: (a)00C(b)00 \frac{1}{4}$ $(c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4} (d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}$ $4: (e)00z(f) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $6: (g)x00(h)x, 2x, \frac{1}{4}$ $12: (i, xyz$ </p> <p>დიპექსანალურ-დიპირამიდული სიმეტრიის სახე</p>
186	<p> $5E_7$ D_6A^1 $(C6/mmm)$ $P6/mmm$ </p>	<p> $1: (a)000(b)00 \frac{1}{2}$ $2: (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0(d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ $(e) 00z$ $3: (f) \frac{1}{2} 00(g) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$ $4: (h) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $6: (i) \frac{1}{5} 0z(j)x00(k)x0 \frac{1}{2}$ $(l)x, 2x, 0(m)x, 2x, \frac{1}{2}$ $12: (n)x0z(0)x, 2x, z$ $(p) xy0 (q) xy \frac{1}{2}$ $24: (r) xyz$ </p>
187	<p> $49h$ D_6A^3 $(C6/mcc)$ $P6/mcc$ </p>	<p> $2: (a)00 \frac{1}{4} (b) 000$ $4: (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4} (d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$ $(e) 00z$ $6: (f) \frac{1}{2} 0 \frac{1}{4} (g) \frac{1}{2} 00$ $8: (h) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $12: (i) \frac{1}{2} 0z(j)x0 \frac{1}{4}$ $(k)x, l, x, \frac{1}{4} (l) xy0$ $24: (m) xyz$ </p>
188	<p> $87a$ D_6A^3 $(C6/mcm)$ $P6_3/mcm$ </p>	<p> $2: (a)00 \frac{1}{4} (b) 000$ $4: (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4} (d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$ $(e) 00z$ $6: (f) \frac{1}{2} 00 (g) x0 \frac{1}{4}$ $8: (h) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $12: (i)x, 2x, 0(f) xy \frac{1}{4}$ $(k) x0z$ $24: (l) xyz$ </p>

189	<p> $88a$ D_6A^4 $(C6/mmc)$ $P6_3/mmc$ </p>	<p> $2: (a)0^{\circ}0 (b)00 \frac{1}{4}$ $(c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4} (d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{3}{4}$ $4: (e)00z(f) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $6: (g) \frac{1}{2} 00 (h)x, 2x, \frac{1}{4}$ $12: (i) x00 (j) xy \frac{1}{4}$ $(k) x, 2x, z$ $24: (l) xyz$ </p> <p>ტრიგონალურ-დიპირამიდული სიმეტრიის სახე</p>
190	<p> $49r$ C_6A^1 $(C6)$ $P6$ </p>	<p> $1: (a) 000 (b)00 \frac{1}{2}$ $(c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0(d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2}$ $(e) \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0(f) \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$ $2: (g) 00z (h) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $(i) \frac{2}{3} \frac{1}{3} z$ $3: (j) xy0 (k) xy \frac{1}{2}$ $6: (l) xyz$ </p> <p>ტრიგონალურ-პირამიდული სიმეტრიის სახე</p>
191	<p> $48r$ D_3A^1 (C_3m2) $P6m2$ </p>	<p> $1: (a) 000 (b)00 \frac{1}{2} (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$ $(d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} (e) \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$ $(f) \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{2}$ $2: (g)00z(h) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $(i) \frac{2}{3} \frac{1}{3} z$ $3: (j)xx0(k)xx \frac{1}{2}$ $6: (l)xy0(m)xy \frac{1}{2} (n)xxz$ $12: (o) xyz$ </p>

192	49h D_{3h}^2 ($C6c2$) $P6c2$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{4} (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} 0$ $(d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4} (e) \frac{2}{3} \frac{1}{3} 0$ $(f) \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}$ $4: (g) 0z (h) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z (i) \frac{2}{3} \frac{1}{3} z$ $6: (j) x0 (k) xy \frac{1}{4}$ $12: (l) xyz$
193	47s D_{3h}^3 ($H6m2$) $P62m$	$1: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{2}$ $2: (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} C (d) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{2} (e) 00z$ $3: (f) x00 (g) x0 \frac{1}{2}$ $4: (h) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $6: (i) x0z (j) xy0 (k) xy \frac{1}{2}$ $12: (l) xyz$
194	42h D_{3h}^4 ($H6c2$) $P62c$	$2: (a) 000 (b) 00 \frac{1}{4} (c) \frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}$ $(d) \frac{2}{3} \frac{1}{3} \frac{1}{4}$ $4: (e) 00z (f) \frac{1}{3} \frac{2}{3} z$ $6: (g) x0C (h) xy \frac{1}{4}$ $12: (i) xyz$

კუბური სიმეტრია

ჰენტაგონ-ტრიოქტედრული სიმეტრიის სახე

195	59s T^1 $P-3$	$1: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $3: (c) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (d) \frac{1}{2} 00$ $4: (e) xxx$ $6: (f) x00 (g) x0 \frac{1}{2} (h) x \frac{1}{2} 0$ $(i) x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $12: (j) xyz$
196	49a T^2 $P-2_3$	$4: (a) xxx$ $12: (b) xyz$

197	61s T^2 $F-23$	$4: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $(c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (d) \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ $16: (e) xxx$ $4: (f) x00 (g) x \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ $48: (h) xyz$ $+ (000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2})$
198	60s T^2 $I-23$	$2: (a) 000$ $6: (b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $8: (c) xxx$ $12: (d) x00 (e) x \frac{1}{2} 0$ $24: (f) xyz$ $+ (000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$
199	90a T^2 $I-2_3$	$8: (a) xxx$ $12: (b) x0 \frac{1}{4}$ $24: (c) xyz$ $+ (000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$

დიდოვკაედრული სიმეტრიის სახე

200	62s T_h^1 $Pm3$	$1: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $3: (c) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (d) \frac{1}{2} 00$ $6: (e) x00 (f) x0 \frac{1}{2} (g) x \frac{1}{2} 0$ $(h) x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $8: (i) xxx$ $12: (j) 0yz (k) \frac{1}{2} yz$ $24: (l) xyz$
201	49h T_h^2 $Pn3$	$2: (a) 000$ $4: (b) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (c) \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ $6: (d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $8: (e) xxx$ $12: (f) x00 (g) x \frac{1}{2} 0$ $24: (h) xyz$

202	91a T_h^6 $Pa3$	$4: (a)000(b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $8: (c)xxx$ $24: (d)xyz$	207	65s T_d^4 $P\bar{4}3m$	$1: (a)000(b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $3: (c) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (d) \frac{1}{2} 00$ $4: (e) xxx$ $8: (f) x00 (g) x \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $12: (h) x \frac{1}{2} 0(i)xxx$ $24: (j) xyz$
203	64s T_h^3 $Fm3$	$4: (a)000(b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $8: (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ $24: (d) 0 \frac{1}{4} \frac{1}{4} (e) x00$ $32: (f)xxx$ $48: (g) x \frac{1}{4} \frac{1}{4} (h)0yz$ $96: (i)xyz$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	208	51h T_d^4 $P\bar{4}3m$	$2: (a)000$ $6: (b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (c) \frac{1}{4} \frac{1}{2} 0$ $(d) \frac{1}{4} 0 \frac{1}{2}$ $8: (e) xxx$ $12: (f) x00 (g) x \frac{1}{2} 0(h) x0 \frac{1}{2}$ $24: (i) xyz$
204	50h T_h^4 $Fd3$	$8: (a)000(b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $16: (c) \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} (d) \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8}$ $32: (e) xxx$ $48: (f)x00$ $96: (g)xyz$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	209	67s T_d^2 $F\bar{4}3m$	$4: (a)000(b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $(c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (d) \frac{2}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}$ $16: (e) xxx$ $24: (f) x00 (g) x \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ $48: (h) xxx$ $96: (i) xyz$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
205	63s T_h^5 $Im3$	$2: (a) 000$ $6: (b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ $8: (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ $12: (d)x00 (e)x0 \frac{1}{2}$ $16: (f) xxx$ $24: (g) 0yz$ $48: (h)xyz$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$	210	52h T_d^6 $F\bar{4}3c$	$8: (a)000(b) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ $24: (c) 0 \frac{1}{4} \frac{1}{4} (d) \frac{1}{4} 00$ $32: (e) xxx$ $48: (f) x00 (g) x \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ $96: (h) xyz$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
206	92a T_h^7 $ia3$	$8: (a)000(b) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ $16: (c) xxx$ $24: (d)x0 \frac{1}{4}$ $48: (e) xyz$ $+ \left(0; 0; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$			

211	66s T_2^3 <u>I43</u>	$\left. \begin{aligned} 2: (a) 000 \\ 6: (b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 6: (c) xxx \\ 12: (d) \frac{1}{4} (e) x00 \\ 24: (f) x \frac{1}{2} 0 (g) xxx \\ 48: (h) xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
212	93s T_2^6 <u>I43d</u>	$\left. \begin{aligned} 12: (a) \frac{3}{8} 0 \frac{1}{4} (b) \frac{7}{8} 0 \frac{1}{4} \\ 16: (c) xxx \\ 24: (d) x0 \frac{1}{4} \\ 48: (e) xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$

ქენტაგონ-ტრიკონტაედრული სიმეტრიის სხეულები

213	68s O^1 (P43) <u>P432</u>	$\left. \begin{aligned} 1: (a) 000 (h) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 9: (c) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (d) \frac{1}{2} 00 \\ 6: (e) x 0 (f) x \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 8: (g) xxx \\ 12: (h) x \frac{1}{2} 0 (i) 0xx (j) \frac{1}{2} xx \\ 24: (k) xyz \end{aligned} \right\} +$
214	94a O^6 (P433) <u>P432</u>	$\left. \begin{aligned} 4: (a) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (b) \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8} \\ 8: (c) xxx \\ 12: (d) \frac{1}{6} x \frac{1}{4} -x \\ 24: (e) xyz \end{aligned} \right\} +$
215	95a O^7 (P433) <u>P432</u>	$\left. \begin{aligned} 4: (a) \frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8} (b) \frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8} \\ 8: (c) xxx \\ 12: (d) \frac{3}{8} x \frac{3}{4} +x \\ 24: (e) xyz \end{aligned} \right\} +$

16	98s O^8 (P434) <u>P432</u>	$\left. \begin{aligned} 2: (a) 000 \\ 4: (b) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (c) \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \\ 6: (d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (e) \frac{1}{4} 0 \frac{1}{2} \\ (f) \frac{1}{4} \frac{1}{2} 0 \\ 8: (g) xxx \\ 12: (h) x0 (i) x0 \frac{1}{2} (j) x \frac{1}{3} 0 \\ (k) \frac{1}{4} x \frac{1}{2} -x \\ (l) \frac{1}{4} x \frac{1}{2} +x \\ 24: (m) xyz \end{aligned} \right\} +$
217	70s O^3 (F43) <u>F432</u>	$\left. \begin{aligned} 4: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 8: (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 24: (d) 0 \frac{1}{4} \frac{1}{4} (e) x00 \\ 32: (f) xxx \\ 48: (g) 0xx (h) \frac{1}{2} xx \\ (i) x \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 86: (j) xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
218	97a O^4 (F433) <u>F432</u>	$\left. \begin{aligned} 8: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 16: (c) \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \\ (d) \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8} \\ 32: (e) xxx \\ 48: (f) x00 \\ (g) \frac{1}{8} x \frac{1}{4} -x \\ 96: (h) xyz \end{aligned} \right\} +$ $\left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$

219	69s O ⁵ (I43) <u>I432</u>	$\left. \begin{aligned} 2: (a) 000 \\ 6: (b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 8: (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 12: (d) \frac{1}{4} \frac{1}{2} 0(e) x00 \\ 16: (f) xxx \\ 24: (g) x \frac{1}{2} 0 (h) 0xx \\ (i) \frac{1}{4}, x, \frac{1}{2} - x \\ 48: (j) xyz \end{aligned} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
220	96a O ⁶ (I4,3) <u>I4,32</u>	$\left. \begin{aligned} 8: (a) \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} (b) \frac{7}{8} \frac{7}{8} \frac{7}{8} \\ 12: (c) \frac{1}{8} 0 \frac{1}{4} (d) \frac{5}{8} 0 \frac{1}{4} \\ 16: (e) xxx \\ 24: (f) x0 \frac{1}{4} \\ (g) \frac{1}{8}, x, \frac{1}{4} + x \\ (h) \frac{1}{6}, x, \frac{1}{4} - x \\ 48: (i) xyz \end{aligned} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$

ჭეკსადრული სიმეტრიის სახე

221	71s O _h ⁴ <u>Pm3m</u>	$\left. \begin{aligned} 1: (a) 000(b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 3: (c) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (d) \frac{1}{2} 00 \\ 6: (e) x00 (f) x \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 8: (g) xxx \\ 12: (h) x \frac{1}{2} 0(i) 0xx(j) \frac{1}{2} xx \\ 24: (k) cyz (l) \frac{1}{2} yz(m) xxx \\ 48: (n) xyz \end{aligned} \right\} +$
222	53h O _h ³ <u>Pn3n</u>	$\left. \begin{aligned} 2: (a) 000 \\ 6: (b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 8: (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 12: (d) \frac{1}{4} 0 \frac{1}{2} (e) x00 \\ 16: (f) xxx \\ 24: (g) x0 \frac{1}{2} (h) 0xx \\ 48: (i) xyz \end{aligned} \right\}$

223	102a O _h ³ <u>Pm3n</u>	$\left. \begin{aligned} 2: (a) 000 \\ 6: (b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} (c) \frac{1}{4} 0 \frac{1}{2} \\ (d) \frac{1}{4} \frac{1}{2} 0 \\ 8: (e) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 12: (f) x00 (g) x0 \frac{1}{2} (h) x \frac{1}{2} 0 \\ 16: (i) xxx \\ 24: (j) \frac{1}{4}, x, \frac{1}{2} + x(k) 0yz \\ 48: (l) xyz \end{aligned} \right\}$
224	103a O _h ⁴ <u>Pn3m</u>	$\left. \begin{aligned} 2: (a) 000 \\ 4: (b) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (c) \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4} \\ 6: (d) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 8: (e) xxx \\ 12: (f) \frac{1}{4} 0 \frac{1}{2} (g) x00 \\ 24: (h) x0 \frac{1}{2} (i) \frac{1}{4}, x, \frac{1}{2} - x \\ (j) \frac{1}{4}, x, \frac{1}{2} + x(k) xxx \\ 48: (l) xyz \end{aligned} \right\}$

225	73s O _h ⁶ <u>Fm3m</u>	$\left. \begin{aligned} 4: (a) 000(b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 8: (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 24: (d) 0 \frac{1}{4} \frac{1}{4} (e) x00 \\ 32: (f) xxx \\ 48: (g) x \frac{1}{4} \frac{1}{4} (h) 0xx \\ (i) \frac{1}{2} xx \\ 96: (j) 0yz(k) xxx \\ 192: (l) xyz \end{aligned} \right\} +$ $+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$
-----	---	--

226 $54h$
 O_h^6
 $Fm3c$

$$\left. \begin{aligned} 8: (a) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} (b) 000 \\ 24: (c) \frac{1}{4} 00 (d) 0 \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 48: (e) x00 (f) x \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 64: (g) xxx \\ 96: (h) \frac{1}{4} xx (i) 0yz \\ 192: (j) xyz \end{aligned} \right\} +$$

$$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$$

227 $100a$
 O_h^7
 $Fd3m$

$$\left. \begin{aligned} 8: (a) 000 (b) \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 16: (c) \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \\ (d) \frac{5}{8} \frac{5}{8} \frac{5}{8} \\ 32: (e) xxx \\ 48: (f) x00 \\ 96: (g) xxx \\ (h) \frac{1}{8}, x, \frac{1}{4} - x \\ 192: (i) xyz \end{aligned} \right\} +$$

$$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$$

228 $101a$
 O_h^8
 $Fd3c$

$$\left. \begin{aligned} 16: (a) 000 \\ 37: (b) \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \\ (c) \frac{3}{8} \frac{3}{8} \frac{3}{8} \\ 48: (d) \frac{1}{4} 00 \\ 64: (e) xxx \\ 96: (f) x00 \\ (g) \frac{1}{8}, x, \frac{1}{4} - x \\ 192: (h) xyz \end{aligned} \right\} +$$

$$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0; \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}; 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$$

229 $72s$
 O_h^9
 $Im3m$

$$\left. \begin{aligned} 2: (a) 000 \\ 6: (b) 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2} \\ 9: (c) \frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4} \\ 12: (d) \frac{1}{4} 0 \frac{1}{2} (e) x00 \\ 16: (f) xxx \\ 24: (g) x0 \frac{1}{2} \\ (h) 0xx \\ 48: (i) \frac{1}{4}, x, \frac{1}{2} - x \\ (j) 0yz (k) xxx \\ 96: (l) xyz \end{aligned} \right\} +$$

$$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$$

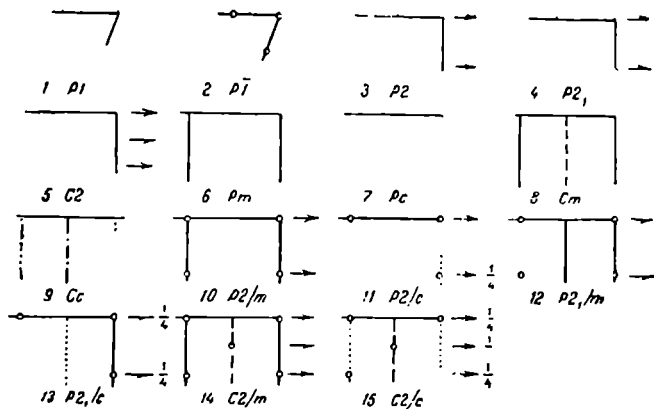
230 $99h$
 O_h^{10}
 $Ia3d$

$$\left. \begin{aligned} 16: (a) 000 \\ (b) \frac{1}{8} \frac{1}{8} \frac{1}{8} \\ 24: (c) \frac{1}{8} 0 \frac{1}{4} \\ (d) \frac{3}{8} 0 \frac{1}{4} \\ 32: (e) xxx \\ 48: (f) x0 \frac{1}{4} \\ (g) \frac{1}{8}, x, \frac{1}{4} - x \\ 96: (h) xyz \end{aligned} \right\} +$$

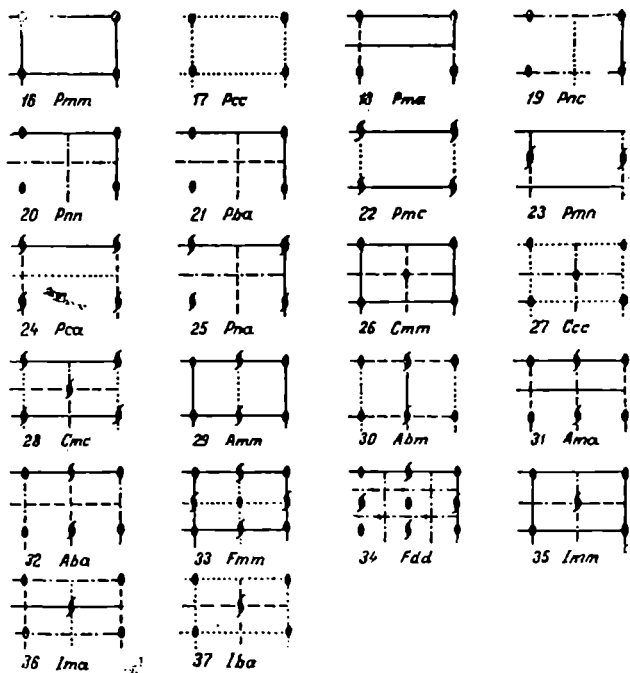
$$+ \left(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2} \right)$$

მიმართ. ამასთან დაკავშირებით C და F დაყენების სიმბოლოებში ასოების რიგი შებრუნებულია, მაგალითად: $I4/mcm = F4/mmc$ და $P4_2/c = C4_2$. C და F დაყენება ჩვეულებრივ გამოიყენება ტეტრაგონალურ-სკალენოედრული სახის სიმეტრიის იმ გჯგუფებში, რომლებშიაც უმოკლესი ტრანსლაციის პარალელურად გადიან არა ღერძები, 2 არამედ სიბრტყეები, მაგალითად $P4_1m2 = C4_2m$.

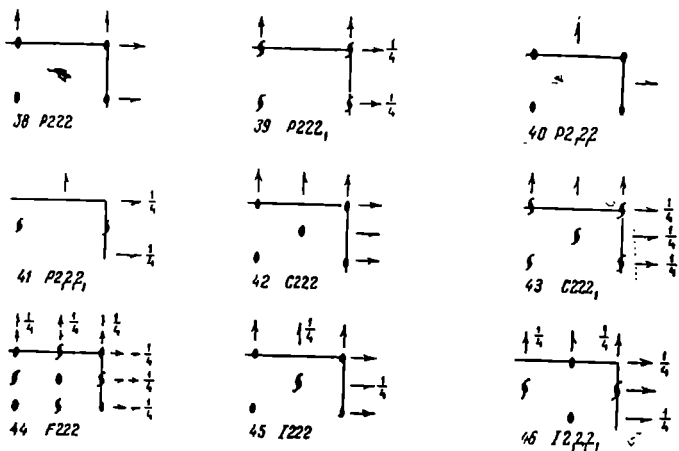
ჭექსაგონალურ სინგონიაში ასოთა რიგი რჩება ისეთივე, როგორც ტეტრაგონალურშია. პირველ ადგილზე დგას მთავარი ღერძის მართობული



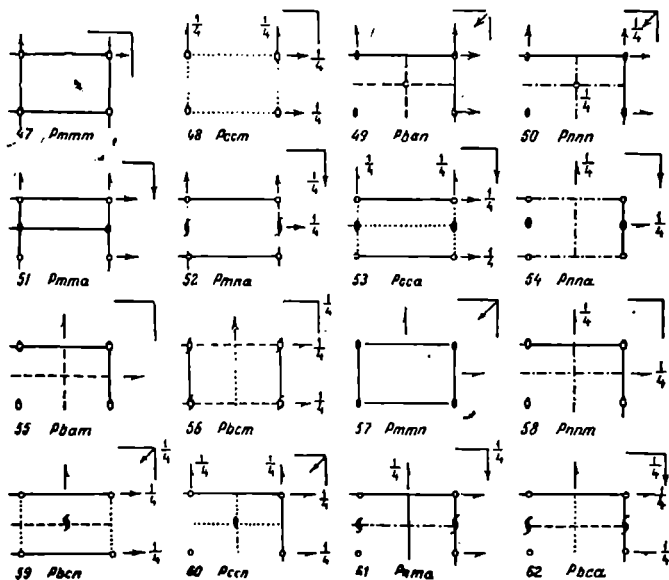
ნახ. 105. ტრიკლინური და ნონოკლინური სინგონიების ფედოროვის ჯგუფები



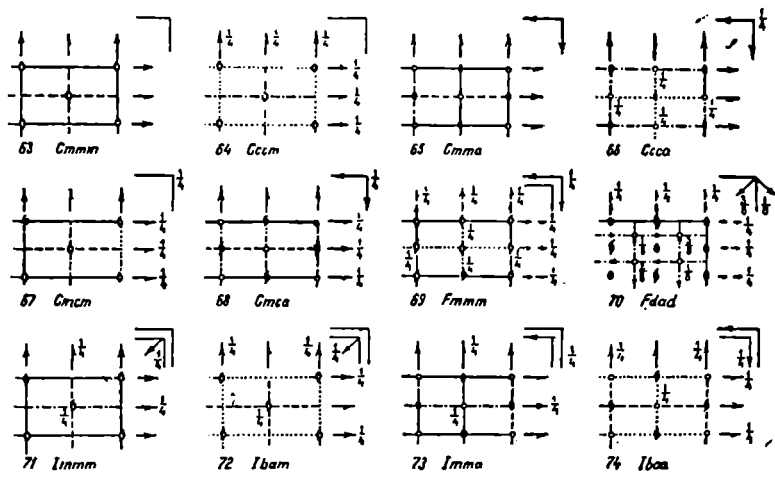
ნახ. 106. რომბულ-პირამიდული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



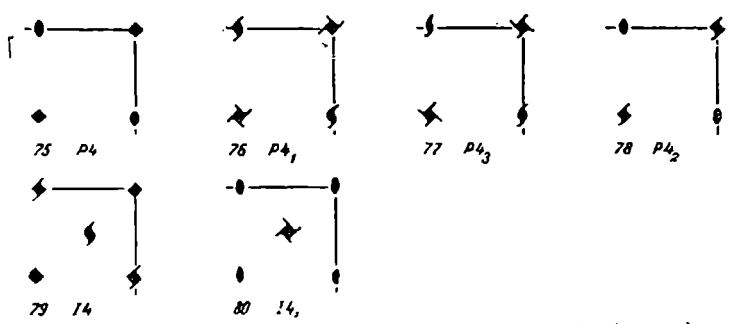
ნახ. 107. რომბულ-ტეტრაედრული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები .



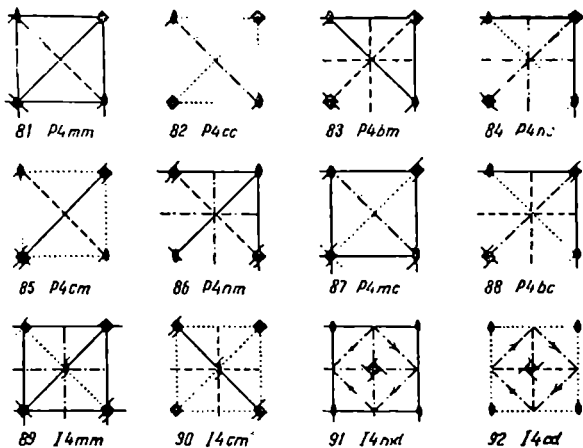
ნახ. 108. რომბულ-დიპირამიდული სიმეტრიის სახის პრიმიტიული ფედოროვის ჯგუფები



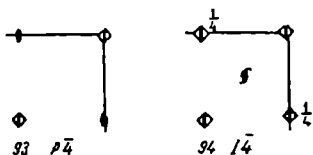
ნახ. 109. რომბულ-დიორამიდული სიმეტრიის სახის არაპრიმიტიული ფედოროვის ჯგუფები



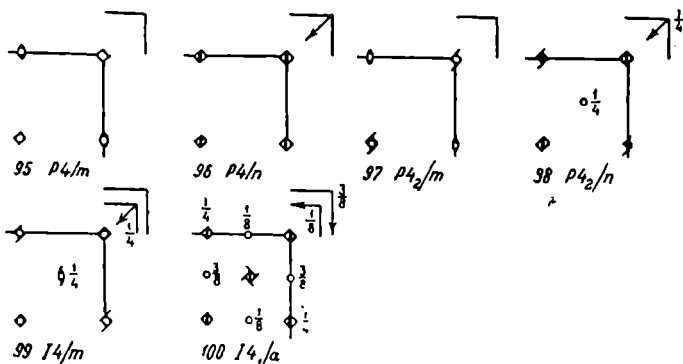
ნახ. 110. ტეტრაგონალურ-პირამიდული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



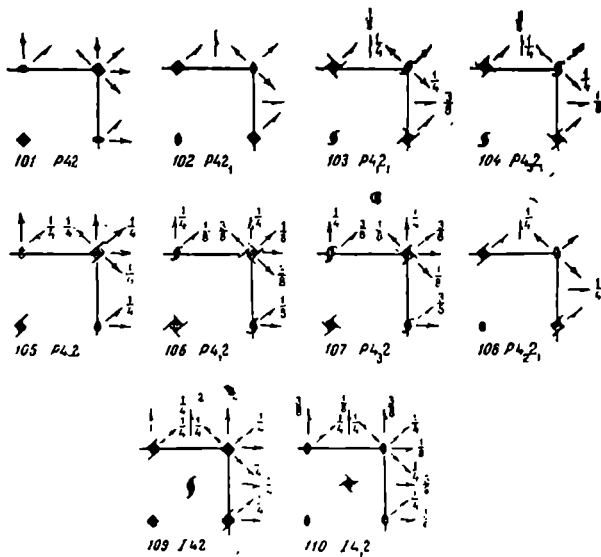
ნახ. 111. დიტეტრაგონალურ-პირამიდული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



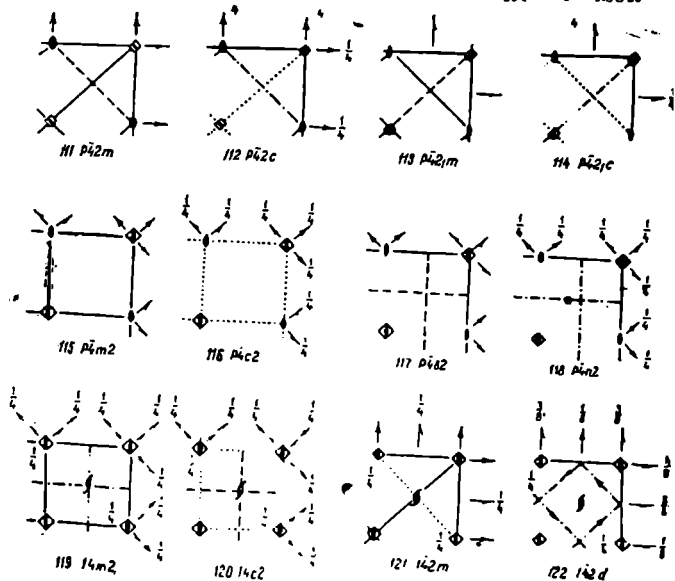
ნახ. 112. ტეტრაგონალურ-ტეტრაედრული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



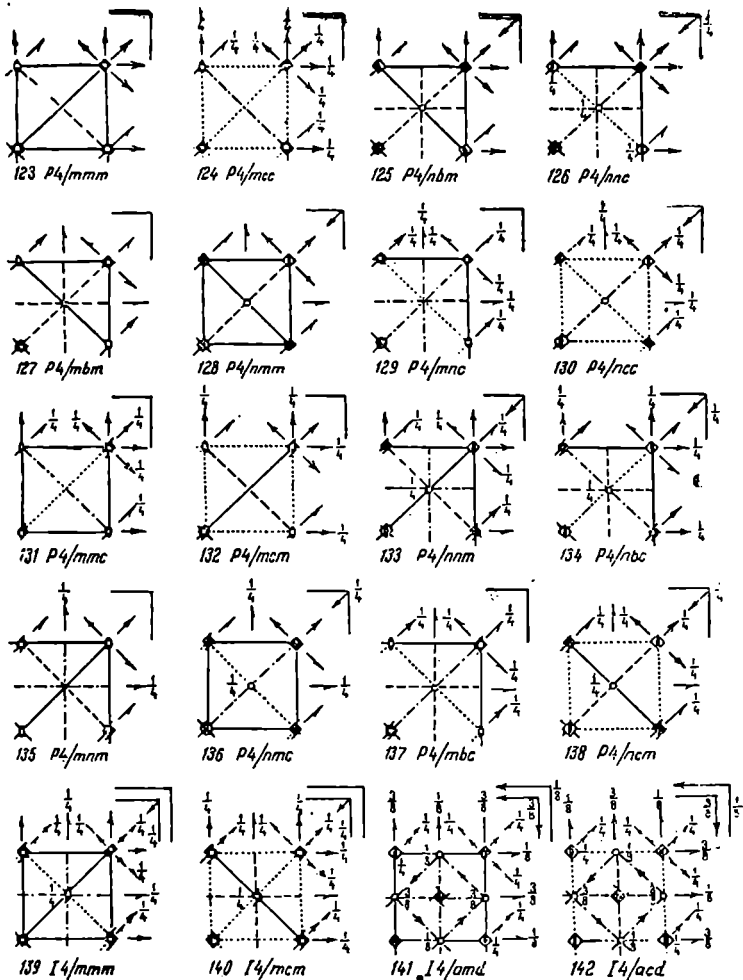
ნახ. 113. ტეტრაგონალურ-დიპირამიდული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



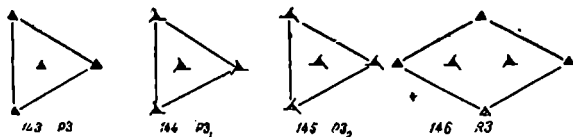
ნახ. 114. ტეტრაგონალურ-ტრაპეკოედრული სიმეტრიის სახის ფელოროვის ჯგუფები



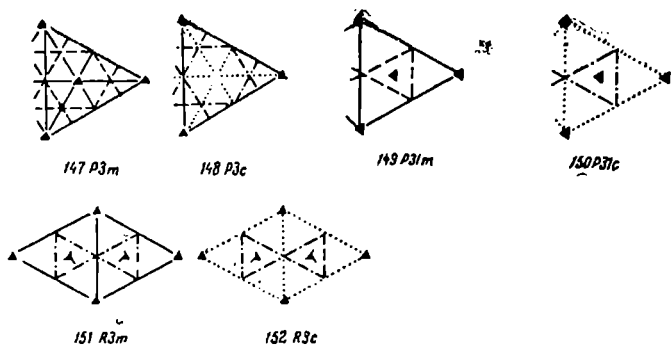
ნახ. 115. ტეტრაგონალურ-სკალენოედრული სიმეტრიის სახის ფელოროვის ჯგუფები



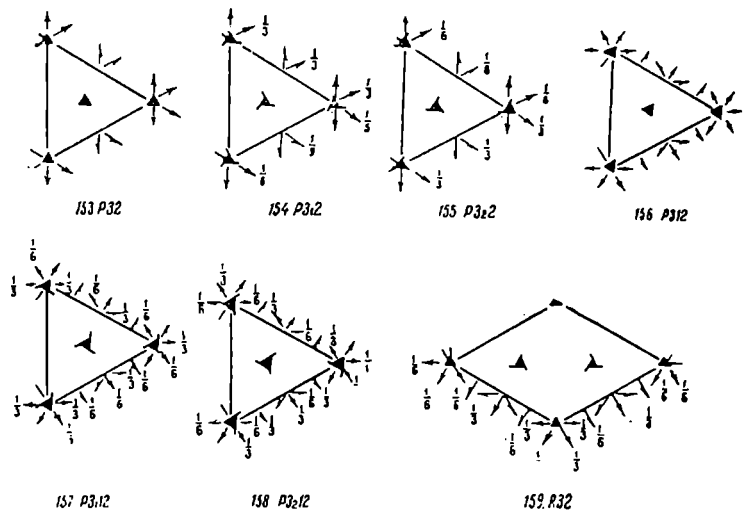
ნახ. 116. ლიტერატურულ-დიპირამიდული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



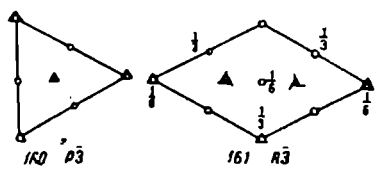
ნახ. 117. ტრიგონალურ-პირამიდული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



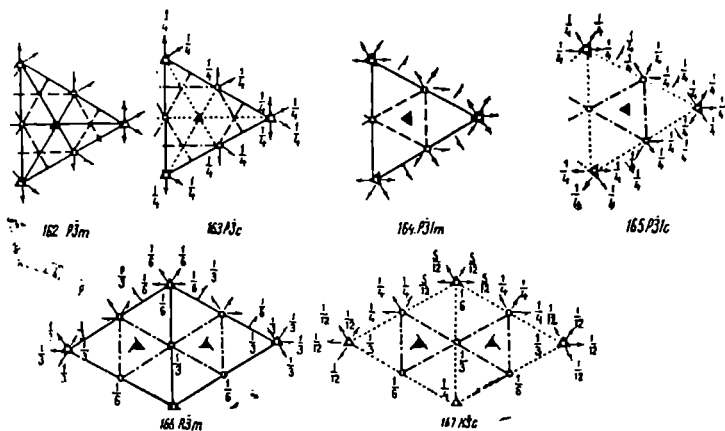
ნახ. 118. დიტრიგონალურ-პირამიდული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



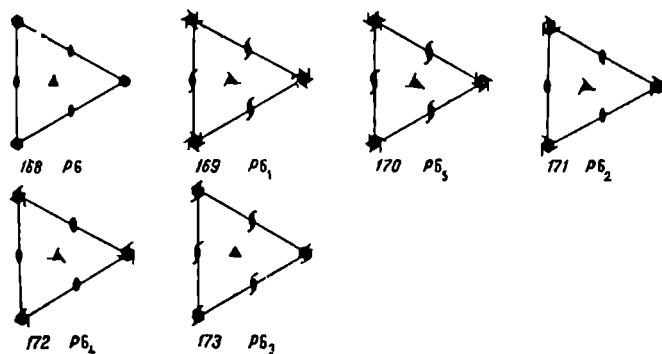
ნახ. 119. ტრიკონალურ-ტრაპეცოედრული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



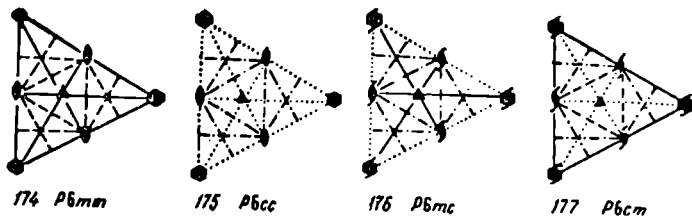
ნახ. 120. რომბოედრული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



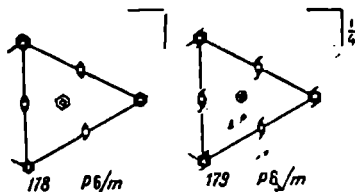
ნახ. 121. დიტრიგონალურ-სკალენოედრული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



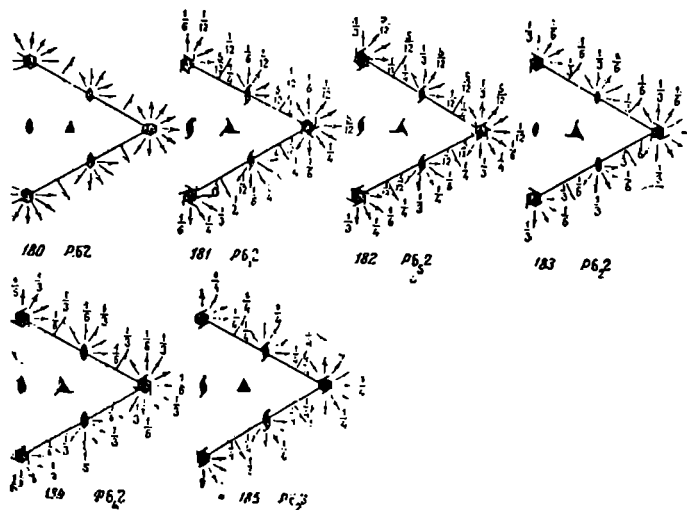
ნახ. 122. ტეტრაედონალურ-პირამიდული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



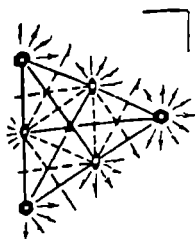
ნახ. 123. დიჰესაგონალურ-პირამიდული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



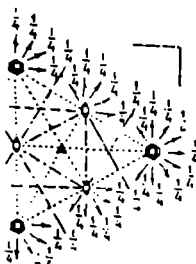
ნახ. 124. ჰესაგონალურ-დიპირამიდული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



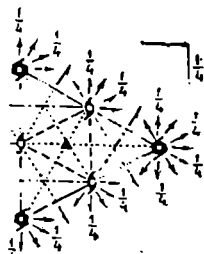
ნახ. 125. ჰესაგონალურ-ტრაპეცოედრული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



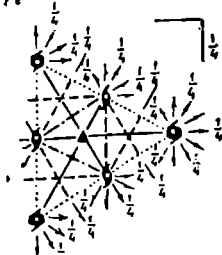
186 $P6/mmm$



187 $P6/mcs$

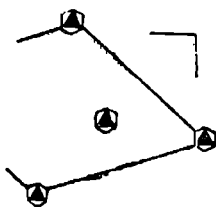


188 $P6/3c2$



189 $P6/mcc$

ნახ. 126. დიჰექსაგონალურ-დიპირამიდული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები

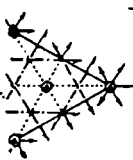


190 $P6$

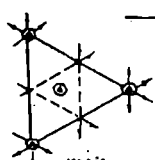
ნახ. 127. ტრიგონალურ-დიპირამიდული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



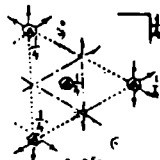
191 $R\bar{3}m2$



192 $P6c7$

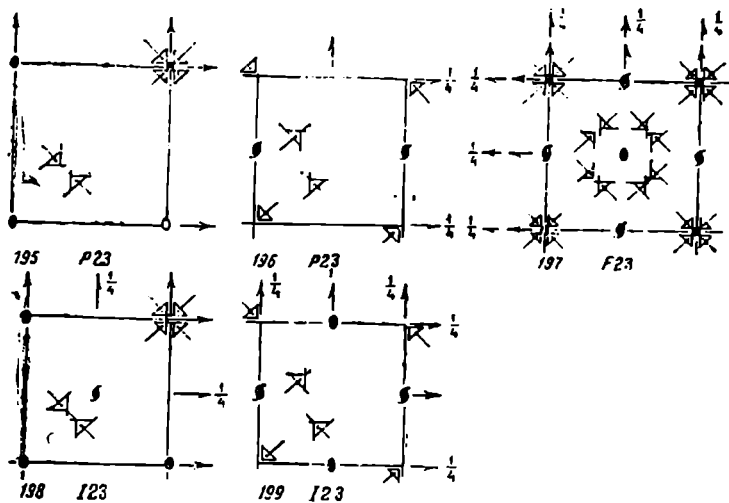


193 $P62m$

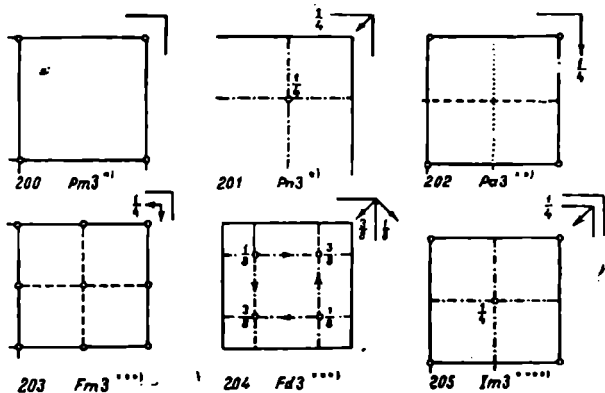


194 $P63c$

ნახ. 128. დიტოგონალურ-დიპირამიდული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



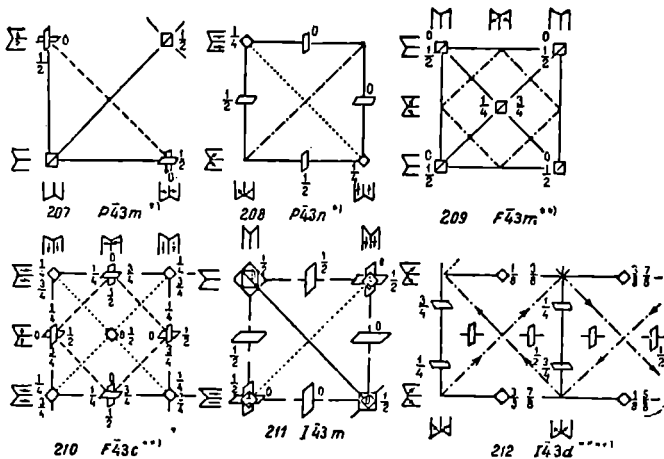
ნახ. 129. პენტაგონ-ტრიტეტრაედრული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები



ნახ. 130. დიდოდეკაედრული სიმეტრიის სახის ფედოროვის ჯგუფები

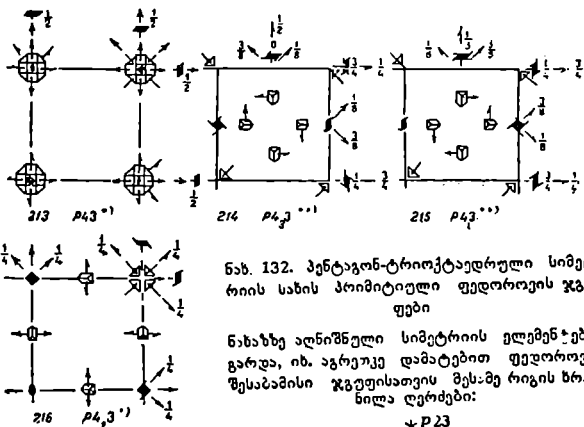
ნახაზზე აღნიშნული სიმეტრიის ელემენტების გარდა, იხ. აკრეთვე დამატებით ფედოროვის შესაბამისი ჯგუფისათვის:

- * P23 *** I23
- ** P23 **** I2,3
- *** F23



ნახ. 131. პექსატეტრაედრული სიმეტრიის სახის ფედაროვის უჯრუდები ნახახე აღნიშნული სიმეტრიის ელემენტების გარდა, იხ. აგრეთვე დამატებით ფედაროვის შესაბამისი უჯრუისათვის:

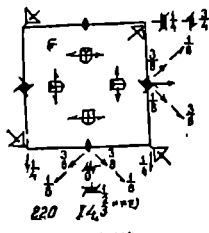
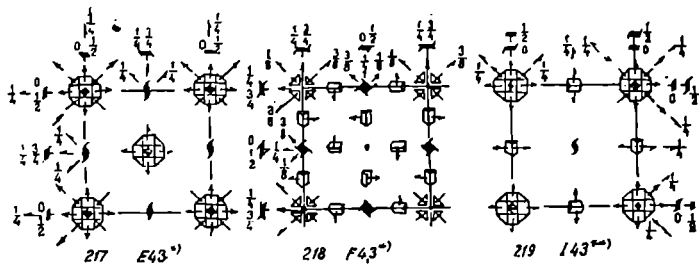
*P23 ***I23
 F23 **I23



ნახ. 132. პენტაგონ-ტრიკოქტაედრული სიმეტრიის სახის პრიმიტიული ფედაროვის უჯრუდები

ნახახე აღნიშნული სიმეტრიის ელემენტების გარდა, იხ. აგრეთვე დამატებით ფედაროვის შესაბამისი უჯრუისათვის შესაბამისი ხრახნილა ღერებები:

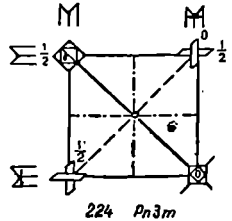
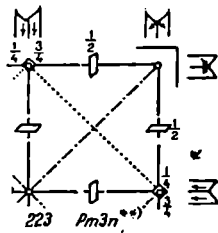
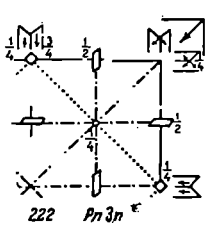
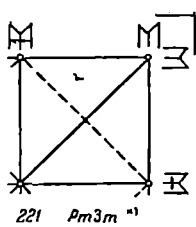
*P23
 **P23



ნახ. 133 პენტაგონ-ტრიოკტედრული სიმეტრიის სახის არაპრიმიტიული ფედოროვის ჯგუფები

ნახაზზე აღნიშნული სიმეტრიის ელემენტების გარდა, იხ. აგრეთვე დამატებით ფედოროვის შესაბამისი ჯგუფისათვის შესაბამე რიგის ხრახნილა ღერძები:

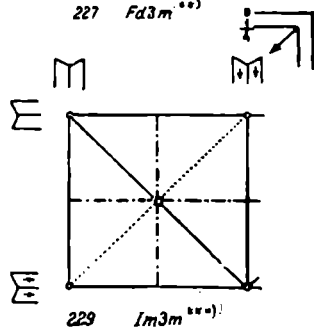
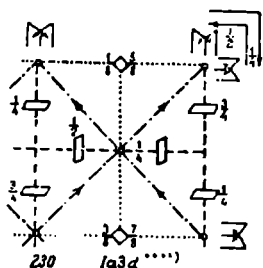
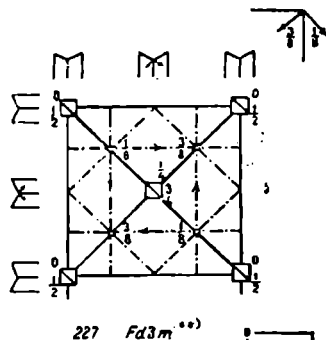
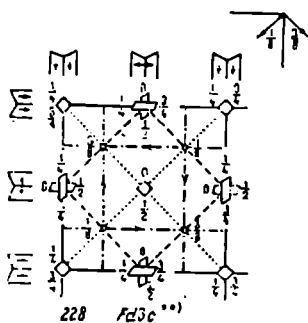
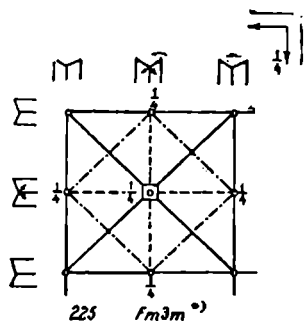
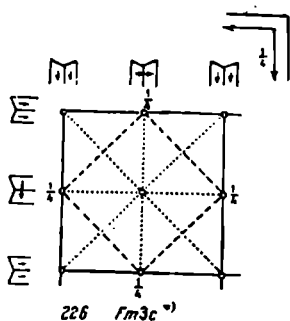
- *F23
- **I23
- ***I2,3



ნახ. 134. ჰექსაედრული სიმეტრიის სახის პრიმიტიული ფედოროვის ჯგუფები.

ნახაზზე აღნიშნული სიმეტრიის ელემენტების გარდა, იხ. აგრეთვე დამატებით ფედოროვის შესაბამისი ჯგუფისათვის:

- *P43
- **P4₃2



ნახ. 135. ბექსოქტაედრული სიმეტრიის სახის არაპრომიტიული ფედოროვის ჯგუფები

ნახაზზე აღნიშნული სიმეტრიის ელემენტების გარდა, იხ. აგრეთვე დამატებით ფედოროვის შესაბამისი ჯგუფისათვის *F43; $Fm\bar{3}c$ დ. ჯგ. კოორდინატთა სათავე F43 ჯგუფში მოთავსებულ უნდა იქნეს $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ წერტილში.

**F₄₃
***I43
****I43

სიმეტრიის სიბრტყის გამოქსახველი ასო (თუ ჯგუფში ასეთი სიბრტყე არის). შემდეგ დვას რომბის უგრძეს დიაგონალზე გამავალი სიბრტყის დამახასიათებელი ასო და უკანასკნელ ადგილზე—რომბის მოკლე დიაგონალზე გამავალი სიბრტყის დამახასიათებელი ასო.

ტრიგონალური და ჰექსაგონალური სინგონიების სივრცობრივი ჯგუფების სიმბოლოების ახალი და ძველი ჩაწერა ერთიმეორისაგან განსხვავდება. საერთაშორისო ცხრილების ძველ გამოცემებში, მაგალითად, ყოველთვის არ არის აღნიშნული ხრახნილა ლერძები. მხედველობაშია მიღებული მხოლოდ მთავარი ლერძის რიგი (6). გარდა ამისა, ტრიგონალური და ჰექსაგონალური ჯგუფების სინბოლოთა ახალ ჩაწერაში აუცილებლად ჩაისმება სიმეტრიის ელემენტთა სამი ნიშანი სამი მთავარი მიმართულების გასწვრივ. ძველ ჩაწერაში ზოგიერთ ჯგუფში ორით იფარგლებოდნენ. ამიტომ, მაგალითად, ჯგუფი $P6_322$ ძველ გამოცემებში აღინიშნებოდა როგორც $C6_42$. ზემოთქმული ეხება ტეტრაგონალურ სინგონიასაც. თუ რომელიმე მიმართულების გასწვრივ სიმეტრიის ელემენტი არ არის, მაშინ ტრიგონალური სინგონიის ჯგუფში იწერება 1, მაგალითად $P\bar{3}c1$, $P31m$.

ძველ გამოცემებში, C დაყენების გარდა, ტრიგონალურ და ჰექსაგონალურ სინგონიებში გამოიყენებოდა H დაყენება, რომელთა ლერძები (მესრის წიპოები) განლაგებულია 30° -ით ჩვეულებრივი დაყენების ლერძების მიმართ. ამრიგად, H დაყენებაში პირველ ადგილზე აღმოჩნდება რომბის უმოკლეს დიაგონალზე გამავალი სიმეტრიულობის ტიპის აღმნიშვნელი ასო, მაგალითად $C6/mmc = H6/mcm$. H დაყენებას ჩვეულებრივ იყენებენ სიმეტრიულობის იმ სიბრტყის არარსებობის შემთხვევაში, რომელიც გადის რომბის უგრძეს დიაგონალზე, მაგალითად $C31m = H3m$.

უკანასკნელ გამოცემაში H დაყენება გამორიცხულია. გამოკლებული სიმეტრიულობის ელემენტი შეცვლილია ერთით. (როგორც დაწერილია ზევით). ამ შემთხვევაში მესრის ტიპი მხოლოდ ერთია—პრიმიტიული, ამიტომ ტრიგონალური და ჰექსაგონალური სინგონიის ყველა ჯგუფში მესრის სიმბოლოა P .

აუცილებელია აღინიშნოს, რომ ლერძებისათვის ასოთა ჩაწერის რიგია შებრუნებულია. მაგალითად, ჯგუფში $C32$ ლერძი 2 გადის რომბის უმოკლეს დიაგონალზე.

ტრიგონალური სინგონიის ჯგუფებში R ასოთი აღინიშნება რომბოედრული მესერი.

მალალი კატეგორია. კუბურ სინგონიაში ციფრი 3 გამოხატავს დახრილ მესამე რიგის ლერძს. 3-ის წინ მდგომი ციფრები და ასოები განსაზღვრავენ ელემენტარული პარალელებიპედის კუბის წახნაგების პარალელურ ლერძებს ან სიბრტყეებს.

3-ის მომდევნო ნიშანი მიუთითებს სიმეტრიის სიბრტყეზე (ლერძზე), რომელიც დიაგონალური ტრანსლაციის პარალელურია (ე. ი. რომბული დოდეკაედრის წახნაგის პარალელური). თუ ეს უკანასკნელი არ არსებობს, მაშინ ადგილი 3-ის შემდეგ ცარიელი რჩება. მაგალითები: $P23$, $I43m$, $P432$.

7 ცხრილში შეკრებილია ფედოროვის სიშეტრიის ყველა 230 ჯგუფობრივითი ნომრის შემდეგ შერეულ სვეტში მოცემულია ჯგუფის სიმბოლო ფედოროვის, ხოლო შემდეგ შენფლისის მიხედვით და ბოლოს—საერთაშორისო სიმბოლო. თუ სიმბოლოს ძველი და ახალი ჩაწერა განსხვავებულია, მაშინ ფრჩხილებში მოცემულია სიმბოლო ძველი აღნიშვნით.

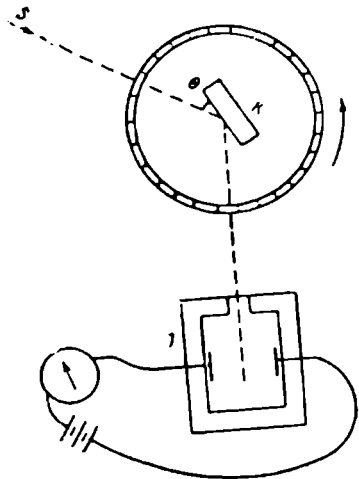
მესამე სვეტში ციფრებით აღნიშნულია წერტილთა წესიერი სისტემის ჯერადობა და ერთ-ერთი (საწყისი) წერტილის კოორდინატები.

105—135 ნახაზებზე გამოსახულია ყველა 230 სიშეტრიის სიერცობრივი ჯგუფი.

**კრისტალთა გეოგებრიული თეორიის ექსპერიმენტული
შემოწმება. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი**

**§ 1. კრისტალთა ატომური სტრუქტურების პირველი მანსაზღვრავი
რენტგენის სხივების დახვეწებით**

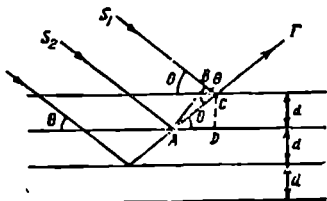
1912 წელს გ. ლაუემ დაამტკიცა, რომ რენტგენის სხივები თავისი ბუნებით სინათლის სხივების ანალოგიურია, მაგრამ მისგან განსხვავდება საგრძნობლად მცირე (დაახლოებით 10 000-ჯერ) ტალღის სიგრძით. რენტგენის სხივების შორის მანძილის რიგის აღმოჩენა. ამავე წელს ვ. ლ. ბრეგმა და ცოტა უფრო გვიან გ. ვ. ვულფმა გამოიყენეს ფორმულა, რომელიც კრისტალებში სიბრტყეთა შორის მანძილებს d აკავშირებს რენტგენის სხივების ტალღის სიგრძესთან λ და არეკვლის კუთხვებთან θ . ვ. გ. ბრეგმა და ვ. ლ. ბრეგმა სხვადასხვა კრისტალში ექსპერიმენტულად ერთდროულად განსაზღვრეს d სიდიდე. ბრეგების ცდის სქემა ნაჩვენებია 136 ნახაზზე, სადაც S რენტგენის სხივების წყაროა, K — გამოსაცდელი კრისტალი, θ — არეკვლის კუთხე (დაცემის კუთხის დამატებითი 90° -მდე), I — იონიზაციის კამერა. კრისტალი დაყენებულია ნახაზის სიბრტყის მართობულ ღერძზე. ამ ღერძის ირგვლივ ბრუნვით შეიძლება შეიცვალოს კრისტალზე რენტგენის სხივების დაცემის კუთხე. ღერძის ირგვლივ შეუძლია ბრუნვა აგრეთვე I კამერას, რომლის დახმარებით ხდება არეკლილი სხივების დაჭერა.



ახვ. 136. ბრეგების ცდის სქემა

ამ დანადგარზე ჩატარებულმა ცდებმა ევიჩვენა, რომ რენტგენის სხივები კრისტალის წახნაგებიდან არა ყველა კუთხით, არამედ მხოლოდ ზოგიერთი კუთხით აირეკლება. რენტგენის სხივების არეკვლის კუთხვები საერთოდ

განსხვავებულია არა თუ სხვადასხვა ნივთიერების, არამედ ერთი და იმავე ნივთიერების კრისტალთა სხვადასხვა წახნაგიდანაც კი. ჩატარებული გაზომვების ანალიზის საფუძველზე გამოიკვია, რომ (ნახ. 137) კრისტალი შეიძლება წარმოვიდგინოთ, როგორც ერთმანეთისაგან ტოლი მანძილით დაშორებული ბრტყელი ბადეების სერია. ეს მანძილი აღვნიშნოთ d -თი. ნახაზის სიბრტყე ბადეების სიბრტყეების მართობულია. $S_1, S_2, S_3 \dots$ რენტგენის სხივების პარალელური კონაა; $AC - BC = \Delta$ არის ორი სხივის სელის შორის სხვაობა, რომლებიც მეზობელ სიბრტყეზე არეკვლის შემდეგ ერთი AT მიმართულებით ვრცელდებიან. ABC და ACD მართკუთხა სამკუთხედებიდან მივიღებთ:



ნახ. 137. კრისტალის ბრტყელი ბადეების სერიიდან რენტგენის სხივების არეკვა

$$\Delta = AC(1 - \cos 2\theta) = 2AC \sin^2 \theta,$$

$$AC = \frac{d}{\sin \theta}, \quad \Delta = 2d \sin \theta \quad (1)$$

თუ Δ ტალღების n მთელი რიცხვის ტოლია, მაშინ ინტერფერენციის შედეგად არეკლილი სხივები ერთიმეორეს მაქსიმალურად გააძლიერებენ და მათი აღმოჩენა შესაძლებელი გახდება იონიზაციის კამერის დახმარებით. ამ შემთხვევისათვის (1) განტოლება მიიღებს ასეთ სახეს:

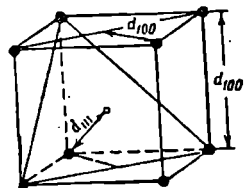
$$\Delta = n\lambda = 2d \sin \theta. \quad (2)$$

თუ დავცემის კუთხე (2) განტოლებას არ დააკმაყოფილებს, მაშინ შეჯამებული გაძლიერებული არეკვა არ მოხდება, რადგან ცალკეული სიბრტყეებიდან არეკლილი სხივები ერთიმეორეს ჩააქრობენ.

(2) განტოლება გვიჩვენებს კრისტალში სიბრტყეთა შორის მანძილების განსაზღვრის შესაძლებლობას, თუ ცნობილია რენტგენის სხივების ტალღის სიგრძე λ , არეკვლის რიგი n და არეკვლის კუთხეები θ . პირველი არეკვლისათვის

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_1}.$$

ლაუეს აღმოჩენის და ბრეგების და ვულფის მიერ რენტგენული ანალიზის ძირითადი ფორმულის გამოყენების შემდეგ არაჩვეულებრივად სწრაფად განვითარდა სტრუქტურული ანალიზი. რენტგენის სხივების დახმარებით კ. გ. და კ. ლ. ბრეგებმა მოახერხეს კრისტალში ატომთა შორის მანძილების და მთელ რიგ ნივთიერებებში ატომების ურთიერთგანლაგების განსაზღვრა, ე. ი. მათი კრისტალური სტრუქტურების განსაზღვრა. ერთი პირველთაგანი განსაზღვრულ იქნა სპილენძის სტრუქტურა.



ნახ. 138. მარტივ კუბურ მეურში სიბრტყეების შორის მანძილი

სპილენძის კრისტალები მიეკუთვნება კუბურ სინგონიას. კუბური კრისტალის სტრუქტურის განსაზღვრისათვის საჭიროა მოინახოს კუბის $\{100\}$;

რომბული დოდეკაედრის [110] და ოქტაედრის [111] ბრტყელ ბადეებს შორის მანძილი d . ეს სამი სიდიდე სრულიად საკმარისია, რათა ცალსახად განისაზღვროს ბრავეს მესრის ტიპი.

სიბრტყეებს შორის მანძილების შეფარდება მარტივი კუბური მესრისათვის (ნახ. 138) ასეთია:

$$d_{100}:d_{110}:d_{111} = a : \frac{a\sqrt{2}}{2} : \frac{a\sqrt{3}}{3} = 1:0,71:0,58;$$

წახნაგდაცენტრილი კუბური მესრისათვის:

$$d_{100}:d_{110}:d_{111} = \frac{a}{2} : \frac{a\sqrt{2}}{4} : \frac{a\sqrt{3}}{3} = 1:0,71:1,15;$$

სივრცედაცენტრილი კუბური მესრისათვის:

$$d_{100}:d_{110}:d_{111} = \frac{a}{2} : \frac{a\sqrt{2}}{2} : \frac{a\sqrt{3}}{6} = 1:1,41:0,58.$$

რენტგენოგრაშიდან მიღებულია ასეთი სიდიდეები:

$$d_{100}:d_{110}:d_{111} = 1,80\text{Å}:1,28\text{Å}:2,07\text{Å} = 1:0,71:1,15.$$

ეს შეფარდებები აკმაყოფილებს წახნაგდაცენტრილ მესერს, როდესაც კუბის წიბოს სიგრძე $a=3,60\text{Å}$ (ნახ. 139).

ბრავეს უჯრედის ტიპის და სიდიდის განსაზღვრის შემდეგ საჭიროა უჯრედში შემავალი ატომების (ან მოლეკულების—როთულ ნივთიერებებში) რაოდენობის გამოთვლა. ამისათვის უნდა ვისარგებლოთ ნივთიერების სიმკვრივით. უჯრედში ატომბოთა რაოდენობა n განისაზღვრება ფორმულით

$$n = \frac{V\rho}{1,66 \cdot 10^{-24} \cdot M},$$

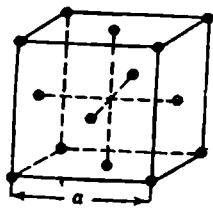
სადაც ρ ნივთიერების სიმკვრივეა, M —მისი მოლეკულური (ატომური) წონა, V —ბრავეს უჯრედის მოცულობა; რიცხვი $1,66 \cdot 10^{-24}$ არის წყალბადის ატომის წონა გრამობით.

ამ ფორმულაში თუ სპილენძის მნიშვნელობას ჩავსვამთ, მივიღებთ

$$\frac{(3,60)^3 \cdot 10^{-24} \cdot 8,96}{1,66 \cdot 10^{-24} \cdot 63,6} = 3,96.$$

უჯრედში ატომების რაოდენობა უთუოდ უნდა იყოს მთელი რიცხვი. აღნიშნული გამოთვლიდან ჩანს, რომ სპილენძის სტრუქტურისათვის ის 4-ის ტოლია. ადვილია იმაში დარწმუნება, რომ ერთ წახნაგდაცენტრილ უჯრედზე მოდის 4 კვანძი, ამიტომ სპილენძის ატომების ერთადერთი შესაძლებელი განაწილება წახნაგდაცენტრილ უჯრედში იქნება მათი განაწილება მესრის კვანძებში.

მესრის ყოველი კვანძი დაკავებულია სპილენძის ერთი ატომით. როთულ



ნახ. 139. სპილენძის სტრუქტურა

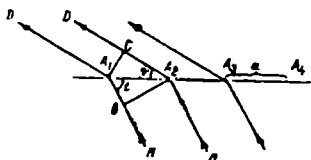
სტრუქტურებში მესრის ერთ კვანძთან ხშირად დაკავშირებულია ატომების მთელი ჯგუფი.

აღსანიშნავია, რომ ზემოთხსენებული ფორმულა შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ნივთიერების მოლეკულური წონის განსაზღვრისათვის.

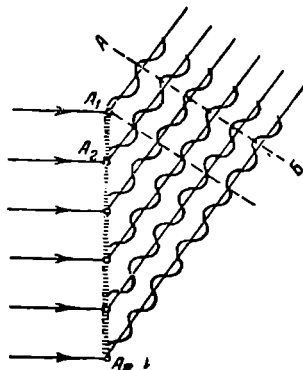
§ 2. კრისტალი სტრუქტურის დიფრაქციული მახასიათებელი

როგორც დიფრაქციული სურათის ელემენტარული განხილვიდან არის ცნობილი, თუ II დაკეპული სხივები განლაგებულია i კუთხით ერთიმეორისაგან a მანძილზე განლაგებული $A_1 A_2 \dots A_n$ ხერხელების ხაზის მიმართ (ნახ. 140), მაშინ დიფრაგირებული სხივები DD მიმართულებით გავრცელდებიან იმ შემთხვევაში, როცა სულათა სხვაობა $CA_2 - A_1 B$ სინათლის ტალღების სიგრძის მთელი რიცხვების $n\lambda$ ტოლი იქნება, ე. ი.

$$a(\cos \varphi - \cos i) = n\lambda, \quad (3)$$



ნახ. 140. დიფრაქციული მესრიდან სხივების არეკვლის პირობები



ნახ. 141. რენტგენის სხივების დიფრაქცია ატომთა რიგით

სადაც n შეიძლება თანმიმდევრობით მიიღოს მნიშვნელობები 0, 1, 2, 3 და ა. შ., i კუთხის შეცვლის შესაბამისად. ამრიგად, თუ ცნობილია ტალღის სიგრძე λ , არეკვლის თანმიმდევრობა n და დაკეპული (i) და დიფრაგირებული φ სხივის კუთხეები, მაშინ (3) ფორმულით ადვილად განისაზღვრება ხერხელებს შორის მანძილი — იდენტურობის პერიოდი.

ანალოგიურად შეიძლება წარმოვიდგინოთ რენტგენის სხივების დიფრაქცია ერთგანზომილებიანი კრისტალიდან, ე. ი. ატომების რიგიდან, რომლებიც განლაგებული არიან ერთ სწორზე, ტოლი მანძილებით (ნახ. 141). მაგრამ, რადგან ნახაზის სიბრტყის მიმართულება არაფრით არ განსხვავდება სხვა მიმართულებებისაგან, რომლებიც განლაგებული არიან ატომების ხაზის $A_1 A_2 \dots A_n$ მიმართ φ კუთხით, ამიტომ დიფრაგირებული სხივები ამ ხაზის ირგვლივ კონუსს წარმოქმნიან. კონუსის კუთხე დამოკიდებული იქნება n სიდიდეზე (ტალღების სიგრძის გამოხატული რიცხვი, რომელიც თავსდება სულათა სხვაობის სიდიდეში $n=1, 2, 3, \dots$ ნახაზზე). რადგან დიფრაქციის პირობა შესრულებული იქნება სხვადასხვა n -სათვის, ამიტომ გვექნება არა ერთი, არამედ რამდენიმე დიფრაქციული კონუსი (ნახ. 142).

დიფრაქცია ბრტყელი ბადიდან ნაჩვენებია 143 ნახაზზე. საერთოდ ბადე განისაზღვრება იდენტურობის ორი — a და b — პერიოდით და γ კუთხით. მო-

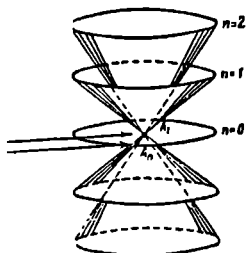
ცემულია ერთი დიფრაქციული კონუსი A მწკრივიდან და ერთი B მწკრივიდან. პირველ პირობას შეესაბამება განტოლება

$$a(\cos \varphi_1 - \cos i_1) = n\lambda,$$

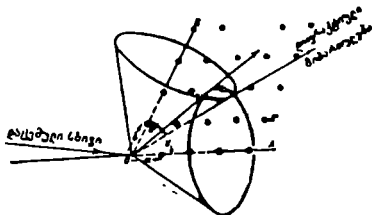
მეორეს

$$b(\cos \varphi_2 - \cos i_2) = m\lambda.$$

ორგანზომილებიანი ბადიდან დიფრაქციისათვის ორივე პირობა ერთდროულად უნდა შესრულდეს. ამ შემთხვევაში ბადე გაფანტავს ერთსა და



ნახ. 142. ატონთა რიგებით შექმნილი დიფრაქციული კონუსები



ნახ. 143. ატომთა ბადით შექმნილი დიფრაქციული სურათი

იმევე ფაზაში. დიფრაქციული მიმართულებები იქნება ორი კონუსის გადაკვეთის ხაზები (ნახ. 143).

სამგანზომილებიანი (ე. ი. რეალური) კრისტალიდან დიფრაქციის შემთხვევაში ერთდროულად უნდა შესრულდეს სამი პირობა:

$$a(\cos \varphi_1 - \cos i_1) = n\lambda,$$

$$b(\cos \varphi_2 - \cos i_2) = m\lambda,$$

$$c(\cos \varphi_3 - \cos i_3) = l\lambda.$$

(4)

თუმცა, საერთოდ ამის შესრულება არ ხდება, რადგან კონუსების მესამე სისტემის გადაკვეთა სრულებით არაა აუცილებელი იმავე ხაზებზე გადიოდეს, სადაც ვადის პირველი ორის.

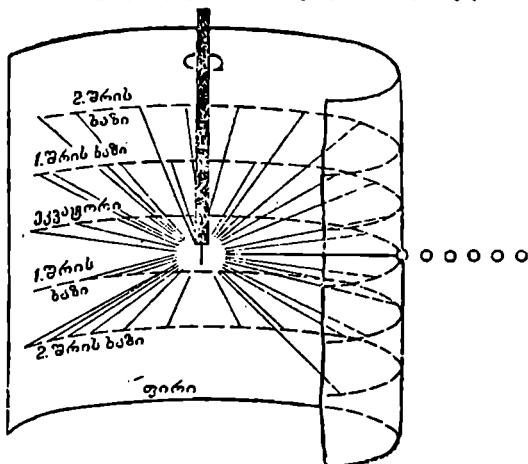
იმისათვის, რომ სამივე პირობა ერთდროულად შესრულდეს, ე. ი. რომ სივრცითი შესერი რენტგენის სხივებს ერთსა და იმავე ფაზაში ფანტავდეს, საჭიროა რაღაც ინტერვალში რენტგენის სხივების ტალღის სიგრძის ან დაცემის კუთხის განუწყვეტელი ცვლებადობა. პირველ შემთხვევაში რენტგენოგრაფის მისაღებად იყენებენ არა დამახასიათებელ (მონოქრომატულ) გაიოსხივებას, არამედ თეთრს (არა მონოქრომატულს) (ლაუნეს მეთოდი). მისი ნაკლია ის, რომ დიფრაქციული მაქსიმუმის შესატყვის და რენტგენოგრაფზე შავი ლაქების წარმოშობა სხივებს აქეთ სხვადასხვა ტალღის სიგრძე, რაც ძალიან ართულებს ყველა ფაქტორის გათვალისწინებას, რომლებიც ლაქების ინტენსიურობაზე მოქმედებენ.

მეორე შემთხვევაში იყენებენ მონოქრომატულ რენტგენის სხივებს. მაგრამ კრისტალი ნელა და თანაბრად ბრუნავს ლერძის ირგვლივ, რომელიც ემთხვევა რომელიმე კრისტალოგრაფიულ მიმართულებას (მბრუნავი კრისტალი).

ტალის მეთოდის). მაშინ, რაღაც განსაკუთრებული მდებარეობის და განსაკუთრებული კუთხეების დროს, რომლებიც ერთდროულად სამივე განტოლებას (4) აკმაყოფილებენ, წარმოიშობა ხანმოკლე „აფეთქება“—დიფრაქციული სხივი, რომელიც რენტგენოგრაფიაზე მუქი ლაქას სახით ტოვებს კვალს. ამ მეთოდის ის ნაკლი არა აქვს, რაც ლაუეს მეთოდს. ამიტომ რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის დროს მას გაცილებით უფრო ხშირად იყენებენ. ლაუეს მეთოდს, ჩვეულებრივ, იყენებენ მხოლოდ კრისტალის სიმეტრიის განსაზღვრისათვის ან დაუწახნაგებელი კრისტალური ნამტერევეების ორიენტირებისათვის.

§ 3. მესრის პარამეტრებისა და ტიპის განსაზღვრის მეთოდები

მესრის პარამეტრების განსაზღვრის ყველაზე უფრო მოხერხებული მეთოდია ბრუნვის მეთოდი. ამ მეთოდის მიხედვით კრისტალი ცილინდრულ კამერაში თავსდება. მის რომელიმე კრისტალოგრაფიულ მიმართულებას (კონკრეტულობისათვის ეს იყოს c ღერძი) შეუთავსებენ ცილინდრის ღერძს. გადაღების დროს ფოტოგრაფიული ფირი კამერის შიგა ზედაპირს უშუალოდ



ნახ. 144. ბრუნვის რენტგენოგრაფიის წარმოშობა

ებება. მონოკრომატული რენტგენის სხივი მიმართულია ბრუნვის ღერძის მართობულად.

დიფრაქციული სხივები განლაგებული უნდა იყოს კონუსების ჯგუფზე (ნახ. 144), რომელიც აკმაყოფილებს პირობას

$$c \cos \varphi = n\lambda,$$

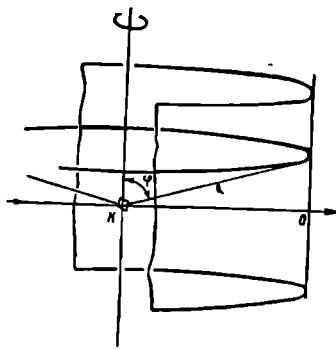
სადაც c კრისტალის იდენტურობის პერიოდია იმ მიმართულებით, რომელიც ემთხვევა ბრუნვის ღერძს. კონუსის წვერო ემთხვევა კრისტალს, ხოლო ღერძი—ბრუნვის ღერძს (ნახ. 145).

ყოველი კონუსი ცილინდრულ ფირს გადაჰყვეთს სწორ ხაზზე, რომელსაც შრის ხაზი ეწოდება. ყ კუთხეები განისაზღვრება ეკვატორული (ნულოვანი) შრის ხაზით პირველ $n=1$ -მდე, მეორე $n=2$ -მდე და ა. შ. რასაკვირველია, კამერის დიამეტრი ცნობილი უნდა იყოს. შრის ხაზი იქნება არა მთლიანი, როგორც ერთგანზომილებიანი კრისტალის დიფრაქციის შემთხვევაში, არამედ წყვეტილი. ე. ი. შეიძლება ცალკეული ლაქებისაგან. ყოველი ლაქა აკმაყოფილებს არა ერთს (3), არამედ ერთდროულად სამ პირობას (4), როგორც ეს წინა პარაგრაფში აღვნიშნეთ.

ბრუნვის რენტგენოგრაფა ნაჩვენებია 146 ნახაზზე.

თუ გამოვყენებთ ფორმულას (2), აღნიშნულ რენტგენოგრაფზე ადვილად განვსაზღვრავთ კრისტალის იდენტურობის პერიოდებს, ე. ი. მისი მესრის პარამეტრებს.

მესრის ტიპის განსაზღვრისათვის აუცილებელია a , b და c პარამეტრების ცოდნა. შემდეგ მიიღება ბრუნვის რენტგენოგრაფები წახნაგების ბრტყელი დიაგონალების და სივრცითი დიაგონალების გასწვრივ. რომელიმე აღნიშნული მიმართულების გასწვრივ მესრის დაკენტირების შემთხვევაში პარამეტრი ორჯერ ნაკლები აღმოჩნდება, ვიდრე პრიმიტიული უჯრედიდან a , b და c მნიშვნელობის სავარაუდო გამოთვლის დროს.



ნახ. 145. კრისტალის იდენტურობის პერიოდის განსაზღვრა ბრუნვის რენტგენოგრაფით

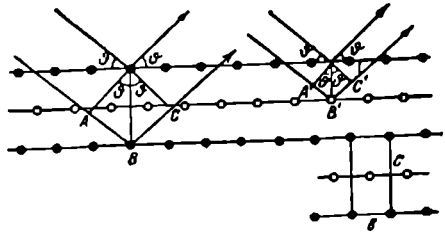
მესრის პარამეტრების განსაზღვრისათვის აუცილებელი არ არის განვახორციელოთ კრისტალის მთლიანი შემობრუნება 360° -ით. შრის ხაზების მისაღებად საკმარისია კრისტალი ირხეოდეს $15-20^\circ$ -ზე. ეს საკმაოდ შეამცირებს ექსპოზიციას და დააჩქარებს სამუშაოს. გადაღების ასეთ მეთოდს რხევის, ანუ ქანაობის მეთოდი ეწოდება.

მესრის ტიპი შეიძლება განისაზღვროს აკრთვე ერთი ან ორი ბრუნვის რენტგენოგრაფით, თუ ამ უკანასკნელის ინდიკირებას შუახდენთ. ინდიკირება ნიშნავს აჩრეკლი წახნაგების (უფრო ზუსტად, ბრტყელი ბადეების სისტემების, რომლებიც კრისტალის ნაძველი ან შესაძლებელი წახნაგების პარალელური არიან) სიმბოლოებისა და არეკვლის რიგის განსაზღვრას [ე. ი. n (2) ფორმულაში].

ინდიკირების სისტემაზე არ შეფერვებით, აღვნიშნავთ მხოლოდ, რომ a , b და c ღერძების ირგვლივ კრისტალის ბრუნვის დროს ან შესაბამისად პირველი, მეორე და მესამე სიმბოლოს ინდექსები ნულოვან შრის ხაზზე O -ის ტოლია, პირველზე 1-ის და ა. შ. ინდიკირების დროს აუცილებლად იქნება რეფლექსები სიმბოლოთი, რომელსაც აქვს საერთო მნიშვნელი, მაგალითად 220. ასეთი სიმბოლო აღნიშნავს ბრტყელი ბადეების (110) სისტემიდან არეკვლის მეორე რიგს.

წახნაგების სიმბოლოებისაგან განსხვავებით, რომლებიც მრგვალ ფრჩხილებში თავსდება, დიფრაქციული მაქსიმუმების სიმბოლოები უფრჩხილებოდ იწერება.

შეიძლება აღინიშნოს, რომ პრიმიტიულ მესერში გვხვდება ნებისმიერი სიმბოლოები hkl . სიერცედაცენტრილში მხოლოდ ისეთები, რომელშიც $h+k+l=2n$ (წყვილ რიცხვს). წახნაგდაცენტრილში გვხვდება არეკვლა, სადაც $h+k=2n$, $k+l=2n$ და $h+l=2n$ ან, სხვაგვარად, არეკვლა ყველა

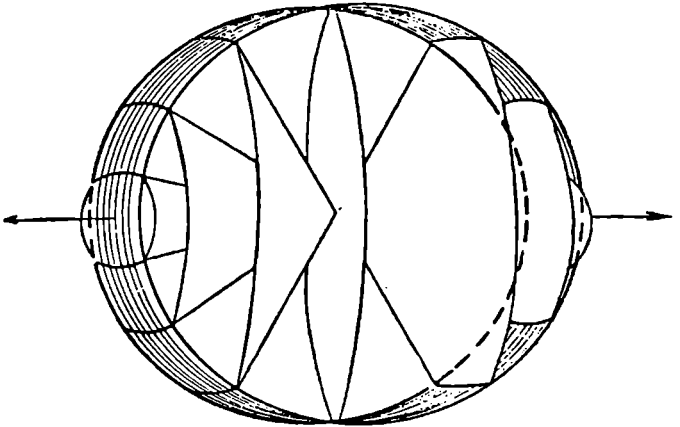


ნახ. 147. „თეთრი“ სფეროებით უჯრედის დაცენტრება იწვევს არეკვლის კენტი რიგების ჩ.კრობას

კენტი ან ყველა წყვილი ინდექსებით (ნული წყვილ რიცხვად ითვლება).

როდესაც აღნიშნული ჯამები კენტი რიცხვების ტოლია, მაშინ ელემენტარული დიფრაგირებული სხივები ერთიმეორეს აკრობენ და ჯამური დიფრაქციული ეფექტი ამ შემთხვევაში ნულის ტოლი გახდება.

ამ კანონზომიერების გაგება შარტივი მაგალითით შეიძლება (ნახ. 147). „შავი“ სფეროების სისტემით მოცემულია bc პრიმიტიული უჯრედი. ნახაზის

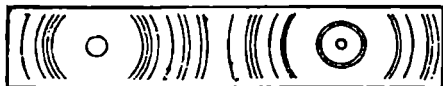


ნახ. 148. დებაეგო.მის წარმოშობა

ზედა ნაწილში არის არეკვლის სქემა, სელის სხვაობა $AB+BC=hl$. თუ შესერს „თეთრი“ სფეროებით დაეცენტრავთ, მაშინ სელის სხვაობა $A'B'+B'C'$ ოჯერ ნაკლები იქნება, ვიდრე $AR+BC$ შემთხვევაში, ამიტომ პირველი არეკვლა მ კუთხის დროს (და ნებისმიერი კენტი) ჩაქრება, რადგან სელის სხვაობა ამ დროს ტალღის სიგრძის ნახევრის ტოლი იქნება. წყვილი არეკვლა დარჩება. უჯრედის დაცენტრება „თეთრი“ კვანძებით იწვევს „შავი“ სფე-

ჩოებისაგან აგებულ ამრეკლ სიბრტყეებს შორის შუაზე „თეთრი“ სფეროებისაგან აგებული ამრეკლი სიბრტყეების ახალი სისტემის გაჩენას.

სხვა ძლიერ გავრცელებული მეთოდია ფხენილის მეთოდი (დებაი-შერერის მეთოდი). ამ შემთხვევაში ნამუში მზადდება დაწნეხილი ფხენილისაგან წვრილი ცილინდრის სახით და შექდება რენტგენის მონოქრომატული სხივების კონით. ამ დროს რენტგენოგრაფია იმიტომ მიიღება, რომ ცილინდრულ ნიმუშში უწყსრიგოდ განლაგებული კრისტალური მარცვლების მასაში ყოველთვის მოიპოვება მარცვლების რაღაც რაოდენობა ისეთი კუთხით, რომელიც ერთდროულად სამ პირობას (4) აკმაყოფილებს. ცხადია, რომ შრის ხაზები ამ დროს უკვე არ მიიღება და მიიღება მხოლოდ მთლიანი კონუსები 4 θ კუთხით, რომელთა ღერძი იქნება რენტგენის სხივების კონა (ნახ. 148). კოჰსიალური კონუსების ასეთი სისტემა ცილინდრულ ფირთან გადაკვეთაზე წარმოშობს მრუდების სისტემას, რომელიც ნაჩვენებია 149 ნახაზზე. ესაა ეგ-



ნახ. 149. Al დებაეკამის სქემა

რეთ წოდებული დებაეგრამა, ანუ ფხენილის რენტგენოგრამა. ასეთი რენტგენოგრამის ინდიციების შემდეგ აგრეთვე შეიძლება განსაზღვრულ იქნეს ბრავეს მესრის ტიპი და სიდიდე. ეს მეთოდი იმით არის მოხერხებული, რომ არ საჭიროებს ნიმუშებს მონოქრისტალის სახით. მაგრამ მას აქვს არსებითი ნაკლიც, რადგან ასეთი რენტგენოგრამის ინდიცირება გაცილებით უფრო ძნელია. ეს საკმაოდ ადვილად ხერხდება მაღალსიმეტრიულ კრისტალებში (კუბური), უფრო ძნელია საშუალო სინგონიების კრისტალებში და ყოველთვის არაა მოსახერხებელი დაბალსიმეტრიულ კრისტალებში.

§ 4. სიმეტრიის სიმპაციითი ჯგუფების განსაზღვრის მეთოდები

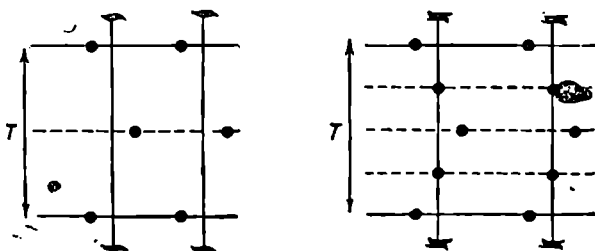
თუ სიმეტრიის ერთი სახის სივრცითი ჯგუფებს განვიხილავთ (იხ. მე-7 ცხრ. და 105—135 ნახ.), აღმოჩნდება, რომ ისინი ერთიმეორისაგან განსხვავდებიან ამა თუ იმ სრიალა არეკვლის სიბრტყეებისა და ხრახნილა ღერძების არსებობით.

სიმეტრიის ეს ელემენტები რენტგენოგრამაზე იძლევიან დამახასიათებელ ჩაქრობას. ეს ტერმინი ნიშნავს გარკვეული სიმბოლოს ლაქებს, რომლებიც რენტგენოგრამაზე არ მიიღება. „ჩაქრალი“ არეკვლის სისტემას უკვე შეეხედით მესრის ტიპის განსაზღვრის დროს. როგორც წინა პარაგრაფში აღვნიშნეთ, პრიმიტიულ მესერში შესაძლებელია ნებისმიერი არეკვლა hkl , ხოლო სივრცედაცენტრირულში მხოლოდ ისეთი, რომელიც აკმაყოფილებს პირობას $h+k+l=2n$. ამ მესერში ლაქა სიმბოლოთი 100 არ იქნება, მაგრამ შეიძლება იყოს ლაქა 200 სიმბოლოთი. (110) წახნაგების პარალელური ბადებიდან რენტგენოგრამაზე შეიძლება იქნეს როგორც პირველი რიგის 110 ლაქები, ისე მეორე და უფრო მაღალი რიგებისა: 220, 330 და ა. შ.

ხრახნილა ღერძები მათდამი მართომ ბრტყელ ბადეთა სისტემიდან არეკვლებს შორის ჰქნაინან კანონზომიერ ჩაქრობას. მაგალითად, ორმაგი ხრახ-

ნილა ღერძი, რომელიც კრისტალის Z ღერძის პარალელურია, იძლევა ჩაქრობას იმ არეკვლისას OS , რომლის დროსაც L კენტი რიცხვი იქნება; ოთხ-მაგი ხრახნილა ღერძი ჩაქრობას მოგვეცემს OO' მიმართულეზით ყველა არეკვლისას, გარდა იმისა, სადაც L ოთხის ჯერაღია. ეს იმით აიხსნება, რომ ხრახნილა ღერძები კმნიან უჯრედში „ჩადგმულ“ დამატებით სიბრტყეებს, რომლებიც რენტგენის სხივებს არეკლავენ. 150 ნახაზზე ხრახნილა ღერძების მართობი ეს დამატებითი სიბრტყეები აღნიშნულია წყვეტილი ხაზებით. ამავე მიზეზით სრიალა არეკვლის სიბრტყეებიც კმნიან კანონზომიერ ჩაქრობას ბრტყელი ბადეების სისტემაში სიმბოლოებით— $(hk0)$, $(h0l)$, ან $(0kl)$. ამგამად ცნობილია კარგად დაძუშავებული სქემები. რომელთა დახაარებით რენტგენოგრაფიაზე დამახასიათებელი ჩაქრობის არსებობის დროს შეიძლება განისაზღვროს სიმეტრიის სიერციითი ჯგუფი.

ამ უკანასკნელი მაგალითებიდან ჩანს, რომ სიმეტრიის სიერციითი ჯგუფის განსაზღვრისათვის უდიდესი მნიშვნელობა აქვს არეკვლას ბრტყელი ბადეების სერიიდან, რომლებიც კოორდინატული სიბრტყის პარალელური არიან. ბრუნვის რენტგენოგრაფიაზე (ნახ. 146) ასეთ სიბრტყეს შეესაბამება ნულოვანი (ეკვატორული) შრის ხაზი. ამ მიზეზით რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის დროს ხშირად წარმოებს მხოლოდ ასეთი ნულოვანი (ყოველი კო-



ნახ. 150. ხრახნილა ღერძების არსებობა იწვევს არეკვლის კანონზომიერ ჩაქრობას

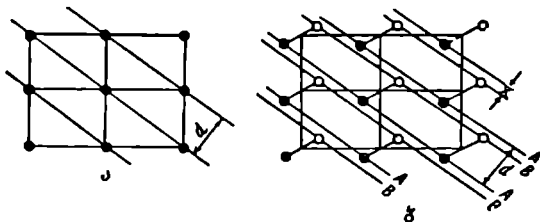
ორდინატული ღერძისათვის) შრის ხაზის გადაღება. არსებობს გადაღების მეთოდი, რომლის დროს ყველა შრის ხაზი, ერთის გარდა, შეიძლება ფარდით დაიფაროს ისე, რომ მათგან ლაქები ფოტოფირზე არ მოხვდეს. კამერა იმგვარადაა მოწყობილი, რომ ბრუნვის რენტგენოგრაფიის ნულოვანი შრის ხაზი ფირის მთელ სიბრტყეზე იშლება. ამ მიზნით კამერაში ბრუნავს არა მარტო კრისტალი, არამედ მოძრაობს ან ბრუნავს ფირიც. ეს ე. წ. შრის ხაზის გაშლის მეთოდი. კამერას რენტგენონომეტრი ეწოდება. ამგვარ გადაღების დროს ძლიერ ადვილდება რენტგენოგრაფების ინდივიუების პროექცია. ამიტომ გადაღების ეს მეთოდი ყველაზე მეტად გავრცელებულია იმ რთული ნივთიერებების ატომური სტრუქტურის კვლევის დროს, რომლებიც, ჩვეულებრივ, დაბალსიმეტრიულ კრისტალებს წარმოშობენ.

§ 5. კრისტალურ მონაკრძალში ატომთა მდებარეობის განსაზღვრა

მესრის პარამეტრების, მისი ტიპის და კრისტალის სივრცითი ჯგუფის განსაზღვრის შემდეგ შეიძლება ატომის მდებარეობის განსაზღვრა დაიწყო.

ამ მიზნისათვის პირველ რიგში საჭიროა განვიხილოთ საკითხი—როგორ აირეკლებიან რენტგენის სხივები კრისტალური მესრის სიბრტყეებიდან, თუ მესერში არის რაიმე ტიპის ატომი და: მაშასადამე, ისინი მესრის კვანძებში არ არიან განლაგებული.

151, ა ნახაზზე ნაჩვენებია მესერი (4 უჯრედი); 151, ბ ნახაზზე მესრის იგივე უჯრედები შეესებულია AB შედგენილობის („შავი“ და „თეთრი“ სფე-



ნახ. 151. ატომური მესრის შეცვლა მოლოკულურით მხოლოდ არეკლის ინტენსიობაზე მოქმედებს

რეები) ნივთიერების მოლეკულებით. განვიხილოთ რომელიმე არეკლა სიბრტყეების დიაგონალური სერიიდან სიბრტყეთა შორის d მანძილით, რომელთა კვალი ნახაზის სიბრტყის მართობულია.

დავუშვათ, რომ მესერზე (ა) სხივი ეცემა ისეთი Θ კუთხით, რომ არეკვლა ხდება სიბრტყეების სერიიდან სიბრტყეთა შორის d მანძილებით. რთულ სტრუქტურაში (ბ) ასეთივე Θ კუთხით მოხდება აგრეთვე არეკვლა, რადგან ეს კუთხე დამოკიდებულია მხოლოდ სიბრტყეთა შორის d მანძილის სიდიდეზე (რომელიც ა და ბ შემთხვევებში ტოლია). განსხვავება შეგვიძლია მდგომარეობს: ერთი სისტემის ყველა სიბრტყეზე (მაგ., A) არეკლილი სხივები ერთმეორესთან იქნებიან ერთნაირ ფაზაში. იგივე იქნება, რასაკვირველია, B სისტემის სიბრტყეებისთვისაც. მაგრამ, არეკვლა A სისტემიდან და B სისტემიდან ზოგად შემთხვევაში ერთნაირ ფაზაში არ იქნება, ასე რომ საერთო ამპლიტუდა ტალღებისა, რომლებიც სიბრტყეების ორივე სისტემიდან აირეკლება, უფრო მცირე იქნება, ვიდრე იმ შემთხვევაში, როცა A და B ატომები განლაგებული არიან ერთსა და იმავე სიბრტყეში საცდელი მიმართულებით, ე. ი. თუ x სიდიდე 0 ტოლი იქნება. თუ x სიდიდე $\frac{1}{2}d$ ტოლია, მაშინ A და B სიბრტყეებიდან წყვილი რიგის არეკვლას ექნება ერთნაირი ფაზა, კენტი რიგის არეკვლას კი საწინააღმდეგო ფაზები და ამიტომ ჩაქრებიან, ე. ი. რენტგენოგრაფიაზე ლაქები არ მიიღება, თუ A და B ერთი და იმავე ელემენტის ატომებია. თუ A და B ატომები სხვადასხვა ელემენტს შეეკუთვნებიან, მაშინ ასეთი არეკვლა მაქსიმალურად სუსტი იქნება, მაგრამ არა ნულის ტოლი. ეს გარემოება იმასთან არის დაკავშირებული, რომ ატომებიდან არეკ-

ლილი სხივების ინტენსიობა დამოკიდებულია ატომის ელექტრონების რაოდენობაზე, რომელიც ელემენტის ატომური ნომრის ტოლია.

ეს არის ეგრეთ წოდებული ატომური ფაქტორი f , რომელიც ყოველთვის უნდა გავითვალისწინოთ რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის ჩატარების დროს. თუ A და B სხვადასხვა ქიმიური ელემენტია, $f_A \neq f_B$. სიდიდე f ატომის გაფანჯვის უნარს ახასიათებს და დამოკიდებულია მასში ელექტრონების რაოდენობაზე და განაწილებაზე.

ზოგად შემთხვევაში $x \neq \frac{1}{2} d$ A და B სიბრტყეებიდან არეკლილ სხივებს შორის ფაზათა სხვაობა პირველი რიგის არეკლისათვის იქნება $2\pi \frac{x}{d}$, ან არეკლისათვის კი $2\pi \frac{\pi x}{d}$. განხილული მაგალითიდან ჩანს, რომ

რენტგენოგრაფიაზე ლაქების განლაგება და რაოდენობა დამოკიდებულია უჯრედის სიდიდეზე, მესრის და სიერციითი ჯგუფის ტიპზე. ლაქების ინტენსიობა დამოკიდებულია მესერში ატომების რაოდენობაზე, მათ ტიპზე და ურთიერთგანლაგებაზე.

განხილულ მაგალითში იგულისხმებოდა, რომ ყველა ტიპის ატომთა სიბრტყეებზე არეკლილ ტალღებს აქვთ ერთნაირი საწყისი ფაზები. სინამდვილეში კი, საერთოდ, ხდება სხვადასხვა ატომთა სიბრტყეების საწყისი ფაზების გადაადგილება, რაც დამოკიდებულია ამ ატომთა კოორდინატებზე ან შესაბამისად ელემენტარულ უჯრედში კოორდინატთა სათავეს არჩევის ადგილზე.

ამიტომ თვით რენტგენტურის სხივის საწყისი ფაზაც ჩვენთვის უცნობი რჩება.

ცენტრსიმეტრიულ კრისტალში, თუ კოორდინატთა სათავეს სიმეტრიის ცენტრებს შევუთავსებთ, მოხდება ფაზათა გადაადგილების ისეთი კომპენსაცია, რომლის დროსაც საწყისი ფაზები მიიღებენ 0 ან π მნიშვნელობას. ამიტომ საწყისი ფაზათა განუსაზღვრელობის პრობლემა გადაიქცევა რენტგენტური (ყველა ხარისხის ატომთა ჯამური) სტრუქტურული ამპლიტუდების ნიშნის განსაზღვრის პრობლემად, რაც გაცილებით ამარტივებს რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის ბოლო მსვლელობას.

რენტგენის არეკლილი სხივების ინტენსიურობის გამოსათვლელად არსებობს კარგად დამუშავებული სისტემა, თუ ცნობილია ატომთა მდებარეობა მესერში. ამიტომ, თუ რაიმე მოსაზრების საფუძველზე შევძლებთ უჯრედში ატომების განლაგების წარმოდგენას, მისი სისწორის შემოწმება ზესაძლებელია. ამისათვის გაიანგარიშებენ ყველა ლაქის ინტენსიურობას ატომთა განლაგების ვარაუდის საფუძველზე და აღარებენ რენტგენოგრაფიაზე ლაქების ექსპერიმენტით მიღებულ ინტენსიურობას. თუ დამთხვევა არის, მაშინ უჯრედში ატომების განლაგების შესახებ ჩვენი ვარაუდი სწორია, თუ დამთხვევა არ არის, ნავარაუდები ვარიანტი სწორი არ არის. მაშინ საჭიროა სხვა ვარაუდი უჯრედში ატომების განლაგების შესახებ და კვლავ გამოთვლით შემოწმება. ამა თუ იმ ვარიანტის დაშვების დროს მხედველობაში უნდა მივიღოთ ფედოროვის სიმეტრიის ჯგუფი და მისთვის შესაძლებელი წერტილების

წესიერი სისტემები. კრისტალთა სტრუქტურის გაშიფრვის ასეთმა მეთოდ-
მა „კდისა და შედღობის“ მეთოდის სახელწოდება მიიღო. ის დიღხანს იყო
რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის ერთადერთი მეთოდი.

§ 6. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის ჰარმონიული მეთოდი

თუ ტალღების ამპლიტუდები რომელიმე hkl მიმართულებით და ყოვე-
ლი სახის ატომის ფარდობითი ფაზები ცნობილია, როგორც, მაგალითად, იმ
შემთხვევაში, როდესაც ცნობილია უჯრედში ატომთა კოორდინატები, შეიძ-
ლება გამოთვლილ იქნას შემაჯამებელი სტრუქტურული ამპლიტუდა
 F_{hkl} ერთნაირი სიხშირის მქონე მარტივი, ჰარმონიული რხევების შეკრების
ფორმულით

$$F^2 = (f_A \cos \Phi_A + f_B \cos \Phi_B + \dots)^2 + (f_A \sin \Phi_A + f_B \sin \Phi_B + \dots)^2 \quad (5)$$

სადაც Φ_A — ატომების ფაზა, Φ_B — ატომების ფაზა.

თუ კრისტალს აქვს ინვერსიის ცენტრი და კოორდინატთა სათავეს მას
შევუთავებთ, მაშინ (5) ფორმულა შესაჩინებელ გამარტივდება, რადგან ამ
შემთხვევაში ნისი სინუსებიანი ნაწილი იკარგება:

$$F = 2f_A \cos \Phi + 2f_B \cos \Phi + \dots$$

როგორც წინა პარაგრაფში აღვნიშნეთ, სტრუქტურული ამპლიტუდე-
ბის გამოთვლილი მნიშვნელობების ექსპერიმენტულთან (რენტგენოგრაფის I
ლაქების ინტენსივობასთან, $F \sim \sqrt{I}$) დაპირისპირებით შეიძლება შევამოწ-
მოთ სტრუქტურის დასახელებული ვარიანტის სისწორე. შესაძლებელია სხვა
გამოთვლებიც, კერძოდ, შესაძლებელი ხდება კრისტალში ელექტრონული
სიმკვრივის განაწილების გამოთვლა.

როგორც პირველად ვ. ლ. ბრეგმა დაამტკიცა, რაკი ელექტრონული
სიმკვრივე კრისტალში პერიოდული და უწყვეტი ფუნქციაა, ამიტომ ის შეიძ-
ლება გაშლილ იქნეს ფურიეს მწკრივად. თეორიულმა განთვლამ გვიჩვენა,
რომ ამ მწკრივში კოეფიციენტებს სტრუქტურული ამპლიტუდები წარმოად-
გენენ.

მაშასადამე, თუ სტრუქტურული ამპლიტუდები ცნობილია, მაშინ ელე-
მენტარული უჯრედის ყოველ წერტილში შეიძლება ელექტრონული სიმკვრი-
ვის გამოთვლა. სიმკვრივის მაქსიმუმები (შემჭიდროებები) ატომების ადგილ-
მდებარეობას გვიჩვენებენ.

ელექტრონული სიმკვრივის გამოთვლის დროს აუცილებელი არაა უჯ-
რედში ძალიან დიდი რაოდენობის წერტილების რიგის დათვლა. პრაქტიკა
გვიჩვენებს, რომ კრისტალში ელექტრონული სიმკვრივის განაწილების გამო-
სათვლელად, ჩვეულებრივ, საქმარისია ელემენტარული უჯრედის ყოველი კო-
ორდინატული ლერძი 48 (ან 60) ნაწილად გაეყოთ. მაშინ უჯრედის მთელი
მოცულობა დაყოფილი აღმოჩნდება 48 პარალელეპიპედად. ყოველი მათგანი-
სათვის ელექტრონული სიმკვრივის გამოთვლით ეპოულობთ ელექტრონების
შემჭიდროების ადგილს, რითაც ატომების მდებარეობა განისაზღვრება.

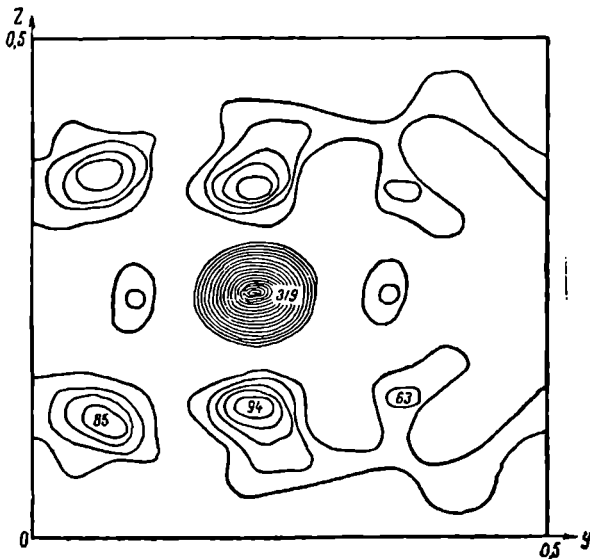
სამუშაოს შემოკლების მიზნით, ჩვეულებრივ, ელექტრონულ სიმკვრივეს ანგარიშობენ არა მთელ უჯრედში, არამედ მხოლოდ კოორდინატული სიბრტყის პროექციაზე. ორი შესაბამისი პროექტიდან ყოველი ატომისათვის შეიძლება სამი კოორდინატი მივიღოთ, ე. ი. ცალსახად განვსაზღვროთ სივრცეში მისი მდებარეობა.

X სიბრტყეზე ცენტრსიმეტრიული კრისტალის ელემენტარული უჯრედის ელექტრონული სიმკვრივის პროექცია ასე გამოისახება:

$$\rho(x,y) = \frac{1}{S} \sum_h \sum_k^{\pm\infty} \pm (F_{hk}) \cos 2\pi \left(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} \right), \quad (6)$$

სადაც S უჯრედის პროექციის ფართობია; x და y —უჯრედის მონაკვეთები.

სტრუქტურული ამპლიტუდის დადებითი ნიშანი ნიშნავს, რომ არეკლილი სხივების საწყისი ფაზა ნულის ტოლია, ე. ი. ემთხვევა იმ სხივის ფაზას, რომელიც



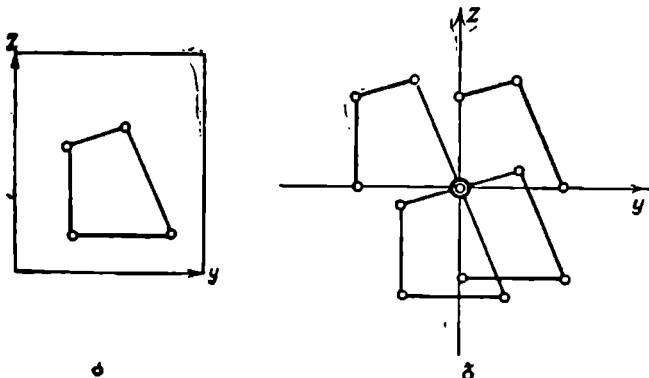
ნახ. 152. $[Pt(NH_3)_2Cl_4]$ -ის ელემენტარული სიმკვრივის პროექცია xy სიბრტყეზე

მელიც ელემენტარული უჯრედის (მესრის კვანძის) კოორდინატთა სათავედან მოდის. სტრუქტურული ამპლიტუდის უარყოფითი ნიშანი ნიშნავს კრისტალიდან არეკლილი სხივის და. კოორდინატთა სათავედან გამოსული სხივის საწინააღმდეგო ფაზებს.

მიღებულ პროექციაზე p -ს ტოლი მნიშვნელობის მქონე უჯრედების ცენტრები ისე უკავშირდებიან ხაზებით ერთმანეთს, როგორც ეს ტოპოგრაფიულ რუ-

ქაზე ხდება, სადაც ნაზები ტოლ სიმაღლეებს აერთებენ. ელექტრონული სიმკვრივის დიდი მაქსიმუმები, როგორც მთის მწვერვალები ტოპოგრაფიულ რუქაზე, ატრ-შების ცენტრებს შეესაბამებიან (ნახ 152).

სამწუხაროდ, ფურიეს ანალიზის მეთოდი ჯერჯერობით არ წარმოადგენს პირდაპირ მეთოდს, რადგან ექსპერიმენტით (რენტგენოგრაფებიდან) შეიძლება მიღებულ იქნას სტრუქტურული ამპლიტუდების მხოლოდ აბსოლუტური მნიშვნელობები $F_{h_0k_0}$, ხოლო საწყისი ფაზები (ნიშნები) წინასწარ უცნობია. ამ მიზეზის გამო, გაზომილი ინტენსიურობიდან მიღებული $F_{h_0k_0}$ მნიშვნელობების ჩასმით ფურიეს მწკრივებში ატომთა კოორდინატების პოვნა არ შეიძლება. ნიშნები კი შეიძლება ნოიბერნოს მხოლოდ მაშინ, როდესაც ატომის მდებარეობა წინასწარ ცნობილია. ამრიგად, შეიძლება გადაწყვიტოთ მხოლოდ შეზღუდული ამოცანა და, მაშასადამე, F -მწკრივები გამოვიყენოთ მხოლოდ შესაბამისად და დასახული ვარიანტის შეზღუდვი დაზუსტების



ნახ. 153. მაქსიმუმების გაჩენა პატერსონის პროექციაზე:
 ა—სტრუქტურის პროექცია; ბ—პატერსონის პროექცია

მიზნით (იხ. ქვემოთ). ამ შემთხვევაში ფურიეს მეთოდს თითქმის არ ექნება უპირატესობა „უკლისა და შეცდომის“ მეთოდთან შედარებით. ამგვარად ცნობილია რამდენიმე შრომა, მიძღვნილი სტრუქტურული ამპლიტუდების ნიშნების განსაზღვრის პრობლემისადმი. ამ პრობლემის საბოლოოდ გადაწყვეტა ელექტრონული სიმკვრივის მწკრივების აგების მეთოდს რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის პირდაპირ მეთოდად გადააქცევს.

ამგვარად დრდადაა გავრცელებული F^2 მწკრივების აგების მეთოდი, რომელიც პატერსონმა წარმოადგინა. F^2 -მწკრივის ფორმულას xy სიბრტყეზე პროექციისათვის შეიღვევი სახე აქვს:

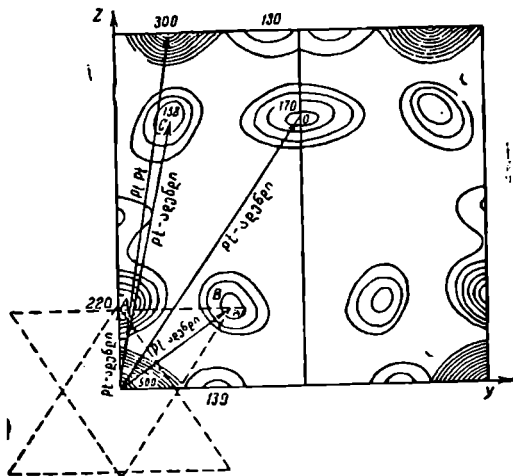
$$P(xy) = \frac{1}{S} \sum_{h_1} \sum_{k_1}^{+\infty} F_{h_1 k_1}^2 \cos 2\pi \left(h \frac{x}{a} + k \frac{y}{b} \right).$$

ამ შემთხვევაში აუცილებელი არ არის ექსპერიმენტულ მონაცემებს გარდასხვა რამის ცოდნა. პატერსონის მეთოდის ნაკლი ისაა, რომ F^2 -მწკრივების

პროექციაზე მაქსიმუმები ჯგეფ არ შეესაბამებოდა ატომების მდებარეობას. ასეთი მაქსიმუმების რაოდენობა გაცილებით მეტია უჯრედში ატომების რაოდენობაზე ეს მაქსიმუმები განისაზღვრება ატომთა წყვილების— A და B , A და C , B და C და ა. შ. ატომური ფაქტორებით და მათ შორის ვექტორული მანძილებით. მაქსიმუმების მიმართულება და მანძილი კოორდინატთა სათავედან შეესაბამება სტრუქტურის ყველა ატომთშორის ვექტორს.

153, ა ნახაზზე ნაჩვენებია ელემენტარული უჯრედის პროექცია, რომელიც ჰიპოთეზური სტრუქტურისა, რომელიც 4 ატომის შეიცავს. 153, ბ ნახაზზე ნაჩვენებია მაქსიმუმების განლაგება პატერსონის პროექციაზე, რომელიც ამ სტრუქტურას შეესაბამება. როგორც ჩანს, მაქსიმუმების რაოდენობა მნიშვნელოვნადაა გაზარდილი [N -ის ნაცვლად არის $N(N-1)$]. უკუადასვლა (ბ)-დან (ა) ზე საკმაოდ რთული ამოცანაა. ამიტომ პატერსონის იწკრივების პროექციის გაშიფრვა ხშირად ძალიან ძნელია.

მაგრამ, ზოგ შემთხვევაში, ამ მეთოდის გამოყენება საუკეთესო შედეგს იძლევა. მაგალითად, თუ საკვლევი ნივთიერების კიბიურ ფორმულაში ერთი



ნახ. 154. ატომთშორისი ფუნქციის პროექცია (პატერსონის ფუნქციები) $[Pt(NH_4)Cl]$ -ის yz სიბრტყეზე

ატომი მძიმეა, ხოლო დანარჩენები მსუბუქი, როგორც ეს ცნობილია მეტწილ კომპლექსნაერთებში, მაგალითად $Pt(NH_4)_2Cl_2$, მაშინ სტრუქტურის განსაზღვრის ამოცანა ცალსახად გადაწყდება, რადგან პატერსონის პროექციაზე მაქსიმუმების სიმძლვე ატომური ნომრების ნამრავლის პროპორციულია. მრავალ მაქსიმუმს შორის, რომლებიც ატომთშორის ვექტორებს შეესაბამება და მძიმე ატომებს მსუბუქ ატომებთან აერთებს, შეიძლება ადვილად მოეპყებნოთ დიდი მაქსიმუმი, რომელიც მთლიან ატომებს შორის მანძილებს შეესაბამება (აღებულ მაგალითში ეს იქნება ვექტორი $Pt-Pt$) (ნახ. 154).

თუ გვეცოდინება უჯრედში მძიმე ატომის მდებარეობა, განვსაზღვრავთ ფურციის ნწყვირის სტრუქტურული ამპლიტუდების ნიშნებს წინასწარი დაშვებით, რომ ისინი ნამდვილად გაპირობებული არიან მძიმე ატომებით, ფურციის მწყვირის პარაფოკუსის აგებით შეიძლება მოიძებნოს მომდევნო ატომური ნომრის ელემენტის მაქსიმუმი. ჩვენს შემთხვევაში ეს იქნება Cl. ამის შემდეგ Cl ატომის მიახლოებითი კოორდინატების მიხედვით შესწორება შეგვაქვს ზოგი სტრუქტურული ამპლიტუდის ნიშანში, რომელიც სწორად არ არის გაანგარიშებული მხოლოდ ერთი (მძიმე) ატომის მდებარეობის გათვალისწინების დროს. შემდეგ შეიძლება ავარგოთ მეორე, ელექტრონული სიმკვრივის უფრო ზუსტი პოოქცია. სტრუქტურის სირთულის მიხედვით ეს შეიძლება რამდენიმეჯერ განმეორდეს (ჩვეულებრივ 3—4 ჯერ). ამაში მდგომარეობს თანდათანობითი მიახლოების მეთოდის არსი, რომელიც ამჟამად რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის ძირითად მეთოდს წარმოადგენს.

უველა ეს გაანგარიშება არაჩვეულებრივად შრომატევადია. მათი დაჩქარების მიზნით უკანასკნელ წლებში დაიწყეს სწრაფადმოქმედი ელექტრონული და სხვა მათემატიკური მანქანების ფართო გამოყენება. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის და გამოთვლითი ტექნიკის მნიშვნელოვანი სრულყოფის შედეგად უკანასკნელ წლებში გაშიფრულია მრავალი საკმაოდ რთული ქიმიური ნაერთის სტრუქტურა, ამ კვლევის შედეგები თანამედროვე კრისტალოქიმიის ფაქტიურ მასალას წარმოადგენს.

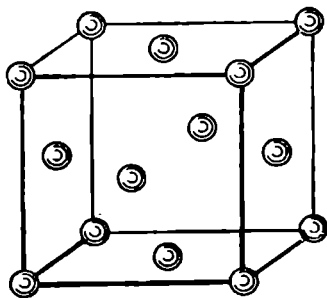
მეცნიერული
ქრისტალოგრაფიის ძირითადი ცნებები

თავი IX

**ქრისტალთა კირკალი ჩენტანოსტრუქტურული კვლევის
შედეგები**

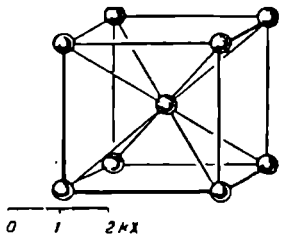
§ 1. ხალასი მბალევის საპი უპარტივისი ქრისტალური სტრუქტურა

რენტგენული ანალიზის მეთოდით განსაზღვრული ერთ ერთი პირველი სტრუქტურა არის სპილენძის სტრუქტურა. ჩატარებულმა კვლევამ გვიჩვენა, რომ სპილენძის სტრუქტურაში ბრავეს მესერს წახნაგდაცენტრილი კუბური მესერი წარმოადგენს. კუბის წიბოს სიგრძე $a=3,61\text{Å}$. ერთ ელემენტარულ უჯრედზე მოდის ოთხი ატომი.



ნახ. 155. სპილენძის სტრუქტურა

რადგან კუბურ წახნაგდაცენტრილი უჯრედში კვანძების რაოდენობა აგრეთვე ოთხის ტოლია, ამიტომ სპილენძის ატომების ერთადერთი შესაძლებელი განლაგება კრისტალურ მესერში იქნება მათი განლაგება მესრის კვანძებში



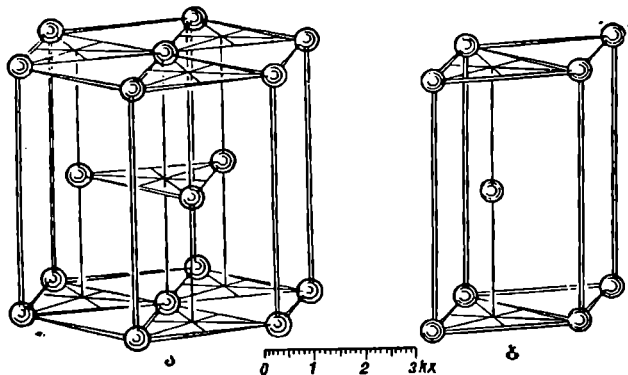
ნახ. 156. α -Fe სტრუქტურა

(ნახ. 155). ანალოგიური სტრუქტურა აქვს მრავალ სხვა ლითონსაც, მაგალითად Au ($a=4,07$), Ag ($a=4,08$), Al ($a=4,04$), Pt ($a=3,92\text{Å}$) და ა. შ.

α -Fe სტრუქტურა ნაჩვენებია 156 ნახაზზე. ამ სტრუქტურის ელემენტარული უჯრედი სივრცედაცენტრილი კუბია, რომლის გვერდი $2,86\text{Å}$ ტოლია. ერთ უჯრედზე მოდის ორი ატომი (მოკლედ ეს დაიწერება $n=2$). რადგან

ყოველი უჯრედი ორ კვანძს შეიცავს, ამიტომ, ისევე როგორც სპილენძის სტრუქტურაში, ამ სტრუქტურაშიც ატომთა ერთადერთ შესაძლებელ განლაგებას წარმოადგენს მათი განლაგება ზესრის კვანძებში. ანალოგიური სტრუქტურა აქვთ სხვა მეტალებსაც, მაგალითად Na ($a=4,28$), K ($a=5,33$), Ba ($a=5,01$), β -Ti ($a=3,32\text{\AA}$) და ა. შ.

მესამე უნიშვნელოვანესი სტრუქტურაა Mg სტრუქტურა (ნახ. 157). მაგნიუმის უჯრედი ჰექსაგონალურია; $a=3,20\text{\AA}$, $c=5,20\text{\AA}$. ყოველ უჯრედზე მოდის ექვსი ატომი: სამი მდებარეობს წვეროებში და ზახისის წახნაგების ცენტრში, ხოლო სამი ატომი—იმ სამი (ექვსიდან) ტრიგონალური პრიზმის ცენტრებში, რომლებიც შეიძლება მივიღოთ ჰექსაგონალური უჯრედის წარმო-



ნახ. 157. მაგნიუმის სტრუქტურა:
ა—სრული ჰექსაგონალური უჯრედი; ბ—მარტივი უჯრედი

სახეითი დაყოფით (ნახ. 157, ა). ამასთან „დასახლებული“ და „ცარიელი“ პრიზმები ერთიმეორესთან მორიგეობენ.

უნდა შევნიშნოთ, რომ სტრუქტურაში კოორდინატთა სათავეს არჩევა გარკვეულ ფარგლებში ნებისმიერია. ამიტომ მაგნიუმის სტრუქტურა შეიძლება სხვაგვარად წარმოვიდგინოთ, თუ მაგნიუმის საწყისი ატომი მიიღებს კოორდინატებს არა (000), როგორც ეს სურათზეა მოცემული, არამედ $\left(\frac{1}{3} \frac{2}{3} \frac{1}{4}\right)$, როგორც მიღებულია ჩვეულებრივ.

ანალოგიური სტრუქტურა აქვს α -Co ($a=2,51$; $c=4,07\text{\AA}$), α -Be ($a=2,28$; $c=3,58\text{\AA}$) და ა. შ. ხშირად ჰექსაგონალური კრისტალების სტრუქტურებს გამოხატავენ არა სრული ჰექსაგონალური უჯრედით, არამედ მარტივი პარალელეპიპედით, რომელიც სრული ჰექსაგონალური უჯრედის მესამედს შეადგენს (ნახ. 157, ბ).

სამი აღნიშნული სტრუქტურისათვის ფედლოროვის სიმეტრიის სივრცითი ჯგუფები შედგება: Cu— $Fm\bar{3}m$, α -Fe— $I\bar{4}32$ და Mg— $F6/mmc$.

§ 2. ატომთა რაოდენობა, რომელიც მოდის სტრუქტურის ერთ უჯრედში

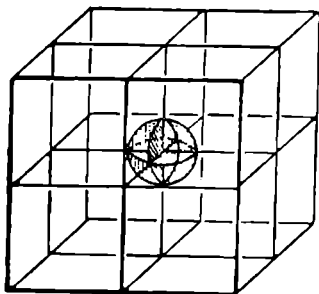
კრისტალთა სტრუქტურები რომ სწორად გავიგოთ, საჭიროა ვისწავლოთ სივრცით მოდელზე ან ნახაზზე გამოთვლა ყოველი ქიმიური ელემენტის ატომთა რაოდენობისა ერთ ელემენტარულ უჯრედზე.

მაგალითად, სპილენძის ერთ წახნაგდაცენტრილ კუბურ უჯრედზე მოდის ოთხი ატომი (ნახ. 155). ყოველი ატომი, რომელიც მდებარეობს ელემენტარული კუბის წვეროში, რვა უჯრედს მიეკუთვნება (ნახ. 158). კუბს აქვს რვა წვერო, მაშასადამე, ატომებიდან, რომლებიც აქ არიან განლაგებული, იმ უჯრედის წილად, რომელიც ავირჩიეთ როგორც საწყისი, მოდის $8 \cdot \frac{1}{8} = 1$

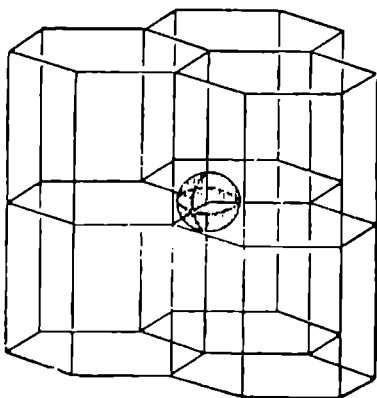
ატომი. ყოველი ატომი, რომელიც წახნაგის ცენტრში მდებარეობს, ორ უჯრედს მიეკუთვნება. მაშასადამე, წახნაგების ცენტრებში განლაგებული 6 ატომიდან არჩეულ უჯრედზე მოდის $6 \cdot \frac{1}{2} = 3$ ატომი. ამგვარად, სტრუქტურის

ყოველ უჯრედზე 4 ატომი მოდის.

α-Fe სტრუქტურაში ერთი უჯრედი მხოლოდ ორ ატომს შეიცავს. ერთი მიიღება უჯრე-



ნახ. 158. კუბური მესრის წვეროებზე განლაგებული ყოველი კვანძი რვა მეზობელ უჯრედს მიეკუთვნება



ნახ. 159. ჰექსაგონალური მესრის წვეროებში განლაგებული ყოველი კვანძი ექვს მეზობელ უჯრედს მიეკუთვნება

დის წვეროებზე განლაგებული რვა ატომისაგან, ხოლო მეორე—უჯრედის ცენტრში მდებარეობს და მთლიანად მას მიეკუთვნება.

Mg სტრუქტურაში სრულ ჰექსაგონალურ უჯრედზე ექვსი ატომი მოდის. ჰექსაგონალური პრიზმის წვეროებზე განლაგებული 12 ატომიდან ყოველი ატომი 6 უჯრედს მიეკუთვნება (ნახ. 159). ისინი უჯრედზე 2 ატომს გვაძლევენ $\left(12 \cdot \frac{1}{6}\right)$. ორი ატომი განლაგებულია ბაზისის წახნაგების ცენტრებში, რომლებიც ერთდროულად ორ უჯრედს მიეკუთვნებიან და საერთო ჯამში კიდევ ერთ ატომს გვაძლევენ $\left(2 \cdot \frac{1}{2}\right)$. უჯრედის შიგნით განლაგებული

სამი ატომი მთლიანად ერთ უჯრედს მიეკუთვნება. მაშასადამე, სულ ერთ უჯრედზე მოდის ექვსი ატომი ($2 + 1 + 3$).

თუ უჯრედად არჩეულია პრიმიტიული პარალელებიპედი, ჰექსაგონალური უჯრედის მოცულობის $\frac{1}{3}$ -ის ტოლი, მაშინ ის ორ ატომს შეიცავს. ამის დათვლა უშუალოდ 157, ბ ნახაზზეც შეიძლება. რვა ატომიდან ყოველი ატომი, განლ. გებული პრიმიტიული პარალელებიპედის წვეროებში, რვა ასეთ უჯრედს მიეკუთვნება; მათგან უჯრედზე მხოლოდ ერთი ატომი მოდის. მეორე ატომი მთლიანად პარალელებიპედის შიგნით მდებარეობს.

§ 3. წარბილების წესიერის სისტემების კარდენოზა სტრუქტურაში

ერთ უჯრედზე ატომების გამოთვლის დროს ატომები დაეყავით ჯგუფებად და ყოველი ჯგუფის გაანგარიშება მოვახდინეთ ცალკე-ცალკე. მაგალითად, სპილენძის სტრუქტურაში ოთხი ატომი ორ ჯგუფად დაეყავით: 1 და 3; რკინის ორი ატომიც ორ ჯგუფად დაეყავით—თითო ატომი თითო ჯგუფში; მაგნიუმის 6 ატომი სამ ჯგუფად დაეყავით: 2, 1 და 3. არ უნდა ვიფიქროთ, რომ ეს ატომები ერთიმეორისაგან რაღაც მნიშვნელობით განსხვავდებიან. Cu და $\alpha-Fe$ სტრუქტურებში ყველა ატომის ერთგვაროვნება ადვილად მტკიცდება იმით, რომ ისინი განლაგებულია შესაბამისი მესრების კვანძებში და მარტივი ტრანსლაციის შედეგად შეიძლება ერთიმეორეს შეუთავსდნენ. მაგნიუმის სტრუქტურაშიც ისინი ერთგვაროვანი არიან, მიუხედავად იმისა, რომ ლავდებიან არა მარტო მარტივი, განმეორებადი პარალელებიპედის წვეროებზე. ყველა ეს ატომი ერთიმეორესთან დაკავშირებულია სიმეტრიის სხვა ელემენტებით—სიმეტრიის ლერძებით, სიმეტრიის ცენტრებით ან სრიალა არეკვლის სიმბრტყეებით, რომელთა დახმარებით შეიძლება ისინი ერთიმეორეს შეუთავსდნენ. ყველა ისინი ლავდებიან ერთი წესიერი სისტემის წევრებში და ამიტომ კრისტალოქიმიურად ერთგვაროვნად უნდა ითვლებოდნენ. ეს შედეგი კრისტალოქიმიის დამწყებ შემსწავლელთა შეიძლება თავისთავად გასაგებ და ამიტომ ზედმეტ დასაყენადაც ეჩვენოთ. მაგრამ ასეთი ნაჩქარავი დასკვნა არ უნდა გადაკეთოთ, რადგან წიგნის მომდევნო თავებში მოცემულია მარტივი ნივთიერებების სტრუქტურების მაგალითები, სადაც ატომები კრისტალოქიმიურად მართლაც განსხვავებულნი არიან. ისინი, როგორც კრისტალოქიმიის აღნიშნავენ, „რამდენიმე ხარისხისაა“. მაგალითად, გრაფიტის, $\beta-Ni$ და სხვა მრავალი ნივთიერების სტრუქტურებში არის ორი ხარისხის ატომები. ერთი ხარისხის ნებისმიერ ატომს არავითარი სიმეტრიული გარდაქმნით არ შეუძლია შეთავსება მეორე ხარისხის ატომთან. კრისტალოქიმიურად ისინი განსხვავებული არიან და, მაშასადამე, განსხვავებულია მათი ელექტრონული აღნაგობაც.

§ 4. კრისტალის სტრუქტურა და სტრუქტურული ბიძი

კრისტალის სტრუქტურა ნიშნავს ჰატერიალური ნაწილაკების (ატომების, იონების, მოლეკულების) კონკრეტულ სივრცობრივ განლაგებას. 155, 156 და 157 ნახაზებზე ნაჩვენებია Cu , $\alpha-Fe$ და Mg სტრუქტურები. ყოველ

ნახაზზე აღნიშნულია მასშტაბი, რომლის დახმარებით ამ ნახაზებზე მოკუმულ სივრცით მოდლებზე შეიძლება განისაზღვროს ჩვენთვის საინტერესო მანძილი ორ ნებისმიერ ატომს შორის. მაგალითად, სპილენძის სტრუქტურაში ორ ატომს შორის უმოკლესი მანძილი იქნება $2,5 \cdot \overset{\circ}{\text{A}}$. ოქროს სტრუქტურაში იგივე მანძილი უდრის $2,87 \overset{\circ}{\text{A}}$. 155 ნახაზზე მასშტაბის შეცვლით შესაბამისად მივიღებდით ოქროს სტრუქტურას. თუ გვინტერესებს არა ატომებს შორის მანძილებს აბსოლუტური მნიშვნელობა, არამედ მხოლოდ ატომების ან ატომთა ჯგუფების ფარდობითი განლაგება კრისტალურში, მაშინ განისაზღვრება სტრუქტურული ტიპი. 155 ნახაზი შეიძლება გამოვსახოთ სპილენძის სტრუქტურული ტიპი, თუ მასშტაბს გავუქმებდით. სპილენძის სტრუქტურულ ტიპში ოქროს გარდა კრისტალდება ვერცხლი, ყრკინა და სხვა მრავალი.

ყველა ეს სტრუქტურა ერთნაირია. მსგავსობის სიზუსტის ფარგლებში. მაგრამ ეს ასეა ხოლოდ კუბური სინგონიის კრისტალთა უმარტივეს სტრუქტურებში. სხვა სინგონიების სტრუქტურულ ტიპებში განმეორებითი პარალელუპიპედების მსგავსების შენარჩუნება აუცილებელი არაა. აუცილებელია სიმეტრიის შენარჩუნება. მაგალითად, მაგნიუმის სტრუქტურულ ტიპს მიეკუთვნება როგორც $\beta\text{-Ca}$ ($a=3,98$; $c=6,52 \overset{\circ}{\text{A}}$, $c/a=1,65$), ისე αFe ($a=2,28$ $c=3,58 \overset{\circ}{\text{A}}$, $c/a=1,57$). სტრუქტურულ ტიპს, ჩვეულებრივ. სახელწოდება ეძლევა ერთ-ერთი იმ ნივთიერების მიხედვით, რომელიც ამ ტიპში კრისტალდება. ლიტერატურაში ტერმინი „სტრუქტურა“ ხშირად იხმარება როგორც ტერმინ „სტრუქტურული ტიპის“ სინონიმად.

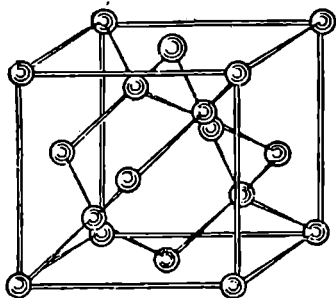
მომდევნო პარაგრაფებში აღწერილია უმთავრესი სტრუქტურული ტიპები.

§ 5. ალმასის და გრაფიტის სტრუქტურები

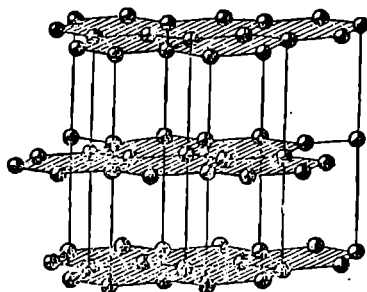
ალმასის სტრუქტურა ნაჩვენებია 160 ნახაზზე. მისი აღწერა შემდეგნაირად შეიძლება: ელემენტარული კუბური უჯრედი წარმოსახვით დაიყოფა 8 პატარა კუბად (ოქტანტად) სამი ურთიერთმართობი სიბრტყით, რომლებიც უჯრედის ცენტრზე გადიან მისი წახნაგების პარალელურად. ალმასის მთელ ელემენტარულ კუბურ უჯრედში განლაგებულია რვა ატომი. მათი ნახევარი (4 ატომი) მდებარეობს წახნაგადაცენარული კუბური იესრის კვანძებში, ხოლო მეორე ნახევარი (4 ატომი) — განლაგებულია ოთხი ოქტანტის (რეიდან) ცენტრებში. ყოველ კოორდინატულ მიმართულებაზე სტრუქტურაში „დასახლებული“ ოქტანტები კანონზომიერად მორიგეობენ „დაუსახლებელ“ ოქტანტებთან. ალმასის სტრუქტურის ფედოროვის (სივრცითი) ჯგუფია $Fd\bar{3}m$ ნახშირბადის ყველა ატომი განლაგებულია ერთი წესიერი სისუფის წერტილებზე, მაშასადამე, ისინი კრისტალოქიმიურად ერთგვაროვნები არიან, აუცილებელია აღინიშნოს, რომ C-C ატომებს შორის მანძილია $1,54 \overset{\circ}{\text{A}}$ და მათი ტეტრაედრული გარემოცვა ყველა ნაჯერი ალიფატური და ალიციკლური ნაერთის ანალოგიურია.

გრაფიტის სტრუქტურა ნაჩვენებია 161 ნახაზზე. ის ცალკეული შრეებისაგან შედგება. შრეში ნახშირბადის ატომები განლაგებულია წესიერი

ექვსკუთხედების წვეროებში. ექვსკუთხედების ცენტრები ცარიელი რჩება. შრების ურთიერთორიენტირება ისეთია, რომ ერთი შრის ექვსკუთხედის სა-
ნი წვერო მდებარეობს მომდევნო შრის ექვსკუთხედის ცენტრს ზემოთ. ამ-



ნახ. 160. ალუმინის სტრუქტურული ტიპი



ნახ. 161. გრაფიტის სტრუქტურული ტიპი

გვარად სრული ვერტიკალური ტრანსლაცია შრებს შორის გარკვევებულ მანძილის ტოლია. გრაფიტისათვის ფედოროვის სიმეტრიის ჯგუფია $P6/mmc$.

გრაფიტის მსგავს სტრუქტურებს, სადაც ერთ შრეში ატომებს შორის მანძილები შრებს შორის მანძილებზე გაცილებით ნაკლებია, შრეებრივი სტრუქტურები ეწოდება.

გრაფიტში ეს მანძილებია 1,42 და 3,39 Å. ალუმინის სტრუქტურის ანალოგიურად გრაფიტის სტრუქტურა არომბულ ნაერთთა პროტოტიპს წარმოადგენს.

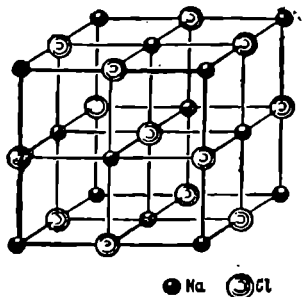
§ 6. AX ტიპის ნაერთთა უმარტივესი სტრუქტურები

AX ნაერთთა ფორმულის მქონე უმარტივეს აბორიგანულ ბინალურ ნაერთთა სტრუქტურული ტიპების უმრავლესობა განსაზღვრეს რენტგენ-სტრუქტურული ანალიზის გამოყენების პირველ წლებში, რადგან ამ ნაერთთა კრისტალებს ჩვეულებრივ აქვთ მაღალი სიმეტრია — კუბური ან ჰექსაგონალური, რაც, როგორც ცნობილია, მათი სტრუქტურის სრულ განსაზღვრას საკმაოდ აადვილებს. 162 ნახაზზე ნაჩვენებია N_2Cl სტრუქტურა, რომლის აღწერა ადვილი გასაგები გახდება, თუ ელემენტარულ კუბურ უჯრედს წარმოსახვით რვა პატარა კუბად (ოქტანტად) დავყოთ და ნატრიუმის და ქლორის ატომებს (იონებს) ყველა პატარა კუბის წვეროებზე გავანაწილებთ ისე, რომ ისინი ზუსტად ერთმეოფისთან მორიგეობდნენ. ცხადია აგოეთვე, რომ ნატრიუმის ცალკეული ატომები (წერტილების წესიერი სისტემა, რომელსაც ნატრიუმის ატომები იკავებენ) განლაგდებიან წახნაგდაცენტრილი კუბური მესრის კვანძებში. ქლორის ატომებიც ზუსტად ამავე კანონის მიხედვით განლაგდებიან. ეს ორი წესიერი სისტემა ურთიერთ მიმართ ნხლოდ გადაადგილებულია კოორდინატული ღერძის გასწვრივ a მანძილზე. თანაბარ საფუძველზე შეიძლება „მაგი“ სფეროები ნატრიუმის ატომებად, ხოლო „თეთრები“ ქლორის ატომებად მივიჩნიოთ და პირიქით.

ერთი ელემენტარული უჯრედი Na 4 ატომს და Cl 4 ატომს შეიცავს. მოკლედ ეს ასე დაიწერება: $n=4$. n სიდიდე უჯრედში განსაზღვრავს ფორ-

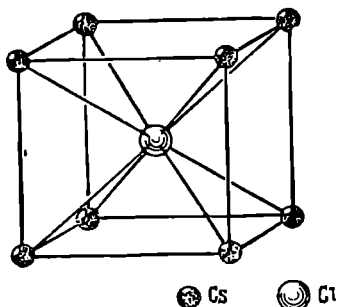
მულური ერთეულების რაოდენობას (ამ შემთხვევაში NaCl ერთეულებს). თუმცა, ლიტერატურაში ამ სიდიდის გამოსახატეად საერთოდ მიღებულია ტერმინი „მოლეკულა“ ასეთი ტერმინოლოგია პრინციპულ შეცდომას შეიცავს, რაც გაუგებრობას იწვევს და ხელს უშლის კრისტალური ნივთიერების აღნაგობის სწორად წარმოდგენას. ქვანარილის კრისტალებში არ არის NaCl-ის განცალკევებული ორატომიანი ჯგუფები, რომელთაც შეიძლება მოლეკულები ეწოდოთ. კვლევამ გვიჩვენა ასეთი მოლეკულების არარსებობა არაორგანულ ნაერთთა დიდ უმრავლესობაში.

მოლეკულურ სტრუქტურებში ტერმინები „ფორმულური ერთეული“ და „მოლეკულა“ ერთიფორმად ეუბნება. მაგალითად, ბენზოლის კრისტალური სტრუქტურის შემთხვევაში $n=4$ ნიშნავს, რომ ერთი უჯრედი შეიცავს C_6H_6 4 მოლეკულას. NaCl სტრუქტურული ტიპის ფედოროვის ჯგუფია $Fm\bar{3}m$.



ნ.ბ. 162. NaCl სტრუქტურული ტიპი

CsCl სტრუქტურული ტიპი ნაჩვენებია 163 ნახაზზე. ის ძალიან გავს α -Fe სტრუქტურულ ტიპს. α -Fe სტრუქტურაში ორი ერთნაირი ატომი



ნ.ბ. 163. CsCl სტრუქტურული ტიპი

განლაგებულია კუბური უჯრედის წვეროებში და ცენტრში. CsCl სტრუქტურაში ეს ადგილები სხვადასხვა ატომით (იონებით) არის დაკავებული. ეს ორივე მდებარეობა ეკვივალენტურია. ერთნაირი საფუძვლით „თეთრი“ და „შავი“ სფეროები შეიძლება როგორც ცეზიუმის, ისე ქლორის ატომები იყოს. თუ კოორდინატთა სათავეს ცეზიუმის ატომის სიმძიმის ცენტრს შევუთავსებთ, მისი კოორდინატები იქნება (000), ხოლო ქლორის ატომების კოორდინატები $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$. არაფერი არ

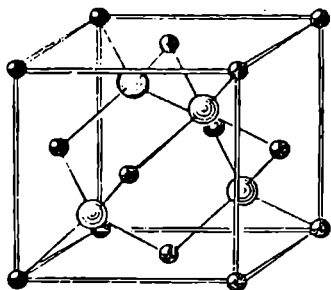
შეიცვლება, თუ კოორდინატთა სათავეს ქლორის ატომის სიმძიმის ცენტრში გადავიტანთ; მაშინ ცეზიუმის ატომის კოორდინატები იქნება $\left(\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}\right)$.

α -Fe და CsCl სტრუქტურული ტიპების დიდი გავრცელებული მსგავსების მიუხედავად, ისინი ერთიფორმიანაგან არსებითად განსხვავდებიან; α -Fe სტრუქტურაში არის ტრანსლაცია ელემენტარული კუბის წვეროებიდან მის ცენტრში. CsCl სტრუქტურაში კი ასეთი ტრანსლაცია არ არის. ამ მიზეზით პირველ სტრუქტურაში ელემენტარული უჯრედი იქნება სივრცედაცენტრირი,

ხოლო მეორეში—პრიმიტიული. რასაკვირველია, განსხვავებულია ფედოროვის სიმეტრიის ჯგუფებიც: $a\text{-Fe}-Im3m$ და $\text{CsCl}-Pm3m$.

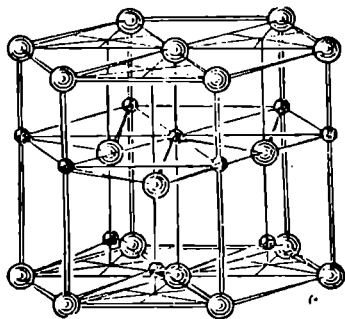
ZnS შედგენილობის კიმიური ნაერთები ბუნებაში, ჩვეულებრივ, გვხვდება ორ მოდიფიკაციაში: კუბურში (თუთიის ტყუარა, ანუ სფალერიტი) და ჰექსაგონალურში (ვურტიციტი).

თუთიის ტყუარას სტრუქტურა (ნახ. 164) ძალიან გავს ალმასის სტრუქტურას. ერთი ელემენტის ატომებს (სულ ერთია, თუთიისა თუ გოგირდის) უკავია წახნაგდაცენტრილი კუბური უჯრედის კვანძები, ხოლო მეორე ელემენტის ატომებს—ოთხი (რვიდან) პატაოა კუბის ცენტრები. ცარიელი ოქტანტები და აახლებულთან მორიგეობენ საწივე კოორდინატული ხიმარ-თულებით. ორივე მდებარეობა ერთიმეორის ისევე ეკვივალენტურია, როგორც



⊕ Zn ⊙ S

ნახ. 164. სფალერიტის ZnS სტრუქტურული ტიპი



● Zn ⊙ S

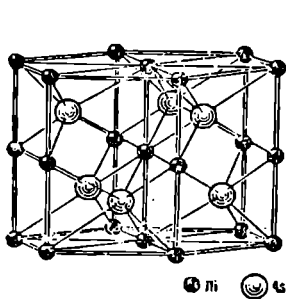
ნახ. 165. ვურტიციტის ZnS (ანუ ცინკიტის ZnO) სტრუქტურული ტიპი

NaCl სტრუქტურაში Na და Cl ატომების მდებარეობა ან CsCl სტრუქტურაში ცეზიუმის და ქლორის მდებარეობა. სფალერიტის სტრუქტურა და ალმასის სტრუქტურა ხასიათდება ბრავეს ერთნაირი მესრით—წახნაგდაცენტრილს კუბურით. მაგრამ მათი სიმეტრიის სივრცითი ჯგუფები სხვადასხვაა: ალმასის— $Fd3m$ და სფალერიტის— $F43m$.

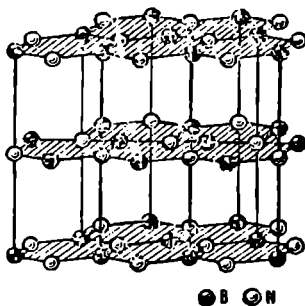
165 ნახაზზე ნაჩვენებია ვურტიციტის სტრუქტურა. ერთი ელემენტის ატომები განლაგებულია ისევე, როგორც მეტალური მაგნიუმის სტრუქტურაში, ე. ი. ჰექსაგონალური პრიზმის წვეროებზე, ბაზისის წახნაგების ცენტრში და სამი (ექვსიდან) ტრიგონალური პრიზმის (ცენტრში, რომლებიც მიიღება ჰექსაგონალური ელემენტარული უჯრედის წარმოსახვითი დაყოფის შედეგად. მეორე ელემენტის ატომები განლაგებულია პირველი ელემენტის უკვე დაკავებულ იმავე სამ ტრიგონალურ პრიზმაში და პრიმიტიული პარალელებიდან უკვე ვერტიკალურ წიბოზე. სტრუქტურაში მათ ისეთი მდებარეობა უკავიათ, რომ ისინი ტოლი მანძილებით არიან დაშორებულნი პირველი ელემენტის უახლოესი ოთხი ატომისაგან. ყველა მდებარეობა, რომლებიც უკავიათ თითოეული ელემენტის ატომებს, შეადგენს წერტილების ერთ წესიერ სისტემას. ორივე სისტემა, დაკავებული თუთიის

და გოგირდის ატომებით. ურთიერთ ეკვივალენტურია ისევე, როგორც ქვამარილის, $CsCl$ და სხვ. შემთხვევებში. ფედოროვის სიმეტრიის ჯგუფია $P6/mc$. ამ სტრუქტურულ ტიპს ზოგჯერ ცინკიტის ZnO სტრუქტურულ ტიპს უწოდებენ.

166 ნახაზი ასახავს ნიკელის $NiAs$ სტრუქტურულ ტიპს. $NiAs$ აღნაგობის აღწერა ასე შეიძლება: ელემენტარული უჯრედი შედგება ორი მოკლე ჰექსაგონალური პრიზმისაგან, რომლებიც ერთმანეთზე ფუძეებით არიან დადგმული (ასეთ უჯრედებს ხშირად „როსართულიანს“ უწოდებენ); ნიკელის ატომებს უკავიათ თითოეული ამ მოკლე ჰექსაგონალური პრიზმის ბაზისის წახნაგების ყველა წვერო და ცენტრი. მთელ უჯრედს, ჩვეულებრივ, წარმოსახვით დაეყოფთ ექვს ტრიგონალურ პრიზმად. დარიშხანის ატომები განლაგდებიან ყველა ექვს პრიზმაში, ყოველ სართულზე სამი. ამგვარად, ყოველ სართულზე იქნება სამი დასახლებული და სამი ცარიელი პრიზ-



ნახ. 166. $NiAs$ სტრუქტურული ტიპი



ნახ. 167. BN სტრუქტურული ტიპი

მა. ყოველი დასახლებული პრიზმის ზრით (და ქვევით) მდებარეობს მეორე სართულის ცარიელი პრიზმა და, პიოიქით, პირველი სართულის ყოველი ცარიელი პრიზმის ქვევით (და ზევით) მდებარეობს მეორე სართულის დასახლებული პრიზმა. წერტილების წესიერი სისტემები, დასახლებული ნიკელის და დარიშხანის ატომებით, ერთიმეორის ეკვივალენტური არ არიან, ამიტომ ნახაზზე თეთრი სფეროები გამოხატავენ დარიშხანის ატომების მდებარეობას, ხოლო შავები — ნიკელის ატომებისას. ამაშია არსებითი განსხვავება $NiAs$ სტრუქტურული ტიპისა წინა ტიპებისაგან. სიმეტრიის ფედოროვის ჯგუფია $P6/mmc$.

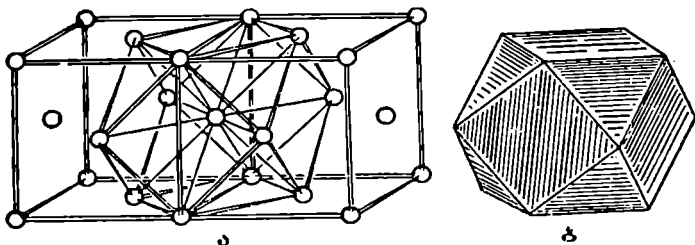
ამ პარაგრაფში სულ ბოლოს განვიხილავთ ბორის ნიტრიდის BN სტრუქტურას (ნახ. 167). ის ძალიან გავს გრაფიტის სტრუქტურას. მასში არის ჰექსაგონალური რგოლების უსასრულო ბრტყელი შრეები. ყოველ რგოლში სამი წვერო დაკავებულია ერთი ელემენტის ატომებით, ხოლო დანარჩენი სამი — მეორე ელემენტის ატომებით.

გრაფიტის სტრუქტურისაგან განსხვავებით სხვადასხვა შრისაგან შემდგარი რგოლები ზუსტად ერთიმეორის ქვეშ არიან განლაგებული, ... ამასთან,

-ვერტიკალურად (შესამე ჰიგის ლერძის გასწვრივ) ბორის და აზოტის ატომები მარჯვნივ. ხაზსადაზე. განმეორებითობის პერიოდი ϵ ლერძის გასწვრივ ორი შრის სისქის ტოლია. ფედოროვის $P6m2$.

§ 7. კოორდინაციული რიცხვი და კოორდინაციული მრავალწახნაგა

ატომის კოორდინაციული რიცხვი ეწოდება უახლოეს მეზობელ ატომთა რაოდენობას. თუ ლაპარაკია იონის კოორდინაციულ რიცხვზე, მაშინ იგულისხმება რაოდენობა მისი უახლოესი გარემომცველი იონებისა საწინააღმდეგო ნიშნით. თუ ამ უახლოეს ატომებს ან იონებს ერთივე რეთან სწორი ხაზებით შევერთებთ, ზოგადად მიიღება მრავალწახნაგა, რომელსაც კოორდინაციული მრავალწახნაგა ეწოდება. ატომი ან იონი, რომლის კოორდინაციული რიცხვი უნდა გამოითვალოს, სტრუქტურის მაღალი სიმეტრიის შეთხვევაში განლაგდება კოორდინაციული მრავალწახნაგას



ნახ. 168. კოორდინაციული რიცხვი 12 სიილენძის ტიპის სტრუქტურაში: ა—სიილენძის ატომების გარემოცვა სტრუქტურაში; ბ—კოორდინაციული მრავალწახნაგა კუბოტეტაედრი

ცენტრში, რომლის წვეროებში განლაგებულია უახლოესი ატომები ან იონები.

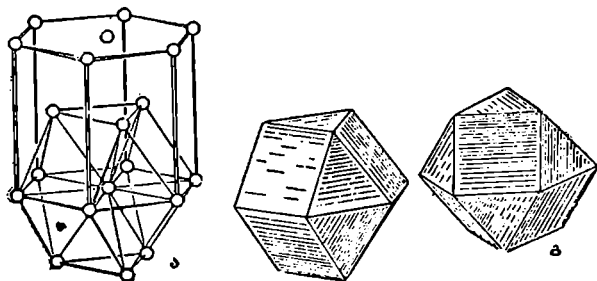
თუთიის ტყუარას მოდელზე (იხ. ნახ. 164) აღვილი დასათვლელია, რომ უახლოეს მეზობელ ატომთა რაოდენობა 4-ია. თუთიის ყოველი ატომი გარემოცულია გოჯირდის ოთხი ატომით და გოჯირდის ყოველი ატომი—თუთიის ოთხი ატომით; აღმასის სტრუქტურაში ოთხი კოორდინაციული რიცხვით ხასიათდება. ორივე სტრუქტურაში უახლოესი მეზობელი ატომები განლაგებული იქნება ტეტრაედრის წვეროებზე, ე. ი. ორივე ტიპისათვის კოორდინაციული მრავალწახნაგა იქნება ტეტრაედრი.

NaCl სტრუქტურაში (ნახ. 162) კოორდინაციული რიცხვი არის 6. ნატრიუმის ყოველი იონი გარემოცულია ქლორის ექვსი იონით, რომლებიც განლაგებულია ოქტაედრის წვეროებზე. ასეთვე გარემოცვა დამახასიათებელია ქლორის იონებისათვის ნატრიუმის იონების მიმართ. NiAs სტრუქტურა ხასიათდება აგრეთვე 6 კოორდინაციული რიცხვით. ნიკელის თითოეული ატომიდან უმოკლეს მანძილზე დარიზხანის ექვსი ატომი და პირიქით, იათი კოორდინაციული მრავალწახნაგები კი განსხვავებულია: ნიკელის ატომისა—ოქტაედრი, დარიზხანის ატომისა კი—ტრიგონალური პრიზმა.

CsCl სტრუქტურისათვის დამახასიათებელია კოორდინაციული რიცხვი 8.

საწინააღმდეგო ნიშნის იონები, რომლებითაც გარემოცულია ესა თუ ის იონი, კუბის წვერობზე მდებარეობენ. იმავე კოორდინაციული რიცხვით და მრავალწახნაგატი ხასიათდება α - Fe სტრუქტურული ტიპი.

სპილენძის სტრუქტურულ ტიპში ყოველ ატომს აქვს კოორდინაციული რიცხვი 12 (ნახ. 168, ა). კოორდინაციული მრავალწახნაგას ფორმა კუბოქტაედრია (ნახ. 168, ბ). კოორდინაციული რიცხვი 12 აქვთ აგრეთვე მაგნიუმის ტიპის სტრუქტურებსაც (ნახ. 157). ამ სტრუქტურის კოორდინაციული მრავალწახნაგა ხაზგეხები 169 ნახაზზე. კრისტალოგრაფიულად ის წარმოადგენს კომბინაციას ორი ტრიგონალური დიპირამიდისა და პინაკოიდისა



ნახ. 169. კოორდინაციული რიცხვი 12 მ-გნიუმის ტიპის სტრუქტურაში: ა—მაგნიუმი ატომის გარემოცვა სტრუქტურაში; ბ—კუბოქტაედრის ჰექსაონ.ლური ანალოგი; გ—კუბოქტ.ეფრი, დადგმული მესამე რიგის ღერძზე

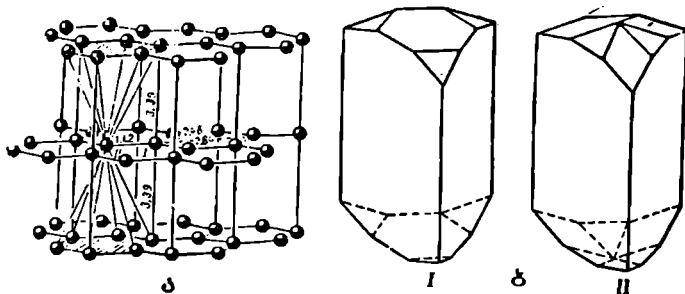
წახნაგებს შორის ისეთი კუთხეებით, როგორც კუბოქტაედრია. ამ მრავალწახნაგას გვერდით შესაღარებლად მოცემულია კუბოქტაედრი, დადგმული მესამე რიგის ღერძზე (გ). სრულიად ნათელია, რომ ორივე მრავალწახნაგა მიიღება ერთიმეორისაგან ფიგურის ერთი ნახევრის (მაგალითად, ზედას მიმართ ქვედა ნაწილის) EO° კუთხით მობრუნების შედეგად. მრავალწახნაგას (ბ) სპეციალური სახელწოდება არ აქვს. მას ხშირად, კუბოქტაედრთან ანალოგიის გამო, ჰექსაგონალურ კუბოქტაედრს უწოდებენ.

გრაფიტის და ბორნიტრიდის სტრუქტურები შეიძლება გამოვიყენოთ ისეთი სტრუქტურის მაგალითად, რომელსაც აქვს კოორდინაციული რიცხვი 3. ყოველი ატომი განლაგებულია ტოლგვერდა სამკუთხედის ცენტრში.

კოორდინაციული რიცხვის ცნება, რომელიც სავსებით ნათელია მისი გამოყენებისას კუბური სტრუქტურების მიმართ, თავის სიმარტივეს და თვალსაჩინოებას კარგავს, როგორც კი უფრო რთულ და დაბალ სიმეტრიულ სტრუქტურებზე გადავალთ. მაგალითად. Mg სტრუქტურულ ტიპს იდეალურ შემთხვევაში, ე. ი. თუ დავეშვებთ, რომ ატომებს აქვთ სფეროს ფორმა, ღერძების შეფარდება ექნება $c/a = 1,633$. მაგრამ, მგსრის კონსტანტები მეტალური მაგნიუმისა კი ასეთია: $a = 3,202 \text{ \AA}$ და $c = 5,199$, აქედან $c/a = 1,624$. მაშასადამე, 12 ატომიდან 6 განლაგებულია უმოკლეს მანძილზე— $3,190$, ხოლო დანარჩენი 6— $3,202$ მანძილზე. მაგნიუმის მსგავსი სტრუქტურა აქვს კალ-

ბიუმს, მაგრამ იდეალური თანაფარდობიდან c/a გადახრა Cd სტრუქტურაში უკვე მნიშვნელოვან სიდიდეს აღწევს: $a=2,973\text{\AA}$, $c=5,607$ და $c/a=1,886$. ასეთ სტრუქტურაში კოორდინაციული რიცხვი ზუსტად 12-ის ტოლად რომ ჩავთვალოთ, არ შეიძლება, რადგან მანძილები ორ ჯგუფად იყოფა—2.97 და 3.29. ჩვეულებრივ, ასეთ შემთხვევაში წერენ, რომ კოორდინაციული რიცხვი უდრის (6+6). ჩაწერის ეს წესი გვიჩვენებს, რომ ექვსი ატომი უახლოეს მანძილზეა განლაგებული იმ ატომიდან. როდელიც არჩეულია კოორდინატთა სათავედ, ბოლო შეიძლება ექვსი—რამდენადმე მოშორებით.

კიდევ უფრო რთულია კოორდინაციული რიცხვის განსაზღვრის ს კითხი გრაფიტის და ბორნიტრის სტრუქტურებში. ამ სტრუქტურებში უოკელი



ნახ. 170. კოორდინაციული რიცხვის განსაზღვრა გრაფიტის სტრუქტურაში (ა); ბ—ორი მრავალწახნაგა, რომელიც შეესაბამება ნახშირბდს და განსაკუთრებით—I და II—ატომს გრაფიტის სტრუქტურაში

ატომის კოორდინაციული რიცხვი თითქოს 3-ის ტოლი უნდა იყოს. გრაფიტის სტრუქტურაში ეს უმოკლესი მანძილი უდრის 1,42 და BN სტრუქტურაში—1,45 \AA . მაგრამ კოორდინაციულ რიცხვ 3-ს ვერ წარმოშობს დახურული კოორდინაციული მრავალწახნაგა; ამიტომ, ცხადია, რომ უფრო ზუსტი დაკვირვების დროს მხედველობაში უნდა მივიღოთ აგრეთვე ატომები, რომლებიც შეზოხებულ შრეებში არიან. აღმოჩნდა, რომ გრაფიტის სტრუქტურაში ატომები „ორ ხარისხად“ ნაწილდება. ერთი ხარისხის ატომს (I) ექნება კოორდინაციული რიცხვი 5 (3+2), მანძილებით 1,42 და 3,39, ხოლო მეორის (II) კოორდინაციული რიცხვია 15 (3+12). თუმცა, ექვსი არ შეიძლება საბოლოოდ მივიჩნიოთ, რადგან ატომს, არჩეულს სათავედ, თავისივე შრეში აქვს 9 ატომი, განლაგებული უფრო მოკლე მანძილებზე, ვიდრე მეზობელი შრეების უახლოესი ატომები (3,39); ექვსი 2,46 მანძილზე და სამი 2,84 \AA მანძილზე (ნახ. 170).

BN სტრუქტურაში ყველა ეს სიძნელე გვხვდება და, გარდა ამისა, მათ ემატება კიდევ სხვები. ბორის უახლოესი სამი ატომი იქნება აზოტის ატომები, და პირიქით. მაგრამ, კიდევ უფრო შორ მანძილზეა განლაგებული უკვე ერთსახელა ატომები. დაიშვის ახალი კითხვა: მივიღოთ თუ არა ატომთა განლაგების ეს თანაფარდობა. სხვადასხვა ავტორი ამ საკითხს სხვადასხვა-

გვარად წყვეტს. ა. ვ. შუბნიკოვის აზრით კოორდინაციული რიცხვი შემდეგნაირად უნდა მოიძებნოს: კოორდინატთა სათავედ არჩეულ ატომს წარმოადგენით აერთებენ ხაზებით ყველა დანარჩენ ატომს ან სტრუქტურაში და შემდეგ გაჰყავთ ამ ხაზების მართობული სიბრტყეები. თუ კოორდინაციული რიცხვი მართლაც ნივთიერების სტრუქტურაში განისაზღვრება, მაშინ სიბრტყეები გატარდება ორ ატომს შორის შუა მანძილზე; იონური ნაერთის შემთხვევაში ეს მანძილი იყოფა იმ იონთა რადიუსების პროპორციულად, რომელთა შორისაც ხაზია გატარებული. არჩეული ატომის ირგვლივ სიბრტყეების გადაკვეთის შედეგად წარმოიშობა ამოზნექილი მრავალწახნაგა, რომლის წახნაგთა რაოდენობა დაახასიათებს მის კოორდინაციულ რიცხვს.

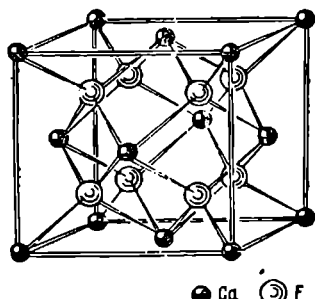
170. ბ ნახაზზე ნაჩვენებია ორი ასეთი ფიგურა, რომლებიც გრაფიტის სტრუქტურაში ნახშირბადის ორ სხვადასხვა ატომს შეესაბამება.

გამოთქმული აზრის დასასრულებლად უნდა აღვნიშნოთ, რომ წახნაგების რაოდენობის გარდა, მხედველობაში შეიძლება მივიღოთ ცალკეული წახნაგების სიდიდე, რომელიც გათიხატება, მაგალითად, პროცენტობით ფიგურის ზედაპირის მთელი ფართობის მიმართ.

ყველა ეს საკითხი დასმულია იმ სიხშირით, რომ გავრცელებილი სიძნელეები, რომლებიც წამოიჭრება კოორდინაციული რიცხვის ცხებრს დაზუსტების ცდის დროს. უმეტეს შემთხვევაში ჩვენი ითხნებისათვის საკმარისია პირველი მიახლოება, რასაც შემდგომში ყოველთვის დავეჯერდებით.

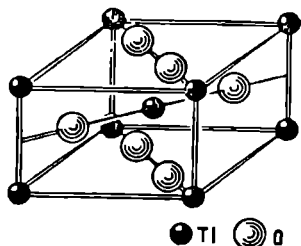
§ 8. AX₂ და A₂X ტიპის უმარტივესი სტრუქტურები

171 ნახაზზე ნაჩვენებია ფლუორიტის CaF₂ სტრუქტურული ტიპი. კალციუმის ატომები (იონები) მდებარეობენ წახნაგადცენტრილი კუბური მესრის კვანძებში, ფლუორის ატომები (იონები)—ყოველი ოქტანტის ცენტრში. კალციუმის ატომის კოორდინაციული რიცხვია 8, კოორდინაციული მრავალწახნაგა—კუბი; ფლუორის ატომების კოორდინაციული რიცხვია 4, კოორდინაციული მრავალწახნაგა—ტეტრაედრი. CaF₂ სტრუქტურულ ტიპში კოორდინაციული რიცხვები მოკლედ ასე დაიწერება: (8.4). ფედოროვის სიმეტრიის ჯგუფია Fm3m. ამ სტრუქტურულ ტიპში კრისტალდება მრავალი სხვადასხვა შედგენილობის ნივთიერება, კერძოდ, ThO₂, რომლის სახელსაც ზოგჯერ ამ სტრუქტურულ ტიპს უწოდებენ. ტუბე მეტალების ძანგელებს და სულფიდებს — Li₂O, Na₂O, Na₂S და სხვ.—აქვთ ანალოგიური სტრუქტურა, მაგრამ CaF₂ სტრუქტურაში კათიონებით დაკავებულ ადგილებს ამ სტრუქტურებში იკავებენ ანიონები და პირიქით. სტრუქტურული ტიპების ასეთ წყვილებს ხშირად ანტიზომორფულ წყვილებს უწოდებენ.



ნახ. 171. ფლუორიტის CaF₂ სტრუქტურული ტიპი

172 ნახაზზე ნაჩვენებია რუტილის TiO_2 ერთ-ერთი მოდიფიკაციის სტრუქტურული ტიპი. Ti -ის ატომები განლაგებულია უჯრედის წვეროებში და ცენტრში, ჟანგბადის ატომები—უჯრედის ბაზისის წახნაგის ერთ-ერთი დიაგონალის გასწვრივ და მის მართობ დიაგონალზე სიბრტყეში, რომელიც ბაზისის პარალელურია და უჯრედის ცენტრზე გადის. კოორდინაციული რიცხვია (6,3), კოორდინაციული მრავალწახნაგები—ოქტაედრი და სამკუთხედი. ფედოროვის სიმეტრიის ჯგუფია $I4/mnm$.

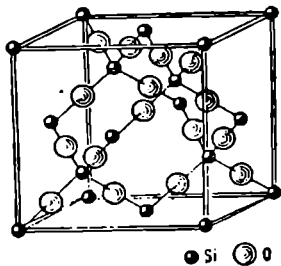


ნახ. 172. რუტილის TiO_2 სტრუქტურული ტიპი

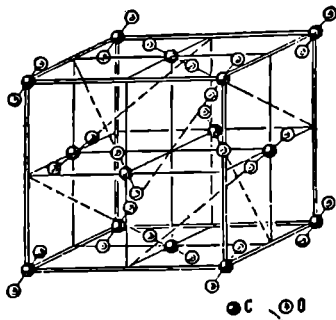
ატომები კუბურ უჯრედში განლაგებულია ისევე, როგორც ნახიჩბადის ატომები ალმასის სტრუქტურაში. სილიციუმის ყველ უახლოეს წვეილ ატომს შორის არის ჟანგბადის ატომი. სილიციუმის კოორდინაციული მრავალწახნაგა ტეტრაედრია, ჟანგბადისა კი გახედილი.

შეიდეგ განვიხილავთ CO_2 სტრუქტურულ ტიპს (ნახ. 174). ნახშირბადის კრისტალურ ორეზებს აქვს კუბური ბუჯი, სადაც ნახშირბადის ატომებს

სტრუქტურული ტიპების მაგალითად, რომელთაც კოორდინაციული რიცხვი (4,2) აქვთ, ავიღებთ SiO_2 მრავალრიცხოვან კრისტალურ მოდიფიკაციებს. მათგან აღვყერთ ყველაზე მაღალსიმეტრიულს — ქრისტობალიტის ტიპს (ნახ. 173). სილიციუმის



ნახ. 173. ქრისტობალიტის SiO_2 სტრუქტურული ტიპი



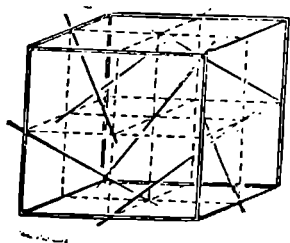
ნახ. 174. ნახშირბადის CO_2 სტრუქტურული ტიპი

უკეთეს წახნაგდაცენტრილი უჯრედის კვანძები. ჟანგბადის ატომები ქნიან განტელს, რომლის ცენტრში მდებარეობს ნახშირბადის ატომი. კოორდინაციული რიცხვებია (2, 1). თუ უჯრედს 8 პატარა კუბად დავანაწილებთ და ყოველ პატარა კუბში ავარჩევთ თითო სივრცით დიაგონალს (თითო მესამე რიგის ღერძს) ისე რომ ეს დიაგონალები უსასრულოდ გავრცელების დროსაც კი ერთიმეორეს არ გადაკვეთენ (იხ. ნახ. 175), მაშინ წარმოვდგენას შივი-

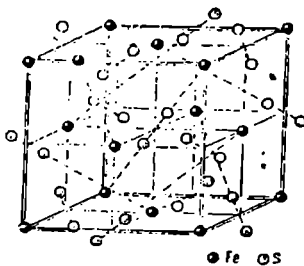
ლებთ კრისტალში $O=C=O$ მოლეკულების მიმართულებაზე. მატერიალური ნაწილაკების წაგრძელებული ფორმით განლაგების ეს ტიპი (მოტრევი) შიდა სტრუქტურულ ტიპი გვხვდება. მოკლედ მას ეწოდება „ოთხი მესამე რიგის არაგადასევეთ ღერძზე განლაგება“.

CO_2 -ის მსგავს სტრუქტურებს, რომლებშიც შეიძლება ცალკეული მოლეკულების გამოყოფა, მოლეკულური სტრუქტურები ეწოდება.

CO_2 სტრუქტურას გეომეტრიულად ძლიერ ჰგავს პირიტის FeS_2 სტრუქტურა (ნახ. 176). როგორც აღვნიშნეთ, წახნაგდაცენტრილი კუბური ზესრის

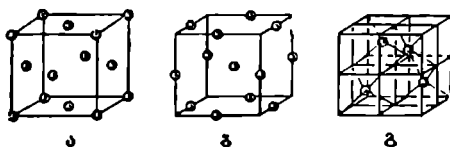


ნახ. 175. კუბური უჯრედი ოთხი სამ-მაგი, არა ურთიერთგადამკვეთი სიმეტრიის მესამე რიგის ღერძებით



ნახ. 176. პირიტის FeS_2 სტრუქტურული ტიპი

უჯრედი (ისევე როგორც მისი შესაბამისი წერტილების წესიერი სისტემა) შეიძლება განხილულ იქნას სხვადასხვა ასპექტში. 177 ნახაზზე მოცემულია წახნაგდაცენტრილი უჯრედი სამ ასპექტში. (ა)-ს შემთხვევაში წესიერი სისტემის საწყისი წერტილი მდებარეობს კოორდინატთა სათავეში და აქვს კო-



ნახ. 177. წახნაგდაცენტრილი კუბური ზესრის სამი ასპექტი

ორდინატები (000); (ბ)-ს შემთხვევაში ასეთი დამთხვევა არაა და საწყისი წერტილის კოორდინატებია $(\frac{1}{2}00)$; (გ)-ს შემთხვევაში საწყისი წერტილის კოორდინატებია $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$.

პირიტის FeS_2 სტრუქტურა CO_2 სტრუქტურისაგან იმით განსხვავდება, რომ რკინის ატომების (Fe^{2+} იონების) სიმძიმის ცენტრები და S_2 (S_2^{2-} მოლეკულური იონების) ჯგუფების სიმძიმის ცენტრები სტრუქტურაში იკავებენ (ა) და (ბ) მდებარეობას და არა ერთ-ერთ მათგანს, როგორც CO_2 სტრუქტურაში.

რაში. ორივე სტრუქტურის სიმეტრია, რასაკვირველია, ერთნაირი რჩება (ფედლოროვის ჯგუფი $Pn\bar{3}$), რადგან გოგირდის ორი ატომის შემაერთებელი სწორი S_2^- ყოველ ჯგუფში ემთხვევა პატარა კუბების ერთ-ერთ ზესაიე რიგის ღერძს. S_2^- ყველა ჯგუფი სტრუქტურაში განლაგებულია ოთხ სამმაგ არაგადამყვეთ ღერძზე. თუ S_2^- ჯგუფს ერთ სტრუქტურულ ერთეულად ჩავთვლით, FeS_2 სტრუქტურა $NaCl$ -ის სტრუქტურის ანალოგიური იქნება. რკინის ატომის კოორდინაციული რიცხვი გოგირდის ცალკეული ატომების მიმართ აგრეთვე ექვსის ტოლია. თუმცა, გოგირდის ყოველი ატომი რკინის მხოლოდ სამი ატომით არის გარემოცული.

§ 9. სტრუქტურების კლასიფიკაცია კოორდინაციული ჩიცხეების მიხედვით

ბინარულ ნაერთთა სტრუქტურების კლასიფიკაცია მოსახერხებელია კოორდინაციული რიცხვების მიხედვით (შემოკლ. კ. რ.). AX ტიპის ნაერთების კლასიფიკაციის დროს დამატებით ნიშნად შეიძლება კიდევ გამოყენებულ იქნეს სიმეტრია.

მაგალითად, AX შედგენილობის ნაერთთა კუბურ რიგში არის სამი ძირითადი სტრუქტურული ტიპი 8, 6 და 4 კოორდინაციული რიცხვებით (ცხრილი 8). ჰექსაგონალური რიგი იწყება $NiAs$ სტრუქტურული ტიპით, კ. რ. 6 და მთავრდება BN სტრუქტურული ტიპით, კ. რ. 3.

ცხრილი 8

AX სტრუქტურული ტიპების კლასიფიკაცია კოორდინაციული რიცხვების მიხედვით

კოორდინაციული რიცხვი	8	6	4	3
კუბური რიგის სტრუქტურული ტიპები	$CsCl$	$NaCl$	ZnS სფალერიტი	—
ჰექსაგონალური რიგის სტრუქტურული ტიპები	—	$NiAs$	ZnO	BN

AX_2 და უფრო რთული ბინარული ნაერთების სტრუქტურების კლასიფიკაცია აგრეთვე მოსახერხებელია კოორდინაციული რიცხვების მიხედვით (იხ. 9 ცხრილი).

ცხრილი 9

AX_2 სტრუქტურული ტიპების კლასიფიკაცია კოორდინაციული რიცხვების მიხედვით

კოორდინაციული რიცხვი	(8,4)	(6,3)	(4,2)	(2,1)
სტრუქტურული ტიპი	CaF_2	TiO_2 რუტილი	SiO_2 ქრისტობალიტი	CO_2

რუტილის TiO_2 სტრუქტურულ ტიპს (ნახ. 172) აქვს ფედოროვის სიმეტრიის ჯგუფი $P4_2/mnm$ და $n=2$. ტიტანის ორ ატომს უჯრედში უკავია ერთი წესიერი სისტემის წერტილების ადგილები კოორდინატებით $(000; \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2})$. ტანგბადის ოთხი ატომი აგრეთვე განლაგებულია ერთი სწორი სისტემის წერტილების ადგილებზე. ამ სისტემის წერტილებს კოორდინატებია $(x\bar{x}0; \bar{x}\bar{x}0; \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2}; \frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + x, \frac{1}{2})$. x სიდიდე შეადლება იცვლობდეს, მაგრამ სტრუქტურის სიმეტრია ამ დროს არ შეიცვლება. სხვადასხვა ნივთიერებას, რომლებიც ამ სტრუქტურულ ტიპში კრისტალდებიან, შეიძლება ჰქონდეს x პარამეტრის სხვადასხვა მნიშვნელობა, გამოსახული უჯრედის ნაწილებით. ატომთა განლაგების ზუსტი ცოდნისათვის საჭიროა განისაზღვროს არა მარტო სტრუქტურული ტიპი და მესრის კონსტანტები, არამედ პარამეტრებიც (მოცემულ მაგალითში x პარამეტრი). ამ ტიპის სტრუქტურებს პარამეტრიან სტრუქტურებს უწოდებენ.

რუტილის სტრუქტურა არის ერთპარამეტრიანი სტრუქტურა. უფრო ჩთულ სტრუქტურებს, რომლებიც რამდენიმე პარამეტრით ხასიათდებიან, მრავალპარამეტრიანი სტრუქტურები ეწოდება. პარამეტრიანი სტრუქტურებისაგან განსხვავებით $NaCl, NiAs, CsCl, ZnS$ და სხვ. ტიპის სტრუქტურებს ეწოდება უპარამეტრო სტრუქტურები. ამ სტრუქტურებში სტრუქტურული ტიპის და მესრის კონსტანტების ცოდნა საკმარისია სივრცეში ყველა ატომის მდებარეობის განსაზღვრისათვის. ერთ-ერთი ატომის თუნდაც ერთი კოორდინატის შეცვლა, მაგალითად $NaCl$ სტრუქტურულ ტიპში Nx -ის ატომის კოორდინატების შეცვლა მეორე ატომის კოორდინატების შენარჩუნებით, გამოიწვევდა სტრუქტურის სიმეტრიის მკვეთრ შეცვლას და, მაშასადამე, სხვა სტრუქტურული ტიპის გაჩენას.

უპარამეტრო სტრუქტურებში ატომებს შორის მანძილები, გამოსახული უჯრედის ნაწილებით, ყოვლთვის მუდმივი რჩება. პარამეტრიან სტრუქტურებში ის იცვლება პარამეტრის მნიშვნელობის შესაბამისად.

პარამეტრიან სტრუქტურულ ტიპებში პარამეტრის შეცვლა იწვევს კოორდინაციული მრავალწახნაგას ფორმის შეცვლას. 10 ცხრილში მოცემულია მესრის კონსტანტები და x პარამეტრის სიდიდეები, მიღებული ნ. ვ. ბელოვის და ვ. ი. მოკეევის მიერ სამი ნაერთისათვის, რომლებიც რუტილის კრისტალურ ტიპში კრისტალდებიან.

ცხრილი 10

ნივთიერება			c/a		$A \quad X$		
					ქ. რ. 4	ქ. რ. 2	
რუტილი TiO_2	.	4,56	2,95	0,61	0,13	1,96	2,14
სელაიტი MgF_2	.	4,57	3,40	0,63	0,31	1,93	2,04
კაიტიერიტი SnO_2	.	4,72	3,17	0,67	0,26	2,25	1,74

მხოლოდ MgF_2 სტრუქტურაშია მეტალის ატომის კოორდინაციულს მრავალწახნაგა იდეალური ოქტაედრის საკმაოდ მსგავსი, რაშიაც შეიძლება დაერწმუნდეთ, თუ პარამეტრს $r=0,31$ ჩავსვამთ ფორმულაში, რომელიც $Me-O$ ატომებს შორის მანძილებს განსაზღვრავს. ენგბადის ორი ატომისათვის, რომლებიც XY სიბრტყეში მდებარეობენ, ეს დამოკიდებულება გამოისახება ფორმულით

$$d_{Me-O} = xa\sqrt{2},$$

დანარჩენი ოთხისათვის

$$d_{Me-O} = \sqrt{a^2 \left(2x^2 - 2x + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{4} c^2}.$$

SnO_2 სტრუქტურაში ენგბადის ორი ატომი ექვსიდან, რომლებიაც გარემოცულია კალის ატომი, უფრო ახლოს არის, ვიდრე ოთხი დანარჩენი. ამის შედეგად სტრუქტურაში შეიმჩნევა SnO_2 მოლეკულურის გამოკალკეება. TiO_2 -ის სტრუქტურაში ენგბადის ექვსი ატომიდან ოთხი Ti ის ატომთან უფრო ახლოა, ვიდრე ორი დანარჩენი. x პარამეტრის ასეთი მნიშვნელობა ამ სტრუქტურაში აპირობებს $[TiO_2]_x$ ჯაჭვების გამ-ცალკეებას.

პარამეტრიან სტრუქტურებში პარამეტრის მნიშვნელობა შეიძლება იცვლებოდეს კრისტალიზაციის დროს თერმოდინამიკური პირობების შეცვლით, მაგალითად, ტემპერატურის შეცვლის შესაბამისად.

§ 11. ატომთშორის მანძილებისა და სავალენტო კუთხეების გამომთვლა სტრუქტურაში

კრისტალის ყოველი სტრუქტურა უფრო მოხერხებულია მათემატიკურად აღიწეროს, თუ X , Y და Z სისტემის კოორდინატული ღერძების მიმართულებად მივიღოთ ელემენტარული უჯრედის წიბობა. მაშინ სივრცეში ყოველი ატომის მდებარეობა შეიძლება აღწერილიყოს xyz კოორდინატებით, რომლებიც უჯრედის ნ წილებით გამოისახება. ამასთან, ატომი მიღებულია მათე ტრიკურ წერტილად; ატომთშორის მანძილები კი ნამდვილად არის მათი სიძომის ცენტრება შორის ან ფედოროვის წყაიერი სისტემის წერტილებს შორის მანძილები.

კოორდინ. ტოა ორთოგონალურ სისტემაში ატომთშორის მანძილების გამოთვლა ძალიან ადვილია. გასთვლა ხდება ფორმულით, რომელიც გამოისახავს ორ მათემატიკურ წერტილს შორის მანძილებს ცნობილი კოორდინატებით:

$$d^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2,$$

სადაც x_1, y_1, z_1 და x_2, y_2, z_2 პირველი და მეორე ატომის კოორდინატებია. ჩვეულებრივ, ატომთა კოორდინატები მოცემულია უჯრედის ნაწილებით. ატომთშორის მანძილების გამოთვლის წინ აუცილებელია მათი გადაყვანა ანგსტრემებზე.

ეს ფორმულა გამოისახავს კუბური, ტეტრაგონალური და რომბული სინგონიის კრისტალებში ატომთშორის მანძილების გამოათვლელად.

ჰქსაგონალური, მონოკლინური და ტრიკლინური სტრუქტურებ ს შემთხვევაში ატომთშორის მანძილების განსაზღვრა რთულდება, რადგან მათი კოორდინატთა სისტემა ირიბკუთხაონია და გამოთვლაში შეუის ღერძება შორის კუთხე.

ზოგადად (ტრიკლინური სინგონია) გამოთვლა წარმოებს ფორმულით

$$d^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 + 2(x_2 - x_1)(y_2 - y_1) \cos \gamma + 2(x_2 - x_1)(z_2 - z_1) \cos \beta + 2(y_2 - y_1)(z_2 - z_1) \cos \alpha.$$

სადაც α , β და γ არის კუთხეები შეაბამის კოორდინატთა ღერძებს შორის.

ბექსაგონალური და მონოკლინური კრისტალებისათვის ფორმულა რამდენადმე მარტივდება, რადგან ორი კოსინუსი ნულის ტოლი გახდება. ამგვარად, მონოკლინური მესართისათვის ფორმულას შემდეგი სახე ექნება:

$$d^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 + 2(x_2 - x_1)(z_2 - z_1) \cos \beta;$$

ბექსაგონალურისათვის

$$d^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 - (x_2 - x_1)(y_2 - y_1).$$

სტრუქტურაში ატომის კოორდინატების ცოდნა შესაძლებელს ხდის ატომთა სავალენტო კუთხეების გამოთვლას. ზოგადად ატომის კოორდინატებსა და ფსევალენტო კუთხეებს შორის კავშირი გამოისახება ფორმულით (იხ. მარჯვნივ)

სადაც

$X_1 = (x_2 - x_1)$, $Y_1 = (y_2 - y_1)$, $Z_1 = (z_2 - z_1)$, $X_2 = (x_2 - x_1)$, $Y_2 = (y_2 - y_2)$, $Z_2 = (z_2 - z_2)$; a , b , c — უჯრედის პარამეტრები.

მონოკლინური და ბექსაგონალური სტრუქტურების კრისტალებში სავალენტო კუთხეების გამოთვლა საკმაოდ მარტივია, რადგან ზოგი შემადგენელი ისპობა, ხოლო ორთოვონ ლერი სისტემების შემთხვევაში ფორმულა სრულიად მარტივდება. მაგალითად, კუბური მესართისათვის

$$\cos \varphi = \frac{a X_1 X_2 + Y_1 Y_2 + Z_1 Z_2}{\sqrt{(X_1^2 + Y_1^2 + Z_1^2)(X_2^2 + Y_2^2 + Z_2^2)}}.$$

პრაქტიკულად უფრო მოხერხებულა გამოიყენოს ვაქარმოთ ცალკეულ ეტაპებად და ჯერ გამოითვალოს ატომებს შორის საკვირო მანძილები. სავალენტო კუთხის განსაზღვრა ამ შემთხვევაში ხდება ტრიგონომეტრიული ფორმულით, რომელიც საკვირო კუთხის იძლევა, თუ ცნობილია სამკუთხედის სამი გვერდი (სამი ატომთშორის მანძილი):

$$\cos \varphi_{1,2} = \frac{r_1^2 + r_2^2 - r_3^2}{2r_1 r_2}$$

სადაც r_1 , r_2 , r_3 ატომთშორის მანძილებია. ამ ფორმულას წინა ფორმულასთან შედარებით მთელი რიგი უპირატესობა აქვს. რადგან გამოთვლა მის მიხედვით უფრო მარტივია, განაკეთებით, თუ სტრუქტურაში ზოგი ატომთშორის მანძილი ცნობილია. გარდა ამისა, ფორმულის თვალსაჩინოება აადვილებს ცალსახად აუიჩინოთ ბლავი ან მახვილი კუთხეები (ცნა ფ შეიძლება დღებითი ან უარყოფითი ნიშნით იყოს), მაშინ როდესაც წინა ფორმულა დამატებით ანალიზს მოითხოვს.

§ 12. კრისტალის სტრუქტურა, კრისტალური მესარი და წმინდა მესარის მანძილის განსაზღვრა

კრისტალთა მესარების — წერტილების პარალელუმიპედური სისტემების თეორიიდან ცნობილია, რომ საწყისი (ე. ი. ნეისშიერი) განმეორებადობის პარალელუმიპედი, ხოლო მისთან ერთად მთელი პარალელუმიპედური სისტემა წარმოსახვით შეიძლება გადავიტანოთ თავის პარალელურად კრისტალურ სივრცეში. ასეთი გადატანის დროს საბოლოო სისტემა არაფრით არ იქნება განსხვავებული საწყისისაგან. კოორდინატთა სათავე, ე. ი. პარალელუმიპედის წვერო, ანუ, რაც იგივეა, მესარის კვანძი შეიძლება წარმოვიდგინოთ კრისტალური სტრუქტურის ნებისმიერ წერტილზე მო-

$$\cos \varphi = \frac{X_1 X_2 a^2 + Y_1 Y_2 b^2 + Z_1 Z_2 c^2 + ab \cos \gamma (X_1 Y_2 + X_2 Y_1) + ac \cos \beta (X_1 Z_2 + X_2 Z_1) + bc \cos \alpha (Y_1 Z_2 + Y_2 Z_1)}{\sqrt{(X_1^2 a^2 + Y_1^2 b^2 + Z_1^2 c^2 + 2ab \cos \gamma X_1 Y_2 + 2ac \cos \beta X_1 Z_1 + 2bc \cos \alpha Y_1 Z_2)}}$$

თავსებულად. ხშირად უფრო მოსახერხებელია მისი მოთავსება ატომის სიმ-
ძიმის ცენტრში; მაშინ ეს ატომი მიიღებს კოორდინატებს (000), რომლებიც
უკიდურესად ამარტივებენ ყველა გამოთვლას. მეტ ნაკლებად რთული ქიმიუ-
რი ნაერთის სტრუქტურაში, დაუშვათ AX , ერთი ელემენტის ატომები (A)
ზოგჯერ შეძლება იყოს თავისთავად მესრის კვანძებს, მაგრამ მაშინ მეორე ელემ-
ენტის ატომები (X) აუცილებლად აღმოჩნდებიან კვანძებს შორის შუალე-
დებში და ზოგადად მათ კოორდინატებს ექნებათ ნულისაგან განსხვავებული
მნიშვნელობა (xyz). კვანძი შეიძლება მოვითავსოთ A და X ატომებს შორის
შუა მანძილზე. მაშინ A კოორდინატები იქნება (xyz), ხოლო X — ($-xyz$). კო-
ორდინატთა ლერძების ასეთი განლაგება შეიძლება უფრო მოხერხებული იქ-
ნეს გამოთვლის დროს. ასე, მაგალითად, პირიტის სტრუქტურაში (ნახ. 176)
უფრო მოხერხებულია მესრის კვანძის განლაგება გოგირდის ატომებს შორის
მანძილის შუაში. თუკია ამ შემთხვევაში კვანძი ატომში სრულდებით არ არის,
მაგრამ აქ მდებარეობს S_2 ჯგუფის სიმძიმის ცენტრი.

აღნიშნულიდან ცხადია, რომ მესრის კვანძებთან შეიძლება დაკავშირე-
ბული იყოს სტრუქტურის მარცხიანობის ნაწილაკები; მაგრამ სრულდებით არ
არის საეაღდებულო, რომ ისინი - შეალოდ კვანძებში განლაგებულად ჩავთ-
ვალოთ. კრისტალის მესერი არის მათემატიკური აბსტრაქტული ცნება, ანა-
ლოგიური სიმეტრიის ელემენტების ცნებისა, რომელსაც იყენებენ კონკრეტუ-
ლი კრისტალური მრავალწახნაგების აღწერის დროს. მესრის ცნების დაშა-
რებით მათემატიკურად მოსახერხებელია კრისტალური სტრუქტურის პერიო-
დულობის აღწერა. მესრის განსხვავებული ტიპების რაოდენობა არის 14,
განსხვავებული სტრუქტურების ან სტრუქტურული ტიპებისა კი — უსასრუ-
ლოდ დიდი.

სპილენძის, ალმასის, $NaCl$, CaF_2 , სტრუქტურებს (ნახ. 155, 160, 162,
171) აქვთ მესრის ერთი ტიპი — წახნაგდაცენტრილი კუბი, თუმცა მათი სტრუქ-
ტურები ერთიმეორისაგან არსებითად განსხვავდებიან. მეორე ხხრივ, α - Fe და
 $CsCl$ ერთიმეორის მსგავს სტრუქტურებს (ნახ. 156 და 163) აქვთ განსხვავე-
ბული მესრები — დაცენტრილი კუბური და პრიმიტიული კუბური.

ერთიმეორისაგან უნდა განვასვავოთ კრისტალის მესრის და კრისტა-
ლის სტრუქტურის ცნება. ლიტერატურაში ხშირად გვხვდება ისეთი ტერმი-
ნები, როგორცაა, მაგალითად, „ალმასის მესერი“, რაც სწორი არაა, რად-
გან ალმასის სტრუქტურაში მესერი წახნაგდაცენტრილი კუბურია, ისევე რო-
გორც მრავალი სხვა უკვე აღნიშნული კრისტალური ნივთიერებისა. ტერმინს
„ალმასის მესერი“ არავითარი აზრი არ აქვს.

უნდა განვასვავოთ აგრეთვე წერტილთა წესიერის სისტემის ცნება მეს-
რის ცნებისაგან. გაუგებრობა აქ ხშირად გამოწვეულია იმით, რომ ერთი და
იმავე მოდელით უჩვენებენ კრისტალის სტრუქტურას, ბრავეს მესერს და
წერტილთა წესიერის სისტემას. 155 ნახაზი შეიძლება სპილენძის სტრუქტურას
გამოსახავდეს. მაშინ მისი ყოველი სფერო სპილენძის ერთი ატომის სიმბო-
ლად იქნება. მაგრამ რივე ნახაზი შეიძლება გამოსახავდეს ბრავეს მესერს
საც — წახნაგდაცენტრილი კუბს. მაშინ მესრის ყოველი სფერო იქნება მესრის
კვანძის სიმბოლო. ამ შემთხვევაში შეიძლება ითქვას, რომ ასეთივე მესერი
აქვს $NaCl$ (ნახ. 162) ან თუთიის ტყუარას (ნახ. 164), ან CaF_2 (ნახ. 171).
ან ალმასის (ნახ. 160) სტრუქტურებს. ამასთან, იგივე ნახაზი შეიძლება გვიჩ-

ვენებდეს ფედოროვის წერტილთა ერთ-ერთ წესიერ სისტემას. შეიძლება ითქვას, რომ ამ წესიერი სისტემის მიხედვითაა განლაგებული აღორები საილენძის სტრუქტურაში, ან კალციუმის ატომები CaF_2 სტრუქტურაში, ან CO_2 სტრუქტურაში ნახშირბადის ატომები, ან FeS_2 სტრუქტურაში რკინის ატომები, ან K_2PtCl_6 სტრუქტურაში პლატინის ატომები და ა. შ. მაგრამ ყველა ჩამოთვლილ სტრუქტურაში მეორე ელემენტის — ფლუორის CaF_2 სტრუქტურაში, განზაღვრის CO_2 სტრუქტურაში და ა. შ. ატომები განლაგებული არიან ფედოროვის მეორე წესიერი სისტემის წერტილებზე. მაშასადამე, ამ სტრუქტურების შესახებ შეიძლება განსხვავებული იყოს, მაგალითად წახნაგდაცენტრილი კუბური CaF_2 და პრიზმული კუბური CO_2 და FeS_2 . თუმცა წერტილთა წესიერი სისტემა, რომელზედაც კალციუმის ატომები, ნახშირბადის ატომები და რკინის ატომები განლაგდებიან, ამ სამ განსხვავებულ სტრუქტურულ ტიპში ერთი და იგივეა.

§ 13. ძირითადი დასკვნები, მიღებული კრისტალთა სტრუქტურების პირველი განსაზღვრის საფუძველზე

ძირითადი დასკვნა, რომლის გამოტანა შესაძლებელი გახდა კრისტალური სტრუქტურების პირველი პირდაპირი განსაზღვრის შედეგად, შეეხება ფედოროვის თეორიის ექსპერიმენტულ დადასტურებას. ის რაც 1912 წლამდე მხოლოდ მიხედვრად, მათემატიკურ აბსტრაქციად ეყენებოდათ, მთლიანად დადასტურდა და მატერიალურად შეინაო. ეს იყო თეორიის უდიდესი ტრიუმფი პერიოდში. იმ დროს მყარ სხეულებში ფედოროვის მიერ გათვალისწინებული ატომთა განლაგება არა ყველა შესაძლო შემთხვევა იქნა აღმოჩენილი. დღემდე ცნობილი არ არის ბევრი მათგანი. მნიშვნელოვანია ის, რომ არ არის აღმოჩენილი არც ერთი შემთხვევა, რომელიც ფედოროვის კანონს ეწინააღმდეგებოდეს, მიუხედავად იმისა, რომ ამჟამად უკვე განსაზღვრულია 10 000 სტრუქტურამდე. ექვი არაა, რომ რამდენიმე წლის შემდეგ აღმოჩენილ იქნება ფედოროვის მიერ გათვალისწინებული ყველა შემთხვევის წარმოადგენელი. უადგილო არ იქნება გაეისხენოთ, რომ როცა 1857 წელს გადოლინმა გამოიყვანა კრისტალთა სიმეტრიის ყველა შემთხვევა (32), ცნობილი იყო მხოლოდ 20, ხოლო ამჟამად ცნობილია ყველა 32 სიმეტრიის სახის ნივთიერებათა მავალითები.

ქიმიისათვის უმნიშვნელოვანეს დასკვნას წარმოადგენდა არაორგანული ნივთიერებების კრისტალთა დიდ უმრავლესობაში მოლეკულების არარსებობის ფაქტის დადგენა. ამ თავში განხილული ყველა სტრუქტურიდან მხოლოდ CO_2 სტრუქტურაში გახდა შესაძლებელი მოლეკულების არსებობის დადგენა. ყველა სხვა შემთხვევაში შეუძლებელი შეიქნა სტრუქტურაში მოლეკულების გამოყოფა. NaCl სტრუქტურაში ნატრიუმის ყოველი ატომი დაკავშირებული აღმოჩნდა ტოლფასი ბმით ქლორის ექვს ატომთან, ხოლო ქლორის ყოველი ატომი — ნატრიუმის ექვს ატომთან, ე. ი. NaCl -ის მოლეკულების გამოცალკეების შესახებ შეუძლებელია რაიმეს თქმა. ჩვენთვის მერად ჩვეული ქიმიის წარმოდგენები სწორი არ აღმოჩნდა. შემდგომში იუშაობამ გვიჩვენა, რომ უმეტეს

ორგანულ ნივთიერებებში მოლეკულები კრისტალურ სტრუქტურაშიც კი შენარჩუნებულია, მაგრამ დასკვნა უმრავლეს არაორგანულ ნერთთა კრისტალებში იოლეკულების არარსებობის შესახებ სამართლიანია და საიმედოდ შემოწმებული რამდენიმე ათასი სტრუქტურული კვლევის შედეგებით. მეორე მხრივ, კრისტალოქიმიამ მთლიანად დაადასტურა კომპლექსური რადიკალების არსებობა არაორგანულ ნაერთებში, მაგალითად, CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , PtCl_6^{2-} , $\text{Pt}(\text{NH}_3)_6^{2+}$ და ა. შ.

ქრისტალთა სტრუქტურების განსაზღვრელი ფაქტორები

6 1. ძიშიური გვის სხვადასხვა ტიპის ლაღვანა

ბინარულ ნაერთთა რამდენიმე განსხვავებული სტრუქტურის განსაზღვრის შემდეგ წინიჭრა საკითხი ატომების ზომის გასსაზღვრის შესახებ. ბუნებრივი იყო ზოგადად ატომის ჯორიად სფერო ზიელოთ და ის დაეხასიათებინათ გარკვეული სიდიდის რადიუსით. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდით საკმაოდ ზუსტად შეიძლება განისაზღვროს ატომთშორისი მანძილები, მაგრამ ეს მეთოდი არ იძლევა ცნობებს ცალკეული ატომების სიდიდე შესახებ. მაგალითად, დადგენილ იქნა, რომ ხატრიუმის და ქლორის ატომებია შორის მანძილი ქვამარილის სტრუქტურაში უდრის 2,81*. მაგრამ ხოლო სტრუქტურის ტიპის და ატომებს შორის მანძილების ცოდნა საკმარისი არაა ცალკეული ატომების, ამ შემთხვევაში ქლორის და ნატრიუმის, ზომების დასადგენად, რადგან $r_{Na} + r_{Cl} = 2,81$ შეიძლება აკაყოფილებდეს შესაქრებ სიდიდეთა მნიშვნელობის უსასრულო რაოდენობას. $r_{Li} + r_{Cl} = 3,14$; $r_{Na} + r_{F} = 2,31$; $r_{K} + r_{F} = 2,66$ ტიპისა და სეოთხე ზემოთ აღნიშნულის პირდაპირი გადაწყვეტა შეუძლებელია, რადგან მიილება განტოლებების განუსაზღვრელი სისტემა.

ამასთან სრულიად ნათელია, რომ საკმარისია ვიცოდეთ თუნდაც ერთი ატომის ზომა, რომ გავიგოთ ყველა დანარჩენის ზომები.

ატომთა ზომების განსაზღვრის პირველი ცდა ჩატარდა 1920 წელს. ამისათვის განზრახული ჰქონდათ ესარგებლათ სუფთა მეტალში ატომთშორის მანძილებით განსაზღვრული ატომის რადიუსით.

მაღე იძულებული გახდნენ უკუედლოთ ამ გზით მიღებული ატომთა რადიუსების სისტემა, რადგან აღმოჩნდა მრავალი წინააღმდეგობა, რითაც იმ დასუნაზღე მოვიდნენ, რომ უმწეოა იდეა, რომელიც ამ სისტემის საფუძველს წარმოადგენს. სინაიდვილეჰი სპილიქნდის ატომის რადიუსი, განსაზღვრული მეტალური სპილენძის სტრუქტურიდან, 1,27 ტოლი აღმოჩნდა. ამ სიდიდეს

* შესრების ზომა და ატომთშორის მანძილები ყოველთვის მოცემულია Å სახით (კრისტალოგრაფიული ანგისტრემებით); მითომ ხშირად ნიშანი Å ან Å არ იწერება. იმ შემთხვევაში, როდესაც მანძილი აბსოლუტური ანგატრემებით არის მოცემული, იწერება ნიშანი Å . $1\text{Å} = 1 \cdot 10^{-8} \text{ სმ} = 1,00203 \cdot \text{Å}$ (Å ან Å).

თუ გამოვაცლებთ CuCl (2,35) სტრუქტურაში განსაზღვრულ ატომთშორის მანძილების მნიშვნელობას, მიიღება ქლორის ატომის რადიუსი 1,08. თუ NaCl სტრუქტურაში ქლორის ატომის ზომას ანალოგიურად განსაზღვრავთ და გამოვიყენებთ ნატრიუმის ატომის ზომას (1,86), რომელიც განსაზღვრულია მეტალური ნატრიუმის სტრუქტურაში, ადვილად მივიღებთ მნიშვნელობას 0,95. ქლორის ატომისათვის წინა მნიშვნელოაიდან გადახრა 0,15 აღემატება, რაც, რასაკვირველია, დღევანდელია, რადგან ატომთშორის მანძილების განსაზღვრის სიზუსტე იმ დროსაც კი 0,01 იყო, მეორე მხრივ, გაუგებრობას იწვევდა ის ფაქტიც, რომ ანიონების ზომას კათიონებთან შედარებით მცირე მიიღებოდა.

ვალენტობის ელექტროსტატიკური თეორია კრისტალოქიმიის აღნიშნულ შრონებამდე რამდენიმე წლით ადრე შეიქმნა (კოსელი, 1916 წ.) და ამ დროისათვის ქიმიასში საკმაოდ დამკვიდრდა. არაორგანულ ნივთიერებათა აღწავლის ელექტროსტატიკური თეორიის პოზიციიდან, ჩვეულებრივ, უფრო მოსალოდნელია, რომ ანიონების ზომა (მაგ., ქლორის) უფრო მეტი იყოს, ვიდრე კათიონების (მაგ., ნატრიუმის), რადგან ნატრიუმის რიგითი ნომერია 11, ხოლო ქლორისა—17. გარდა ამისა, ნატრიუმის ატომმა ერთი ელექტრონი დაკარგა და, მაშასადამე, დანარჩენებს უფრო მტკიცედ იკავებს, ვიდრე ქლორის ატომი, რომელსაც მალეპული აქვს ზედმეტი ელექტრონი.

ყველა შემოაღნიშნულმა მოსაზრებამ, ერთი მხრივ, მკვლევარები იმ დასკვნამდე მიიყვანა, რომ უმწეოა ატომების ზომის განსაზღვრის აღნიშნული იდეა, ხოლო, მეორე მხრივ, მათ ბიძგი მისცეს ახალი იდეების განვითარებას, რადგან აღმოჩნდა, რომ წარმოდგენა ატომზე, როგორც გაუქვეული სიდიდის სფეროზე, შეიძლება გამოუენებულ იქნეს ხოლოდ ნაერთთა განსაზღვრული ჯგუფებისათვის. ერთა და იმავე ქიმიური ელემენტის ატომი შეიძლება იმყოფებოდეს სხვადასხვა ელექტრონულ მდგომარეობაში, ქიმიური ნაერთის ტიპის მიხედვით, და, მაშასადამე, ჰქონდეს სხვადასხვა ზომა. მეტალურ კრისტალებში ნატრიუმის ან სპილენძის ატომების ზომა შეიძლება არსებითად განსხვავდებოდეს მათივე იონების ზომებისაგან NaCl და CuCl ტიპის ნაერთთა სტრუქტურებში. ატომების ბმის ბუნება მეტალურ კრისტალებში, როგორც ჩანს, შეიძლება არსებითად განსხვავდებოდეს მარილებში ატომთა ბმის ბუნებისაგან.

უნდა აღინიშნოს, რომ ქიმიკოსები რენტგენოსტრუქტურულ კვლევამდე თითქმის არ სწავლობდნენ ნივთიერებებს ნეტალური ბნით (გამონაკლისს წარმოადგენს ნ. ს. კურნაკოვის და მისი სკოლის შრომები). ამის ერთ-ერთი მიზეზი ის იყო, რომ ინტერმეტალური ნაერთები სრულიად არ ექვემდებარებოდა ვალენტობის წესებს. გარდა ამისა, ქიმიასში იმ დროს გაბატონებული იყო ჰიპოთეზა ყველა რთული ნაერთის მოლეკულური აღწავლის შესახებ. ფიქრობდნენ, რომ მოლეკულებში ნივთიერებები ქიმიური ძალები, ხოლო მოლეკულებს შორის—ფიზიკური ძალები. ქიმიური კავშირი ნიშნავდა ძალებს, რომლებიც ატომებს მოლეკულებში აკავშირებენ, ფიზიკური კი—ძალებს, რომლებიც ნივთიერების კრისტალიზაციას განაპირობებენ. ამიტომ ინტერმეტალური ნაერთები ქიმიურ ნაერთებად არ ითვლებოდა.

სხვადასხვა ნივთიერების კრისტალური სტრუქტურების შესწავლამ, ერთი მხრივ, მიგვიყვანა ატომთშორისი ბმის ძალების კიდევ უფრო დანაწილ-

ბამდე, ხოლო, მეორე მხრივ, ფიზიკურ და ქიმიურ ძალებს შორის საზღვარი წაშალა. გარდა მეტალური და იონური ბმისა, დადგენილ იქნა კოვალენტური (ჰომეოპოლარული) და ნარჩენი ზმა. ჰომეოპოლარული ზმა, რომლის შესახებ პირველი თეორია ლიუსმა 1916 წელს დააბუქავა, ელინდება ორგანულ ნაერთთა უმრავლესი მოლეკულების ატომებს შორის და ისეთი კრისტალების ატომებს შორის, როგორც ალმასია. ნარჩ. ნი. ანუ ვანდერვალსური, ზმა ატომებს შორის აპირობებს შეწიდულობას ინერტული გაზის კრისტალებში და ორგანულ ნაერთთა კრისტალებში მოლეკულებს შორის. ზემოთ მოყვანილი მაგალითებიდან ჩანს, რომ ერთი და იმავე ტიპის ბმის ძალებს შეუძლიათ ატომების დაკავშირება როგორც მოლეკულებში (მაგ., CO_2), ისე კრისტალებში (მაგ., ალმასი).

იონური ძალები შეიძლება იყოს ატომთშორისი ძალების სახით როგორც მოლეკულებში, ისე კრისტალებში (მაგ., NaCl ორთქლში და კრისტალებში).

§ 2. ჰეტეროდენსური და ჰომოდენსური სტრუქტურები

ზოგ სტრუქტურაში ატომებს შორის შეიძლება მოქმედებდეს სხვადასხვა ტიპის ბმა. ასეთ სტრუქტურებს ჰეტეროდენსურს უწოდებენ. მათგან განსხვავებით სტრუქტურებს, რომლებშიც ყველა ატომს შორის მოქმედებენ ერთი ტიპის ძალები, ჰომოდენსურს უწოდებენ. პირველი ტიპის სტრუქტურის მაგალითია CO_2 სტრუქტურა, ხოლო მეორე ტიპისა — NaCl სტრუქტურა. ჰეტეროდენსური სტრუქტურები ხასიათდებიან დაბალი კოორდინაციული რიცხვებით და ატომთშორისი მანძილების მკვეთრი განსხვავებით — უმოკლესი მანძილი ერთიდან სამამდე უახლოეს ატომს შორის მკვეთრად განსხვავდება მომდევნო ანალოგიურ ატომებთან მანძილისაგან. მაგალითად, ნახშირბადის ატომსა და ფანგბადის ყოველ ატომს შორის უმოკლესი მანძილი CO_2 კრისტალურ სტრუქტურაში უდრის 1,06 Å , ხოლო ნახშირბადის ამ. ევ. ატომიდან სხვა მოლეკულის ეანგბადის ატომამდე — 3,14. ამ მანძილებს შორის მკვეთრი განსხვავება აიხსნება ბმის სხვადასხვა ტიპით და აღნიშნულ ატომებს შორის ურთიერთქმედების განსხვავებული ძალებით. ნახშირბადისა და ფანგბადის ატომებს შორის მოლეკულაში მოქმედებენ კოვალენტური ძალები, ხოლო მოლეკულებს შორის — ნარჩენი ძალები.

ჰეტეროდენსური სტრუქტურების მეორე მაგალითად შეიძლება გამოვსთქვეს უკვე აღწერილი გრაფიტის სტრუქტურა. შრეში ნახშირბადის ორ უახლოეს ატომს შორის მანძილი უდრის 1,42, სხვადასხვა შრის ატომებს შორის უმოკლესი მანძილი კი — 3,39.

§ 3. იონთა მუშაობური რადიუსები

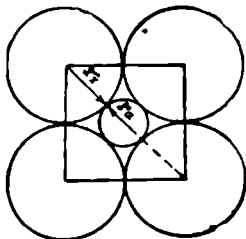
ჯერ კიდევ ლომონოსოვმა 1749 წელს გამოთქვა აზრი, რომ მოლეკულები („კორპუსკულები“) სფეროებად ჩათვალათ. კრისტალი მას წარმოადგენილი ქვინდა როგორც ურთიერთმებედად განლაგებული სფეროსებრი მოლეკულების ერთობლიობა. მაგრამ NaCl და სხვა ნივთიერებების კრისტალთა სტრუქტურების პირველი პროდლები სხვადასხვა ზომის სფეროსებრი ატომე-

ბისაგან“ მხოლოდ 1906—1907 წწ. დაამზადეს ბარლოუმ და პოპმა. ეს წარმოდგენები განვითარდა ატომის აღნაგობის შესწავლის შემდეგ.

მრავალრიცხოვანმა ცდებმა დაგვანახა, რომ NaCl იონის კრისტალეში კრისტალის ამ ები სტრუქტურული ნაწილაკები იონებს წარმოადგენენ. ნატრიუმის ატომი, სვალენტო ელექტრონის დაკარგვის შედეგად გადაიქცევა დადებითად დაშუბტულ იონად კეთილშობილი გაზის (ნეონის) ელექტრონული გარსის ანალოგიური მდგარი გარეთა ელექტროგარსით. ქლორის ატომი ერთ ელექტრონს იერთებს, ურყოფითად იცხტება და დებულბს გარე ელექტრონების ანალოგიურ მდგარად კონფიგურაციას. ნატრიუმისა და ქლორის იონებს შორის წონასწორობის მდგომარეობა დაშვარდება სხვადასხვა სახელიან იონებს შორის მიზიდულობის ძალებისა და ორევე იონის ურყოფითად დაშუბტულ ელექტრონულ გარსებს შორის წარმოქმნილი განზიდვის ძალების გაწონასწორების შედეგად. კრისტალში, სადაც საწინააღმდეგო ნიშნის იონები, ყოველი იონის სიშეტრიული გარემოცვის დროს შეიძლება ეს იონები დიდი სიხუსტის უარგლებში უქუმშვად სუერობად მივიჩნიოთ და მათი ზომა რადიუსის სიდრდით დავახასიათოთ მაგრამ ეს ელექტური რადიუსი არ უნდა აეურიოთ ატომგულიდან ატომის (იონის) გარეთა გარსამდე მანძილთან.

§ 4. იონური და ატომური რადიუსების განსაზღვრა

როგორც აღვნიშნეთ, რენტგენული ანალიზის ნეშეგობით შეუძლებელია კრისტალურ სტრუქტურაში იონების ზომის განსაზღვრა. სიბრტყეთა იორის მანძილების განსაზღვრით შეიძლება მრვიდროთ r_+ კათიონის და r_-^* ანიონის რადიუსების ჯამი. შვგალითად, მანძილი $\text{Na}-\text{Cl}=2,81$. ამ მანძილის რა ნაწილი იონის r_{Na} წილად და რა ნაწილი r_{Cl} ამის



ნახ. 17ბ. იონის რადიუსის განსაზღვრის სქემა

თქმა შეიძლება. წინასწარ შეიძლება ვივარაუდოთ, რომ ანიონების ზომა საერთოდ კათიონების ზომასზე მეტი იქნება, რადგან ანიონებს ნეტრალურ ატომებთან შედარებით აქვთ ზედმეტი ელექტრონები, მაშინ როდესაც კათიონები ნაკლები რაოდენობის ელექტრონებს შეიცავენ, ვიდრე ნეტრალური ატომები. გარდა ამისა, ცხადია, რომ ერთი ელემენტიდან მეორეზე გადასვლის დროს ელემენტთა პერიოდული სისტემის ერთი ქვეჯგუფის შიგნით უნდა ხდებოდეს იონთა ზომის გადიდება ატომური ნომრის გადიდებთან

ერთად. ამის შესახებ შეიძლება ვისჯგელოთ ატომების ნოეულირბათა ბრუდების მრხედლით.

ანიონების რადიუსების სიდიდის განსაზღვრა შემდეგნაირად შეიძლება. თუ ავიღებთ ნივთიერებას, აცებულს პატარა კათიონებისა და დიდი ანიონებისაგან, მოსალოდნელი იქნება, რომ კრისტალეში სიბრტყეებს შორის მან-

* ანბ. ნის საწყისი ჟსოვბით, ჰვეულებრივ, აღნიშნავენ კათიონებს, ხოლო ბოლო ასოვბით—ანიონებს.

ძილებს განაპირობებს მხოლოდ ანიონების ზომა, პატარა კათიონები კი განლაგდებიან ანაონებს შორის სიციარიელებში. ეს მოხდება მაშინ, როდესაც ანიონები ერთიმეორეს ეხებიან (ნახ. 178). თუ შევადარებთ ატომთშორის მანძილებს ორი ისეთი ნაერთისა, რომლებიც კლორინი ნატრიუმის სტრუქტურაში კრისტალდებიან, $Mg-O=2,10$ და $Mn-O=2,24$, შეიძლება დავასკვნათ, რომ მანგანუმის იონი უფრო დიდია, ვიდრე მაგნიუმის იონი.

ავილოთ ეანგბაღზე უფრო დიდი ზომის ანიონი, მაგალითად სელენი. მაშინ შესაბამისი ატომთშორისი მანძილები იქნება: $Mg-Se=2,73$ და $Mn-Se=2,73$.

როგორც ჩანს, ატომთშორის მანძილები ამ სტრუქტურებში განპირობებულია მხოლოდ სელენის იონის ზომით. აქედან შეიძლება გამოვთვალოთ

ორვალენტური სელენის იონის რადიუსი. ის უდრის $2,73 \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} = 1,92$ (ნახ. 178).

ერთი ანიონის სიდიდის ცოდნითაც კი შესაძლებელია სხვა იონების რადიუსების განსაზღვრა. ამისათვის უნდა ავიჩიოთ სტრუქტურები, რომლებშიც შედის ცნობილი ანიონი და რომლებშიც ატომთშორისი მანძილები განპირობებულია $r_+ + r_-$ რადიუსების ჯამით. ასე შეიძლება ყველა იონის რადიუსის განსაზღვრა. მაგალითად, $Ca-Se=2,96$, საიდანაც $Ca^{2+}=1,04$; $Ca-O=2,38$, საიდანაც $O^{2-}=1,34$.

ეს სამუშაო ჩაატარა ვ. მ. გოლდშმიდტმა 1926 წელს მრავალ ქიმიურ ნაერთზე. მან ისარგებლა არა ამ გზით განსაზღვრული სელენის რადიუსით $Se^{2-}=1,92$, არამედ ფლუორის და ეანგბადის რადიუსებით: $F^{-}=1,33$ და $O^{2-}=1,32$, რომლებიც მიიღო ვანაშერნამ 1928 წელს რეფრაქტომეტრული მონაცემებით. ორივე მეთოდის მონაცემები კარგად ემთხვევა ერთიმეორეს. მაგალითად, გოლდშმიდტმა მიიღო შემდეგი იონების რადიუსთა მნიშვნელობები: $Se^{2-}=1,91$, $Ca^{2+}=1,06$.

მეტალთა ატომური რადიუსები კი შეიძლება განისაზღვროს უშუალოდ რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მონაცემებით. ამისათვის საკმარისია შუაზე გაიყოს ექსპერიმენტით სიღებული ატომთშორისი მანძილები. მაგალითად, სპილენძის სტრუქტურაში ორ ატომს შორის უმოკლესი მანძილია 2,55, საიდანაც სპილენძის ატომის რადიუსი 1,27 უდრის. მაგნიუმის სტრუქტურაში ატომებს შორის უმოკლესი მანძილია 3,20, მაგნიუმის ატომის რადიუსი კი უდრის 1,60.

§ 5. ქიმიურ ელემენტთა იონური რადიუსები

ქვემოთ მოცემულია მენდელეევის პერიოდული სისტემის ქიმიურ ელემენტთა უმრავლესების იონური რადიუსების ცხრილი.

ამჟამად ლიტერატურაში ცნობილია იონური რადიუსების რადენიმე ცხრილი. ეს გარეილება უმთავრესად იმით აიხსნება, რომ ავტორები ცხოილს საფუძვლად უდებენ საწყის იონურ რადიუსთა სხვადასხვა სიდიდეს. როგორც აღვნიშნეთ, გოლდშმიდტმა ცხრილს საფუძვლად დაუდო ფლუორის (1,33) და ეანგბადის (1,32) იონური რადიუსების სიდიდეები. ეანგბადის იონის გამოთვლილი რადიუსი კი პოლინგის მიხედვით უდრის 1,40. აქედან ჩანს მკვეთრი განსხვავება ორვალენტურიან და სამვალენტურიან მეტალთა იონური

პერიოდები									
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	
1									
2	Li +0,63	Be 2+0,34							
	Na +0,93	Mg 2+0,74							
3									
4	K +1,33	Ca 2+ 1,04	Sc 3+ 0,83	Ti 2+ 0,78 3+ 0,69 4+ 0,64	V 2+ 0,72 3+ 0,7 4+ 0,61 5+ 0,4	Cr 2+ 0,63 3+ 0,54 6+ 0,35	Mn 2+ 0,91 3+ 0,70 4+ 0,52 7+ (1,56)	Fe 2+ 0,50 3+ 0,67	Co 2+ 0,78 3+ 0,64
	5	Rb +1,19	Sr 2+ 1,20	Y 3+ 0,97	Zr 4+ 0,82	Nb 4+ 1,67 5+ 0,66	Mo 4+ 0,68 6+ 0,63	Tc	Ru 4+ 0,62
6	Cs +1,63	Ba 2+ 1,38	La 3+ 1,04 4+ 0,50	Hf 4+ 0,82	Ta 5+ (0,66)	W 4+ 0,68 6+ 0,65	Re 6+ 0,52	Os 4+ 0,65	Ir 4+ 0,63
	7	Fr	Ra 2+ 1,14	Ac 3+ 1,11					
ლანთანოიდები				Ce 3+ 1,02 4+ 0,68	Pr 3+ 1,00	Nd 3+ 0,93	Pm 3+ (0,93)	Sm 3+ 0,97	Eu 3+ 0,97
აქტინოიდები				Th 3+ 1,03 4+ 0,95	Pa 3+ 1,06 4+ 0,91	U 3+ 1,04 4+ 0,69	Np 3+ 1,02 4+ 0,83	Pu 3+ 1,01 4+ 0,66	Am 3+ 1,00 4+ 0,85

ფრჩხილებში ჩასმულია გამოთვლილი რადიუსების მნიშვნელობა.

კუთონობილი გ. ლებიათის მოცემულია ატომური რადიუსების მნიშვნელობა.

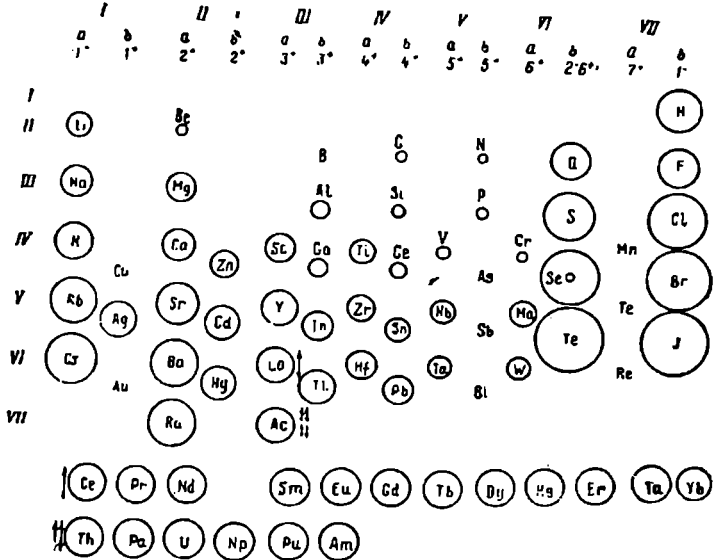
უბიჯის ცხრილი

ჯგუფები

Ib	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb	
						H 1- 1,39 1+ 0,00	He 0 1,22	
			B 3+ (0,20)	C 4+ 0,2 4+ (0,15) 4- (2,60)	N 3+ 5+ 0,15 3- 1,48	O 2- 1,36	F 1- 1,33	Ne 0, 1,60
			Al 3+ 0,57	Si 4+ 0,39	P 3+ 5+ 0, 5 3- 1,36	S 2- 1,92 6+ (0,29)	Cl 1- 1,81 7+ (0,26)	Ar 0 1,92
Ni 2+ 0,74	Cu 1+ 0,98 2+ 0,80	Zn 2+ 0,63	Ga 3+ 0,62	Ge 2+ 0,65 4+ 0,44	As 3+ 0,59 5+ (0,7) 3- 1,91	Se 2- 1,93 4+ 0,61 6+ 0,35	Br 1- 1,96 7+ (0,59)	Kr 0 1,98
Pd 4+ 0,64	Ag 1+ 1,13	Cd 2+ 0,99	In 1+ 1,30 3+ 0,92	Sn 2+ 1,02 4+ 0,67	Sb 3+ 0,90 5+ 0,62 3- 2,04	Te 2- 2,11 4+ (0,49) 6+ (0,56)	J 1- 2,20 7+ (0,50)	Xe 0 2,18
Pt 4+ 0,64	Au 1+ (1,37)	Hg 2+ 1,12	Tl 1+ 1,36 3+ 1,05	Pb 2+ 1,26 4+ 0,76	Bi 3+ 1,20 5+ (0,7-) 3- 2,3	Po	At	Rn
Gd 3+ 0,94	Tb 3+ 0,89	Dy 3+ 0,88	Ho 3+ 0,86	Er 3+ 0,85	Tu 3+ 0,85	Yb 3+ 0,81	Lu 3+ 0,80	
Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv			

რადიუსების მნიშვნელობებს შორის, რომლებიც გოლდშმიდტის და პოლინგის ცხრილებში უმათერესად განაზღვრულია მათი ე-ნგეულების სტრუქტურებიდან. ექვი არაა, რომ ვ. მ. გოლდშმიდტმა შეაქციაო გახზადის იონის რადიუსის მნიშვნელობა, მაგრამ 1,40 რიცხვც დალიახ დიდა.

ნ. ვ. ბელოვა და გ. ბ. ბოკიმ გახზადის იონიაათვის იილეეს საშუალო მნიშვნელობა (1,3ც), ააათან, ხედეველა.ბაიი ჰიილეეს ახალი ზონაცე ები უიარტიეეე ბინარულ ნაერთთა სტრუქტურეების შესახეი და შეადგენეს იონთა რადიუსების კრეისთი ცხრილი (ც.ოილი 11). ცხილის საფუძველია გოლდშიდტის ესაერამენტული სისტეა (192ბ წ.). იმ შემხეეეაიი, როდესაც



ნახ. 179. ქიმიურ ელემენტთა იონური რადიუსების სიდიდეები

განსხვავება გოლდშმიდტისეულ მნიშვნელობებთან 0,02-ზე ნაკლებია, დატოვებულია აღრინდელი სიდიდე. იონთა რადიუსების თეორიულად გამოთვლილ მნიშვნელობებს ცხრილში ხხოლოდ იმ შეახეეევაში ათავსებენ, როდესაც ექსპერიენტული ზონაცეეებეი უცნობია. ცხრილში ისინი ჩასმულია ფრჩხილებში. იონთა რადიუსები მოცეშულია ნ კოორდინაციული რიცხვისათვის. მისი ახსნა გადსოციული იქნება მომდენეო პარაგრაფებში.

ამ ცხილის შედგენის დროს ხედეველიაბაში შილებულია ელემენტთა ყეელა ის ვალენტური მდგი.მარეობა, რომელიც მოცეშულია წინა აეტორების ცხრილებში, ე. ი., კე-ბოდ, მრავალვალენტიანიც, საგალითად, ექესვალენტი.ნი გოგირდი და სხვ. აქ ნიმანი 3^{+} უნდა განეხილოთ როგორც ვალენტობის და არა მეტის მაჩვენებელი. S—O ბმის ბუნება SO_2^{-} იონში არის კოვალენტური და არა იონური, შემონათქევაში გარკვეულ ფარგლებში შეეებება

ავრეთე ვარდამავალ შეტალებსაც. მაგალითად, Fe-S მანძილი პირიტში შეიძლება გამოვთვალოთ როგორც შესაბამისი კოვალენტური რადიუსების ჯამი.

179 ნახაზზე წარმოდგენილია მენდელეევის პერიოდული სისტემა, სადა აღნიშნულია მრავალი ქიმიური ელემენტის იონთა ზოცები. ამ ნახაზის და 11 ცხრილის მონაცემებით აღვილი ისიცლება დასკვნა, რომ ზოგად კათიონების სიდიდე ანიონების სიდიდეზე ნაკლებია. იშვიათ მიწათა ელემენტების იონების რადიუსები თანდათანობით მცირდება $La^{3+} = 1,04$ და $Lu^{3+} = 0,80$ -მდე რიგითი ხომრის გადიდების ნიუბედავად. ეს მოვლენა აღმოაჩინა გოლდშმიდტმა და მას „ლანთანიდური შეკუმშვა“ ეწოდება. მისი ახსნა უნდა მოიძებნოს იშვიათ მიწათა ელემენტების ატომების ელექტრონულ აღნაგობაში.

პერიოდული სისტემის ყველა ჯგუფში ერთნაირად ავებულ იონთა რადიუსები იზრდება ელემენტის ატომური ნომრის გადიდებასთან ერთად, მაგრამ ლანთანიდური ელემენტების გამო შესაშე დიდი პერიოდის ელემენტთა რადიუსები დაახლოებით ბერე დიდი პერიოდის რადიუსების ტოლია, მაგალითად:

$$r_{Zr^{4+}} = r_{Hf^{4+}}; r_{Nb^{5+}} = r_{Ta^{5+}}; r_{Mo^{6+}} = r_{W^{6+}}$$

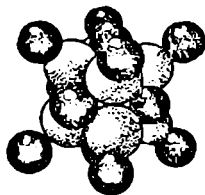
პერიოდული სისტემის ერთი რიგის შიგნით მომდევნო ნომრის ელემენტზე გადასვლისას, რომლის იონს აქვს დიდი დადებითი მუხტი, კათიონების ზომა მცირდება:

$$Na^+ = 0,98; Mg^{2+} = 0,74; Al^{3+} = 0,57; Si^{4+} = 0,39.$$

ბოლო წლებში ლანთანიდური შეკუმშვის ანალოგიური ეფექტი ცნობილი გახდა უკანასკნელ შიშვე ელემენტებშიც, დაწყებული აქტიურიდან № 89. ამ ეფექტს ანალოგიით შეიძლება აქტიური ბეკუმშვა ვუწოდოთ.

§ 6. სხვადასხვა ზომის სფეროებით კრისტალური სტრუქტურების გამოსახვის მეთოდი

როგორც კი განსაზღვრეს ქიმიურ ელემენტთა უმრავლესობის იონთა სიდიდეები, მაშინვე შემოიღეს კრისტალთა სტრუქტურების გაიოსახვის ახალი მეთოდი. ამ მეთოდის ძიხედეით გამოსახული სტრუქტურა წარმოადგენს ერთობლიობას სხვადასხვარადიუსიანი სფეროებისა, რომელთა შედარებითი სიდიდეები დაკულია. ამასთან, სხვადასხვა სახელწოდების ბქონე სეეოები ერთიმეორეზე ეხებიან. 180 ნახაზზე მოცეულია CaF_2 სტრუქტურა. აქ შენარჩუნებულია Ca^{2+} (1,04) და F^- (1,33) რადიუსების მეფარღებითი სიდიდეები.



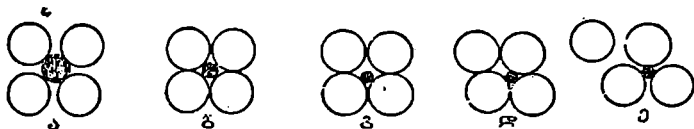
ნახ. 180. CaF_2 სტრუქტურა. მესოისა და იონების ზომები მოცეულია ერთ მასშტაბში

ცხადია, რომ სტრუქტურის გამოსახვის ეს ხერხი უფრო ზუსტად ასახავს კრისტალის შინაგან აღნაგობას, ვიდრე სტრუქტურის გამოსახვის ჩვეულებრივი ხერხი, რომელიც აკებულია ერთნაირი და გაცილებით უფრო მცირე ზომის სფეროებისაგან, ვიდრე ატომთ-

შორის მანძილების ჯამის ნახევარია. მაგრამ, ამ ახალი მეთოდით გამოსახვის დროს დიდი ზომის სფეროები, რომლებიც ერთიმეორეს ეხებიან, უჯრედის შინაკან უბნებს ფარავენ და მთლიანად სტრუქტურას ნაკლებად თვალსაჩინოს ხდიან. ამ მიზეზით სტრუქტურის გამოსახვის ამ მეთოდს კრისტალოქიმიის იშვიათად იყენებენ.

§ 7. სხვადასხვა კოორდინაციულ რიცხვებიანი სტრუქტურების მდგრადობის მიმდებარეული ზღვრები

კოორდინაციული რიცხვი დამოკიდებულია ცენტრალური იონის და მისი მეზობელი იონების შედარებით სიდიდეზე. კრისტალის სტრუქტურა მაშინაა მდგრადი, როდესაც ყოველი იონი ეხება მხოლოდ საწინააღმდეგო ნიშნის იონებს. ასეთი შემთხვევა სიმეტრიულ პროექციაში მოცემულია 181, ა ნახაზზე. თუ ცენტრალური იონის (დაეუწვეთ, კათიონის) ზომა შემცირდება, მაშინ იმ მომენტში, როდესაც გარემომცველი ანიონები ერთიმეორეს შეეხებიან, სტრუქტურა ნაკლებად მდგრადი გახდება (ნახ. 181, ბ). თუ კათიონს უფრო ცივრე კათიონით წვეცვლით, მაშინ უკანასკნელი შესაძლებლობას იძენს ანიონება შორის შეაღებდები თავისუფლად გადაადგილდეს. ასეთი მდგომარეობა



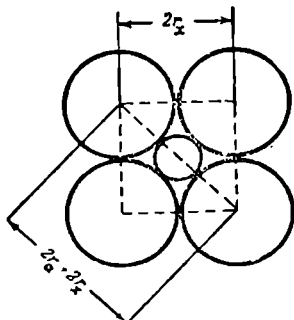
ნახ. 181. სტრუქტურის მდგრადობის ხარისხის გამოხატული სქემა:

- ა—მდგრადი სტრუქტურა; ყოველი იონი ეხება მხოლოდ საწინააღმდეგო ნიშნის იონებს; ბ—ნაკლებად მდგრადი სტრუქტურა; ანიონები ერთიმეორეს ეხებიან; გ, დ, ე—არამდგრადი სტრუქტურა; კათიონის თავისუფალი გადაადგილება იწვევს კოორდინაციული რიცხვის შემცირებას

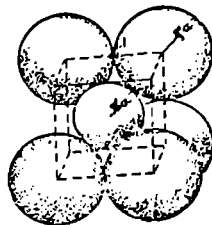
რეობა იწვევს სტრუქტურის არამდგრადობას და მას შეიძლება მოყვეს კოორდინაციული რიცხვის შეცვლა, ე. ი. იონების სრული გადაჯგუფება. ეს ნიშნდება იმის გამო, რომ იონი, რომლის ზომა ნაკლებია ანიონთა შორის სიციხილის სიდიდეზე, დროის რაღაც მომენტში ორ ანიონს მიუახლოვდება, თუ ნახაზს ერთ სიმეტრიულ განვიხილავთ (ნახ. 181, გ), და ამშორდება ორ სხვას. შემდეგ მომენტში ორი უფრო დამორბეული ანიონიდან ერთი კათიონს მიუახლოვდება და ამშორებს მეორე ანიონს (დ). ეს კი უკვე გამოიწვევს კოორდინაციული რიცხვის შეცვლას (4-ის ნაცვლად 3) და სტრუქტურაში იონების სრულ გადაჯგუფებას (ე).

სხვადასხვა კოორდინაციული რიცხვის მდგრადობის ზღვარი ადვილი გამოსათვლელია. განვიხილოთ 6 კოორდინაციული რიცხვის მდგრადობის ზღვარი. კათიონის გარემომცველი ექვსი ანიონი განლაგებულია ოქტაედრის წვეროებზე. ოქტაედრის კვეთი ოთხი ანიონის ცენტრის გასწვრივ იოცემულია 182 ნახაზზე. კვადრატის დიაგონალი $2r_+ + 2r_- = 2r_+ \sqrt{2}$, საიდანაც $r_+ : r_- = \sqrt{2} - 1 = 0,41$.

ეს ფარდობა იქნება 6 კოორდინაციულ რიცხვის შქონე სტრუქტურის მდგრადობის ქვედა ზღვარი. თუ ანიონის რადიუსი კათიონის სიდიდეზე ნაკლებია, მაშინ ზღვარი $r_a:r_c$ არის ამ უკანასკნელად მიღებული მნიშვნელობის შებრუნებული სიდიდე, ე. ი. ის უდრის $\frac{1}{0.41} = 2.41$. ერთდროულად ეს ფარდობა იქნება სტრუქტურის მდგრადობის ზედა ზღვარი, რომლის კოორდინაციული რიცხვი არის 6. მაგრამ $r_a:r_c$ ფარდობის 0,41-დან



ნახ. 182. 6 კოორდინაციული რიცხვით სტრუქტურის მდგრადობის ზღვრების განსაზღვრა



ნახ. 183. 8 კოორდინაციული რიცხვით სტრუქტურის მდგრადობის ზღვრების განსაზღვრა

2.41-მდე ინტერვალში იქნება მოთავსებული 8 კოორდინაციულ რიცხვიანი სტრუქტურის მდგრადობის ზღვარი. ქვედა ზღვარი განისაზღვრება განტოლებით $2r_a + 2r_c = 2r_c \sqrt{3}$ (იხ. ნახ. 183). ის უდრის 0,73. 8 კოორდინაციულ რიცხვიანი სტრუქტურის მდგრადობას ზედა ზღვარი განისაზღვრება შებრუნებული სიდიდით $\frac{1}{0.73} = 1,37$.

12 ცხრილში მოცემულია იონთა რადიუსების შეფარდების ზღვრები სხვადასხვა კოორდინაციული რიცხვისათვის. მოცემულია $r_a:r_c$ ფარდობის ორი ზღვარი: პირველი, როდესაც ანიონზე მცირეა კათიონი, და მეორე — შებრუნებული დამოკიდებულებისათვის.

ცხრილი 12

სხვადასხვა კოორდინაციულ რიცხვიანი იონების რადიუსებს შეფარდების ზღვრული მნიშვნელობები

კოორდინაციული რიცხვი	შემოკარგულის ფორმა	ფარდობა $r_a:r_c$
2	განტოლი	0-დან 0,15-მდე და 6,45-დან ∞-მდე
3	სამკუთხედი	0,15 " 0,22 " და 4,45 " 6,45 "
4	ტეტრაედრი	0,22 " 0,41 " და 2,41 " 4,4 " "
6	ოქტაედრი	0,41 " 0,73 " და 1,37 " 2,41 "
8	კუბი	0,73 " 1,37 "

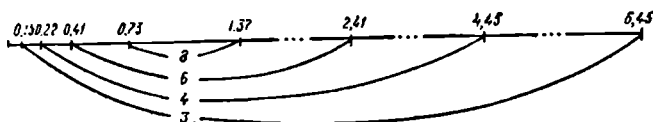
$r_a:r_x$ ზღვრების დიდი ერთეულები შეიძლება რეალიზებულ იქნეს მხოლოდ 8 კოორდინაციული რიცხვისათვის, რადგან კათიონის მაქსიმალური ზომა 1,65 (Cs^+), ხოლო ანიონის მინიმალური ზომა—1,33 (F^-). ამ შემთხვევაში $r_a:r_x = 1.25$. მაშასადამე, იონთა რადიუსების შეფარდების მეორე ზღვარი მოკლეული ცხრილის ბოლო სვეტში ერთატომიანი იონებისათვის ვერ მიიღება. თუმცა მათ შეიძლება ჰქონდეთ რალაც ფიზიკური მნიშვნელობა კომპლექსური კათიონების შემთხვევაში (მაგალითად, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ და ა. შ.). ზოგიერთი წმინდა საორიენტაციო გამოთვლის დროს ასეთი რთული იონების ფორმა შეიძლება მიჩნეულ იქნას სფეროდ და მათი ზომაც მაშინ შეიძლება რადიუსით დახასიათდეს.

ტუტე მეჭალთა პალეოგენი მარილების მაგალითზე ვნახოთ, თუ რამდენად მართლდება აღნიშნული გეომეტრიული ზღვრები.

ნივთიერება	LiJ	LiBr	LiCl	NaJ	NaBr	LiF	NaCl	KJ	KBr	RbJ
$r_a:r_x$	0,31	0,41	0,38	0,45	0,50	0,51	0,54	0,60	0,68	0,68
	KCl	NaF	(CsJ)	RbBr	RbCl	(CsBr)	(CsCl)	KF	RbF	CsF
	0,74	0,74	0,75	0,76	0,82	0,84	0,91	1,00	1,12	1,24

ცხრილში აღნიშნული ნაერთების უზრავლესობა NaCl სტრუქტურაში კრისტალდება (კოორდინაციული რიცხვი 6). გამონაკლისს წარმოადგენს საპი ნაერთი, რომელთაც აქვთ 8 კოორდინაციული რიცხვიანი სტრუქტურა. ისინი მოთავსებულია ფრჩხილებში. სამივე ნაერთისათვის $r_a:r_x = 0,73$ ზღვარზე მეტია, რაც გეომეტრიული ზღვრების წესის დადასტურებას წარმოადგენს. ამ ცხრილიდან შეიძლება გავკეთოთ დასკვნა, რომ ნივთიერებებს ყოველთვის არ აქვთ სტრუქტურა ყველა შესაძლებელი გარემოებიდან მაქსიმალური გარემოებით (იხ., მაგ., RbBr , RbCl , KF და სხვ.).

ზნდევლობაში უნდა მივიღოთ, რომ ყოველი კოორდინაციული რიცხვი-ს ქვეა და ზეა ზღვარი თავისი ხასიათით არსებითად განსხვავდება. მაგალითად, NaCl -ის ტიპის სტრუქტურა (ქ. რ. 6) გეომეტრიულად



ნახ. 184. მდგრადობის ზღვრები სხვადასხვა კოორდინაციული რიცხვისათვის

მდგრადია 0,41—0,73 ფარგლებში. თუ ქვეა მნიშვნელობა ზღვარს გადასცდება, სტრუქტურა ნამდვილად კარგავს მდგრადობას ანიონების ურთიერთ შეხების გამო. თუ ის ზედა ზღვარს გადასცდება, მაშინ ასეთ შეხებას ადგილი არ ექნება 2,41-ის ტოლ თანაფარდობამდე. მაგრამ ამ ინტერვალის შიგნით (0,41—2,41) იქნება ზღვრები მომდევნო (დიდი) კოორდინაციული რიცხვისათვის (ნახ. 184). თუ რადიუსების შეფარდება 0,73 მნიშვნელობას მიაღწევს, მაშინ წმინდა გეომეტრიული წარმოადგენები საკმარისი არ იქნება იმისათვის, რომ კოორდინაციული რიცხვის შეცვლის აუცილებლობა დაეასაბუთოთ. ამისათვის საჭირო გახდება ენერგეტიკული მოსაზრებების გამოყენება, რის შესახებაც ქვემოთ აღვნიშნავთ. ამიტომ ის ფაქტი, რომ ჩვენს ცხრილ-

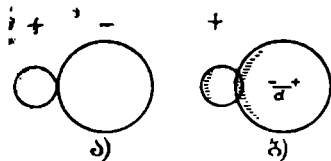
ში 0,73 მნიშვნელობის ზემოთ არის ექვსი ნაერთი NaCl ტიპის სტრუქტურით, არ შეიძლება გეომეტრიული მიდგომის უმჯობესად მივიჩნიოთ იონთა რადიუსების შეფარდებაზე კოორდინაციული რიცხვის დამოკიდებულების საკითხის გადაჭრის დროს. ეს შემთხვევები არ შეიძლება ჩაითვალოს ისეთივე გამონაკლისად, როგორცაა სამი შემთხვევა, რომელთა რადიუსების შეფარდების ზღვრები 0,41 მნიშვნელობაზე მცირეა. ეს უკანასკნელი გამონაკლისები ადვილი გასაგები გახდება იმ პარაგრაფების განხილვის შემდეგ, რომლებიც მიძღვნილია კრისტალებში იონთა პოლარიზაციის მოვლენების შესწავლისადმი.

§ 8. იონთა პოლარიზაცია

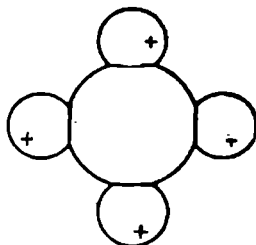
აქამდე იონებს წარმოედგინათ როგორც უკუმშვად სფეროებს; აქასთან, მიგვაჩნდა, რომ უარყოფითი მუხტის სიმძიმის ცენტრი ემთხვევა ატომგულის დადებითი მუხტის სიმძიმის ცენტრს. სინამდვილეში ასეთი წარმოდგენა სამართლიანია მხოლოდ პირველი მიახლოებით. თუ იონი იმყოფება ელექტრულ ველში, მაშინ საწინააღმდეგო ელექტრონული მუხტების სიმძიმის ცენტრები გაითიშებიან და დიპოლს წარმოშობენ. მაშასადამე, იონის ფორმა სფეროსაგან გადაიხრება. დიპოლური მომენტი μ პროპორციულია E ველის დაძაბულობისა და გაიზომება გაზასაადგილებელი მუხტის Z_e ნამრავლით მუხტების ცენტრებს შორის დიპოლურ მანძილზე d : $\mu = eE = Z_e d$. პროპორციულობის კოეფიციენტს α ეწოდება იონის დეფორმაციის კოეფიციენტი, ანუ პოლარიზაციის უნარი. მისი სიდიდე ამა თუ იმ იონისათვის დაახლოებით მუდმივია ყველა სტრუქტურაში. ქვემოთ მოცემულია $\alpha \cdot 10^{24}$ მნიშვნელობა.

Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	F^-	Cl^-	Br^-	I^-
0,075	0,21	0,37	1,81	2,79	0,90	3,05	4,17	6,28
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}	O^{2-}	S^{2-}	Se^{2-}	Te^{2-}	
0,21	0,12	0,065	0,749	3,12	7,25	8,4	9,6	

კრისტალებში ყოველი იონი მუდამ იმყოფება სხვა იონთა ელექტრონულში. სხეულის სხვა ნიშნის ორი იონის ურთიერთქმედება სქემატურად მოცემულია 185 ნახაზზე.



ნახ. 185. ორი იონის ურთიერთქმედება:
 — პოლარიზაციის ეფექტის ჩუთვლელად;
 ბ — პოლარიზაციის ეფექტით



ნახ. 186. იონის პოლარიზაცია კრისტალში

დადებითად დამუხტული იონი განიზიდავს ანიონის ბირთვს და მასთან უახლოეს მხარეზე უარყოფითი იონიდან მოახდენს მეტი უარყოფითი მუხტე-

ბის ინდუცირებას. შედეგად ამ მხარეზე საკუთარი ელექტრონული ღრუბლის სიმკვრივე ნაკლები იქნება. პოლარიზაციის ცალმხრივი მოქმედების შედეგად იონის სფერული ფორმა დაირღვევა. იონებს შორის მანძილი შემცირდება იონთა რადიუსების $r_1 + r_2$ ჯამთან შედარებით. რაც უფრო დიდი იონის რადიუსი და მცირეა მისი მუხტი, მით უფრო ადვილად ხდება იონის პოლარიზაცია. იონური რადიუსების ცხრილიდან (ცხრილი 11) ჩანს, რომ ამ პირობას კარგად აკმაყოფილებენ ანიონები, კათიონები კი, პი-იკით, ხასიათდებიან მცირე ზომით და ხშირად დიდი მუხტით. ამის გარდა ისინი გაცილებით უფრო სუსტად პოლარიზდებიან, მაგრამ მით უფრო ძლიერი აქვთ მეზობელი იონების დაპოლარების უნარი, რაც უფრო მცირეა მათი ზომა და დიდა მუხტი. კათიონები, რომელთაც აქვთ კეთილშობილი ვაზუების შესატყვისი გარეთა ელექტრონული გარსი, მაგალითად, Na^+ , Ca^{2+} და ა. შ., მეზობელ იონებს აპოლარიზებენ, ხოლო ძვით გაცილებით უფრო სუსტად პოლარიზდებიან, ვიდრე კათიონები 18-ელექტრონიანი გარეთა გარსით, მაგალითად Cu^+ , Ag^+ და სხვ.

იზოლირებულ იონურ მოლეკულაში (ნახ. 185) პოლარიზაციის მოქმედებას ცალმხრივი ხასიათი აქვს; ის იწვევს დიპოლის წარმოშობას და იონების ცენტრებს შორის მანძილების შემცირებას. აუცილებელია მხედველობაში იქნეს მიღებული კრისტალურ სტრუქტურაში ერთ იონზე სიმეტრიულად განლაგებული რამდენიმე იონის ერთდროული ზემოქმედება (ნახ. 186). ამიტომ კრისტალში დიპოლის წარმოშობა აუცილებელი არ არის, მაგრამ აუცილებელია იონებს შორის მანძილების შემცირება და ხშირად აგრეთვე კოორდინაციული რიცხვის შემცირებაც.

პოლარიზაციის შედეგად იონებს შორის მანძილების შემცირება შეიძლება განვიხილოთ ვერცხლის პალოგენიდური ნაერთების მაგალითზე (ცხრილი 13). ვერცხლის იონის რადიუსი $Ag^+ = 1,13$. ვერცხლის იონი ძლიერ დამპოლარებელი იონია, რადგან მას აქვს 18-ელექტრონიანი გარსი. პალოგენიდთა იონები კი ადვილად პოლარიზდებიან.

ცხრილი 13

იონთა პოლარიზაცია ვერცხლის პალოგენიდურ ნაერთებში

ნაერთი	შენიშნული მანძილები $Ag-X$, ÅX	იონთა რადიუსების ჯამი, ÅX	მანძილების შემცირება, %	სტრუქტურის ტიპი
AgF	2,46	2,46	0	$NaCl$
$AgCl$	2,77	2,14	5,8	$NaCl$
$AgBr$	2,83	3,09	6,3	$NaCl$
AgI	2,99	3,33	10,3	ZnS (სფალერიტი)

§ 9. აბოჰეიზის და იონეიზის ზომების დამოკიდებულება კოორდინაციულ რიცხვზე. პარამაგნიტური ხარვეზების ტიპი

ზემოთ განვიხილეთ კოორდინაციული რიცხვის დამოკიდებულება იონების რადიუსების სიდიდეზე. ახლა განვიხილავთ ზებრუნებულ დამოკიდებულებას. პოლარიზაციის საკითხის განილვის დროს აღვნიშნეთ, რომ ჩვენი წარმოდგენა იონებზე როგორც უკუმშვად სფეროებზე სამართლიანია მხოლოდ

პირველი მახლოებით. იონების პოლარიზაცია მეტ.წაკლებად ყველა კრისტალშია. ყველაზე უფრო ძლიერად ის ვლინდება ცალკეულ მოლეკულებში. ამ შემთხვევაში ორივე იონიათეს A და X კოორდინაციული რიცხვი შეგვიძლია ფორმალურად 1-ის ტოლად ჩავთვალოთ. კოორდინაციული რიცხვის გადიდებით $A-X$ შორის მანძილის ცალმხრივი შემცირება ძნელდება და წინასწარ უნდა მოველოდეთ ამ მანძილის გადიდებას საწინააღმდეგო ნივთის უახლოესი მეზობელი იონების რაოდენობის გადიდების შესაბამისად.

$A-X$ მანძილის შეცვლა კოორდინაციული რიცხვის შეცვლით უფრო მოხერხებული შესასწავლია ნივთიერების ორ მოდიფიკაციაზე, რომლებიც კოორდინაციული რიცხვებით განსხვავდებიან. მაგალითად შევიყენოთ NH_4^+

ცხრილი 14

ატომთშორის მანძილების დამოკიდებულება კოორდინაციულ რიცხვზე

ნივთიერება	სტრუქტურული ტიპი	კოორდინაციული რიცხვი	მანძილები $A-X$, $\frac{r_A}{r_X}$
NH_4Cl NH_4Cl	$NaCl$ $CaCl_2$	6 8	3.7 3.35

და Cl^- შორის მანძილებს ამონიუმის ქლორიდის ორი მოდიფიკაციისათვის (ცხრილი 14). მანძილების ანალოგიური შეცვლა შესაძლებელია აგრეთვე შე-

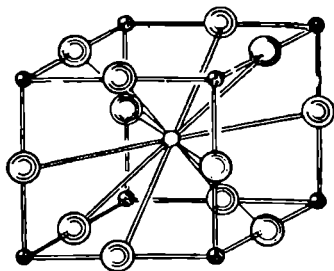
ცხრილი 15

ატომთშორის მანძილების დამოკიდებულება კოორდინაციულ რიცხვზე

ნივთიერება	სტრუქტურული ტიპი	კ. რ. O მიმართ	მანძილები $A-X$, $\frac{r_A}{r_X}$
SrO $SrZrO_3$	$NaCl$ $CaTiO_3$	6 12	2.57 2.34

საბამის იონებს შორის ორ ნივთიერებაში, რომლებიც ქიმიური შედგენილობით განსხვავდებიან. ანეთი მაგალითი განხილულია 15 ცხრილში. ცხრილში

აღნიშნული ორი ნივთიერებიდან პირველი კრისტალდება $NaCl$ სტრუქტურულ ტიპში, მეორე კი პეროვსკიტის $CaTiO_3$ სტრუქტურულ ტიპში (ნახ. 187). $CaTiO_3$ ელენბერგის უჯრედი პრიმიტიული კუბურია. ფედოროვის ჯგუფია $Pm\bar{3}m$. კოორდინატთა სათავეს ჩვეულებრივ ირჩევენ ტიზანის ატომების სიმძიმის ცენტრში. ტიტანის ატომებს ამ შემთხვევაში უკავიათ ელენბერგის უჯრედის ცენტრში მდებარეობის ატომების განლაგებულება ყველა წიბოს შუაზე და კალციუმის ატომის ირგვლივ ქანთან კოორდინაციულ მრავალწახნაგას კუბოქტაედრის სახით (კ. რ. 12).



● Ca ● Ti ○ O

ნ.ხ. 187. პერიოქიტის $CaTiO_3$ სტრუქტურული ტიპი

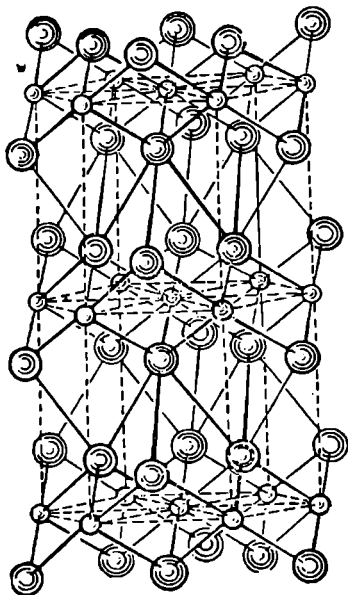
ვ. შ. გოლდშმიდტმა მთელი რიგი ანალოგიური სტრუქტურების (ცხრ. 14 და 15) ანალიზის საფუძველზე განსაზღვრა ატომთშორის მანძილების და მოკიდებულება კოორდინაციულ რიცხვზე.

როგორც 16 ცხრილიდან გამომდინარეობს, კოორდინაციული რიცხვების შესაბამისად ატომთშორის მანძილების შეცვლის სიდიდე მეტალებში რამდენადმე განსხვავდება შესაბამისი სიდიდეებისაგან იონურ კრისტალებში. იონურ ნაერთებში ყველაზე მეტად გავრცელებულია კოორდინაციული რიცხვი 6. ამიტომ 16 ცხრილში $A-X$ მანძილი 6 კ. რ. მიღებულია 100%-ად. მეტალთა

ცხრილი 16

ატომთშორის მანძილებს დამოკიდებულება კოორდინაციულ რიცხვზე

იონურ კრისტალებში		მეტალში	
კოორდინაციული რიცხვი	მანძილი $A-X$, %	კოორდინაციული რიცხვი	მანძილი $A-A$, %
12	112	12	107
8	103	8	93
6	100	6	93
4	94	4	83



⊙ Cd ⊙ J

ნახ. 188. CdJ , სტრუქტურული ტიპი და სხვ. უპირველესად ყოვლისა შეგნერდებით CdJ_2 სტრუქტურაზე (ნახ. 188).

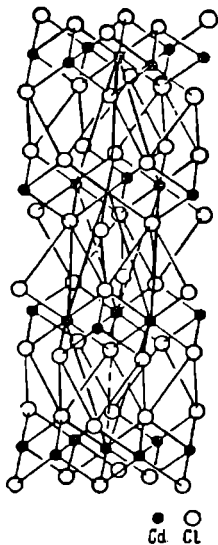
უპირველესობა კი კრისტალდება სტრუქტურებში 12 კ. რ., ასე რომ $A-A$ ატომთშორისი მანძილი 12 კ. რ.-თვის მიღებულია 100%-ად. ამავე მიზეზით იონური რადიუსების ძირითად ცხრილში (ცხრილი 11) ყველა მოყვანილი სიდიდე 6 კოორდინაციულ რიცხვს მიეკუთვნება. სხვა კოორდინაციულ რიცხვიან ატომთშორის მანძილების მოძებნის დროს აუკიდებელია მიღებულ (ატომური და იონური სიდიდეების შეჯამების შედეგად) სიდიდეებში შესწორება შეეიტანოთ კოორდინაციულ რიცხვზე 16 ცხრილის მონაცემებს მიხედვით.

§ 10. შრეშრივი სტრუქტურები

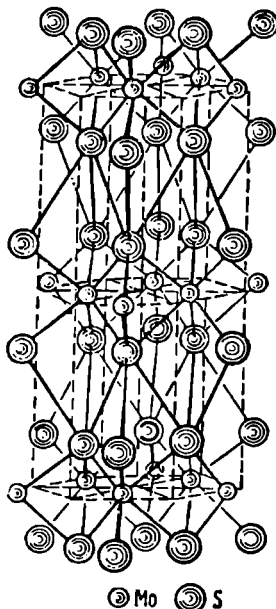
თუ ანიონს აქვს უნარი ადგილად დაპოლარდეს, ხოლო კათიონს აქვს ძლიერი მაპოლარებელი თვისებები, მაშინ A_2X_2 და უფრო რთულ ნაერთებს შორის გაჩნდება სრულიად სპეციფიკური ბუნების სტრუქტურები. ეს ეგრეთ წოდებული შრეებრივი სტრუქტურებია. ასეთი სტრუქტურების წარმომადგენლებია $CuCl_2$, CdI_2 , NiS_2

* CuJ , კრისტალდება სამ პოლიმორფულ მოდიფიკაციაში. აქ აღწერილია ერთი მათგანი.

ის ხასიათდება 6 (ოქტაედრი) და 3 (ტრიგონალური პირამიდა) კოორდინაციული რიცხვით. კადმიუმის ატომების შრე განლაგებულია იოდის ატომების ორ შრეს შორის, რის შედეგადაც წარმოიპოვება სამმაგი შრე. სამაგ შრეებს შიგნით ბმის ძალები გაიკლებით ივითა, ვიდრე ორ სამაგ შრეს შორის, რის გამოც CdJ_2 აქვს სრული ტექნადობა ბაზისის პაკალელურად (ბრავეს ჰექსაგონალური უჯრედი CdJ_2 სტრუქტურაში ნაჩვენებია წყვეტილი ხაზებით).



ნახ. 189. $CdCl_2$ სტრუქტურული ტიპი



ნახ. 190. MoS_2 სტრუქტურული ტიპი

ანიონების ყოველი მესამე შრე იმეორებს პირველს. ყოველი მეოთხე კი—მეორეს და ა. შ. ფედოროვის სიმეტრიის ჯგუფი $C3m$. მსგავსი სტრუქტურა აქვთ აგრეთვე TiS_2 , SnS_2 , Ti_2Se_2 , PbJ_2 , $Mg(OH)_2$, $Mn(OH)_2$ და სხვ.

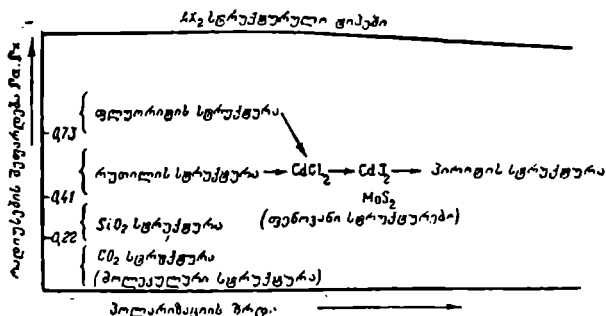
$CdCl_2$ სტრუქტურული ტიპის ძლიერ მსგავსია ახლანდელ ალწერილი CdJ_2 სტრუქტურული ტიპისა. ორივე შემთხვევაში კოორდინაცია იული რიცხვებია 6 და 3. კადმიუმის კოორდინაციული შრავალწახნავა ოქტაედრია. კათიონებისა და ანიონებისაგან შემდგარი სამმაგი შრეებიც ერთანია. ეს ორი ტიპი განსხვავდება სამმაგი შრეების ურთიერთორიენტაციით. $CdCl_2$ სტრუქტურაში სამმაგი შრეები ერთანეთზე ისე არიან განლაგებული, რომ ანიონების მხოლოდ მეოთხე შრე იმეორებს პირველს, ხეცეთე—მეორეს და ა. შ. (ნახ. 189). ამის გამო $CdCl_2$ სტრუქტურის ელემენტარული უჯრედი არა ჰექსაგონალური, არამედ რიზომოდრულია. ფედოროვის ჯგუფია $R3m$.

მოლიბდენიტის MnS_2 სტრუქტურულ ტიპს (ნახ. 190) აქვს აგრეთვე კოორდინაციული რიცხები 6 და 3 და შედგება სამმაგი შრეებისაგან. მაგრამ $CdCl_2$ და CdI_2 განსხვავებით მეტალურ ატომს კოორდინაციული მრავალწახნაგა აქვს არა ოქტაედრი, არამედ ტრიგონალური პრიზმა. ფედლოროვის ჯგუფია $C6/mmc$. ეს სტრუქტურული ტიპი დაწვრილებით აღწერილი იქნება მომდევნო თავში.

§ 11. პოლარიზაციის გავლენა კრისტალთა სტრუქტურაზე

სხვადასხვა ნაერთის სტრუქტურული ტიპების განხილვის დროს კრისტალთა სტრუქტურაზე პოლარიზაციის გავლენის საკითხს მხოლოდ გზადაგზა შევხებით. ეს გავლენა უფრო დეტალურად შეიძლება განხილულ იქნეს AX_2 ნაერთებისათვის გოლდშმიდტის სქემაზე.

სქემიდან (ნახ. 191) შეიძლება გაკეთდეს დასკვნა, რომ პოლარიზაციის გადიდება და მის პარალელურად კოორდინაციული რიცხვის შემცირება იწ-



ნახ. 191. პოლარიზაციის გავლენა კრისტალთა სტრუქტურაზე

ვეს ტიპური იონური (კოორდინაციული) სტრუქტურებიდან მოლეკულურისაკენ გადასვლას. ნაერთის ჯგუფს შიგნით $r_a:r_x$ შეფარდებით, რომელიც კრიტიკული მნიშვნელობის ერთსა და იმავე ფარგლებში თავსდება, პოლარიზაციის გადიდება იწვევს შრეებრივი სტრუქტურების $CdCl_2 \rightarrow CdI_2 \rightarrow MnS_2$ და პირიტის FeS_2 ტიპის სტრუქტურების წარმოშობას.

პოლარიზაციის გავლენა გამოიხატება აგრეთვე კოორდინაციული რიცხვის შემცირებით. ამის განსაკუთრებით თვალსაჩინო მაგალითია $Ca(OH)_2$, Ca^{2+} რადიუსი = 1,04, $(OH)^-$ რადიუსი = 1,4. შეფარდებას $r_a:r_x = 0.74$ უნდა შეესაბამებოდეს ფლუორიტის ტიპის სტრუქტურა (8,4). მაგრამ მუდმივი დიპოლის არსებობის გამო წარმოიშობა CdI_2 ტიპის შრეებრივი სტრუქტურა 6 და 3 კოორდინაციული რიცხვებით. რადგან პოლარიზაცია იწვევს დიპოლების წარმოშობას, ამიტომ მუდმივი დიპოლის არსებობა, მაგალითად $(OH)^-$ რადიკალში, ძლიერი პოლარიზაციის მნიშვნელობისაა.

§ 12. ქრისტალთა სტრუქტურის განსაზღვრელი ფაქტორები
(გოლდშმიდტის წყაი)

ზემოთ განვიხილეთ ფაქტორები, რომლებიც გავლენას ახდენენ ქრისტალთა სტრუქტურაზე.

გოლდშმიდტის მიხედვით, ქრისტალის სტრუქტურა განისაზღვრება სტრუქტურული ერთეულების რაოდენობით, მათი სიდიდეების შეფარდებით და პოლარიზაციული თვისებებით.

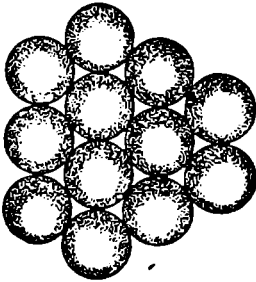
სტრუქტურული ერთეული ნიშნავს ატომს ან იონს და ზოგჯერ ატომთა ჯგუფსაც—მოლეკულას ან კომპლექსურ იონს. იონურ ნაერთებში ელემენტის ატომური ნომერი და მისი ვალენტობა არ წარმოადგენს ფაქტორებს, რომლებიც რამდენადმე მაინც არსებით გავლენას ახდენდეს ქრისტალის სტრუქტურაზე (წესის ილუსტრაცია იხ. ამ თავის § 7—11).

სუბროების უმჯობროესი წარების თეორია

§ 1. სუბროების უმჯობროესი ჰემსაგონალური და კუბური წარება

სუბროებით სივრცის მაქსიმალური შევსების გეომეტრიული ამოცანის ამოხსნის უსასრულოდ მრავალი შესაძლებლობა არსებობს. მათ შორის ორს, როიელთა შესახებაც გვექნება ლაბარაკი, კრისტალოგრაფიისათვის უდიდესი მნიშვნელობა აქვს.

სუბროების ბრტყელი შრე, სადაც სუბროები ერთიგორესთან უმჭიდროესადაა განლაგებული, როცემულია 192 ნახაზზე. პირველ შრეზე რომ უწკიდროესად განვალაგოთ მეორე შრე, მეორე შრის ყოველი სუბრო უნდა მრავალთაველი პირველი შრის სამ სუბროს შორის ჩაღრმავებაში. ეს ნაჩვენებია 193, ბ ნახაზზე. სურათის უფრო ნათელსაყოფად სუბროები რამდენადმე გა-



ნახ. 192. სუბროების შრე, რომელშიც სუბროები უმჭიდროესად არის განლაგებული

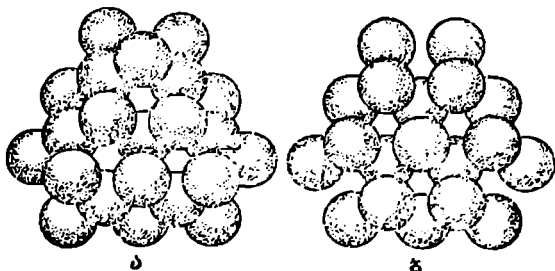
დაადგილებულია. სუბროების მესამე შრის დაწყობის დროს შესაძლებელია ორი ვარიანტი: ა ვარიანტში მესამე შრის ყოველი სუბრო მოთავსებულია მეორე შრის სამ სუბროზე იმგვარად, რომ მესამე შრის ყოველ სუბროს ქვეშ პირველ შრეში სუბრო არ არის. ბ ვარიანტში მესამე შრის ყოველი სუბრო აგრეთვე მოთავსებულია მეორე შრის სამ სუბროზე, მაგრამ მესამე შრის ყოველ სუბროს ქვეშ პირველ შრეში სუბრო არის. სუბროებით სივრცის შევსების სინკიდროე ორივე ვარიანტში, რასაკვირველია, ერთნაირია; ერთნაირაა აგრეთვე სუბროების კოორდინა-

ციული რიცხვი (12), მაგრამ განსხვავებულია სუბროების განლაგების სიმეტრია.

ა ვარიანტი მიეკუთვნება კუბურ სინგონიას (ბრავეს წახნაგდაცენტრილი მესერი), ბ—ჰექსაგონალურ სინგონიას.

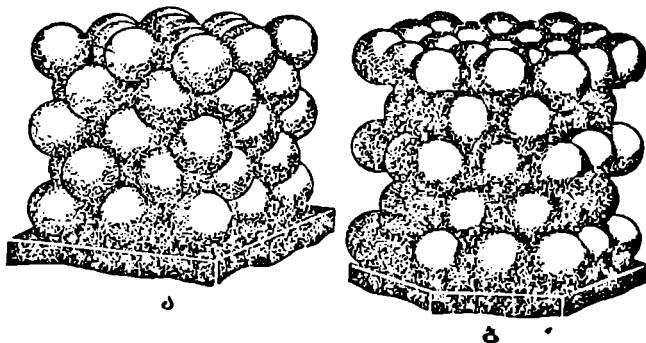
სუბროებით დაკეებული სივრცის პროცენტი, მათი ურთიერთშეხების პირობით, ორივე ვარიანტში უდრის 74,05. მამასადაც, სუბროებს შორის სივრცე საერთო მოცულობის ერთ მეოთხედზე ცოტა მეტს შეიღვენს. 194 ნახაზზე მოცემულია უმჯობროესი წარება.

აღწერილ წყობებს შორის არსებობს პრაქტიკულად მნიშვნელოვანი განსხვავებაც. ჰექსაგონალურ სტრუქტურაში არის ხელოვნურად ერთი მდებარეობა-



ნახ. 193. სფეროების ორი მთავარი უმჯობესი წყობის პროექცია:
ა—კუბური; ბ—ჰექსაგონალური

ბა, რომლის მართობულად განლაგებულია უმჯობესი ბრტყელი შრეები, მაშინ როდესაც კუბურში არის 4 ასეთი მიმართულება კუბის ოთხი მხარე-



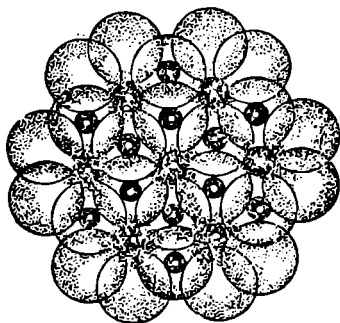
ნახ. 194. სფეროების უმჯობესი წყობა კუბური (ა) და ჰექსაგონალური (ბ) კონკრეტული მიუდევით

ლობითი დიაგონალის შესაბამისად. ეს გარემოება იწვევს არსებით ფიზიკურ განსხვავებას, მაგალითად, მეტალებში, რომლებიც სტრუქტურის ამა თუ იმ ტიპში კრისტალდებიან.

§ 2. სიცარიელეთა ტიპები სუბსტრუქტურაში

უმჯობესი წყობაში სფეროებს შორის თავისუფალი სივრცე ორგვარ სიცარიელეს შეესაბამება. ერთი—გარეცოცულია ოთხი სკეროთი და, მამასა-დამე, აქვს კოორდინაციული რიცხვი 4, ხოლო მეორე განლაგებულია ექვს სფეროს შორის, ე. ი. აქვს კოორდინაციული რიცხვი 6 (ნახ. 195).

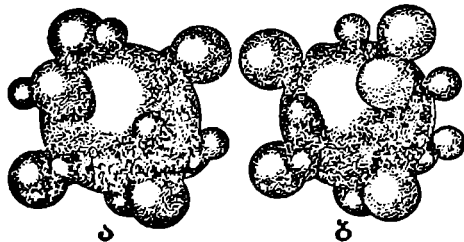
ცენტრები ოთხი სფეროსი, როგორც შორის წარმოიშობა პირველი გვარის სიციარიელე. განლაგებულია ტეტრაედრის წვეროებში. ამიღომ სიციარიელეებს, რომელთა კოორდინაციული რიცხვია 4, ტეტრაედრული სიციარიელეები ეწოდება. მეორე გვარის სიციარიელეების ჩამოყალიბების სუფროს ცენტრები განლაგებულია ოქტაედრის წვეროებზე. მათ ოქტაედრული სიციარიელეები ეწოდება.



ნახ. 195. სფეროვან შორის ტეტრაედრული და ოქტაედრული სიციარიელეები უმჭიდროეს წყობებში

ოქტაედრულ შუალედებში. გამოისახება 0,22 და შესაბამისად 0,41 რიცხვებით, π სფეროებზე, რომლებიც უმჭიდროესად არიან განლაგებული, მოდის π ოქტაედრული და 2π ტეტრაედრული სიციარიელე, ე. ი. უმჭიდროესი წყობის ერთ სფეროზე მოდის ერთი ოქტაედრული და ორი ტეტრაედრული სიციარიელე ეს შეეხება როგორც კუბურ წყობას, ისე ჰექსაგონალურს. ეს ორი სტრუქტურა ერთმეორისაგან განსხვავდება არა სიციარიელეების რაოდენო-

ამ სიციარიელეების სიდიდე განპირობებულია რადიუსების შეფარდების ქვედა კრიტიკული მნიშვნელობით 4 და 6 კოორდინაციული რიცხვისათვის (იხ. ცხრილი 12, 173 გვ.). თუ წყობის სფეროების რადიუსს ერთის ტოლად მივიღებთ, იაშინ რადიუსები სფეროებისა, რომლებიც შეიძლება მოთავსდნენ ტეტრაედრულ და



ნახ. 196. უმჭიდროესი კუბური (ა) და ჰექსაგონალური (ბ) წყობის სფეროები, შემოფარგლული მცირე სფეროებით ტეტრაედრულ სიციარიელეებში და საშუალო სიდიდის სფეროებით—ოქტაედრულ სიციარიელეებში

ბით და სიდიდით. არამედ მათი ურთიერთგანლაგებით. 196, ა ნახაზზე ნაჩვენებია კუბური განლაგების უმჭიდროესი სტრუქტურის ერთი სფერო და მისი გარემოცველი 8 ოქტაედრული და 6 ტეტრაედრული სიციარიელე პატარა სფეროების სახით, რომლებიც შეიძლება მოთავსდეს ამ სიციარიელეებში. 196 ბ ნახაზზე ნაჩვენებია სფერო ჰექსაგონალური განლაგების უმჭიდროესი სტრუქტურიდან ანალოგიური გარემოცვით.

**§ 3. შრავალშრიანი წყობები. სფეროების უმპირდროის წყობის
აღნიშვნის საშუალებანი**

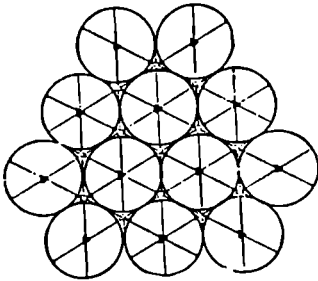
თუ გვეცოდინება სფეროების ორი მარტივი უმპირდროის წყობის აგებულება. ცხადი გახდება, რამ განსხვავებული წყობების რაოდენობა უსასრულოდ დიდია. მართლაც, ჰექსაგონალურ უმპირდროეს წყობაში მესამე შრე იმეორებს პირველს, მამასადაც, წყობა ორპრიანია. კუბურ წყობაში მეოთხე შრე იმეორებს პირველს, მამასადაც, წყობა სამპრიანია. ოთხპრიანი წყობის მიღება შეიძლება თუ სფეროების პირველ სამ შრეს „კუბური“ კანონის მიხედვით დავაწყობთ, ხოლო მეოთხეს იბგვარად, რომ ის მეორეს იმეორებდეს (სხვაგვარად — მეორე, მესამე და მეოთხე მრე დაწყობილი იქნება ჰექსაგონალური კანონის მიხედვით). ოთხპრიანი წყობას ზოგჯერ „ტოპაზის“ წყობას უწოდებენ. პირველად ის აღმოჩენილ იქნა მინერალ ტოპაზში. ხუთპრიანი წყობა შეიძლება მიღებულ იქნას პირველი სამი შრის კუბური კანონის ხოლო მომდევნო ორის — ჰექსაგონალური კანონის მიხედვით დალაგებულ შედეგად. ცხადია, რომ ყველა ამ წყობის სიმპირდროე ერთნაირია, ხოლო ერთიმეორისაგან განსხვავებული შეიწვევები, პირველ რიგში შრეების რაოდენობით, რომლებიც წყობის მთავარი ღერძის ხმართულებით (უმპირდროის რიგების მართობული მიმართულება) მეორდება, უსასრულოდ დიდი იქნება. ამგვარად, ადვილად წარმოვიდგინოთ არა მარტო ორ-, სამ-, ოთხ- და ხუთპრიანი წყობებს, არამედ ექვსპრიანი, შვიდპრიანი და ა. შ. წყობებსაც.

თუ წყობის ყოველ შრეს აღვნიშნავთ ასოებით *A*, *B* ან *C* და შევთანხმდებით, რომ შრე, რომელიც რომელიმე წინა შრეს იმეორებს, ერთნაირნიშნით აღვნიშნოთ, მივიღებთ წყობების ფრიად მარტივ და ცხარხებულ აღნიშვნას. ორპრიანი წყობა აღვნიშნება მწყობრით ...*ABABAB*..., სამპრიანი ...*ABCABC*..., ოთხპრიანი ...*ABCB*..., ხუთპრიანი ...*ABCABACAB*..., და ა. შ. ანბანის საში ასო საქმარისა იმისათვის, რომ გაამოესახოთ ნებისმიერი შრავალშრიანი წყობა. სწყისი, ე. ი. ნებისმიერი შრე იმეორდება ამ ასოებითად რომელიმეით აღვნიშნოთ. მთავარია ასოების თანმიმდევრობა დავიცვათ. მაგალითად, ოთხპრიანი წყობა შეგვიძლია აღვნიშნოთ არა მარტო ისე, როგორც ზემოთ იყო მოცემული, არამედ სხვაგვარადაც, სახელდობრ ...*ABACBAC*... და ამ აღნიშვნას იგივე მნიშვნელობა აქვს, რაც წინას. ოთხპრიანი წყობაში *A* შრე პირველი ვარიანტის დროს, მეორე ვარიანტში აღვნიშნულია *C*-თი, შესაბამისად *B* შრე აღვნიშნულია *A*-თი და *C* შრე *B*-თი. შრეების თანმიმდევრობა, რასაკვირველია, ერთნაირი დარჩა, რამაიაც შეიძლება დარწმუნება, თუ ასოების ორ მწყობრს ერთიმეორის ქვეშ დავწერთ:

$$\begin{array}{c} \cdot A \quad BCBA \quad BCB \\ | \quad | \quad | \\ ABAC \quad ABAC \end{array}$$

ორ ვერტიკალურ ხაზს შორის მანძილი მთავარი ღერძის გასწვრივ გვიჩვენებს ტრანსლაციის სიდიდეს, რაც გამოიხატება წყობის შრეების რაოდენობით. პირველი ხაზი შეიძლება ნებისმიერ ადგილზე გადატაროთ, კეძოდ, ასოზე ან ორ ასოს შორის. მეორე, მოცემულ ძეობხვევაში, მისგან დაცილებული უნდა იყოს ოთხი ასოთი, ე. ი. ოთხი შრით. შრავალშრიანი წყობებს შორის შეიძლება იყოს სხვადასხვა წყობა შრეების ერთნაირი რაოდენობით. მაგალითად, გვაქვს ორი ექვსპრიანი წყობა ...*ABCACB*... და ...*ABABAC*...

ერთი წყობიდან მეორეზე გადასვლა, როგორც ამას ოთხშრიანი წყობის ორი ვარიანტის აღნიშვნის ანალოგიურად ვახდენდით, არ შეიძლება. ამ წყობების ერთმანეთთან შეთავსება შეუძლებელია. მათში შრეების ფარდობითი განლაგება სხვადასხვაა. ეს არის ორი განსხვავებული წყობა, მაშინ როცა ოთხშრიანი წყობა ერთია.



ნ.ხ. 197. სფეროების უმჭიდროესი შრის სიმეტრიის ელემენტები

სხვა ასოს შორის. განსახილველი შრის არჩეული და ნებისმიერი სფეროების ირგვლივ სიციარიელეების განლაგება პირველ შემთხვევაში იქნება ისეთივე, როგორც სფეროს ირგვლივ ჰექსაგონალურ წყობაში, ხოლო ბეორე შემთხვევაში — როგორც სფეროს ირგვლივ კუბურ წყობაში. ამიტომ ეს სფეროები (ან, უფრო ზუსტად, შრე) უმჯობესია შესაბამისად გ და კ ასოებით აღვნიშნოთ. ამგვარად, მივიღებთ სფეროების განლაგების ახალ აღნიშვნებს, შემოღებულს გ. ს. ყდანოვის იერ.

ქვემოთ მოცემულია პირველი ექვსი განლაგების აღნიშვნათა დაპირისპირება:

$n=2 \dots ABABAB \dots$	$n=5 \dots ABCARABC.$
B B B B B	B K K B B K K
$n=3 \dots ABCABC \dots$	$n=6 (1) \dots ABCACBABC \dots$
K K K K K	B K K K K B K K
$n=4 \dots ABACAB \dots$	(2) $\dots ABABACABA$
K K K K B	K B B K K B K B B

შვიდშრიანი წყობა სამია, რვაშრიანი — ექვსი და ა. შ.

კ და გ ასოებით წყობის აღნიშვნის ნაკლი, A, B და C ასოებით წყობის აღნიშვნის განსხვავებით, ისაა, რომ ფორმულიდან უშუალოდ არ ჩანს განლაგების თანმიმდევრება („შრეებრივობა“). ახალი აღნიშვნის უპირატესობა — განლაგებაში სიყურის ელემენტების უფრო ადვილი აღმოჩენა.

§ 4. წინასწარი შენიშვნები სფეროების განლაგების სიმეტრიის შესახებ.
სფ. რომების კუბური უმჭიდროესი წყობა

მჭიდროდ განლაგებული სფეროების შრეში (ნახ. 197) ყოველი სფეროს ცენტრზე შრის მართობულად გადასხეული ორგანიზაციის ღერძი და ექვსი სიმეტრიის სიბრტყე. ყოველ სიციარიელეზე გადასხეული ორგანიზაციის ღერძი და სამ-სამი სიმეტრიის სიბრტყე. თუ მეორე, მესამე და ა. შ. შრეებზე გადავალთ და

სიციარიელეებზე ახალი სფეროების შრეს მოვათავსებთ, ადვილად შევაშენებთ, რომ შეექვსე რიგის ღერძი, რომელზეც იზოლირებულ (პირველ) შრეში აოსებობდა, ნებისმიერ სამგანზომილებიან უქვიდროეს წყობაში მესამე რიგის ღერძად გარდაიქმნება; ამასთან, დაიკარგება ექუსიდან სახი სიმეტრიის სიბრტყე. შესაძლებელია რიგის ღერძები და სიმეტრიის სიბრტყეები, რომლებიც პირველი მრის სიციარიელეებზე გადიოდა, არავითარ ცვლილებას არ განიცდიან. ამგვარად, ნებისმიერ მრავალწრიან განლაგებაში იქნება წესამე რიგის ღერძების სამი სისტემა (სფეროების ცენტრებზე და ორივე ტიპის სიციარიელის ცენტრებზე გამავალი) მათზე გამავალი სიმეტრიის სიბრტყეებით. ყოველი სიმეტრიის სიბრტყეზე სამი ღერძისათვის საერთოა. ეს სიმეტრიის ღერძები კერძო შემთხვევაში შეიძლება წარმოადგენდნენ შექვესე რიგის სარკისებრ-მობრუნებით, ინვერსიულ ან შექვესე რიგის ხოახნილა ღერძება: მაგრაჲ ყველა შემთხვევაში ისინი შეიცავენ აგრეთვე მესამე რიგის მობრუნებით ღერძს და მათზე გამავალ სამ სიმეტრიის სიბრტყეს.

აქამდე განვიხილავდით სიმეტრიის ელემენტებს, რომლებიც სფეროების საწყისი შრის მართობულად გადიან. სინამდვილეში კი სიმეტრიის ამ ელემენტების გარდა განსხვავებულ უმქვიდროეს განლაგებებს ექნებათ სიმეტრიის სხვა ელემენტებიც. ზემოთ, უქვიდროეს წყობაში სიციარიელეთა ტიპების გადმოცემის დროს, აღვნიშნეთ, რომ უმქვიდროესი წყობის სფეროები შეიძლება ორი—გ და კ—ტიპის იყოს. ამავე დროს მათი სიმეტრია განსხვავებულია. კერძოდ, გ ტიპის სფეროს ექნება მხოლოდ ერთი შესამე რიგის ღერძი, ხოლო კ ტიპისას—ოთხი მესამე რიგის ღერძი. გ ტიპის სფეროში ერთადერთი მობრუნებითი მაღალი რიგის ღერძი აუცილებლად დაეთხვეუა განლაგების მთავარ ღერძს, ხოლო მეოლ წყობას ექნება მესამე რიგის ერთი მთავარი ღერძი (უფრო ზუსტად. მესამე რიგის პარალელური ღერძების სამი სისტემა), თუ გ და კ ასოებით შედგენილ ფორმულაში თუნდაც ერთი ასო—გ იქნება. აღნიშნულიდან გამომდინარეობს, რომ მხოლოდ ერთი განლაგება ...ქქქქ... მიეკუთვნება კუბურ სინგონიას. ფედოროვის სივრცითი ჯგუფია $Fm\bar{3}m$. დანარჩენი უმქვიდროესი წყობები მიეკუთვნებიან ჰექსაგონალურ სინგონიას. ტერმინს „ჰექსაგონალური სინგონია“ ფართო მნიშვნელობა აქვს, ე. ი. იგულისხმება ორივე ჰექსინგონია—საქუთრივ ჰექსაგონალური და ტრიგონალური.

სფეროების უმქვიდროესი წყობის სიმეტრიის ყველა შემთხვევის შესახებ დასკვნა პირველად ნ. ე. ბელოვის მიერ იქნა გაკეთებული.

§ 5. სფეროების ჰექსაგონალური წყობის ფედოროვის სიმეტრიის ჯგუფები

თუ გავიხსენებთ, რომ სფეროების ნებისმიერ უმქვიდროეს წყობას მთავარ ღერძად აუცილებლად აქვს მესამე რიგის ღერძი, რომელზედაც გადის სიმეტრიის სამი სიბრტყე, ძნელი არ იქნება ჰექსაგონალური სინგონიის 12 სიმეტრიის სახიდან ავარჩიოთ ხუთი, რომლებიც ამ თვისებას აკმაყოფილებენ. სიმეტრიის ასეთი სახეები იქნება შემდეგი:

$$L_6 L_2 7 PC = 6/mmm, L_6 6' = 6mm, L_3 L_2 4 P = \bar{6}2m, \\ L_6 3 L_2 3 PC = \bar{3}m, L_3 3 P = 3m.$$

შემდგომი დასკვნა შეიძლება დაყვანილ იქნეს სიმეტრიის ამ ხუთი სივრცითი ჯგუფის ახორჩევამდე. ცხადია, რომ ჯგუფების სიმეტრია იმავე მო-

თხოვნას უნდა აკმაყოფილებდეს. ქვემოთ მოცემულია აღნიშნული სიმეტრიის სახეების ყველა სივრცითი ჯგუფი. ხაზგასმულია ის ჯგუფები, რომელთაც აქვთ ყველა სამი სისტემის შესამე რიგის ლერძებზე გაშავალი სიმეტრიის საბ-კისებრი სიმეტრეები. ეს იქნება სწორედ აქსაგონალური სინგონიის უმქიდ-როესი წყობის 7 სივრცითი ჯგუფი:

- 1) $3m: P3m1, P3c1, P31m, P31c, R3m, R3c$
- 2) $\bar{3}m: P\bar{3}m1, P\bar{3}c1, P\bar{3}1m, P\bar{3}1c, R\bar{3}m, R\bar{3}c$
- 3) $\bar{6}2m: P\bar{6}m2, P\bar{6}c2, P\bar{6}2m, P\bar{6}2c$
- 4) $6mm: P6mm, P6cc, P6_3mc, P6_3cm,$
- 5) $6_3mmm: P6_3'mm, P6_3'cc, P6_3'mcm, P6_3'mmc$

დანარჩენი ჯგუფები ჩამოსცილებია, რადგან ზოგიერთ მათგანს აქვს არა სარკისებრი სივრცითი სიმეტრეები, არამედ სრიალა არეკვლის სიმეტრეები; შედეგ, სარკისებრი სიმეტრეები გადიან არა ყველა შესამე რიგის ლერძზე, და, ბოლოს, შეექმე რიგის ძობრუნებითი ლერძების არსებობის გამო, რომლეიც არ შეიძლება იყოს უმქიდროეს წყობებში.

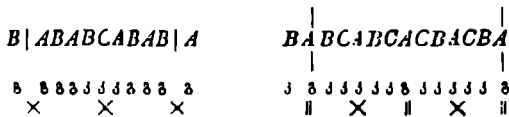
მ. შრიან წყობამლე ამ უქანასენელის ჩათვლით გვხვდება მხოლოდ 4 ჯგუფი: $D_{3d}^4 = P\bar{3}m1$, $D_{3h}^6 = P6_3/mmc$, $D_{3h}^6 = P\bar{6}m2$ და $C_{3v}^3 = Fm3m$. ჯგუფები $D_{3d}^4 = R\bar{3}m$ და $C_{3v}^3 = P3m1$ პირველად 9-შრიან წყობებში გვხვდება. ჯგუფი $C_{3v}^3 = P6_3mc$ პირველად მხოლოდ 12-შრიან წყობაში გვხვდება. ჯგუფი $C_{3v}^3 = R3m$ პირველად გვხვდება ბხოლოდ 21-შრიან წყობებს შორის.

§ 6. სუბრობის უმქიდროესი წყობის სიმეტრიის ელემენტები

ზემოთ აღნიშნეთ ფედოროვის 8 (სივრცითი) სიმეტრიის ჯგუფი, რომლებიც შესაძლებელია უნქ დროეს წყობებში.

რადგან კუბურ სინგონიას ბხოლოდ ერთი სამშრიანი წყობა ...ABCABC...ან ...ქქქ... ნიეკუთვნება, რომელსაც აქვს სივრცითი ჯგუფი $Fm3m$, ამიტომ ძნელი არ იქნება იზის გარკვევა, თუ ამ კანონის მხედვით სფეროებით შეესებულ სივრცეში სად და რა სიმეტრიის ელემენტები გაიელის. თუ კი ჰქესაგონალურ წყობებზე გადავალთ, აქ შევხვდებით იმ გარემობას, რომ ყოველ ჯგუფში მოხდება უქასრულოდ მრავალი წყობა იდენტურობის განსხვავებული პეოიოდებით. მაქასადაქე, საკითხის მთავარი აქრია ის, რომ შოისახოს, რომელ შოეებში ან რომელ შოეებს შორის არის განლაგებული სიმეტრიის დამატებითი ($P3$ ძირითად კომპლექსთან) ელემენტები: მთავარი ლერძის მართობული სიმეტრეები და სიმეტრიის ცენტრები. წარმოებული ორმაგი ლერძები, რასაკვირველია, შეიძლება ადვილად მოიძენოს სიმეტრიის სიმეტრეების შექრების შედეგად. ქ და გ ასოების დახმარებით უქქიდროესი წყობების აღნიშვნა შესაძლებელს ხდის ნახაზის და მოდელის გარეშე მოიხახოს სიმეტრიის ეს დამატებითი ელემენტები. მაგალითად, სფეროების ცენტრებზე ყოველ შრეში, რომელიც აღნიშნულია გ ასოთი და მთელ წყობას ორ სივრცითულ ნაწილად ჰყოფს, გადის მთავარი ლერძის მართობი სიმეტრიის სიმეტრე. თუ ასო ქ წყობის მთელ ფორმულას ორ სიმეტრიულ ნაწილად ჰყოფს, მაქინ ამ შრის სფეროების ცენტრებში სიმეტრიის ცენტრები განლაგ-

დება. სიმეტრიის ცენტრები იქნება აგრეთვე შრეებს შორის იმ შემთხვევაში, როდესაც წვეილი ერთნაირი ასო კვ ან გვ წყობის ფორმულას ორ სარკისებრ ტოლ ნაწილად ჰყოფს. მაგალითად მოვიყვანთ ერთ 9-შრიან და ერთ 12-შრიან წყობას:



ვერტიკალური ხაზით აღნიშნულია პერიოდის საზღვარი, ორი ხაზით — სიმეტრიის სიბრტყე, ჯერით — სიმეტრიის ცენტრი.

§ 7. ხეფაროვის უმეიდროეს წყობაში წარბილვის წესიერი სიხარვეზი

ორ- და სამშრიან წყობებში ყველა სფერო განლაგებულია ფედოროვის ერთი წესიერი სისტემა წერტილებზე. ე. ი. ისინი კრისტალოქიმიურად ერთგვაროვანი არიან. თუმცა, მაღალი რიგის შრეებრივ წყობებში ეს თავისებურება შეიძლება არ იყოს დაცული. ამ ფაქტის ჩვენება აღვიღოთ ხუთშრიანი განლაგების მაგალითზე, რომელსაც $P\bar{3}m1$ ფედოროვის ჯგუფი აქვს. ამ განლაგების მესრის პრიმიტიულ მარალელებში არის 5 ატომი, ხოლო 5 ჯერადი ფედოროვის არც ერთ ჯგუფში არაა შესაძლებელი. $P\bar{3}m1$ ჯგუფში არის: 1, 2, 3, 6 და 12 ჯერადი. მაშასადამე, უმეიდროესი ხუთშრიანი განლაგების სფეროები კრისტალოქიმიურად არ შეიძლება იყოს ერთგვაროვანი; ისინი ერთიმეორისაგან განსხვავდებიან ფიზიკურად. კერძოდ, თავისი სიმეტრიით. ასეთი წყობები უნდა ჩათვალოს წყობებად, რომელნიც აგებულია ერთი ზომის ორი (ან ფეტი) ტიპის სფეროებისაგან. პირებით მივიჩნით, რომ ეს სფეროები შედგებიდა სხვადასხვა ფერად, ხოლო მთელი წყობა აგებულია სხვადასხვა ფერის სფეროებისაგან. სხვადასხვა ფერის სფეროების ერთმანეთთან შეთავსება არ შეიძლება არავითარი სიმეტრიული გარდაქმნებით, რომლებიც მოცემულ სივრცით ჯგუფში დასაშვებია. რადგან სფეროები n -შრიან წყობებში უფო აღ რაძდენიმე ტიპის „ფერისა“, ამიტომ, ცხადია, წყობაში მათი განაწილება შეიძლება სხვადასხვა ხერხით და, კერძოდ, ისე, რომ მისი სიმეტრია სხვაგვარა გახდებ, მაგალითად კუბურ სინგონიამდე ამალდება.

სფერულ წყობაში შრის სიმაღლე უდრის $\frac{\sqrt{6}}{3}d$, სადაც d სფეროს დიამეტრია. კუბის სივრცითი დიაგონალს გასწვრივ ტრანსლაციის სიგრძის შეფარდება წახანაგის დიაგონალის გასწვრივ (ე. ი. უმეიდროესი წყობის შრეში) ტრანსლაციის სიგრძესთან კუბური ზესრის სამ ტიპში — P , I და F შესაბამისად უდრის $\frac{\sqrt{5}}{2}$, $\frac{\sqrt{7}}{4}$ და $\sqrt{6}$. თუ შრეში ორ უახლოეს სფეროს შორის არის ტრანსლაცია, ე. ი. მისი სიგრძე არის d , მაშინ ზემოაღნიშნული სამი შეფარდებიდან შეიძლება განხორციელდეს ნბოლოდ ერთი, კერძოდ, სამშრიან განლაგებაში — $3\frac{\sqrt{5}}{3}$. აქედან შეიძლება გამოვიტანოთ ცალსახა დასკე-

ნა, რომ ერთგვაროვანი („ერთფეროვანი“) სფეროებიდან შეიძლება შევადგინოთ ერთი უმჭიდროესი განლაგება—სამშრიანი (ე. ი. კუბური) სივრცითი ჯგუფით—*Fm3m*.

მაგრამ, თუ ავიღებთ ორი ფერის სფეროებს და გავანაწილებთ იმგვარად, რომ ისინი ერთმეორეს მორიგებოდნენ და შრეში 2d ტოლ ტრანსლაციას უზრუნველყოფდნენ, მაშინ სამშრიან განლაგებაში მივიღებთ ფარდობას $\frac{\sqrt{6}}{2}$, რომელიც პრიმიტიულ მესერს აკმაყოფილებს და, მაშასადამე, მივიღებთ ამ განლაგების ახალ სივრცით ჯგუფს. ამ შემთხვევისათვის შეიძლება სივრცითი რეალური მაგალითი—*CuAu* სტრუქტურა.

თუ ავიღებთ შრეში 4d ტოლ ტრანსლაციას, მაშინ ფარდობა სამშრიან განლაგებაში გამოიწვევს სივრცულდაცენტრილი კუბური მესერის და უმჭიდროეს წყობებში ახალი სივრცითი ჯგუფის წარმოშობას. კუბის სრული დიագონალი ექვსი შრის ტოლი იქნება. ამ შემთხვევაში გვექნება ოთხი წყობა: ორმაგი კუბური, სამმაგი ჰექსაგონალური და ორი ექვსშრიანი. ბოლო სამი წყობის სივრცითი, რასაკვირველია, ჰექსაგონალური დარჩება, თუმცა მათ ელემენტარულ რიზომოდურს კუბის ფორმა ექნება. მაგრამ ორი ფერის სფეროებით აგებულმა ორმაგმა კუბურმა წყობამ შეიძლება შეინარჩუნოს სივრცულდაცენტრილი უჯრედის კუბური სიმეტრია, ე. ი. ის მიეკუთვნება კიდევ ერთ ახალ სივრცით ჯგუფს. გართულების პროცესი, როგორც ჩანს, შეიძლება უსასრულოდამდე გაგრძელდეს.

აღნიშნულიდან აღვიღად შეიძლება გამოტანილ იქნეს დასკვნა, რომ ერთი ზომის და სხვადასხვა ფერის სფეროებისაგან შეიძლება მივიღოთ უსასრულოდ მრავალი უმჭიდროესი კუბური წყობა. სხვადასხვა ფერის სფეროები შეიძლება კანონზომიერად გავანაწილოთ კუბურ უმჭიდროეს სამშრიან წყობის ადგილებზე (სადაც n სამის ჯერადია) იმგვარად, რომ შენარჩუნებული იქნება კუბური სიმეტრია, მაგრამ არაა აუცილებელი წახანდაცენტრილი მესერი.

წყობები n მაღალი მნიშვნელობით, როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, აუცილებლად აგებულია სხვადასხვა ფერის სფეროებით. ამ თვალსაზრისით ახალი კუბური წყობები, რომელთაც აქვთ ფედერაციის ორი ჯგუფი და რომელნიც ზეიშაღნიშნული რვა სივრცითი ჯგუფიდან არც ერთს არ მიეკუთვნებიან, სხვა წყობების ტოლფასანი არიან, სადაც $n > 4$.

რასაკვირველია, ბუნებრივია სხვადასხვა ფერის სფეროების დახმარებით სხვა (არა კუბური) წყობათა მიღების შესაძლებლობა, კერძოდ, სხვაგვარი ჰექსაგონალურის (ზეჰაღწერილი 7 გარდა), აგრეთვე ტეტრაგონალურის, რომბულის, მონოკლინურის და ტრიკლინურის.

§ 8 სფეროების ფორმის თეორიის მნიშვნელობა კრისტალქიმიისათვის

უმარტივესი სტრუქტურების შესწავლის დროს უკვე გავიცანით იმ მოვლენას, რომ ბერიკითური ელემენტის კრისტალები აგებულია უმჭიდროესი წყობის პრინციპით. უმჭიდროესი კუბური წყობა დამახასიათებელია Cu, Ag, Au, Ca, Sr, Al, Th, Pb, Nb, γ-Fe, α-Co, Ni, Rh, Pd, Ir, Pt და სხვა კრისტალებისათვის. უმჭიდროესი ჰექსაგონალური წყობა აქვთ: Be, Mg, β-Ce, Ti, V, Zr, Hf, β-Cr, β-Co, Ru, Os და სხვა კრისტალურ Sm აქვს 9-მრიანი წყობა ...*ABABCBCAC*...

უმჯიდროესი განლაგების პრინციპი იონური ქიმიური ნაერთებისათვისაა საკმაოდ მარტივი. როგორც წესი, ანიონების ზომა საკმაოდ მეტია კათიონების ზომაზე. იონურ სტრუქტურებში ანიონები განლაგებული არიან უმჯიდროესი წყობის ერთ-ერთი კანონის მიხედვით, ხოლო კათიონები—ანიონებს შორის სიციარიელებში. ამით აიხსნება ის ფაქტი, რომ კათიონებისათვის ყველაზე მეტად გავრცელებული კოორდინაციული რიცხვებია 4 და 6. მაგრამ კათიონები, ჩვეულებრივ, ანიონებს შორის ყველა სიციარიელს არ ავსებენ.

უმჯიდროესი ანიონური წყობის იდეა მეტად ნაყოფიერი აღმოჩნდა ცნობილი სტრუქტურების აღწერისა და ახალი სტრუქტურების განსაზღვრის დროს. მაგალითად, NaCl სტრუქტურა აგებულია ქლორის იონების უმჯიდროესი კუბური წყობით, ხოლო ყველა ოქტაედრული სიციარიელე შეესებოდა ნატრიუმის იონებით. ტეტრაედრული სიციარიელები თავისუფალი რჩება. NiAs სტრუქტურა ხასიათდება დარიშხანის იონების უმჯიდროესი ჰექსაგონალური წყობით, ყველა ოქტაედრული სიციარიელს ავსებს ნიკელის იონები. თუთიის ტყუარას სტრუქტურაში გვაქვს გოგირდის იონების უმჯიდროესი კუბური წყობა; ტეტრაედრული სიციარიელების ნახევარი თუთიის ატომებით არის დაკავებული. ZnS მეორე მოდიფიკაცია—ფურტციტი ხასიათდება გოგირდის იონების უმჯიდროესი ჰექსაგონალური წყობით, ხოლო ტეტრაედრული სიციარიელების ნახევარს ავსებენ თუთიის იონები.

AX_2 სტრუქტურები შეიძლება მიღებულ იქნეს უმჯიდროესი ანიონური წყობით, სადაც ოქტაედრული სიციარიელების ნახევარი შეივსება. ამასთან, ეს შევსება შეიძლება ხდებოდეს სხვადასხვა საშუალებით. მაგალითად, სიციარიელები შეიძლება შევსებულ იქნეს რიგებად—ერთი შრის გამოშვებით, ორი შრის გამოშვებით და ა. შ., შრებად—ერთი შრის გამოშვებით ან ტებილად, და ა. შ. რაც დიდ მრავალფეროვნებას იწვევს.

A_2X სტრუქტურები შეიძლება მივიღოთ ანიონების უმჯიდროესი განლაგებით ისე, რომ ყველა ტეტრაედრული სიციარიელე შევსებულ იქნეს კათიონებით. ასეთია, მაგალითად Li_2O , Ni_2O და სხვა სტრუქტურები.

A_2X_3 ნაერთთა სტრუქტურები შეიძლება მივიღოთ ანიონების უმჯიდროესი განლაგებით და კათიონებით, დაუშვათ, ოქტაედრული სიციარიელების $\frac{2}{3}$ შევსების დროს. მაგალითად იხ. Al_2O_3 .

სილიკატების ყველაზე უფრო რთული სტრუქტურები ხშირად შეიძლება აიხსნას ეანტის უმჯიდროესი წყობის დახმარებით, რომელშიც შუალედური სიციარიელები შევსებულია კათიონებით (პიროქსენები, ამფიბოლები).

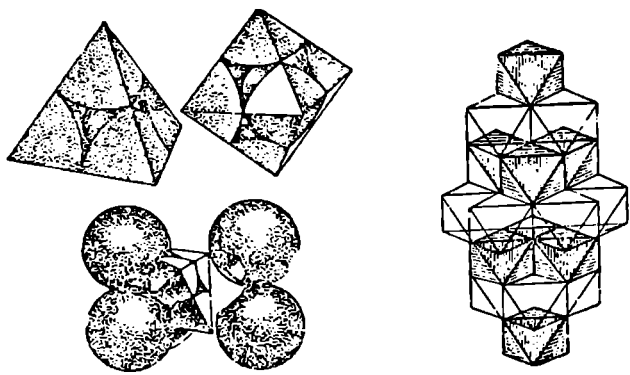
უმჯიდროესი წყობის პრინციპი დადასტურდა ნიეთიერებებში სტრუქტურულ ერთეულებს შორის მიმართულებას ნოკლებული ბიებით, განსაკუთრებით მეტალებში და იონურ ნაერთებში. ის აართვებოდა მოლეკულური სტრუქტურებისთვისაც, კერძოდ, ორგანული ნაერთებისთვის, თუმცა, ამ შემთხვევაში მისი გამოყენება იმით რთულდება, რომ რთული მოლეკულების ფორმა ჩვეულებრივ ძლიერ განახევდება სფეროსაგან (იხ. თავი XIX, § 6). თუ კი სტრუქტურული ერთეულების ფორმა სფეროა ან მას უახლოვდება, მაშინ ნიეთიერების სტრუქტურები ვანდერვალსური ბმით გეომეტრიულად არაფრით არ განსხვავდებიან მეტალური სტრუქტურებისაგან. მაგალითად,

ქელიუმში კრისტალდება უმჭიდროეს ჰექსაგონალურ წყობაში, ხოლო დანარჩენი ინერტული გაზები — კუბურში.

უმჭიდროესი წყობის პრინციპი კიდევ ერთი დადასტურებაა ე. ს. ფედოროვის წინადადებისა კრისტალების ორ ტიპად — კუბურად და ჰექსაგონალურად დანაწილების შესახებ.

§ 9 შაკვალწახანავების დახმარებით ხტრუბტუაული ტიპების გამოსახვის მეთოდი. ბიბრაბდრებისა და ოქტაბდრებისაგან ახმავული ხტრუბტუაიბი

რადგან ანიონების განაწილება, ჩვეულებრივ, სფეროების უმჭიდროესი წყობის ორი ვარიანტიდან ერთ-ერთით განისაზღვრება, ამიტომ აუცილებელი არ არის მისი ჩვენება მოდლებზე. საქმარისია აღვნიშნოთ ხხოლოდ წყობის ტიპი. კათიონების მდებარეობა კი, რომელთაც სფეროებს შორის სიცარიელები უკავიათ, და აგრეთვე კათიონების კოორდინაციული რიცხვები განსაკუთრებით უნდა აღვნიშნოთ ამა თუ იმ სტრუქტურას, შორის განახვავების საჩვენებლად. პოლინგმა ამას იმით მიაღწია, რომ კათიონის ვარემოპველ



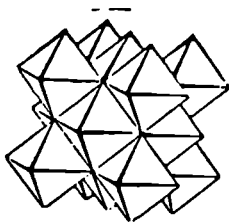
ნახ. 198. კათიონური მრავალწახანავების: ტეტრაედრების და ოქტაედრების ტიპები (პოლინგის მიხედვით)

ნახ. 199. $CdCl_2$ სტრუქტურული ტიპი. გამოსახული კოორდინაციული მრავალწახანავების დახმარებით

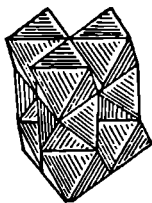
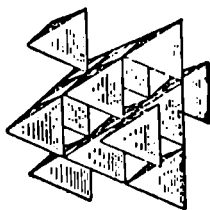
ანიონთა ცენტრები ხაზებით შეაერთა. შედეგად მიიღება მრავალწახანავა, რომლის წვეროების რაოდენობა კათიონის კოორდინაციული რიცხვის ტოლია, ხოლო მრავალწახანავას სივრცითი განაწილება ნათლად გვიჩვენებს კათიონების ურთიერთგანლაგებას.

198 ნახაზზე მოცემულია 4 და 6 კოორდინაციულ რიცხვიანი კათიონები — ტეტრაედრი და ოქტაედრი. სფეროები წარმოადგენენ ანიონებს უმჭიდროესი წყობით. 199 ნახაზზე მოცემულია $CdCl_2$ სტრუქტურა, შედგენილი ამ მეთოდით.

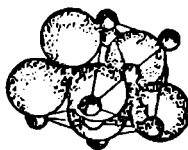
პოლიედრულ მეთოდს უმთავრესად იყენებენ სტრუქტურული ტიპების და არა ცალკეული სტრუქტურების აღწერის დროს. ტეტრაედრების, ოქტაედ-



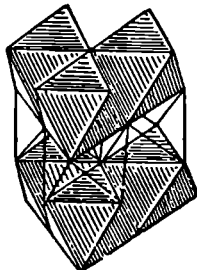
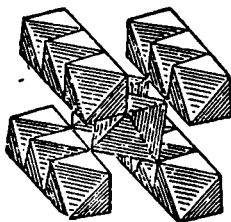
ნახ. 200. NaCl სტრუქტურული ტიპი



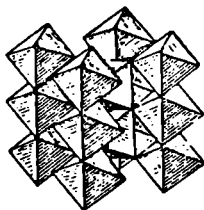
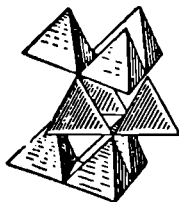
ნახ. 201. NiAs სტრუქტურული ტიპი



ნახ. 202. სფალერიტის ZnS სტრუქტურული ტიპი



ნახ. 205. CdI_2 (ორზრი ნი შოდოფიკაციის) სტრუქტურული ტიპი



ნახ. 203. ვერციტის ZnS სტრუქტურული ტიპი
13 გ. ბ. ბოკი

ნახ. 204. რუტილის TiO_2 სტრუქტურული ტიპი

ნახ. 206. Al_2O_3 სტრუქტურული ტიპი



ჩების და სხვა მრავალწახნაგების წიბოები მიჩნეულია ტოლად, ხოლო თვით მრავალწახნაგები წესიერად, თუშეა ისინი სინამდვილეში ხშირად განსხვავდებიან წესიერი ფორმებისაგან. ზოდელის მასშტაბი მხოლოდ დაახლოებით გამოხატავს სტრუქტურაში ატომთშორის მანძილების შესაბამის ზომებს.

ეს მეთოდი განსაკუთრებით მოხერხებულია რთული ნაერთების სტრუქტურული ტიპების, მავალითად, სილიკატების აღწერის დროს.

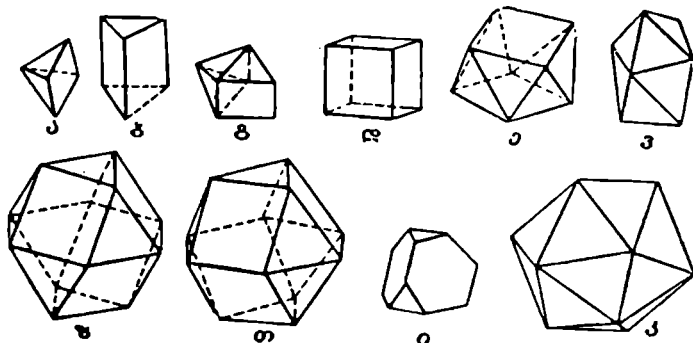
200—206 ნახაზებზე მოცემულია ჩვენთვის უკვე ცნობილი სტრუქტურები: NaCl, NiAs, სფალერიტი ZnS, ZnO, რუტილი TiO₂, CdI₂, კორუნდი Al₂O₃, გამოსახული კოორდინაციული ტეტრაედრების და ოქტაედრების დახმარებით.

§ 10. სტრუქტურები რთული კოორდინაციული მრავალწახნაგებით

5. ვ. ბელოვა შესძლო უმჭიდროესი წყობის პრინციპი ძალიან რთულ ნაერთებზე გავერცლებინა. ამ მიზნით მან განსაზღვრა კათიონური მრავალწახნაგების ფორმები იშვიათი კოორდინაციული რიცხვებითა (ნახ. 207). განვიხილოთ ასეთ ნაერთთა სტრუქტურების რამდენიმე მაგალითი.

1. ბუნებრივი მილერიტის NiS სტრუქტურაში ნიკელის ატომები მდებარეობენ ნახევარი ოქტაედრის მსგავსი ფორმის მქონე მრავალწახნაგის ცენტრში (კოორდინაციული რიცხვი 5) (ა).

2. MoS₂ სტრუქტურაში მოლიბდენის ელექტრონული გარსის თავისებურების გამო 6 კოორდინაციულ რიცხვს შეესაბამება ტრიგონალური პრიზ-

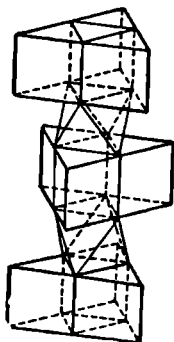


ნახ. 207. 5. ვ. ბელოვის მრავალწახნაგები

მა (ბ). სტრუქტურა წარმოადგენს მოლიბდენის იონებით შევსებული ტრიგონალური პრიზმებისა და ოქტაედრებისაგან შემდგარი ცარიელი შრების შორიგეობას. ეს გამოხატავს სტრუქტურის შრეებრივ ხასიათს (ნახ. 208).

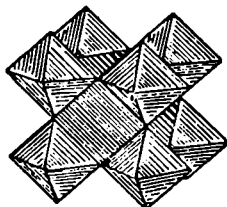
3. მრავალწახნაგა, რომელიც კოორდინაციულ რიცხვს 7 შეესაბამება, წარმოადგენს ტრიგონალური პრიზმის კომბინაციას ნახევარ ოქტაედრთან (გ). ამ ტიპის სტრუქტურები მჭიდროდ არის დაკვირვებული იმ სტრუქტურებთან, რომელთაც აქვთ კოორდინაციული რიცხვი 5. იმისდა მიხედვით, თუ სად მდებარეობს ცენტრალური ატომი—პრიზმის ცენტრის თუ პირამიდის

(ოქტაედრის ნახევის) ცენტრის მახლობლად, მიიღება სტრუქტურები 7 ან 5 კოორდინაციული რიცხვით. 7 კოორდინაციული რიცხვის მქონე სტრუქტურის მაგალითია ანტიმონიტის Sb_2S_3 სტრუქტურა.



ნახ. 208. MoS_2 სტრუქტურული ტიპი

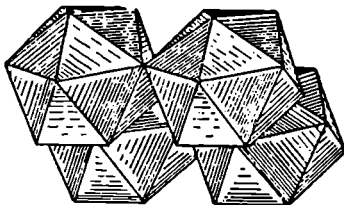
4. $CaCl_2$ სტრუქტურაში ცეზიუმის ყველა იონს უკავია ყველა კუბის ცენტრი (დ). CaF_2 სტრუქტურაში Ca იონებით



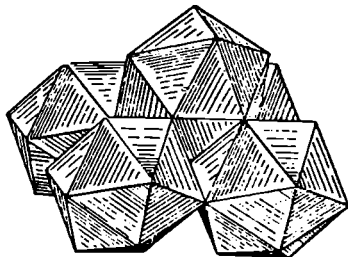
ნახ. 209. $CaTiO_3$ სტრუქტურული ტიპი

დაკავებულია ყოველი მეორე ცენტრი. ენგბადის იონებით შედგენილ ასეთ-სავე კუბებს Ca იონის ირგვლივ ვხვდებით სკაპოლითებში.

5. $CuAl_2$ სტრუქტურაში სპალენძის ატომებს და KHF_2 სტრუქტურაში კალიუმის ატომებს აქვთ კოორდინაციული რიცხვი 8; ისინი მრავალწახნაგაში, რომელსაც ტრანსონის კუბს უწოდებენ. ის შეიძლება მიღებულ იქნას კუბისაგან, კუბის ზედა კვადრატული წახნაგის $3/4$ მობრუნებით ქვედას მიმართ (ე).



6. ცირკონიუმის იონები ცირკონის $ZrSiO_4$ სტრუქტურაში, კალციუმის იონები შეელითის $CaWO_4$ და ანჰიდრიტის $CaSO_4$ სტრუქტურებში თავსდებათ მრავალწახნაგებში, რომელთა კოორდინაციული რიცხვია 8 (ვ). მეორე „კათიონები“ განლაგებული არიან ტეტრაედრებში.



ნახ. 210. $K_2[Co(NO_2)_6]$ სტრუქტურული ტიპი

მომდევნო ოთხი მრავალწახნაგა ახასიათებთ კათიონებს, რომელთაც აქვთ კოორდინაციული რიცხვი 12. ეს შემთხვევები გვხვდება დი-დი ზომის კათიონების არსებობის დროს, ასეთი კათიონები თვით იკავებენ უმკიდროესი წყობის სფეროების მდებარეობას.

7. კუბოქტედრი (ზ) დამახასიათებელია კალციუმი-სათვის CaTiO_3 სტრუქტურაში (ნახ. 209), ცეზიუმისათვის — $\text{Cs}_2\text{Ti}_2\text{Cl}_6$ სტრუქტურაში, კალიუმისათვის — K_2PtCl_6 სტრუქტურაში. ამ უკანასკნელ სტრუქტურულ ტიპში კრისტალდება ზრავალი ნივთიერება, კერძოდ $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ ერთ-ერთი მოდიფიკაცია.

8. კუბოქტედრის ჰექსაგონალური ანალოგის მაგალითია (მესამე რიგის ღერძის მართი-ბელი სიმეტრიის სიმბრტყით) (თ) ამონიუმის იონის კოორდინაციული მრავალწახნაგა $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$ სხვა მოდიფიკაციაში ან ნატრიუმის იონისა მინერალში—სეფდენბორგიტში $\text{NaBe}_4\text{SbO}_7$.

9. ბლაკი ტეტრაედრის ფორმის მრავალწახნაგა (ლავესისეული პოლიედრი) (ი) გვხვდება ისეთი ნაერთების მეტალურ სტრუქტურებში, რომლებ-

შიც ერთი ელემენტის ატომის რადიუსი $\sqrt[3]{2}$ -ჯერ მეტია მეორე ელემენტის ატომის რადიუსზე (მოცულობა ორჯერ მეტია), მაგალითად, MgCu_2 სტრუქტურაში. თუ ფორმულას დაწვევით Cu_2Cu_2 სახით, მაშინ მისი შესაბამისი იქნებოდა სპილენძის ატომების ჩვეულებრივი უმჭიდროესი წყობა. მის ნაცვლად გვაქვს MgCu_2 . ე. ი. საწყის უიქიდროეს განლაგებაში სპილენძის ატომების ყოველი წველის ნაცვლად მოთავსდება ერთი მსხვილი ატომი, ამ შემთხვევაში მაგნიუმის ატომი. სხვა მაგალითები: KBi_2 , PbAu_2 , BiAu_2 , CuBe_2 და მინერალი შალდონიტი Au_2Bi . იმავე მრავალწახნაგებით, მაგრამ რამდენადმე განსხვავებული კანონების მიხედვით დაშრევებულით, აგებულია MgZn_2 და MgNi_2 სტრუქტურები.

10. $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$ სტრუქტურაში კალიუმის იონები ოცწახნაგას (კ) ცენტრში თავსდება. ეს ოცწახნაგა წესიერ იქო-აედრს არ წარმოადგენს და არის ჰენტაგონ დოდეკაედრის {201} კომბინაცია ოქტაედრთან {111}. მას აქვს 8 ტოლგვერდა და 12 ტოლფერდა სამკუთხედი. კობალტის ატომს, როგორც გარემოცულია აზოტის ექვსი ატომით, აქვს ენგზადის ატომებისაგან აგებული იგივე მრავალწახნაგა. მთლიანად სტრუქტურა მოცემულია 2.0 ნახაზზე.

ქიმიური ზმის ტიპები კრისტალუბში

§ 1. იონური ზმა

1. იონური ზმის ცნება. ის ფაქტი, რომ ინერტულ გაზებს ქიმიურ რეაქციაში შესვლისა და სხვა ელემენტებთან ზღვრადი ქიმიური ნაერთების წარმოშობის უნარი არ აქვთ, მათი ატომების ელექტრონული გარსების დიდ მდგრადობას ადასტურებს. სპექტრული მონაცემებიდან ცნობილია, რომ ჰელიუმის ატომის გარეთა გარსი შედგება ორი ელექტრონისაგან, ხოლო დანარჩენი ინერტული გაზებისა—მ ელექტრონისაგან. ვალენტობის სხვადასხვა მდგომარეობაში სხვა ქიმიური ელემენტების ატომთა ელექტრონული გარსების შე წველა გვიჩვენებს, რომ ისინი შეიძლება იყვნენ კეთილშობილი გაზის ატომის ელექტრონული გარსის ანალოგიურები ერთი ან რამდენიმე ელექტრონის დაკარგვის შედეგად, კათიონის წარმოშობით (და ან ერთი ან რამდენიმე ელექტრონის შექების შედეგად, ანიონის წარმოშობით). ეს წარმოდგენები 1916 წელს განავითარა კოსილმა.

211 ნახაზზე ნაჩვენებია ატომებში (იონებში) ელექტრონების რაოდენობის დამოკიდებულება მათ ვალენტურ მდგომარეობაზე. გრაფიკი შედგენილია მრავალი ქიმიური ნაერთის შესწავლის საფუძველზე. მასზე კარგად ჩანს, რომ ქიმიურ ელემენტთა უმრავლესობის ატომებს მათთვის უფრო დაახასიათებელ ვალენტობის მდგომარეობაში აქვთ ინერტული გაზების ელექტრონული გარსების ანალოგიური ელექტრონული გარსები, ე. ი. იონების (კათიონების ან ანიონების) გარეთა გარსებში ელექტრონების რაოდენობა რვის ტოლია. უფრო იშვიათად კათიონებს აქვთ 18-ელექტრონიანი გარეთა გარსი.

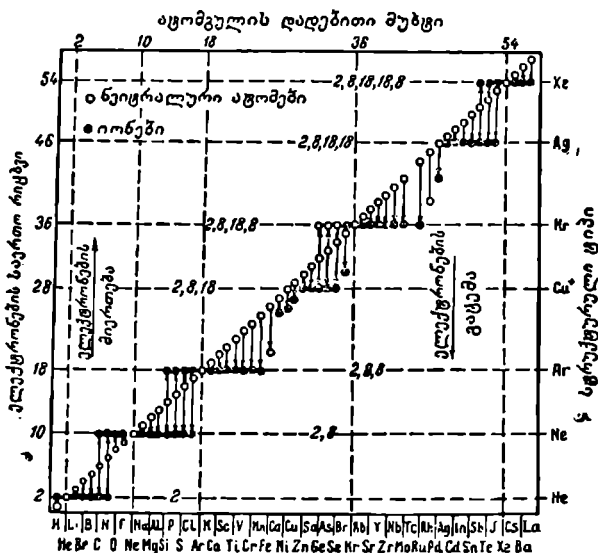
ენერგიას, რობელიც უნდა დაიხარჯოს ნეიტრალური ატომიდან ერთი ან რამდენიმე ელექტრონის მოსაწყვეტად, რათა ნეიტრალური ატომი კათიონად გარდაიქმნას, იონიზაციის პოტენციალი ეწოდება. ხოლო ენერგიას, დახარჯულს ან მიღებულს ატომის ანიონად გარდაქმნის დროს, ელექტრონთან სწრაფვის ენერგია ეწოდება.

იონურ კრისტალუბში ატომთპორის შანძილები განისაზღვრება ანიონებს და კათიონებს შორის მიზიდულობის და მათი ელექტრონული გარსების განზიდვის ძალების გაწონასწორებით.

კრისტალთა იონური სტრუქტურების შესწავლა გვიჩვენებს, რომ იონური ძალები შიმართულებას მოკლებული და გაუჯერებელი არიან. ყოველი იონი ისწრაფვის გარემოცულ იქნას საწინააღმდეგო ნიშნის იონების

მაქსიმალური რაოდენობით. ეს რიცხვი განისაზღვრება იონების სიდიდითა თანაფარდობით და არა მათი ქიმიური თვისებებით (იხ. NaCl სტრუქტურა 162 ნახაზზე და CsCl — 163 ნახაზზე). ის გარემოება, რომ მავალითებად დასახელებულ ნივთიერებებში ერთმანეთთან შეერთებული ელემენტები ერთვალ: ნტიანია, არ ნიშნავს იმას, რომ მათი სტრუქტურული ქიმიური ფორმულაში იქნება Na—Cl და Cs—Cl. ასეთი ფორმულა სწორი არ იქნება, რადგან NaCl სტრუქტურაში ყოველი იონი გარეოცულია საწინააღმდეგო ნიშნის ექვსი იონით, CsCl სტრუქტურაში კი — რვით. დაწვრილებით ეს საკითხი განხილული იქნება XIV თავში.

2. იონურა კრისტალების შესრის ენერგია. კრისტალურ სტრუქტურებში საწინააღმდეგო ნიშნის იოიები გარკვეული ძალით ურთიერთქმედებენ. კრის-



ნახ. 211. ელემენტთა ელექტრონული გარსები ყველაზე მეტად გავრცელებულ ვალენტურ ნდგომარობაში

ტალი რომ დაიშალოს, საჭიროა დარხარჯოს ამ ძალების დასაძლევად სკმა-რისი ენერგია. აი ენერგიას (ან ენერგიას საწინააღმდეგო ნიშნით) შესრის ენერგია ეწოდება.

საწინააღმდეგო ნიშნის ორი იონის მიზიდულობის ძალა F კულონის კანონით განისაზღვრება:

$$F = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{r^2}, \quad (1)$$

სადაც z_1 და z_2 იონების ვალენტობაა, e — ელექტრონის მუხტი, r — იონებს შორის მანძილი.

თუ ყოველ იონს უკუმშვად სფეროდ ჩავთვლით, მაშინ მოლეკულაში იონების ცენტრებს შორის მანძილი იონების რადიუსების ჯამის ტოლი იქნება: $r_+ + r_- = R$.

მოლეკულის ენერჯია, რომელიც თავისუფლდება იონების დაახლოების შედეგად უსასრულობიდან R მანძილამდე,

$$U_\mu = \int_{\infty}^R -F dr = \int_{\infty}^R \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{r^2} dr = \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{R} \quad (2)$$

N — გრამმოლეკულური რაოდენობისათვის

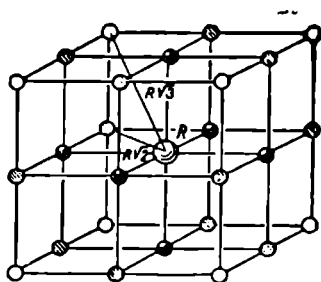
$$U_M = U_\mu N = N \frac{z_1 \cdot z_2 \cdot e^2}{R} \quad (3)$$

იმ ვარაუდით, რომ მოლეკულები ერთიგორგებე არ მოქმედებენ.

შესაძლოა კრისტალის იმ ენერჯიის გამოთვლა, რომელიც გათავისუფლდება N წყილი იონების უსასრულობიდან R მანძილამდე დაახლოების შედეგად, ეგრეთ წოდებულ მესერის ენერჯიამდე.

აგიღოთ ქვამარილის მესერში ნატრიუმის რომელიმე იონი. ის გარემოცულია ქლორის ექვსი იონით, რომლებიც მისგან დაცილებული არიან R მანძილით. ნატრიუმის 12 იონისაგან შემდგარი შემდეგი ჯგუფი არჩეული იონიდან დაშორებული იქნება $R\sqrt{2}$ მანძილით, მომდევნო ჯგუფი იქნება ქლორის 8 იონისაგან შემდგარი, $R\sqrt{3}$ მანძილით დაშორებული, შემდეგ $6\text{Na}^+ - R\sqrt{4}$ მანძილით, შემდეგ 24 $\text{Cl}^- - R\sqrt{5}$ მანძილით და ა. შ. (ნახ. 212).

კრისტალური ნივთიერების გრამმოლეკულური რაოდენობის ენერჯია, თუ ერთვლენტიანი იონების ყოველ წყილს შორის ურთიერთქმედების ძალები კულონის კანონს ემორჩილება, ტოლია



ნახ. 212. სტრუქტურული კოეფიციენტის გამოთვლა

$$U_K = N \frac{e^2}{R} \left(\frac{6}{\sqrt{1}} - \frac{12}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{\sqrt{4}} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \dots \right) \quad (4)$$

ეს ფორმულა (3) ფორმულისაგან განსხვავდება მუდმივი კოეფიციენტით, რომელიც შეესაბამება ფრჩხილებში ჩასმულ ჯაის. ეს უკანასკნელი დამოკიდებულია კრისტალში მხოლოდ იონთა ურთიერთგანლაგებაზე და სტრუქტურის იოცემული ტიპისათვის მუდმივი სიდიდეს წარმოადგენს. ეს კონსტანტა, ჩვეულებრივ, აღინიშნება a ასოთი და მას სტრუქტურული კონსტანტა, ანუ მადელუნგის კონსტანტა ეწოდება. NaCl ტიპის სტრუქტურებისათვის მადელუნგის კონსტანტა $a = 1,748$.

მა მასადამე,

$$U_K = N \frac{e^2}{R} a. \quad (5)$$

17 ცხრილში თავმოყრილია მადელუნგის კონსტანტის მნიშვნელობები, გამოთვლილი სხვადასხვა სტრუქტურული ტიპისათვის.

ცხრილი 17

a , Σm და α კოფიციენტების დამოკიდებულება სტრუქტურის ტიპზე

სტრუქტურული ტიპი	a	Σm	α
NaCl	1,75	2	1,75
CsCl	1,76	2	1,76
ZnS	1,64	2	1,64
სფლერიტი			
C ₂ F ₂	2,52	8	1,68
TiO ₂	2,10	8	1,60
ჩუტილი			
CuI ₂	2,78	8	1,57
Al ₂ O ₃	4,17	8	1,67
კოოუნდი			

გაეჩხენათ, რომ U_K მნიშვნელობა გამოთვლილია იმ ვარაუდით, რომ იონები წარმოადგენენ უკუმ ვად სფეროებს, რის გამოც იონების შეხების მოხვედრად არაა სული განზიდვის ძალები, ურცხად, R მანძილზე უსასრულობამდე იზრდებიან. ამ ძალების ნამდვილ სიდიდეზე შეიძლება ვიმსჯელოთ კრისტალთა კუმ ვადობის შესახებ ექსპერიმენტული მონაცემების მიხედვით. მათი სიდიდე შევთრად ეცემა მანძილის გადიდების შესაბამისად; ამიტომ ბორნა დასაწყისში განზიდვის პოტენციალისათვის წარმოადგინა უმარტივესი ფორმულა $\frac{B}{R^n}$, სადაც n რაზე გაცილებით მეტია. სხვადასხვა კრისტალში ის მერყეობს 5-12 ფარგლებში და დამოკიდებულია ზენდელევის ცხრილში პერიოდზე და ელექტრონული გარსის ტიპზე. n მნიშვნელობა ექსპერიმენტით განისაზღვრება. მესრის ენერჯია განზიდვის ამ აოაკულონური ძალების გათვალისწინებით შენდევნიარად გამოისახება:

$$U = N \left(\frac{e^2}{R} a - \frac{B\beta}{R^n} \right). \quad (6)$$

β კოფიციენტი, როგორც a , ითვალისწინებს იონების განლაგების სტრუქტურულ თავიებურებებს. კრებადი რიგის ყველა წევრს, რომლებიც β კოფიციენტზე შედიან, ერთნაირი ნიშანი აქვთ, რადგან მთლიანად დამატებითი წევრი $\frac{B\beta}{R^n}$ ითვალისწინებს ორივე ნიშნის იონების ელექტრონული გარსების განზიდვის ენერჯიას. მისი გამოთვლა შეიძლება მოხდეს იქვე, როგორც მადელუნგის კონსტანტისა. მესრის ენერჯიის გამოსაანგარიშებლად β კოფიციენტის გამოთვლა, ჩვეულებრივ, აუცილებელი არაა, რადგან მისი გამოთვლა შეიძლება თეორიულად ერთად — ზოგადად აგრეთვე უცნობ β სიდიდესთან ერთად, თუ იონებს შორის მანძილი ცნობილია. ეს უკანასკნელი შეიძლება განისაზღვროს რენტგენული ანალიზის დახმარებით.

რადგან კრისტალში მიზადულობის და განზიდვა ძალებს შორის წონასწორობა არსებობს, ხოლო ყოველი წონასწორობა პოტენციალური ენერჯიის მი-

ნიშნით ხასიათდება, ამიტომ ენერჯის პირველი წარმოებული დამოუკიდებელი R ცვლადის მიხედვით ნულის ტოლია:

$$\frac{dU}{dR} = 0 = N \left(-\frac{e^2}{R^3} a + \frac{nB\beta}{R^{n+1}} \right), \quad (7)$$

საიდანაც

$$B\beta = \frac{e^2 n R^{n-1}}{n}.$$

ფორმულაში (6) $B\beta$ მნიშვნელობის ჩასმით ვიიღება

$$U = N \frac{e^2}{R} a \left(\frac{n-1}{n} \right). \quad (8)$$

თუ იონთა შუბტები ერთეულისაგან განსხვავდებიან, მაშინ საბოლოოდ მივიღებთ

$$U = N \frac{a r^2 e^2}{R} \left(\frac{n-1}{n} \right). \quad (9)$$

ეს ფორმულა წმინდა თეორიული ფორმულა არ არის, რადგან გამოთვლისათვის აუცილებელი n სიდიდეები კუმშვადობის კოეფიციენტებიდან ექსპერიმენტით განისაზღვრება.

ბორნმა და მაიერმა, განავითარეს რა იონური კრისტალების თეორია, წინადადება წამოაყენეს აქწერათ მანძილებზე განზიდვის ძალების დამოკიდებულება

$B e^{-\frac{R}{\rho}}$ სახის მაჩვენებლიანი გამოსახულებით. თუმცა, ამ ფორმულაში შეშავალი კონსტანტი B და ρ იქვე, როგორც წინათ, კუმშვადობის კოეფიციენტიდან ექსპერიმენტით განისაზღვრება, მაგრამ ახალი ფორმულა თეორიულად უკეთა დასაბუთებული და, რაც მთავარია, ρ სიდიდე გაცილებით უფრო ნაკლებ ცვალებადია, ვიდრე n სიდიდე. მაშინ როდესაც n მნიშვნელობა 5—12 ფარგლებში მერყეობს, ρ გადახრა საშუალო მნიშვნელობიდან 6% არ აღემატება, ე. ი. ρ სიდიდე თითქმის მუდმივ სიდიდეს წარმოადგენს.

3. იონური კრისტალების მესხის ენერჯის ფორმულები გამოხატვლად მოხერხებული ფორმით. იონური კრისტალის მესხის ენერჯია იმ ფორმით, რომელიც ბორნმა მოგვცა (9), პრაქტიკული გამოყენებისათვის მოუხერხებელია, ამ ფორმულით გამოთვლისათვის ოცნტენო ტრუქტურული მეთოდით უნდა განისაზღვროს ატომთშორის მანძილები, კუმშვადობის კოეფიციენტიდან მოიძებნოს n (ან ρ) სიდიდეები და ჩატარდეს სტრუქტურული კოეფიციენტის ფრიალ რთული გაანგარიშება. ა. ფ. კაპუსტინსკიმ შეძლო საკმაოდ გაუმარტივებია იონური კრისტალის ნერვის ენერჯის ფორმულა, ანასთან გაანგარიშების საბოლოო შედეგის სიზუსტე ოდნავ შეანცირა.

განზიდვის კოეფიციენტი (n —ბორნის ფორმულაში) ნივთიერებათა უმრავლესობისათვის დაახლოებით უდრის 9. ნივთიერებები, როელთათვისაც ის 5-ის ტოლი უნდა იყოს, ჯერჯერობით შეუსწაველია. n გადახრა 6—12 ფარგლებში, როგორც ეს (7) ფორმულიდან გამომდინარეობს, იწვევს ენერჯის გამოთვლილი მნიშვნელობის მხოლოდ 3—5% შეცვლას. აქედან გამომდინარე, მას კაპუსტინსკი 9-ის ტოლად მიიჩნევს.

მადელუნგის კონსტანტის სიდიდე α უმთავრესად დამოკიდებულია იონების რაოდენობაზე Σm ფორმულურ ერთეულში. ამიტომ შეიძლება ბორნის ფორმულაში მადელუნგის კონსტანტა α შევცვალოთ დაახლოებით მუდმივი კოეფიციენტით α :

$$\alpha = \frac{2a}{\Sigma m}$$

(α წნიშვნელობა იხ. 17 ცხრილში).

α სიდიდე კოორდინაციული რიცხვის შეცვლასთან ერთად იცვლება დაახლოებით ისევე, როგორც იცვლება იონთა რადიუსები კოორდინაციული რიცხვის შეცვლის დროს (178 გვ., 16 ცხრილი). მაგალითად, იონებს შორის მანძილები 6 და 8 კოორდინაციულ რიცხვზე გადასვლით დროს 3% იზრდება, α კოეფიციენტი NaCl სტრუქტურიდან CsCl სტრუქტურაზე გადასვლის დროს 12% იზრდება. 6 კოორდინაციული რიცხვის 4 კოორდინაციული რიცხვით შეცვლის დროს რადიუსი 6% მცირდება, α კოეფიციენტი—7% და ა. შ. ამიტომ, თუ ბორნის ფორმულაში იონებს შორის R მანძილს შევცვლით $r_a + r_c$ ჯამით, როგორც 6 კოორდინაციული რიცხვისათვის არის მიღებული, მაშინ α კოეფიციენტი 1,748-ის ტოლი და პრაქტიკულად მუდმივი სიდიდე გახდება.

თუ ყველა მუდმივ სიდიდეს შევკრებთ და მათ რიცხვით მნიშვნელობებს ჩავსვამთ, მესრის ენერჯიის ფორმულა (1 მოლზე—დიდი კალორიებით) ასეთ სახეს მიიღებს:

$$U = 256,1 \frac{\Sigma m \cdot r_1 \cdot r_2}{r_a + r_c} \quad (10)$$

ამ ფორმულით მესრის ენერჯიის გაანგარიშების დროს საჭიროა ვიცოდეთ ნივთიერების შედგენილობა, ე. ი. Σm მოლეკულაში იონების რაოდენობა, მათი ვალენტობა r_1 და r_2 , და აგრეთვე უნდა ვიქონიოთ იონური რადიუსების ცხრილი 6 კოორდინაციული რიცხვისათვის. ამგვარად, ამ ფორმულას უფრო ზოგადი მნიშვნელობა აქვს, ვიდრე (9) ფორმულას. მას შეიძლება უსტრუქტურო, ანუ უზივიერსალური ვეწოდოთ.

უფრო ზუსტ შედეგებს იძლევა ფორმულა. რომელშიც განზიდვის ძალეებისათვის მიღებულია ექსპონენციალური კანონი. ეს ფორმულა ა. ფ. კაპუსტინსკიმ შემოიღო (1943 წ.). თუ მუდმივი სიდიდე ρ უდრის 0,345, მაშინ ახალი ფორმულა ასეთ სახეს მიიღებს:

$$U = 287,2 \frac{\Sigma m \cdot r_1 \cdot r_2}{r_a + r_c} \left(1 - \frac{0,345}{r_a + r_c} \right) \quad (11)$$

რთული შედგენილობის ნივთიერებებისათვის მიახლოებითი გამოთვლა შეიძლება განხორციელდეს პ. ე. გრუშეიციის მიხედვით (1941 წ.) ფორმულის უფრო მარტივ. ნეიტრალურ ჯგუფებად დანაწილების და ამ ჯგუფებისათვის მიღებული ენერჯიის შეჯამების შედეგად. მაგალითად, ანორთიტის $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ მესრის ენერჯია შეიძლება გამოითვალოს როგორც ენერჯიის ჯამი:



4. ენერჯეტიკული კონსტანტები, შემოღებული ა. ე. ფერსმანის მიერ, და ა. ე. კაპუსტინსკის ახალი ფორმულა კრისტალთა ენერჯიის გამოთვლელად. კაპუსტინსკის ფორმულის 202

(11) ანალიზის საფუძველზე ა. ე. ფერსმანი იმ დასკვნამდე მივირდა, რომ მესრის ენერგია შეიძლება ასე გამოისახოს:

$$U = 256 \left(\frac{B}{r_a} + \frac{C}{r_b} \right).$$

$\frac{B}{r}$ სიდიდემ დაახლოებით უდრის $\frac{\lambda^2}{2r}$, ხოლო ეს უკანასკნელი დაახლოებით სრული იონიზაციის პოტენციალის ტოლია. ა. ე. ფერსმანმა ამ სიდიდეს αK (ლიტაუები-ენერგეტიკული კონსტანტა შეპოვლებით) უწოდა.

αK არის ენეოგის ის წ.წილი, რომელიც კრისტალურ მესერში ამა თუ იმ იონს შეაქვს. αK -ის დახმარებით მესრის ენერგია ადვილად გამოითვლება ფორმულით $U = 256 \alpha K$. თუ αK ვალენტობაზე გავუფოთ, მიიღება ახალი ენერგეტიკული კონსტანტა, რომელსაც βK ვწოდება:

$$\frac{\beta K}{Z} = \frac{Z}{2r} = \beta \alpha K.$$

βK -ის ანალოგიური ენერგეტიკული კონსტანტა ფიზიკურ ქიმიაში პირველად ვ. კ. ე. მენჩენკომ შემოიღო 1927 წ.

აღწერილობითი ენერგეტიკული კონსტანტების დახმარებით ადვილად შეიძლება სხვადასხვა ნაერთთა მესრის ენერგია დაახლოებითი წინშენიშნის გამოთვლა და რაღაც გეოქიმიური პროცენტების ანალიზის დროს მათი გამოყენება. ამ ცხრილში წოდებულია ზოგიერთი იონის βK და $\beta \alpha K$ წინშენიშნობა.

ა. ე. ფერსმანი დამსახურებდა ის, რომ მან წამოყენა პრობლემა კრისტალის ენერგიის გამოთვლისა ორი ინკოუმენტის მიხედვით, რომლებიც დამახასიათებელია კათონისა და ანიონისათვის. მანვე მოგვცა ახალი დიფერენციალური მისი გადაწყვეტის ცდა. βK -ების უბრალო შეკრება, რასაკვირველია, შეიძლება განვიხილოთ მხოლოდ რომელიმე მესრის ენერგიის პირველი მიახლოებითი გამოთვლა. არცებითად, თვით სისტემა სწორი არაა, რადგან ის ვინააღმდეგება იონური ბმის არააუტორიზაციის აშკარად უტყდა.

ა. ე. კაპუსტინსკიმ შეძლო αK ახალი კონსტანტის შენიშვნით, რომლისც იგი კრისტალური ქიმიის ელემენტარული თეორიის საფუძველზე ადვილად შეიძლება გამოთვლინოს მესრის ენერგიის აღნიშნულ ნაკლს მოკლებული წინშენიშნობა:

$$U = \sum (x_n - x_0)^2,$$

სადაც

$$x^2 = \frac{e^2}{2r}.$$

19 ცხრილში მოცემულია სხვადასხვა ქიმიური ელემენტის კრისტალქიმიური ელემენტარული თეორიის სრულდებები

წ. მესრის ენერგიის ფორმულის ექსპერიმენტული შემოწმება წერილობითი პროცესის დახმარებით. მესრის ენერგიის სხვადასხვა მეთოდით გამოთვლილ სიდიდეთა დამარისპირება. სამი უკანასკნელი პარაგრაფის მიხედვით შეგვიძლია დავსკვნათ, რომ ბორონის ფორიულა იძლევა მთელ რიგ ბინარულ ნაერთებში მესრის ენერგიის გამოთვლის ყველაზე უკეთეს ზუსტ წინშენიშნობას; მაგრამ ამ ფორმულით სარგებლობა შეიძლება ნებისმიერ სტრუქტურის ტიპის დადგენის და ყოველი ტიპისათვის მადელუნგის კოეფიციენტის გამოთვლის შემდეგ. კაპუსტინსკის პირველი ფორმულით შეიძლება გამოვიყენოთ βK შედგენილობის ნებისმიერი ნაერთის შემთხვევაში ენერგია ბათი სტრუქტურების წინასწარი ცოდნის გარეშე, მაგრამ ნაკლები სიზუსტით. გაცილებით უფრო ზუსტია კაპუსტინსკის მეორე ფორმულა. ფერსმანის ენერგეტიკული კონსტანტების დახმარებით შეიძლება გამოთვლილ იქნეს ნებისმიერი რთული შედგენილობის პეტეროპოლარული ნივთიერებები მესრის ენერგია, მაგრამ მცირე სიზუსტით.

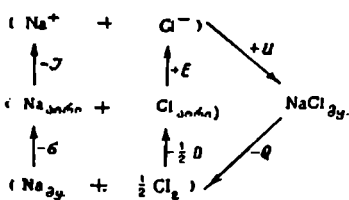
კათიონები	ჰა	მჰა	ანიონები	ჰა	მჰა
ერთვალენტიალები			ერთვალენტიალები		
Cs	0,90	0,90	J	0,18	0,18
K	0,36	0,36	NO ₃	0,19	0,19
Na	0,15	0,15	Br	0,22	0,22
Li	0,55	0,55	Cl	0,25	0,25
Ag	0,60	0,60	CN	0,25	0,25
Cu	0,70	0,70	H	0,2	0,37
			F	0,37	0,37
			OH	0,37	0,37
ორვალენტიალები			ორვალენტიალები		
Ba	1,35	0,67	SO ₄	0,70	0,35
Ca	1,75	0,87	CrO ₄	0,75	0,38
Pb	1,65	0,82	CO ₃	0,78	0,39
Cd	2,00	1,00	Te	0,95	0,47
Cu	2,10	1,05	Se	1,10	0,55
Fe	2,12	1,06	S	1,15	0,57
Mg	2,15	1,07	O	1,55	0,75
Zn	2,20	1,10			
სამვალენტიალები			სამვალენტიალები		
Cr	4,75	1,58	PO ₄	1,50	0,50
Al	4,95	1,65	AsO ₄	1,53	0,51
Fe	5,15	1,71	BO ₃	1,69	0,56
B	6,00	2,00	As	2,65	0,88
			P	2,70	0,90
			N	3,60	1,20
ოთხვალენტიალები			ოთხვალენტიალები		
Sn	7,90	1,97	ZrO ₄	2,30	0,59
Pb	7,95	1,99	TiO ₄	2,45	0,61
Ti	8,40	2,10	SiO ₄	2,75	0,69
Mo	8,50	2,12			
Si	8,60	2,15			
C	12,20	3,05			
ხუთვალენტიალები					
P	14,40	3,39			
V	16,45	3,29			
ექვსვალენტიალები					
S	21,90	3,65			
შვიდვალენტიალები					
Re	28,10	4,01			

თლინგაჲ კრისტალოგრაფიული ელემენტარული ფორმების სისტემა კალიბრებთა 25⁰ და 1 აგვ-90

									H ⁻ 1,8
Li ⁺ 16,5	Be ²⁺ 21,2	B ³⁺ 24,4	C ⁴⁺ 30,2	O ²⁻ -1,8	F ⁻ 1,0				
Na ⁺ 15,8	Mg ²⁺ 19,7	Al ³⁺ 23,0	Si ⁴⁺ 26,6	S ²⁻ -0,4	Cl ⁻ 2,1				
K ⁺ 14,8	Ca ²⁺ 18,6	Sc ³⁺ 21,3	Ti ⁴⁺ 23,0	Cr ³⁺ 22,5	Mn ²⁺ 26,1	Mn ³⁺ 19,8	Fe ²⁺ Co ²⁺ Ni ²⁺ 19,0 20,0 20,1		
	Cu ⁺ 17,5	Zn ²⁺ 20,0	Ga ³⁺ 22,8	Se ²⁻ -0,1	Br ⁻ 2,3				
	Cu ²⁺ 19,6								
Rb ⁺ 14,5	Sr ²⁺ 18,1								
	Ag ⁺ 16,8	Cd ²⁺ 19,0	In ³⁺ 22,2	Sn ²⁺ 24,2	J ⁻ 2,7				
Cs ⁺ 14,1	Ba ²⁺ 17,8	La ³⁺ 20,1							
			Tl ⁺ 16,2	Pb ²⁺ 24,8	Pb ⁴⁺ 18,0				

მესრის ენერჯიის ფორმულის შეშოწმება ხდება ბორნ-გაბერის წრიული პროცესის დახმარებით (ნახ. 213).

ენერჯია, რომელიც იხარჯება გარედან იმისათვის, რომ პროცესი მიმდინარეობდეს, აღნიშნულია მინუსით. თუ პროცესი თვითნებურად მიმდინარეობს და ამასთან ენერჯია გამოიყოფა, მაშინ ის აღინიშნება პლუსით.



როგორც დასაბუთებულია, პროცესი უკუმიმართულეობს მიმდინარეობს (როგორც აღნიშნულია სქემაზე ისრით), მაშინ დაიხარჯება ენერჯია (-Q). თუ ერთი მიმართულებით წრიულ პროცესს იგვერდს ავუვლით, მაშინ ენერჯიის ჯაძი ყოველთვის ნულის ტოლი იქნება:

$$-Q - \sigma - \frac{1}{2} D - I + E + U = 0,$$

საიდანაც

$$U = \sigma + I + \frac{D}{2} - E + Q,$$

სადაც σ მეტალის სუბლიმაციის სითბოა, I —მეტალის იონიზაციის პოტენციალი, D —არამეტალის მოლეკულის დისოციაციის სითბო, E —სწრაფვა არამეტალის ელექტრონთან, Q —რეაქციის სითბო.

ყველა ეს სიდიდე ექსპერიმენტით განისაზღვრება. განსაზღვრის სიზუსტეა 3-5%. წრიული პროცესი შესაძლებელს ხდის შევამოწმოთ თეორიული გამოთვლების სისწორე.

სხვადასხვა ფორმული გამოთვლილი მესრის ენერჯიის მნიშვნელობის შედარება მოცემულია 20 ცხრილში.

ცხრილი 20

მესრების ენერჯია, მიღებული ექსპერიმენტით და გამოთვლილი ბორნის, კაპტანის და ფერსანის მიხედვით

ნივთიერება	$U_{\text{კაპ}}$	$U_{\text{ფ}}$	$U_{\text{კ}}$	$U_{\text{ფ}}$
LiF	240,1		240,6	236
CaF ₂	617,2	617,7	624,7	618
AlF ₃	1440,0	—	1416,0	1408
CaF ₂	611,9	623,7	651,2	701
N ₂ Cl	180,4	179	184,6	179
KCl	161,4	163	162,0	156
PbCl ₂	521,3	534	491,6	550
N ₂ Br	171,7	171	171,1	171
N ₂ J	160,3	153	161,3	161
CdJ ₂	495,5	—	471,1	604
ZnO	970	977	952,5	960
Al ₂ O ₃	3618	3704	4011	3724
SiO ₂	3207	—	3593	2915
Na ₂ S	524	518	561,7	524
ZnS	852	818	796,8	857

ბწირად წრიულ პროცესს იყენებენ მასში შემავალი ამა თუ იმ სიდიდის განსაზღვრისათვის. ცხადია, რომ ერთ-ერთი ფორმულის მიხედვით ნების ენერჯის გამოთვლის შემდეგ შეიძლება განისაზღვროს განტოლების ნების-მიერი წვერის სიდიდე, თუ ცნობილია ყველა დანაზრენის სიდიდე. მართლაც, წრიული პროცესის დახაზებით პირველად განსაზღვრულ იქნა ელექტრონი-სადმი სწრაფვის ენერჯია. წვერების ნაწილი—იონიზირების და ელექტრონი-სადმი სწრაფვის ენერჯია ატომურ კონსტანტებს წარმოადგენენ, ხოლო სხეუ-ბი—დისოკიაციის სითბო ან აუბლიმაციის ენერჯია მარტივ ნივთიერებებს ახასიათებს და მხოლოდ მესრის ენერჯია და წარმოქმნის სითბოს ენერჯია მიეკუთვნება რთულ ნივთიერებებს. ამგვარად, პირველი ოთხი სიდიდე შეიძ-ლება ექსპერიმენტით წინასწარ ჰოიძებნოს ან ყველა ქიმიური ელემენტისთვის გამოითვალოს. ორი უქანასკნელი სიდიდის ექსპერიმენტით განსაზღვრა ყვე-ლა ნივთიერებისათვის გაძწელებულია იმის გამო, რომ რთულ ქიმიურ ნაერთ-თა რაოდენობა ძალიან დიდია და ყოველდღიურად მატულობს ახალი სინ-თეზის შედეგად. ამიტომ ქიმიურ ნერთთა წარმოშობის სითბოს გაანგარიშე-ბის თორიული შესაძლებლობა მეტად მნიშვნელოვანია. სწორედ წრიული პროცესის ფორმულას იყენებენ უძთავრესად ნივთიერებთა წარმოშობის სით-ბოს განსაზღვრისათვის.

მაგრამ ასეთი გაანგარიშება შესაძლებელი გახდა მხოლოდ მესრის ენერ-ჯის სიდიდეების ცოდნის მეშვეობით.

§ 2. მეტალური ბმა

1. მეტალური ბმის ცნება. მეტალების ზოგიერთი განსაკუთრებული თვისება, მაგალითად ელექტროკონდუქტობა და სითბოკონდუქტობა, მეტალებს განასხვავებს ყველა სხვა კლასის ქიმიური ნივთიერებისაგან ეს თვისებები აზაპიზდაპირ გვიჩვენებენ, რომ მეტალებში ატომებს შორის ბმის ბუნება მკვეთრად განსხვავდება სხვა ნერთებში ბმის ბუნებისაგან. მეტალთა ელექ-ტროკონდუქტობის და სითბოკონდუქტობის თვისებების ასახსნელად 1902 წელს დრუდემ შემოიღო მეტალებში თავისუფალი ელექტრონების არაბეობის თეო-რია, რომელმაც შემდგომში დიდი ცვლილებები განიცადა, მაგრამ დღემდე მაინც შეინარჩუნა თავის მნიშვნელობა. ამ თეორიის მიხედვით მეტალის აღ-ნაგობა წარმოედგენიან როგორც დადებითად დამუხტულ იონთა (ატომთა კუძულების) ერთობლიობა, რომელთა შორის თავისუფლად მოძრაობენ გა-ზების კანონებისადმი დაქვემდებარებული ელექტრონები,—“ელექტრონული გაზი“.

მეტალების მეორე თავისებურებაა ის, რომ ელემენტთა ვალენტობის შე-სახებ ჩვეულებრივ წარმოადგენებით ვერ აიხანება ინტერმეტალურ ნერთთა უმრავლესობის ქიმიური შედგენილობა. ინტერმეტალურ ფაზათა შედგენილო-ბა ხშირად არ ექვემდებარება მარტივი ჯგერადი ფარდობის კანონს და შეიძ-ლება დიდ ფარგლებში მერყუობდეს. ეს ფაქტი იმაზე მეტყველებს, რომ მე-ტალური ბმა არ ზღუდავს ელემენტთა ატომების თანაფარდობას არც რაო-დენობრივად და არც სივრცობრივად. მეტალში ყოველი ატომი ისწრაფვის გარემოებული იყოს მასხმალური რაოდენობის მეზობელი ატომებით. ეს იმით დასტურდება, რომ, ჩვეულებრივ, მეტალთა სტრუქტურები აკმაყოფილებენ

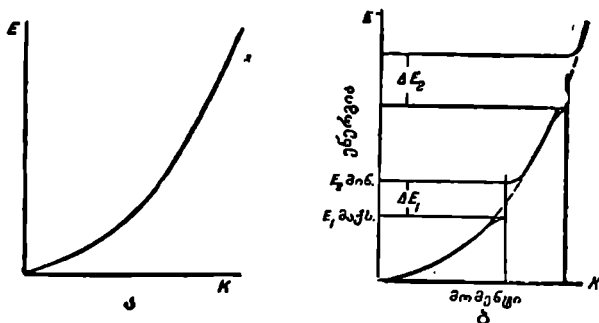
მოთხოვნებს, რომლებიც გამოდინარეობს უმჯობესი წყობის თეორიიდან და დიდი კოორდინატული რიცხვებით ხასიათდება.

ინტერმეტალური ფაზების ქომოგენობის ფართო არე ყოველთვის დაბრკოლებას წარმოადგენდა მეტალთა ქიმიის შესწავლის დროს. სინაძვილეში ქიმიის ეს ნაწილი წარმატებით განვითარდა მხოლოდ ნ. ს. კურნაკოვის შრომებით და აგრეთვე კრისტალოქიმიის განვითარების მეშვეობით, რადგან ინტერმეტალურ ნაერთთა მთავარი ნიშანი აღმოჩნდა არა მათი შედგენილობა (რომელიც, როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, დიდ ფარგლებში მერყეობს), არამედ კრისტალური სტრუქტურა.

2. ბრილიუენის ზონები. თავისუფალი ელექტრონის ენერგია— E მომენტის კვადრატის პროპორციულია $K = mv$

$$E = \frac{1}{2} mv^2 = \frac{1}{2m} K^2$$

და, მაშასადამე, მასთან პარაბოლური დამოკიდებულებით არის დაკავშირებული (ნახ. 214, ა). K მომენტი ვექტორული სიდიდეა და ამიტომ, ზოგადად,



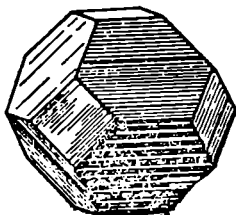
ნახ. 214. მოძრაობის რაოდენობის მომენტზე თავისუფალი ელექტრონის ენერგიის დამოკიდებულების მრუდი

ის სამგანზომილებიან სივრცეში უნდა განვიხილოთ და კოორდინატთა ღერძებზე მისი კომპონენტები— K_x , K_y , K_z გადავზომოთ. K -სივრცის წერტილები ახასიათებენ განსახალწევი ელექტრონების ენერგიის სიდიდეს. ენერგია ელექტრონისა, რომლის მდებარეობა განისაზღვრება K_x , K_y , K_z კოორდინატებიანი წერტილით, კოორდინატთა სათავესთან ამ წერტილის შემაერთებული ვექტორის კვადრატის პროპორციულია.

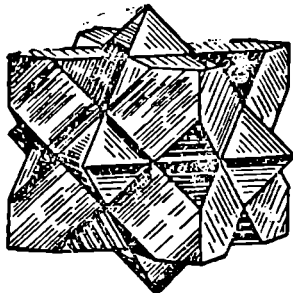
ყველა დაბალი ენერგეტიკული მდგომარეობა რომელიმე მაქსიმალურ $E_{კვ.}$ ენერგიამდე დაკავებული აღმოჩნდება, რადგან მეტალებისათვის ძალაში რჩება იგრეთ წოდებული პაულის აკრძალვა. მაგრამ, პოტენციალური ბარიერი ელექტრონისა, რომელიც კრისტალის პერიოდულ ველში მოძრაობს, გაცილებით დაბალია, ვიდრე ბარიერები იზოლირებულ ატომში, რომლებიც არ აძლევენ ელექტრონებს მისგან დაშორების საშუალებას. მეტალში ელექტრონს ადვილად შეუძლია ერთი ატომური კენძულიდან მეორეზე გადასვლა (რითაც, კერძოდ, ელექტროგამტარობაც აიხსნება), რადგან კრისტალში არის

ძალიან დიდი რაოდენობის შესაძლო ელექტრონული მდგომარეობა, რომელიც განაწილებულია ელექტრონები. იზოლირებულ ატომში და მეტალურ კრისტალში ელექტრონების ქცევის განსხვავება იმაში მდგომარეობს, რომ იზოლირებულ ატომში ზუსტად განსაზღვრულ ფონეთა ნაცულად კრისტალში არის მსგავსი მნიშვნელობის ენერჯითა ფართო არეები. უფრო ზუსტად, პაულის აკრძალვის გამო ეს არეებიც წყვეტილია, მაგრამ მეტალში ენერჯის ცალკეულ დონეთა მნიშვნელობა იმდენად მსგავსია, რომ პრაქტიკულად ასეთი არე შეიძლება უწყვეტად ჩაეთვალოს.

ერთი არეს შიგნით ენერჯის მნიშვნელობის ფართო ინტერვალში შეიძლება ჩათვალოს, რომ ენერჯის მნიშვნელობის გადიდება თანდათანობით მიმდინარეობს. ყოველმა არემ შეიძლება აითვისოს მხოლოდ გარკვეული რაოდენობის ელექტრონები. ელექტრონების პირველი დამატებითი წყვილი დაიკვება ყვილაზე დაბალ ენერჯეტიკულ დონეს. შედეგად პრაქტიკულად უწყვეტლივ დაიწყება დონეების შევება სულ უფრო მაღალი და მაღალი ენერჯის მნიშვნელობით. საბოლოოდ მთელი არე E_{1+2} ჩათვლით დაკავებული აღმოჩნდება. ელექტრონების მოძვეობა წყვილი უნდა ფლობდეს გაცილებით უფრო დიდ ენერჯის E_{2+1} . $\Delta E_1 = E_{2+1} - E_{1+2}$ არე წარმოადგენს აკრძალულ არეს და რაღაც K_1 მნიშვნელობის დროს პარაბოლური მრუდი გაწყდება (ნახ. 214, ბ).



თუ ამ დამოკიდებულებას მომენტების სამგანზომილებიანი სივრცით გამოვსახავთ, აღმოჩნდება, რომ ელექტრონების უნრავლესობა უწყვეტად არ დაიკავებს K -სივრცის ენერჯეტიკული მდგომარეობის მთელ რიგს. ეს სივრცე დანაწილებული აღმოჩნდება მთელ რიგ ზონებად — ბრილიუენის ზონებად. ზონებს შიგნით უნდა არსებობდეს ნებადართული ენერჯის არე, ზონებს შორის კი აკრძალული ენერჯის არე.



ნახ. 215. სპილენძის სტრუქტურაში ბრილიუენის პირველი და მეორე ზონა

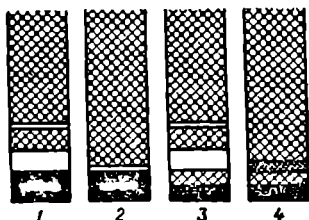
ზონის ზედა საზღვრიდან დაშორებით ენერჯის ერთნაირი დონის ზედაპირი სფეროს უახლოვდება, როგორც ეს იქნებოდა თავისუფალი ელექტრონების შემთხვევაში, მაგრამ ზონის საზღვრის მახლობლად ეს ზედაპირი სფეროსგან საკმაოდ განსხვავებული ხდება და ფორმით უახლოვდება ამოზნექილ მრავალწახნაგას დანაწილებული ბრტყელი ზედაპირებით. იმ შემთხვევაში, როდესაც მეტალი კრისტალდება ერთერთ უმარტივეს სტრუქტურაში, ბრილიუენის ზონებს აქვთ პარალელოედრების გეომეტრიული ფორმა. მაგრამ არ უნდა დაივიწყოთ, რომ ეს მხოლოდ გარეგნული გეომეტრიული ანალოგიაა, რადგან ზონები აიკვება ენერჯის სივრცეში, ხოლო პარალელოედრები ჩვეულებრივ ევკლიდურ სივრცეში. გარდა ამისა, ბრილიუენ-

ნის პირველი ზონის ფორმა მოცემული ტიპის სტრუქტურაში პარალელოგრამის ფორმის შეესაბამისი არ იქნება. მაგ., $\alpha\text{-Fe}$ ტიპის სტრუქტურაში პირველ ზონას ექნება რომბოედრეკედრის ფორმა, Cu ტიპის სტრუქტურაში კუბოქტაედრის, სიერკედაცენტრირ მესრის პარალელოედრს კი კუბოქტაედრის, ხოლო წახნაგდაცენტრირლისას—რომბული დოდეკაედრის ფორმა, ე. ი. ზონების ფორმასთან შედარებით ზუსტად საწინააღმდეგო ფორმები. 215 ნახაზზე მოცემულია სპილენძის სტრუქტურის პირველი და მეორე ზონა. პირველი ზონის მოცულობა კუბის მოცულობის ნახევრის ტოლია და მიიღება ექვსი კვადრატული წახნაგის (კუბის წახნაგების) წაგრძელებით. მეორე ზონის მოცულობა ამ კუბის მოცულობის ტოლია.

მთელი ზონური თეორია უფრო მოხერხებული და ლოგიკურია გავარჩიოთ „შებრუნებული მესრის“ ტერმინებით. კოორდინატთა ლუბები K_x, K_y, K_z მაშინ უნდა წარმოვიდგინოთ კრისტალოგრაფიული ღერძების „პარალელურად“ მიმართულად. ტალღური მექანიკიდან ცნობილია, რომ ყოველ ელექტრონთან, რომელიც K მომენტით მოძრაობს, დაკავშირებულია დე-

ბროილის ტალღა, რომლის სიგრძე $\lambda = \frac{h}{K}$. K_1, K_2 და ა. შ. მომენტების მნიშვნელობა, რომელთა დროსაც მრუდის გაწყვეტა ხდება, შეესაბამება ტალღის სიგრძეს, რომელიც ბრეგ—ვულფის განტოლებას აკმაყოფილებს. ზონის საზღვრის პარალელური კრისტალური მესრის ბადეთა სისტემიდან არეკვლისათვის ელექტრონი, რომელიც ΔE არეში ენერჯიას ფლობს და შესაბამისი მიმართულებით კრისტალზე გარედან ეცემა. განიცდის სრულ არეკვლას, ამასთან, არეკლილი „ელექტრონული“ სხივის ინტენსივობა ΔE -ს პროპორციულია.

3. შეტალთა ელექტროგამტარობა ზონური თეორიის თვალსაზრისით. ზონური თეორიის თვალსაზრისით ყველა ნივთიერება, ევანის მიხედვით, შეიძლება დაიყოს ოთხ ძირითად ტიპად (ნახ. 216). დახრილი ხაზებით აღნიშნულია ნე-



ნახ. 216. ნივთიერებათა ტიპები ზონების თეორიის თვალსაზრისით:
1—იზოლატორი; 2—ნახევარგამტარი;
3, 4—გამტარები

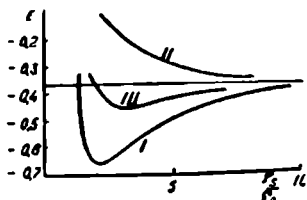
ბადართული ენერგეტიკული მდგომარეობის არეები (ზონები). აკრძალული მდგომარეობის არე დაუხაზავია და ელექტრონებით დაკავებული ენერგეტიკული მდგომარეობა სქემაზე გაშავებულია.

პირველი და მესამე შემთხვევა ხასიათდება ზონებს შორის წყვეტის დიდი არეით, მეორე—მცირეით, მეოთხეში ზონები გადაფარულია. პირველ ორ შემთხვევაში პირველი ზონა ბოლომდეა შევსებული, მესამეში და მეოთხეში—ნაწილობრივ. მესამე და გამტარებისათვის. ელექტრული ველის იმავე ზონის მომდევნო ენერგეტიკულ დონეზე, რომელიც წინასაგან ენერჯიის უმნიშვნელოდ მცირე სიდიდით განსხვავდება, და მიმართულ სიჩქარეს იძენენ. პირველი შემთხვევა არსებითად განსხვავდება ახლა აღწერილისაგან. ელექტრონი რომ მომდევნო დონეზე გადავიყვანოთ, საჭიროა ძალიან დიდი ენერჯიის დახარჯვა. ველის ძალა ამი-

სათვის საკმარისი არაა და ნივთიერება ასეთი ზონური აღნაგობით იზოლატორი იქნება.

დასაშვებია შუალედური შემთხვევა (მეორე). ეს არის ნახევარგამტარების ერთ-ერთი შესაძლებელი შემთხვევა. მათთვის დამახასიათებელია გამტარობა მხოლოდ მაღალ ტენიერატურაზე. ამსოლუტური ნულის მახლობლად ისინი იზოლატორებს წარმოადგენენ. ასეთ ნახევარგამტარისათვის ხინიკებული სითბური ენერგია საკმარისია ქვედა ზონიდან მომდევნო ზონაში ელექტრონების გადასატანად, რის შედეგადაც ნივთიერებები იქცევიან როგორც გამტარები. ეს პროცესი შეიძლება განხორციელდეს მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როდესაც ზონებს შორის წყვეტის არე მტირეა და სითბური ენერგია საკმარისია ცარიელ ზონაში ელექტრონების გადასატანად. ასეთი ნივთიერებების გამტარობა ტემპერატურის გადიდების შესაბამისად მატულობს.

4. მეტალური კრისტალის მესრის ენერგია. მეტალური კრისტალის მესრის ენერგია შედგება ელექტრონების ენერტიკული ენერჯისა და პორტენციალური ენერჯებისაგან: ელექტრონებსა და ატომურ კუნძულებს შორის ურთიერთქმედების (მიზიდულობის), ატომური კუნძულების ურთიერთ ელექტროსტატიკური განზიდვის ენერჯის და ელექტრონების ურთიერთგანზიდვის ენერჯისაგან. მეტალური კრისტალის მესრის ენერჯის თეორიას ჯერ არ მიუღწევიან იონურ და მოლეკულურ კრისტალთა თეორიის დონემდე. ჯერ კიდევ არ არის ფორმულები, რომელთა მიხედვითაც შესაძლებელი იქნება მეტალთა ენერჯის ანალოგიური გამოთვლა.



ნახ. 217. მეტალური ნატრიუმის მესრის ენერგია (კვაზიური და ზეიტცი)

რის მიხედვითაც განვიხილავთ მხოლოდ ერთ კერძო შემთხვევას—მეტალური ნატრიუმის სტრუქტურას, განხილულს ვიგნერის და ზეიტცის მიერ (1934 წ.).

ნატრიუმის სტრუქტურის მთელი სივრცე (კუბური სივრცედაცენტრილი) შეიძლება დავანაწილოთ მრავალწახნაგებად—პარალელოედრებად. ყოველ პარალელოედრში იქნება ნატრიუმის ერთი იონი და ერთი ელექტრონი. ეს უკანასკნელი გარემოება იმასთან არის დაკავშირებული, რომ ელექტრონები, განიხილებიან რა ერთიმეორისაგან, ისწრაფვიან კანონზომიერად განაწილდნენ კრისტალის მთელ მოცულობაზე. მესრის პორტენციალური ენერგია მაშინ შედგენილი იქნება ელექტრონთან კათიონის ურთიერთქმედების ენერჯით ერთ პარალელოედრში და პარალელოედრების ურთიერთქმედების ენერჯით. როგორც ჩანს, ეს უკანასკნელი შემადგენელი შეიძლება მხედველობაში არ მივიღოთ, რადგან ყოველი პარალელოედრი ელექტროსტატიკურად ნეიტრალური იქნება, ხოლო ნეიტრალური მრავალწახნაგების ურთიერთქმედება არ შეიძლება დიდი იყოს.

ზემოხსენებულმა ავტორებმა ნატრიუმის შემთხვევისათვის გამოიყენეს შრედინგერის ტალღური განტოლება ერთ პარალელოეპიპედში ელექტრონის და ატომური კუნძულის ურთიერთქმედების ენერჯის გამოთვლის დროს. გამოთვლის შედეგები მოცემულია გრაფიკულად—I მრუდით 217 ნახაზზე. ორდინატთა ღერძზე რადმერჯის ერთეულებით (13,25 ევ) გადათვლილია ენერ-

გოა F , ხოლო აბსცისთა ლერძზე ატომებს შორის მანძილები ატომური ერთეულებით — $\frac{r_0}{\rho}$, სადაც r_0 პარალელოედრის ტოლი სფეროს რადიუსია და r_0 — ბორის პირველ ორბიტაზე წყალბადის ატომის რადიუსი.

ამავე კოორდინატებში ელექტრონების კინეტიკური ენერგია მოცემულია II მრუდით. ჯამური III მრუდი იძლევა მესრის ენერგიის გამოთვლის შედეგს. თეორიის სისწორე შემოწმდება III მრუდზე მინიმუმის განლაგების მიხედვით. ეს მინიმუმი ნამდვილად შეესაბამება მეტალური ნატრიუმის კრისტალურ მესერში ატომთშორის უმოკლეს მანძილებს.

§ 3. ნარჩენი გზა

1. ნარჩენი (ვანდერვაალსური) ბმის ცნება. იდეალური გაზების კანონების გამოყენების დროს უშვებენ, რომ მოლეკულები ურთიერთზე არ მოქმედებენ, ე. ი. გაზების ქვეყის კანონების გამოყენების პრობლემა ხელოვნურად მარტივდება, იდეალური ხდება. ამიტომ აღმოჩენილი კანონები შეიძლება გამოყენებულ იქნეს რეალური გაზების (ნორმალურ პირობებში მყოფი გაზების) მიმართ მხოლოდ პირველი მიხალოებით. როგორც ცნობილია, რეალურ და იდეალურ გაზთა ქცევაში გადახრას იკვლევდა ვან-დერ-ვაალსი (1873 წ.). ასეთი გადახრის ასახვად მას მოუხდა გაზების მოლეკულების ურთიერთ-მოქმედი ძალების გათვალისწინება. ამ ძალებს ნარჩენის, ან ვანდერვაალსურს უწოდებენ.

ნარჩენი — ვანდერვაალსური ბმით ჰომოდისმური სტრუქტურების ერთადერთ მაგალითს წარმოადგენს ინერტული გაზების კრისტალური სტრუქტურები. ვანდერვაალსური ბმით ჰეტეროდისმური სტრუქტურების რაოდენობა კი არაჩვეულებრივად დიდია. ამ კატეგორიას მიეკუთვნება ორგანულ ნერთთა კრისტალების დიდი უმრავლესობა. მოლეკულებს შორის მოქმედი ნარჩენი ბმა ამ ნივთიერებათა კრისტალიზაციას განაპირობებს. ის ფაქტი, რომ ყველა ინერტული გაზი და ბევრი მოლეკულური ნივთიერება მარტივი სინტეტიკული მოლეკულებით უმჭიდროესი წყობის სტრუქტურებში კრისტალდება, ვანდერვაალსური ძალების გაუჯერებლობას და მიმართულების უქონლობას გვიჩვენებს. ეს უკანასკნელი გარემოება განაპირობებს უმჭიდროესი წყობის თეორიების გამოყენების შესაძლებლობას რთული, არასიმეტრიული მოლეკულების ნქონე ნივთიერებათა კრისტალური სტრუქტურების მიმართ. მაგრამ მისი პრინციპი ამ შემთხვევაში რამდენადმე რთულდება.

ჰეტეროდისმური კრისტალების მთელი რიგი თვისებებისათვის სუსტი ძალები ერთდროულად მნიშვნელოვანსაღ წარმოადგენენ. მართლაც, ორგანული ან მოლეკულური არაორგანული კრისტალების ლობის ტემპერატურის, სიზაგის, თერმული გაფართოების ან შექანიკური შეკუმშვის კოეფიციენტების და მსგავსი თვისებების შესწავლის დროს საქმე ვეკვეს მხოლოდ ვანდერვაალსურ ბმასთან. გაცილებით უფრო ძლიერი შიგამოლეკულური ბმა ამ დროს შეიძლება სრულებით არ იქნეს მხედველობაში მიღებული. მაგალითად, თუ სურვილი გვექნება შევისწავლოთ კრისტალური წყალბადის ზემოაღნიშნული თვისებები, მაშინ საქმე გვექნება ძალებთან, რომლებიც კრისტალურ სტრუქტურაში H₂ ცალკეულ მოლეკულებს აკავებენ. ამ ძალების სიდიდის შესახებ

მსჯელობა შეიძლება სუბლიმიაციის სითბოს მიხედვით. წყალბადისათვის ის უდრის 0,5 კკალ/მოლს. ორ ატომად წყალბადის მოლეკულის დისოციაციის სითბო კი დაახლოებით 100 კკალ/მოლს შეადგენს. ჩვეულებრივ, მოლეკულების შიგა ძალებს იკვლევენ ნივთიერებებში, რომლებიც ხსნად ან გაზობრივ მდგობარობაში იმყოფებიან; მათი კვლევის მეთოდია განსხვავდება იმ მეთოდისაგან, რომელსაც კრისტალებს შესწავლის დროს იყენებენ.

ინერტული გაზების და მოლეკულური ნაერთების კრისტალთა ლლობის დაბალი ტემპერატურა, მცირე სიმკვრივე, თერმული გაფართოების და მექანიკური შექუმვის დიდი კოეფიციენტები ადასტურებენ ყველა სხვა ტიპის ქიმიურ ბმასთან შედარებით ვანდერვალსური ძალების არაჩვეულებრივ სისუსტეს.

2. ვანდერვალსური ბმების მქონე კრისტალის მესრის ენერჯია. 1912 წ. ვან-დერ-ვალსის მოწაფემ კეზომ პირველად სცადა აეხსნა ნარჩენი ძალების ბუნება დიპოლების ურთიერთქმედებით, დიპოლებს შორის მიზიდულობის ენერჯიის გამოთვლით მან შემდეგი ფორმულა მიიღო:

$$U_1 = \frac{A}{r^6} \cdot \frac{1}{RT},$$

სადაც A კონსტანტა დამოკიდებულია დიპოლური მომენტის სიდიდეზე შემდეგნაირად:

$$A = \frac{2}{3} \mu^4.$$

ახლა ჩვენ ვიცით, რომ მუდმივი დიპოლების ურთიერთქმედება განაპირობებს ვანდერვალსურ ენერჯიას არა მთლიანად, არამედ მხოლოდ მის ნაწილს; ამიტომ მას აღვნიშნავთ U_1 ნიშნით, როგორც ფორმულიდან ჩანს, მისი სიდიდე დაშორების მანძილის მეექვსე ხარისხის უკუპროპორციულია და დამოკიდებულია ტემპერატურაზე. ენერჯიის ამ ნაწილს ორიენტაციულ ეფექტი ეწოდება.

1920 წელს დებამ გამოთქვა აზრი, რომ ნარჩენი ბმის ენერჯიის გამოთვლის დროს მხედველობაში უნდა იქნეს მიღებული არა მარტო იზოლირებულ მოლეკულაში არსებული დიპოლური მომენტი, არამედ ის დამატებითი დიპოლური მომენტიც, რომელიც მიიღება მეზობელი მოლეკულების ელექტროველის ზემოქმედებით თვით მოლეკულების დიპოლარების უნარის შედეგად. ამ ეფექტს უწოდებენ მიმართებითს, ანუ ინდუქციურს:

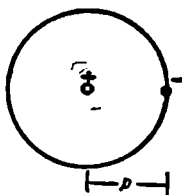
$$U_2 = \frac{B}{r^6},$$

სადაც B კონსტანტა დამოკიდებულია μ დიპოლურ მომენტზე და α პოლარიზაციის უნარზე:

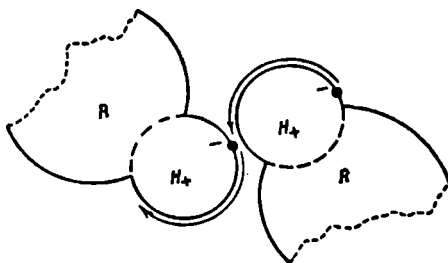
$$B = 2\alpha\mu^3.$$

მაგრამ, ახალი ეფექტის შემოღება საშუალებას არ იძლეოდა აეხსნათ და მით უმეტეს გამოეთვალათ ინერტული გაზების და სიმეტრიულ მოლეკულებიანი მოლეკულური სტრუქტურების მესრების ენერჯია, მაგალითად H_2 , Cl_2 და ა. შ. ეს ეფექტი უმჯობესია განხილულ იქნეს როგორც ორიენტა-

ტიული ეფექტის შესწორება. ისინი ორივე შეადგენენ ვანდერვაალსური ენერჯის არსებით ნაწილს მხოლოდ ისეთ კრისტალურ შესრებში, რომლებიც ავბული არიან ღიდი დიპოლური მომენტების შქონე მოლეკულებისაგან. ვანდერვაალსური ბმის თეორია ძირითადად განვითარდა 1937 წ. ლონდონის მიერ შესაბამე შემაღლების — დისპერსიული ეფექტის შემოღების შემდეგ, რომლის შესახებ წარმოდგენა შეიძლება ვიქონიოთ, თუ განვიხილავთ წყალბადის ატომს. რომ შეიძლებაოდეს ატომში, მაგალითად, წყალბადის ატომში რაღაც მომენტში ელექტ-



ნახ. 218. ატომში მყიერი დ პოლის სქემა



ნახ. 219. დისპერსიული ეფექტის საილუსტრაციო სქემა

რონის მდებარეობის ფიქსირება, მაშინ ამ მომენტში ყველა ატომი დიპოლი აღმოჩნდებოდა (ნახ. 218). შემდეგ მომენტში, რასაკვირველია, დიპოლის მიმართულება შეიცვლებოდა და ასეთი მრავალრიცხოვანი „მომენტური ფოტოგრაფიის“ გასამუალება დიპოლებში არაერთარ უპირატეს მიმართულებას არ მოგვემდღა. ეს ძლიერ სწრაფად ცვლადი დიპოლები, განპირობებული ელექტრონების მოძრაობით, ელექტრულ ველს ჰქმნიან და სხვა მოლეკულის პოლარიზაციის უნარზე მოქმედებენ, აჩვენებ მათში მიმართულ დიპოლებს, რომლებიც იმყოფებიან ფაზაში და აგრეთვე მათ წარმოიშობ მომენტურ დიპოლებთან ურთიერთქმედებაში.

მაგალითად, 219 ნახაზზე პირველი ატომის ელექტრონი ორ ატომს შორის მდებარეობის მომენტში ახორციელებს ატომებს შორის ურთიერთკავშირს. შემდეგ მომენტში ელექტრონი აღმოჩნდება ატომის მოპირდაპირე მხარეს, როგორც ეს ნახაზზე ისრით არის აღნიშნული. მაგრამ, სამაგიეროდ ამ მომენტში მეორე ატომის ელექტრონი აღმოჩნდება ორ ატომს შორის და ისიც მათ შორის მყისიერ კავშირს განახორციელებს. თუ ელექტრონები მუდამ სინქრონულად იმოძრაებენ, მაშინ ატომებს ან მოლეკულებს შორის მუდმივი ურთიერთქმედება განხორციელდება. ლონდონმა დისპერსიული ეფექტის შემდეგი გამოსახულება მიიღო:

$$U_3 = \frac{C}{r^6} - E.$$

პირველი შემაღლების კონსტანტა

$$C = \frac{3}{4} h\nu_0^3,$$

სადაც ν_0 ორი მოლეკულის საკუთარი სიბშირეა, α —შათი პოლარიზაციის უნარი და h —პლანკის მუდმივა. მეორე შემადგენელი

$$E = 3h\nu_0$$

არის ორი იზოლირებული მოლეკულის ენერგია აბსოლუტურ ნულზე. ის შეიძლება განხილულ იქნეს როგორც პირველი შემადგენლის შესწორება.

ამგვარად, მოლეკულებს შორის მიზიდულობის ენერგიის ყველა საში შემადგენელი მოლეკულებს შორის მანძილის მეექვსე ხარისხის უკუპროპორციულია.

განზიდვის ძალებისათვის ძალაში რჩება ექსპონენციალური კანონი

$$U_{\text{განზიდვის}} = be^{-\frac{r}{\rho}}$$

რომელიც უკვე აღვნიშნეთ იონური კრისტალების მესრის ენერგიის აღწერის დროს.

ამგვარად, ზოგადად მოლეკულური კრისტალის მესრის ენერგია ასე გამოისახება:

$$U = U_1 + U_2 + U_3 + U_{\text{განზიდვის}} = \frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^8} + \frac{C}{r^9} - be^{-\frac{r}{\rho}} - E.$$

3. ვანდერვალსური ბმის სხვადასხვა შემადგენლის ენერგიის შედარებითი სიდიდეები. მოლეკულური კრისტალის მესრის ენერგიის ფორმულის შემოწმება. ვანდერვალსური ბმის ენერგიის სხვადასხვა შემადგენლის შედარება მოცემულია 21 ცხრილში. რიცხვები, რომლებიც მოლეკულებს შორის მანძილის ერთეულზე მესრის ენერგიის მნიშვნელობას წარმოადგენენ ერგი $\cdot 10^{-60}$ -ით გამოისახება. ცხრილიდან გამომდინარეობს, რომ დისპერსიული ეფექტი იძლევა ყველაზე უფრო დიდ შემადგენელს. გამონაკლისს წარმოადგენს მხოლოდ H_2O , რომელსაც ძლიერ პოლარული მოლეკულები აქვს. მემართებითი ეფექტი მუდამ ძალიან მცირეა.

ცხრილი 21

ვანდერვალსური ბმის ენერგიის სამი შემადგენელი (ერგი $\cdot 10^{-60}$)

ნივთიერება	ორიენტაციული ეფექტი	მემართებითი ეფექტი	დისპერსიული ეფექტი
CO	0,0034	0,057	67,5
HJ	0,35	1,68	382,0
HBr	6,2	4,05	176,0
HCl	18,4	5,4	105,0
NH ₃	84,0	10,0	53,0
H ₂ O	180,0	10,0	47,0

მესრის ენერგიის გამოთვლილი მნიშვნელობების ექსპერიმენტულთან შედარების დროს აუცილებელი არაა ბორნ—გაბერის წერიული პროცესის გამოყენება, რადგან მოლეკულური მესრების ენერგია შეესაბამება კრისტალთა

დაშლას მოლეკულებად; ამიტომ მისი შედარება უნდა მოხდეს სუბლიმაციის სიბოზთან (22 ცხრილი).

ცხრილი 22

ზოგიერთი მოლეკულური სტრუქტურის მხრის ენერჯია
(კკალ/მოლი)

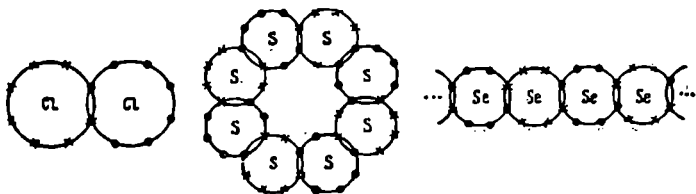
ნივთიერება	მხრის გამოთვლილი ენერჯია	(უკრმაციის განსაზღვრული სიბოზ)
Ne	0,47	0,59
N ₂	1,64	1,86
Ar	2,03	2,03
Cl ₂	2,42	2,70

იონური კრისტალების ანალოგიურ რიცხვებთან ამ ცხრილის რიცხვების შედარებისას (იხ. 20 ცხრ. 207 გვ.) ჩანს, თუ რამდენად მცირეა მოლეკულურ ნაერთთა ენერჯია.

§ 4. კოვალენტური ბმა

1. კოვალენტური ბმის ცნება. ატომის 8 ან 18-ელექტრონიანი მდგრადი გარსი შეიძლება მიღებულ იქნეს არა მარტო ჰარბი (რვაზე ან თვრამეტზე მეტი) გარე სავალენტო ელექტრონების გაცემის შედეგად და ან გარეთა გასხე არასაკმარისი (რვაზე) ელექტრონების მიღების შედეგად, არაშედ, აგრეთვე ელექტრონების წყვილით (ან რაზდენიზე წყვილით) ერთდროული. ასარგებლობის შედეგად (ლიუსის, 1916 წ.). მდგრადი ელექტრონული გარსების მიღწევის ეს საუბლება დამახასიათებელია, მაგალითად, ჰალოგენების მოლეკულებისათვის ან გოგირდის, სელენის და სხვა მოლეკულებისათვის (ნახ. 220). ამ დროს წარმოშობილ ქიიიუზ ბმას ჰომეოპოლარული, ანუ კოვალენტური ბმა ეწოება.

იონური ბმასაგან ბისი არსებითი განსხვავება იმაში მდგომარეობს, რომ კოვალენტური ბმის განხორციელებისათვის საჭირო ელექტრონების რაოდენ-



ნახ. 220. ქლორის და გოგირდის მოლეკულების სქემატური გამოსახულება და სელენის ატომებისა ძევენი

ნობა ყოველ ატომში განსაზღვრულია და, მაშასადამე, ეს ბმა ნაჯერია. მენდელეევის ცხრილის ბოლო ხქვეჯკუფის ელემენტებს შეუძლიათ წარმოშენან 8-N კოვალენტური ბმა, სადაც N ჯგუფის ნომერია; ამასთან, ბმის რაოდენობა მოლეკულებში და კრისტალებში ერთდროულად ამ ელემენტში ატომების კოორდინაციული რიცხვის ტოლი იქნება.

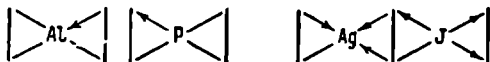
აუცილებელი არაა, რომ ორ ატომს შორის ბმის განმანორციელებელი ორი ელექტრონიდან ერთ-ერთი ბმის წარმოშობამდე ერთ ატომს ეკუთვნოდეს და მეორე კი—მეორე ატომს. ზოგ შემთხვევაში ბმის წარმოშობისათვის შეიძლება ორივე ელექტრონი წარმოდგენილ იქნეს ერთი ატომით. ასეთ ბმას კოორდინაციულს უწოდებენ და აღნიშნავენ არა ხაზით, არამედ ისრით. მაგალითად, ალმასის სტრუქტურაში ყოველი ატომი წარმოშობს ოთხ კოვალენტურ ბმას, რადგან საერთო სარგებლობაში ყოველი ბმისათვის გადასცემს ერთ ერთ საკუთარ სავალენტო ელექტრონს და მეზობელი ატომისაგან ღებულობს მეორე ელექტრონს. სქემატურად ეს შეიძლება ასე გამოვსახოთ:



ZnS სტრუქტურაში გოგირდის ატომი ოთხი კოვალენტური ბმის წარმოშობად გასცემს ექვს ელექტრონს, ხოლო თუთიის ატომი—მხოლოდ ორს. ეს შემთხვევა აღნიშნულია ისრებით:



კოორდინაციული ბმის სქემები AlP და AgJ ნაერთებში, რომლებიც ZnS სტრუქტურულ ტიპში კრისტალდებიან, შემდეგნაირად გამოისახება:



ასეთი ბმა ხშირად გვხვდება კომპლექსურ ნაერთებში. $\text{Me} : \overset{\text{H}}{\underset{\text{H}}{\text{N}}} : \text{H}$ ტი-

პის მტკიცე კოორდინაციული ბმები კომპლექსწარმოქმნელი მეტალის ატომთან შეუძლიათ წარმოქმნან ნეიტრალურმა მოლეკულებმა H_2O , NH_3 და სხვ. (იხ. მაგალითად, $\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2$).

კოვალენტური ბმისაგან კოორდინაციული ბმა მხოლოდ გენეტიკურად განსხვავდება. წარმოშობის შემდეგ კოვალენტურსა და კოორდინაციულ ბმებს შორის არაეითარი განსხვავება არ არის.

2. კოვალენტური ბმის მიმართულობა. კოვალენტური ბმის თეორიას დასაწყისში საკმაოდ დამაკმაყოფილებლად შეეძლო ატომთა ვალენტობის ახსნა და, მაშასადამე, იმის წინასწარმეტყველება, თუ ერთი ელემენტის ატომთა რა რაოდენობას შეუძლია მეორე ელემენტის ერთ ან რამდენიმე ატომთან შეერთება, რომ მდგრადი ქიმიური ნაერთი წარმოიშვას. მაგრამ ბმის მიმართულებას ეს თეორია არ ხსნის. კოვალენტური ბმის ეს თავისებურება კი მის ნაჯერობაზე ნაკლებ მნიშვნელოვანი არ არის. ცალკეული ბმები ერ-

თიმეორის მიმართ მუდამ რრიენტირებული არიან განსაზღვრული კუთხეებით (სავალენტო კუთხეები).

კერძოდ, ამ გარემოებით აიხსნება ის, რომ კოვალენტური ბმის შქონე სტრუქტურები ხშირად ხასიათდებიან დაბალი კოორდინაციული რიცხვებით და უშვიდროესი წყობის კანონებს არ ემორჩილებიან. უფრო გვიან აღმოჩნდა, რომ კოვალენტური ბმის აღწერისათვის საკმარისი არაა აღნიშნოთ ანტიპარალელურ სპინინი წყვილი საერთო ელექტრონის ურთიერთქმედება. გარდა ამისა, მხედველობაში უნდა გვქონდეს ბმაში მონაწილე ელექტრონების სხვა ქვანტური რიცხვებიც, კერძოდ, ქვედონის ტიპი, სხვა თანაბარ პირობებში p -ელექტრონები იძლევიან უფრო ძლიერ ბმას, ვიდრე s -ელექტრონები. დამტკიცებულია, რომ ბმაში მონაწილე ელექტრონების გარკვეულ შეხამებას შეესაბამება ატომთა განსაზღვრული სივრცობრივი განლაგება ცენტრალური ატომის ირგვლივ. თუ ბმაში მონაწილეობას იღებს რამდენიმე p -ელექტრონი, მაშინ ასეთი ბმები ისწრაფვიან ურთიერთმიმართ სწორი კუთხით განლაგდნენ. ამ მიზეზის გამო წყლის მოლეკულაში $H-O-H$ სავალენტო კუთხე სწორ კუთხეს უახლოვდება (ბმაში მონაწილეობს ორი p -ელექტრონი). ამიაკის სტრუქტურა პირამიდულია, დიდი დიპოლური მომენტი, და არა სამკუთხოვანი, ნულის ტოლი მომენტი, რადგან ბმაში სამი p -ელექტრონი მონაწილეობს.

ერთი s -ელექტრონით და სამი p -ელექტრონით განხორციელებული ბმა წარმოშობს ტეტრაედრულ კოორდინაციას, მაშინ როდესაც d -ელექტრონის მონაწილეობა ერთ-ერთი p -ელექტრონის ნაცვლად, კომპლექსის კვადრატულ კონფიგურაციას წარმოშობს. თუ ბმაში მონაწილეობენ ელექტრონები სხვადასხვა ქვედონიდან, ხოლო ელექტრონების ენერგია დაახლოებით ერთნაირია, მაშინ ყველა ბმა ტოლფასოვანი ხდება. ამასთან, ყოველი ბმა განსხვავებული იქნება იმისაგან, რომელიც ცალკე განხორციელდებოდა, მაგალითად s -და p -ელექტრონებით.

თუ ერთი ან რამდენიმე ელექტრონის აგზნებისათვის დახარჯული ენერგია ნაკლები იქნება იმ ენერგიაზე, რომელიც ქიმიური ნაერთის წარმოშობის შედეგად გათავისუფლდება, მაშინ შეიძლება უფრო მეტი კოვალენტური ბმა წარმოიშვას. მაგალითად, ნახშირბადის ატომი ნორმალურ მდგომარეობაში

„ორვალენტიანია“ $\left[\begin{array}{c} 2s \\ 2p \\ \hline \uparrow\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \end{array} \right]$. ერთი s -ელექტრონის გადასაყვანად p -ქვე-

დონეზე $\left[\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \hline \uparrow\uparrow \end{array} \right]$ აუცილებელია შედარებით მცირე—80 კკალ/მოლი

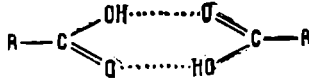
ენერგია. აგზნების შედეგად ნახშირბადის ატომი შეიძლება გამოისახოს სქემით $\left[\begin{array}{c} \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \\ \hline \uparrow \quad \uparrow \end{array} \right]$. აგზნების ენერგია ანაზღაურდება ნახშირბადის ატომის მიერ ოთხი კოვალენტური ბმის წარმოშობის დროს.

§ 5. წყალბადური ბმა

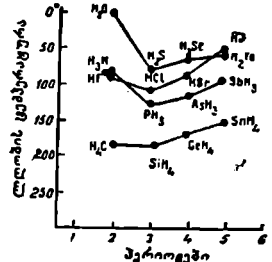
1. წყალბადური ბმის ცნება. თუ წყალბადის ატომი ორ ელექტრონულ-ყოფით ატომს ღიზიდავს, ასეთ ბმას ეწოდება წყალბადური ბმა. წყალბადური ბმა არ არის ქიმიური ბმის მეხუთე ტიპი. მისი აღწერისათვის შეიძლება 218

გამოყენებულ იქნეს ჩვენთვის უკვე ცნობილი ცნებები და ტერმინები. მაკრამ ამ ბმის ზოგი თავისებურება იძულებულს გვხდის მის შესახებ ცალკე პარაგრაფში ვაღმოვკეთო.

წყალბადური ბმა აღმოჩენილ იქნა ილინსკის მიერ XIX ს. ბოლოს სითხეებში და გაზეხში. დადგენილ იქნა, რომ ზოგიერთ ორგანულ მცავას, სპირტს და სხვა ნაერთებს, რომელთაც წყალბადის შემცველი აქტიური ჯგუფები ახასიათებთ, დიდი მიდრეკილება აქვთ სტაბილური დიმერების მოცემვისადმი. მავალითად, კიანქეელის ან ძმრის მცავას დიმერები დუდილის ტემპერატურის ზევითაც კი მდგრადი არიან. ამ მოვლენის ასახსნელად წარმოდგენილ იქნა შემდეგი სქემა:



წყალბადის ორივე ატომი დამატებით ბმის ახორციელებს მეორე მოლეკულის უანგბადის ატომებთან, რის შედეგადაც წარმოიძობა დიმერი. რადგანაც ამ დიმერების შენარჩუნება ხდება გაზეხში და მდნაოში, ისინი მითუმეტეს უნდა შენარჩუნებულ იქნენ კრისტალში. სამწუხაროდ, რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის დახმარებით უშუალოდ წყალბადის ატომის აღმოჩენა შეუძლებელია, რადგან ხას გაბნევის უმნიშვნელოდ მცირე უნარი აქვს. ამიტომ წყალბადური ბმის შესახებ ჩვენ ვმსჯელობთ ორ ელექტროუარყოფით ატომს შორის არაჩვეულებრივად მცირე მოლეკულთშორისი მანძილების შიხედვით, თუ ამასთან ასეთი არაჩვეულებრივად მცირე მანძილების რაოდენობა ემთხვევა საკვლევი ნივთიერების კიმიურ ფორმულაში წყალბადის შესაბამისი ატომების რაოდენობას. წყალბადური ბმის მეორე ნიშანია კუთხე $\text{H}-\text{O}-\text{H}$, რომელიც 109° ტოლია.



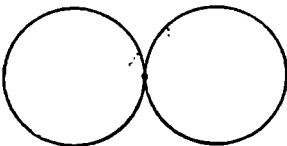
ნახ. 221. ჰიდრიდების ლლობის ტემპერატურის დამოკიდებულება შედგენილობაზე

221 ნახაზზე გრაფიკულად გამოსახულია ზოგი ჰიდრატის ლლობის ტემპერატურის დამოკიდებულება მათ შედგენილობაზე. ნახაზიდან ჩანს, რომ საერთო კანონზომიერებას მკვეთრად არ ემორჩილება მხოლოდ სამი ნივთიერება. ესენია წყალბადის ნაერთები ყველაზე მეტად ელექტროუარყოფით ელემენტებთან: ეანგბადთან, აზოტთან და ფლუორთან. ეს წყალბადური ბმის წარმოშობით უნდა აიხსნას.

წყალბადურმა ბმამ შეიძლება არსებითი გავლენა მოახდინოს ნაერთთა ფიზიკურ თვისებებზე. მაგალითად, თუ მოვახდენთ ექსტრაპოლირებას მრუდისა, რომელიც H_2Te , H_2Se და H_2S ლლობის წერტილებზეა გატარებული, შეიძლება მოველოდეთ წყლის ლლობის ტემპერატურას— 100° , ის კი უდრის 0° , რაც ყველა დანარჩენ არამეტალთა ჰიდრიდების ლლობის ტემპერატურას საკმაოდ აღემატება.

2. წყალბადური ბმის ენერგეტიკული და სტრუქტურული მახასიათებლები. ცინულის სტრუქტურა. წყალბადური ბმის ენერგია საკმაოდ დიდ ფარგლებში მერყეობს—5—10 კკალ/მოლი, შესაბამისად მერყეობს ატომებს შორის მანძილებიც. მაგალითად, წყალბადური ბმით დაკავშირებულ ეანგბადის ორ ატომს შორის მანძილი შეიძლება მერყეობდეს KH_2PO_4 -ში 2,54-დან 2,76-მდე ცინულის სტრუქტურაში. რაც უფრო შოკლეა ატომებს შორის მანძილი, მით უფრო ძლიერია ბმა. თუ წყალბადური ბმის ენერგიას ვანდერვაალსური, კოვალენტური ან იონური ბმების ენერგიას შევადარებთ, აღმოჩნდება, რომ ის პირველზე 10-ჯერ უფრო ძლიერია და ამდენჯერვე სუსტია მეორეზე და მესამეზე. შეგახსენებთ, რომ კრისტალური წყალბადის სუბლიმაციის სითბოა 0,5 კკალ/მოლი, წყალბადის მოლეკულის დისოციაციის ენერგია კი—102,6 კკალ/მოლი.

ბმა წყალბადის ატომისა, რომელიც ეანგბადის ატომს უერთდება და ჰიდროქსილს წარმოშობს, შეიძლება განვიხილოთ როგორც კოვალენტური: $\ddot{O}:H$ ან როგორც იონური: $\ddot{O}:^+H^-$. როგორც წინა პარაგრაფში აღვნიშნეთ, წყალბადის ატომი ეანგბადის ატომს უერთდება ისე, რომ კუთხე $R-O-H$ 109° შეადგენს. მაგრამ ეს ნიშანი საკმარისი არაა იმისათვის, რომ



ნახ. 222. პროტონის დეკრ:ნება ეანგბადის ორი ატომით

ეს ბმა კოვალენტურად ჩავთვალოთ, რადგან არსებითი თვისების—კოვალენტური ბმის ნაჯერობის გამო შეუძლებელია. რომ წყალბადის ატომს შეუერთდეს ეანგბადის მეორე ატომი, ხოლო წყალბადის ბმის შემთხვევაში ეს, ჩვეულებრივ, ასე ხდება. ბმის იონური ტიპი კი პირიქით წყალბადის ბმის ბუნებას კარგად შეესაბამება. წყალბადის ატომი კარგავს თავის ერთადერთ ელექტრონს და,

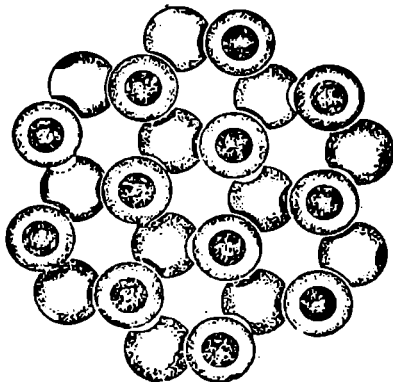
გარდაიქმნება რა პროტონად, ისწრაფვის გარემოცული იყოს საწინააღმდეგო იონების რაც შეიძლება დიდი რაოდენობით და მთლიანად დაეკრანდება უკვე ორი ატომით (ნახ. 222), რადგან მისი სიდიდე, ყველა სხვა ატომის სიდიდესთან შედარებით, პრაქტიკულად ნულის ტოლია. ამ შემთხვევაში მანძილი პროტონიდან ეანგბადის ატომების სიმძიმის ცენტრამდე, ჩვეულებრივ, მიღებულია ტოლად. მაგალითად, KH_2PO_4 სტრუქტურაში, როგორც აღვნიშნეთ, უდრის 1,27 \AA .

მაგრამ წყალბადურ ბმას ყოველთვის არ აქვს ერთნაირი სიგრძე. მაგალითად, ცინულის სტრუქტურაში ეანგბადის ორ ატომს შორის მანძილი უდრის 2,76. ასეთ შემთხვევაში წყალბადური ბმა უფრო ნარჩენ ბმად უნდა ჩაითვალოს. მართლაც, წყლის მონოლირებურ მოლეკულაში ეანგბადის ბირთვიდან პროტონამდე მანძილი, როგორც ინფრაწითელი სპექტრის შესწავლიდან გამომდინარეობს, უდრის 0,9 \AA , ე. ი. ის თითქმის 0,4 \AA -ით მოკლეა ყველაზე უფრო მოკლე მანძილთან შედარებით წყალბადური ბმის მქონე ნაერთებში. ამ შემთხვევაში პროტონი წარმოადგენს ერთი დიპოლის დადებით პოლუსს, ხოლო მეორე მოლეკულის ეანგბადის ატომი—მეორე დიპოლის უარყოფით პოლუსს. მიზიდულობა განაპირობებს დიმერიზაციას ანდა მოლეკულების ურთიერთორიენტაციას კრისტალებში. რადგან დიპოლური ურთიერთქმე

დება-ილურზე. გაცილებით უფრო სუსტია, ამიტომ ეანგზადის ორ ატომს შორის მანძილი მეტი იქნება და საფუძველი არ არის ვიფიქროთ, რომ პროტონი ეანგზადის ორ ატომს შორის ზუსტად შუა ადგილზე იქნება. ამგვარად, ეს ბმა იქნება არასიმეტრიული. ასეთ შემთხვევაში, მაგალითად, ყინულის სტრუქტურაში, პროტონი შეიძლება ეანგზადის რომელიმე ატომთან არც იყოს დაკავშირებული და შეიძლება ის ერთიდან მეორე ატომზე „გადადიოდეს“. არასიმეტრიულ, უფრო სუსტ წყალბადურ ბმას ზოგი ავტორის აზრით უმჯობესია ჰიდროქსილური ბმა ეწოდოს.

წყალბადური ბმის ორივე უკიდურეს ტიპში პროტონის კოორდინაციული რიცხვია 2; ამიტომ ყველა წყალბადური ბმა მიმართული ბმაა, რითაც ფორმალურად კოვალენტურ ბმას მოგვაგონებს.

წყალბადური ბმის მქონე ნაერთის მაგალითად განვიხილოთ კრისტალური ყინულის სტრუქტურა (ნახ. 223). ის შეიძლება წარმოვიდგინოთ ვერტიცის სტრუქტურის ანალოგიურად; სადაც თუთიის და გოგირდის ყველა ატომის ადგილი დაკავებულია ეანგზადის ატომებით, რომლებიც ერთმანეთთან ოთხი წყალბადური ბმით არიან დაკავშირებული და ტეტრაედრულ გარემოცვას განაპირობებენ. მაშასადამე, წყლის ყოველ მოლეკულას აქვს „ტეტრაედრული ფორმა“. ამასთან,



ნახ. 223. ყინულის სტრუქტურა

ტეტრაედრის ორი წვერო დადებით მუხტს ატარებს და ორი დანარჩენი კი უარყოფითს. ფედოროვის სიმეტრიის ჯგუფია $P6/mmc$.

ეანგზადის ატომების ასეთი განლაგება სტრუქტურაში განაპირობებს ფართო არხების არსებობას. ამ არხებში სიციარელები ისეთია, რომ მათში შეიძლება მოთავსდეს სფეროები, რომელთა დიამეტრი იმ სფეროების დიამეტრის ტოლია, რომელთაგანაც ამ არხის „კედლებია“ აგებული. ყინულის ლობის საწყისი არის პროცესი, რომლის დროსაც წყლის მოლეკულები არხებში „ცვივანა“. ამ გარემოებით აიხსნება ყველასათვის ცნობილი ყინულის და წყლის კუთრი წონის ანომალია.

§ 6. ქიმიური ბმის ტიპის მიხედვით ნივთიერებათა კლასიფიკაციის შესახებ

წინა პარაგრაფში აღწერილი იყო ქიმიური ბმის ოთხი ტიპი. მაგრამ აქედან არ შეიძლება იმ დასკვნას გაკეთება, რომ ქიმიური ბმის ამ ტიპებს შორის გარდამავალი ტიპები არ არსებობს. პირიქით, აღნიშნული ოთხი ტიპი უკიდურესი შემთხვევებია. რეალურ ნივთიერებებში ქიმიური ბმა აღწერილი ტიპებიდან, უკეთეს შემთხვევაში, მხოლოდ უახლოვდება ერთ-ერთ ტიპს. უმეტეს შემთხვევაში კი ბმა გარდამავალი, რაღაც შუალედური ბუნებისაა.

მაგალითად, HX ჰალოგენიდური შეყვები წეიძლება განვიხილოთ როგორც კოვალენტური ნაერთები $H : \ddot{X} :$ და ან როგორც იონური $H^+ : \ddot{X}^-$. როგორც ჩანს, ამ ორი კიდური შემთხვევიდან ერთ-ერთთან მიახლოება სხვადასხვა გე-
ვაში განსხვავებულია. რადგან იონთა პოლარიზაცია ნულის ტოლი არასო-
დეს არ არის, ამიტომ ბმის წმინდა იონურ ბუნებაზე ლაპარაკი არ შეიძლე-
ბა. მაგალითად, HF უფრო იონური იქნება, ვიდრე HCl , ხოლო ეს უკანასკ-
ნელი უფრო იონურია, ვიდრე HBr ; ყველაზე უფრო ნათლად ჰომეოპოლარუ-
ლი ბმა აქვს HJ . არსებობს, ერთი მხრივ, კოვალენტურსა და მეტალურ ბმებს
შორის ურთიერთ გადასვლა, ხოლო მეორე მხრივ—იონურსა და მეტალურს
შორის, იონურსა და ვანდერვაალსურ ბმებს შორის გარდამავალი ბუნება ტი-
პიურია წყალბადური ბმისათვის.

ზოგ ავტორს (მაგალითად, რ. ევანსს) შესაძლებლად მიაჩნია, რომ ნიე-
თიერებათა კრისტალოქიმიური კლასიფიკაციის საფუძვლად გამოიყენონ ქი-
მიური ბმის ტიპი. ასეთი კლასიფიკაციის უმწეობა იქიდან გამომდინარეობს,
რომ რეალურ სტრუქტურებში ბმის გარდამავალი ტიპების შესახებ ყველა
ზემოაღნიშნული შეიძლება მთლიანად მიეკუთვნებოდეს ტიპურ ჰომოდენსმურ
ნიეთიერებებს, მაშინ როცა ნიეთიერებათა უმრავლესობას ჰეტეროდენსმური
კრისტალური სტრუქტურები აქვს ბმის ორი ან სამი ტიპიდან ერთის, იმ
ჯგუფის განმსაზღვრელის შესარჩევად, რომელსაც ჰეტეროდენსმური ნაერთი
უნდა მიეკუთვნოს, ობიექტური კრიტერიუმი არ არსებობს და, მაშასადამე,
ასეთი ნაერთების ამა თუ იმ ჯგუფისათვის მიკუთვნება ობიექტური არ არის.
მხედველობაში უნდა ვიქონიოთ აგრეთვე, რომ დღემდე არ გვაქვს მარტივი,
კარგად დამუშავებული მეთოდები, რომელთა მიხედვითაც შესაძლებელი იქნე-
ბა ქიმიური ბმის ტიპის განსაზღვრა. ეს კიდევ უფრო აქნელებს გამოყენებას
კლასიფიკაციისა, რომელიც ქიმიური ბმის ტიპებს ემყარება.

მაგრამ, ზემოაღნიშნული არ უნდა ამცირებდეს იმ დიდ როლს, რომელ-
საც კრისტალოქიმიისაში ქიმიური ბმების თეორია ასრულებს.

იზომორფიზმი და პოლიმორფიზმი

§ 1. ალმოჩინის ისტორია

იზომორფიზმის მოვლენა აღმოჩენილ იქნა 1819 წელს ე. მიტჩერლიხის მიერ. მასალას წარმოადგენდა KH_4PO_4 , KH_2AsO_4 და $NH_4H_2PO_4$ -ის კრისტალები. მან აღმოაჩინა, რომ ეს მსგავსი შედგენილობის ნივთიერებები ერთნაირ ფორმებში კრისტალდებიან. მიტჩერლიხმა მათ იზომორფული ნივთიერებები უწოდა. ტერმინი „იზომორფიზმი“ ზუსტად „ტოლფორმიანობას“ ნიშნავს. ერთი წლის შემდეგ უფრო ზუსტი გაზომვების საფუძველზე მან აღადგინა, რომ იზომორფული ნივთიერებების კრისტალები ზუსტად ერთნაირი არაა და მხოლოდ მსგავსია მათი ფორმები. მაგალითად, აღნიშნულ სამ მარილში მთავარ ლერძსა და (101) წახნაგის მართობს შორის კუთხეები შესაბამისად $43^{\circ}12'$, $43^{\circ}10'$ და $45^{\circ}12'$ იქნება. ამგვარად, იზომორფული ნივთიერებები შეიძლება ეწოდოს მყარ ნივთიერებებს, რომელთაც მსგავსი ქიმიური შედგენილობა და დაახლოებით ერთნაირი ფორმის კრისტალები აქვთ.

იზომორფიზმის მოვლენამ დ. ი. მენდელეევის ყურადღება მიიპყრო. მის კვლევას მიეძღვნა დ. ი. მენდელეევის პირველი დისერტაცია — „Изоиморфизмъ в связи с другими отношеніями кристаллической формы и составу“ (1856 წ.).

პოლიმორფიზმის მოვლენაც ე. მიტჩერლიხმა აღმოაჩინა (1822 წ.). მისი არსი იმაში მდგომარეობს, რომ ზოგ ნივთიერებას* სხვადასხვა პირობებში უნარი აქვს წარმოშვას განსხვავებული სიმეტრიის და ფორმის კრისტალები. ყველასათვის ცნობილ მაგალითს წარმოადგენს ნახშირბადის ორი კრისტალური ფორმა: გრაფიტი და ალმასი; ამ ფორმებიდან თითოეულს პოლიმორფულ მოდიფიკაციას უწოდებენ. ცალკეული პოლიმორფული მოდიფიკაციები ხშირად თავისი ატომური აღნაგობით და ფიზიკური თვისებებით ძლიერ განსხვავდებიან ერთიმეორისაგან. მაგალითად, გრაფიტი მიეკუთვნება ჰექსაგონალურ სინგონიას, ალმასი — კუბურს; გრაფიტი შავი ფერისაა, გაუმჟვირვალეა, ელექტროდენს კარგად ატარებს; ალმასი გამჟვირვალეა, ელექტროდენს არ ატარებს; გრაფიტი ერთ-ერთი ძალიან რბილი შინერალია, ალმასი კი ყველა ცნობილ ნივთიერებაზე უფრო მაგარია.

* ტერმინით „პოლიმორფიზმი“ ვისარგებლებთ როგორც რთული, ისე მარტივი ნივთიერებებისათვის და ამ უკანასკნელთათვის საეციალურ ტერმინს — ალოტროპიას არ გამოვიყენებთ.

გრაფიტის ხვედრითი წონაა 2,22, ალმასისა კი—3,51. მიტჩერლიხისათვის ცნობილი იყო გოგირდის და ნახშირმყავა კალციუმის პოლიმორფიზმი. გოგირდი ერთ პირობებში წარმოშობს რთულ კრისტალებს, ხოლო სხვა პირობებში—მონოკლინურ კრისტალებს. ცნობილია CaCO_3 ჰექსაგონალური მოდიფიკაცია (კალციტი) და რთული მოდიფიკაცია (არაგონიტი).

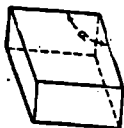
პოლიმორფიზმს მოვლენა არაჩვეულებრივად გავრცელებულია. გარკვეულ პირობებში შეიძლება მიღებულ იქნეს თითქმის ყველა ნივთიერების პოლიმორფული მოდიფიკაცია.

§ 2. რენტგენული ანალიზის წინა პერიოდის შრომები იზომორფიზმის შესახებ

იზომორფიზმის მოვლენის მაგალითად შეიძლება მოვიყვანოთ მთელი რიგი ორვალენტიან მეტალთა ნახშირმყავა შარბები. ბევრი მათგანი სიცხტრის ერთსა და იმავე კლასში კრისტალდება და მათი კრისტალების დაახასიათებელ ფორმას რთობოდრი წარმოადგენს (ნახ. 224). როგორც ცნობილია, რთობოდრი გეომეტრიული თვალსაზრისით ერთი კუთხით ხასიათდება. იზომორფული ჯგუფის სხვადასხვა ნივთიერებაში α კუთხეს სხვადასხვა მნიშვნელობა აქვს.

ნივთიერება .	ZnCO_3	MgCO_3	FeCO_3	MnCO_3	CdCO_3	CaCO_3
α	$103^{\circ}28'$	$104^{\circ}21'$	$103^{\circ}04'$	$112^{\circ}50'$	$102^{\circ}3'$	$101^{\circ}55'$

ალმოჩენილ იქნა, რომ ბევრ იზომორფულ ნივთიერებას შეუძლია ერთმანეთთან წარმოშვას ცვალებადი შედგენილობის ერთგვაროვანი კრისტალური ფაზები. თხევადი სისტემების ანალოგიურად მათ ვანტ-ჰოფმა მყარი ხსნარები უწოდა (1890 წ.). იმ დროს ბევრს მიაჩნდა, რომ მყარი ხსნარის წარმოშობის უნარი იზომორფული ნივთიერებების აუცილებელი თვისებაა; ამიტომ დღემდე ტერმინები— „იზომორფული ნივთიერებები“, „შერეული კრისტალები“, „ცვალებადი შედგენილობის მყარი ფაზები“, „მყარი ხსნარები“ ხშირად ხმარებაშია როგორც სინონიმები.



ნახ. 224. კალციტის რთობოდრი

არსებით მომენტს წარმოადგენდა იზომორფულ ნივთიერებებში. მოლეკულურ მოცულობათა დაახლოებითი ტოლობის დადგენა (ი. ვ. ვულფი). შერეული კრისტალების ფიზიკური თვისებები დამოკიდებულია სუფთა კომპონენტების თვისებებზე და იზომორფულ ნარევივ მათ ფარდობითს რაოდენობაზე. მაგალითად, რეტეჩისის მიხედვით (1889 წ.) შერეული კრისტალის ხვედრითი წონა

$$d = d_1 + \frac{V_2}{100} (d_2 - d_1),$$

სადაც d_1 და d_2 კომპონენტების ხვედრითი წონებია, ხოლო V_2 და $100 - V_2 = V_1$ —მათი მოლეკულური მოცულობები. უნდა აღინიშნოს, რომ შერეული კრისტალების ხვედრითი წონასა და მოლეკულურ მოცულობებს შორის წარფიცი დამოკიდებულება, ი. ვ. ვულფის მიხედვით, შესაძლებელს ხდის ალმოჩენილ იქნეს პოლიმორფული მოდიფიკაციები, რომლებიც ჩვეულებრივ პირობებში არ არსებობენ, და განისაზღვროს მათი ხვედრითი წონები.

შემდგომი კვლევის დროს თანდათან გამოირკვა, რომ არა ყველა ნივთიერება, რომელთაც აქვთ ნსგავის ფორმის კრისტალები (ან ერთნაირი კი, როგორცაა, მაგალითად, კუბური სინგონიის ყველა კრისტალი), იზენს მყარი ხსნარების წარმოშობის უნარს. ასეთი ნივთიერებების აღსანიშნავად შემოღებულ იქნა ტერმინი იზოტოპია*, ე. ი. ტოლქუთხიანობა. ამ ცნების მაგასია აგრეთვე ტერმინი იზოტოპია*. იზოტოპური ნივთიერებები ისეთებს ეწოდებათ, რომელთაც, სრულიად განსხვავებული ქიმიური შედგენილობის დროს, კრისტალთა სიმეტრია ერთნაირი აქვთ, აიასთან ძლიერ სხვაგვარაა კრისტალთა გეომეტრიული კონსტანტები და ფორმები. ასეთი ნივთიერებების მაგალითად შეიძლება გამოვიყენოთ მეტალური მაგნიუმი და თუთიის ჟანგი. ახლა კარგადაა ცნობილი ამ ნივთიერებათა კრისტალების ასეთი არაქველულობრივი ძსგავისების მიზეზი. მაგნიუმი კონსტალდება ბექსაგონალურ უმკიდროეს წყობაში. თუთიის ჟანგში თანგბადის ატომები განლაგებულია წყობის იმავე წერტილებზე, ხოლო თუთიის ატომები ტეტრაედრულ სივარითელებში.

ორ იზომორულ ნივთიერებას ყოველთვის როდი შეუძლია ურთიერთშერევა ნებისმიერი პროპორციით. ხსნაღბა შეიძლება მხოლოდელი იყოს. ეს მდგოარეობა აღინიშნება ტერმინებით — სრული და არასრული იზომორფიზმი (ა. კ. ბოლდირევი). 225 ნახაზე ნაჩვენებია მდგომარეობის დია-



ნახ. 225. სიტუმების მდგომარეობის დიაგრამები;

ა — რომანენტები მყარ ხსნარებს არ წარმოშობენ; ბ — კომპონენტები უწყვეტ მყარ ხსნარება წარმოშობენ; გ — შეზღუდული შერევალობის შემთხვევა

გრაფები ნივთიერებათა წყვილებისა: ა) ნივთიერებებისა, რომლებიც არ იძლევიან არც მყარ ხსნარებს და არც ნაერთებს, ბ) ნივთიერებებისა, რომლებიც წარმოშობენ უწყვეტ მყარ ხსნარებს და გ) ნივთიერებებისა, რომელთაც მყარ მდგომარეობაში შეზღუდული შეზღუდობა ახასიათებთ (შუალედური შემთხვევა). ეს უკანასკნელი დიაგრამა ინიტაც არის საინტერესო, რომ მასზე ნათლად ჩანს მყარ მდგომარეობაში ერთი კომპონენტის ხსნადობის შეცვლა (შემცირება) სეორეში ტემპერატურის შემცირების კვალბაზე. ძალიან საინტერესო სისრევეა NaCl—KCl შესწავლილ იქნა ნ. ს. კურნაკოვის და ს. ფ. ეინჰერნის მიერ (1901 წ.). ეს ნაერთები მაღალ ტემპერატურაზე მყარი ხსნარების უწყვეტ რიგს წარმოშობენ, ტემპერატურის შემცირებით იწყება მყარი ხსნარების დაშლა, ხოლო ოთახის ტემპერატურაზე ეს ორი ნივთიერება ერთიმეორეს სრულელებით არ შერევა.

* ზოგი ავტორი ტერმინს „იზოტოპია“ ზოგჯერ იყენებს ტერმინ „იზოსტრუქტურელობის“ სინონიმად.

ამ დროისათვის აღმოჩენილ იქნა ბევრი შემთხვევა, როდესაც ქიმიური და კრისტალოგრაფიული თვისებებით ძლიერ განსხვავებული ნივთიერებები ერთიმეორესთან წარმოშობდნენ ცვალებადი შედგენილობის ფაზებს მეტრ-ნაკლებად ფართო ინტერვალთა ცვალებადს; მაგალითად, ნახშირბადი რკინაში.

ყველა ეს ახალი ფაქტი ძველ ცნებებს არ შეესაბამებოდა და ხშირად ტერმინოლოგიაში გაუგებრობას იწვევდა. სინამდვილეში იზომორფიზმის ცნება თვით მოიცავს ორ სრულიად განსხვავებულ მოვლენას: 1) ქიმიურად მსგავსი ზოგი ნივთიერების მსგავს ფორმებში დაკრისტალების უნარს და 2) ცვალებადი შედგენილობის მყარი ფაზების წარმოშობის უნარს. ზოგ იზომორფულ ნივთიერებას ერთდროულად აქვს ორივე თვისება, მაგრამ, საერთოდ, ეს აუცილებელი არ არის და ერთი თვისება მეორისაგან კანონზომიერად არ გამომდინარეობს. ცნობილია ბევრი იზომორფული ნივთიერება, რომელთაც აქვთ მხოლოდ ერთ-ერთი თვისება და მეორეს სრულიად მოკლებულნი არიან.

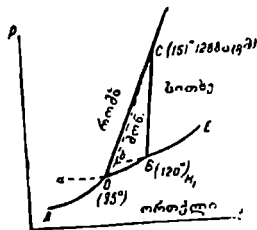
§ 3. კანტაბენული ანალიზის წინა პერიოდის შრომები პოლიმორფიზმის შესახებ

ფაზური წონასწორობის თერმოდინამიკური თეორიის განვითარებამ (ჯ. ვ. ჯიბსი) და მის შენდევ სისტემების ექსპერიმენტული კვლევის არაჩვეულებრივად სწრაფმა განვითარებამ იზომორფიზმის და პოლიმორფიზმის მოვლენების ღრმა შესწავლა განაპირობა.

ყოველ პოლიმორფულ მოდიფიკაციას ფაზურ დიაგრამაზე აქვს თავისი არსებობის არე. ერთი მოდიფიკაციიდან მეორეში გადასვლა, მაგალითად,

რომბული გოგირდის გადასვლა მონოკლინურში (ნახ. 226), დაკავშირებულია თვისებების ნახტომისებურ ცვლასთან (ნახ. 225). კერძოდ, აღნიშნული შავალით ხასიათდება ხვედრითი მოცულობის შეცვლით (გადიდებით) $\Delta V = 0,014$ და თერმული ეფექტით 3,12 კალ/გ.

ჩვეულებრივ განსხვავებენ მონოტროპულ და ენანტიოტროპულ გარდაქმნებს. პირველისათვის დამახასიათებელია გადასვლა, რომელიც არ შეიძლება გამეორდეს საწინააღმდეგო მიმართულებით, ხოლო



ნახ. 225. გოგირდის მდგომარეობის დიაგრამა

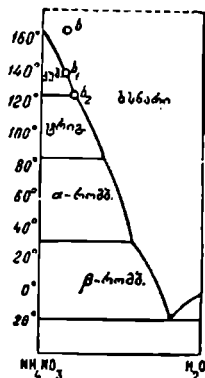
მეორისათვის ურთიერთგადასვლა ადვილად ხორციელდება პირობების (ტემპერატურისა და წნევის) შეცვლასთან ერთად.

მონოტროპული გარდაქმნის მაგალითად შეიძლება მოვიყვანოთ ნახშირბადის პოლიმორფიზმი. აღმასი შეიძლება ადვილად გარდაიქმნას გრაფიტად. პირველ გარდაქმნა ჯერჯერობით არ ხერხდება. ენანტიოტროპული გარდაქმნის მაგალითად შეიძლება გამოვიყენოთ რომბული გოგირდის გარდაქმნა მონოკლინურ გოგირდად და პირიქით, მაგრამ ასეთი გარდაქმნა ყოველთვის ადვილად როდი ხერხდება; ხშირად შეიმჩნევა გარდაქმნის შეყოვნება, რის გამო ფაზა თერმოდინამიკურად მეტასტაბილური ხდება. მაგრამ პრაქტიკაში მეტასტაბილური ფაზები შეიძლება არაჩვეულებრივად მდგრადი იყოს და გა-

რეგულარულ თავის შეტასტაბილობას არ ამკლავებდეს. საკმარისია გავიხსენოთ მინის შეტასტაბილური ბუნება. ის ასეული წლების განმავლობაში შეიძლება არ გადავიდეს მდგრად კრისტალურ მდგომარეობაში. შეტალის შეტასტაბილური ფორმის სტაბილურად გარდაქმნა შეიძლება შეყოვნდეს წრთობით. 226 ნახაზზე შეტასტაბილური ფაზების წონასწორობის ხაზები აღნიშნულია წყვეტილით.

როგორც აღვნიშნეთ, ზოგ ნივთიერებას მრავალი პოლიმორფული მოდიფიკაცია აქვს. მაგალითის სახით განვიხილავთ $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$ მდგომარეობის დიაგრამას (ნახ. 227). მრუდზე არის გარდატეხის რამდენიმე წერტილი, რომლებიც ერთი მოდიფიკაციიდან მეორეში გადასვლის განსაზღვრულ ტემპერატურას შეესაბამება. ამ წერტილებით მრუდი იყოფა უბნებად, რომლებითაც შემოიფარგლება მოცემული მოდიფიკაციის მდგრადობის საზღვრები. აზოტმეფა ამონიუმის აქვს ოთხი მოდიფიკაცია: 18—32° ტემპერატურის ფარგლებში იდგრადია β -რომბული მოდიფიკაცია, 32—84°— α -რომბული, 84—125°—ტრიგონალური და 125° ზევით—კუბური.

თუ ხსნარის საწყის მდგომარეობას ფიგურული b წერტილით გამოვსახავთ, მაშინ ხსნარის გაცივებისას კრისტალიზაცია b_1 წერტილში დაიწყება, ამასთან გამოიყოფა NH_4NO_3 კუბური მოდიფიკაცია. ხსნარის შემდგომი გაცივებისას ფიგურული წერტილი მრუდზე ქვევით დაეშვება b_2 წერტილამდე. ამ წერტილში სისტემა ინვარიანტულია, რადგან წონასწორობაში არის სამი ფაზა (ორი მყარი და ხსნარი). სითბოს თანდათანობით შემცირებისას სისტემის ტემპერატურა მუდმივი რჩება, სანამ კუბური მოდიფიკაცია ტრიგონალურში არ გადავა. კუბური ფაზის გაქრობის შემდეგ ტრიგონალური მოდიფიკაციის კრისტალიზაცია გრძელდება და ფიგურული წერტილი ხსნადობის მრუდზე ქვევით გადაინაცვლებს. შემდეგი შეჩერება ხდება 84° (ტრიგონალური მოდიფიკაციის გადასვლა α -რომბულში) და 32°, როდესაც α -რომბული მოდიფიკაცია β -რომბულში გადავა. —18°-ზე პროცესი მთავრდება ყინულთან NH_4NO_3 β მოდიფიკაციის ევტექტიკური მდნარის კრისტალიზაციით.



ნახ. 227. $\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{H}_2\text{O}$ სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა

§ 4. იზომორფული ნივთიერებების პირველი რენტგენოსტრუქტურული გამოკვლევები

კრისტალთა შინაგანი (ატომური) სტრუქტურების განსაზღვრისათვის რენტგენის სხივების გამოყენებამ (1913 წ.) შესაძლებელი გახდა იმის დადგენა, რომ იზომორფულ ნივთიერებებს, ზეულებრივ, აქვთ ატომების (ან იონების) მსგავსი სივრცობრივი განლაგება. NaCl , KCl და RbCl აქვთ ერთი და იგივე სტრუქტურა, ე. ი. შეტალის იონები და ქლორის იონები კრისტალურ სივრცეში ერთიმეორის მიმართ ერთნაირად განლაგდება. თუმცა, ამ

ნივთიერებებში ანალოგიურ ატომებს შორის მანძილები რამდენადმე განსხვავებულია. მაგალითად, ნატრიუმის ატომებსა და ქლორის ატომებს შორის უმოკლესი მანძილი $a/2 - \text{NaCl}$ სტრუქტურაში უდრის $2,81\text{Å}$, ხოლო ანალოგიური მანძილები კალიუმის ატომებსა და ქლორის ატომებს შორის— $3,14\text{Å}$. RbCl სტრუქტურაში ის $3,27\text{Å}$ უდრის.

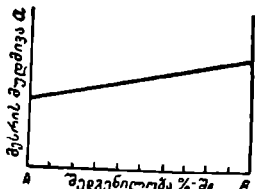
გამოირკვა, რომ მყარი ხსნარები შეიქმნება წარმოიშვას მხოლოდ იმ შემთხვევაში, როდესაც რამდენიმე ნივთიერებაში, როელთაც ერთნაირი სტრუქტურები აქვთ, ანალოგიური ატომთშორისი მანძილები ძლიერ განსხვავებული არ არის. თუ კი განსხვავება დიდია, მაშინ მყარი ხსნარები სრულყოფილი არ წარმოიშობა და თუ წარმოიშობა მხოლოდ განსაზღვრულ პირობებში. მაგალითად, NaCl და KCl მყარ ხსნარებს წარმოშობენ მხოლოდ მალალ ტემპერატურაზე. ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე მყარი ხსნარები იშლება. $\text{KCl} - \text{RbCl}$ მყარ ხსნარებს ჩვეულებრივ პირობებში შეუძლიათ არსებობა; ამასთან, ყველა სამი ნივთიერება კუბის სახით კრისტალდება და, მაშასადამე, მათ ერთნაირი ფორმის კრისტალები აქვთ.

ნივთიერებებს, რომელთაც უნარი აქვთ ერთმანეთთან წარმოშვან ამგვარი ტიპის მყარი ხსნარები, ზოგი ფიზიკური თვისება სხვაგვსი აქვთ. კერძოდ, ყოველთვის მსგავსია მათი მოლეკულური მოცულობები. კრისტალებში ურთიერთჩამაცვლებელი ნაწილაკები ერთნაირ ფიზიკურ თვისებებს წარმოშობენ, რადგან მხოლოდ ამ პირობებში არის შესაძლებელი მთლიანად კრისტალის მდგრადობა. ამიტომ, თუ სტრუქტურის ზოგი შემადგენელი ნაწილი (იონები) ჩანაცვლებული იქნება ფიზიკური თვისებებით მათი მსგავსი სხვა ნაწილაკებით, ასეთი ჩანაცვლების დროს წარმოშობილი კრისტალების ფორმა თავისი გეომეტრიული კონსტანტებით ძალიან ემსგავსება საწყისი ნივთიერების კრისტალთა ფორმას, რასაც ჯერ კიდევ მიტყეოლიხი აღნიშნავდა. პირველივე რენტგენოსტრუქტურული კვლევის შემდეგ გამოირკვა კრისტალთა გაეგნული ფორმის მსგავსების დაქვევდებრებული მნიშვნელობა და იზომორფული ნივთიერებების ერთი სტრუქტურული ტიპისადმი მიკუთვნების დიდი მნიშვნელობა. უფრო ლოგიკური იქნება, თუ ასეთ ნივთიერებებს ვუწოდებთ იზოსტრუქტურულ და არა იზომორფულ ნივთიერებებს.

ურთიერთჩანაცვლებელი ატომები (იონები) A და B მყარი ხსნარების (A, B) X სტრუქტურაში განლაგდებიან სტატისტიკურად. ეს ნიშნავს, რომ აღნიშნულ მოცულობაში n ნაწილაკების A რაოდენობაზე ზოდის m ნაწილაკების B რაოდენობა, ამასთან, ორივე ხარისხის ნაწილაკებს სტრუქტურაში ერთნაირი ადგილი უკავიათ. A ნაწილაკების ნებისმიერი რაოდენობა შეიძლება ჩანაცვლებულ იქნას B ნაწილაკებით. მყარი ხსნარი, რომლის შედგენილობა არის $50\% AX + 50\% BX$, ABX_2 კიმურთი ნაერთისაგან განსხვავდება. ABX_2 ნაერთში A და B ატომები მთელ სტრუქტურაში ერთიმეორესთან კანონზომიერად მორიგეობენ, მაშინ როდესაც $(A, B)X$ მყარ ხსნარში (A, B) ყოველი მდებარეობა შეიძლება ჩანაცვლებულ იქნას როგორც A , ისე B —ალბათობის კანონის მიხედვით, ე. ი. ამ შემთხვევაში ალბათობა იმისა, რომ (A, B) მდებარეობა A ან B ონით იქნება დაკავებული, $0,5$ უდრის; როდესაც AX 30% და BX 70% . შესაბამისი ალბათობა იქნება $0,3$ და $0,7$. ეს აზრი ე. ს. ფედოროვის სტრუქტურული თეორიის ტერმინებით რომ გა-

მოვთქვათ, უნდა ვთქვათ, რომ მყარ ხსნარებში *A* და *B* ატომები განლაგდება ერთი წესიერი სისტემის წერტილებზე. ხოლო ქიმიურ ნაერთებში—ორი განსხვავებული სისტემის წერტილებზე.

იზომორფული ნივთიერებების შედგენილობის შეცვლის შესაბამისად ზესრის მუდმივების შეცვლა (ნახ. 228) დაახლოებით წრფივად მიმდინარეობს (ვევარდის წესი). ეს წესი მათმატიკურად, რასაკვირველია, ეწინააღმდეგება იზომორფული ნივთიერებების პოლიკულურ მოცულობათა ადიტიურობის წესს (ი.ხ. § 2). მაგრამ, რადგან იზომორფული ნივთიერებების კრისტალური უჯრედის მოლეკულური მოცულობები და წრფივი ზომები მეტისმეტად მსგავსია, ამიტომ ორივე ამ წესით პრაქტიკულად სარგებლობა შეიძლება მოლეკულური მოცულობების ან შერეული კრისტალების მესრების მუდმივების დაახლოებითი განოთვლის ჩატარების დროს.



ნახ. 228. იზომორფულ ნივთიერებათა ზესრის მუდმივების შეცვლა შეფენილობის შეაბამისად

§ 5. პოლიმორფიზმის ტიპების სტრუქტურული კლასიფიკაცია

მრავალი ნივთიერების სხვადასხვა პოლიმორფული მოდიფიკაციის რენტგენული კვლევის საფუძველზე შეგვიძლია წარმოვადგინოთ პოლიმორფიზმის ტიპების შემდეგი სტრუქტურული კლასიფიკაცია:

1. პოლიმორფული მოდიფიკაციის სტრუქტურები ერთმეორისაგან კოორდინაციული რიცხვებით განსხვავდებიან. მაგალითად, შეიძლება მოვიყენოთ ამონიუმის ქლორიდის პოლიმორფიზმი. ერთ-ერთი მოდიფიკაცია კრისტალდება CsCl ტიპის სტრუქტურაში (კ. რ. 8), მეორე—NaCl ტიპის სტრუქტურაში (კ. რ. 6). ამავე ტიპს მიეკუთვნება β- და γ-კინის სტრუქტურები (α-მოდიფიკაციას აქვს კ. რ. 8, γ—12) და, რასაკვირველია, ნახშირბადის პოლიმორფიზმი—ალმასი და გრაფიტი.

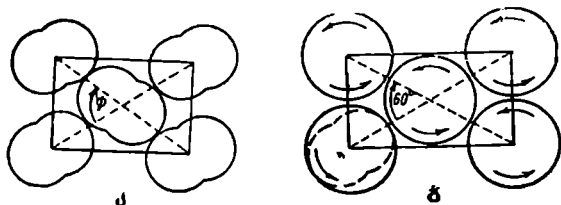
2. სტრუქტურები განსხვავდებიან უმკიდროესი წყობის ტიპით, მაგრამ ყველა მოდიფიკაციაში კოორდინაციული რიცხვი ერთნაირი რჩება. მაგალითად, ZnS 5 მოდიფიკაცია, კარბორუნდის 8 მოდიფიკაცია, CdI_2 3 მოდიფიკაცია და ა. შ. TiO_2 სამი მოდიფიკაცია—რუტ-ლი, ბრუკიტი და ანატაზი ერთმეორისაგან წყობის ტიპებით განსხვავდებიან: რუტილს აქვს ჰექსაგონალური წყობა, ანატაზს—კუბური, ბრუკიტს ოთხშრიანი (ტოპაზის). წყობის ასეთი ცვლის დროს, რასაკვირველია, შეიძლება სტრუქტურაში მოხდეს აგრეთვე ზოგი ატომური ჯგუფის მცირე შემობრუნება, მაგრამ მოცემულ შემთხვევაში ეს მეორეხარისხოვანი ფაქტი იქნება.

3. სტრუქტურაში წყობის ტიპი და კოორდინაციული რიცხვი შენარჩუნებულია. მაგრამ იცვლება ერთ-ერთი ელემენტის ატომების განლაგების მოტივი: კოლუმბიტი და მ.სიტი $Fe.N_2.O_8$.

4. პოლიმორფული ნივთიერებების სტრუქტურებში უფრო ნაკლებ შესაძინევი განსხვავება არის შამინ, როდესაც პოლიმორფული გარდაქმნის პროცესში ერთ-ერთი მოდიფიკაცია მეორისაგან ზოგი სტრუქტურული ჯგუფის მცირე შემობრუნებით განსხვავდება. ეს ხდება SiO_2 სხვა-

დასხვა მოდიფიკაციაში. β -ქრისტალში კუთხე Si—O—Si 180° , ხოლო კვარცი— 160° ტოლია. ერთმანეთისაგან უფრო ნაკლები შემობრუნებით განსხვავდება α - და β -კვარცის სტრუქტურები. ამავე ტიპს უნდა მივაკუთვნოთ პოლიმორფიზმი ზოგი ორგანული ალიფატური ნაერთისა, რომლებიც პოლიმორფული გარდაქმნის მომენტში გრძელძეწვიანი მოლეკულების დახრის შეცვლის შედეგს წარმოადგენენ.

5. პოლიმორფიზმის განსაკუთრებული ტიპი დაკავშირებულია კრისტალურ მესერში მოლეკულების ან რადიკალების ბრუნვასთან. მოლეკულების ბრუნვა დეტალურად არის შესწავლილი კრისტალურ პარაფინებში. 229 ნახაზზე მოცემულია $C_{25}H_{50}$ კრისტალების რომელი უჯრედის c ღერძის მართობული კვეთი. ამ ნივთიერებას აქვს აგრეთვე მალალტემპერატურული ჰექსაგონალური მოდიფიკაცია—სტრუქტურის მიხედვით რომბულის



ნახ. 229. $C_{25}H_{50}$ პარაფინის პოლიმორფიზმი

ანალოგიური. ჰექსაგონალური სტრუქტურიდან რომბული სტრუქტურის გადახრის შესახებ შეიძლება ვიმსჯელოთ 60° -დან φ კუთხის გადახრის მიხედვით. ტემპერატურის ნელი გადიდებით მოხერხდა რომბული მესრის ჰექსაგონალურში გადასვლის განხორციელება, რადგან a , b და c ღერძების მიმართულებით გაფართოების კოეფიციენტები საკმაოდ დიდად განსხვავდება. კრისტალი გახურებისას ფართოვდება, ისე რომ φ კუთხე 60° უახლოვდება. როდესაც ის 60° გაუტოლდება. შესაძლებელი ხდება გრძელი ღერძის ირგვლივ მოლეკულების მოძრაობა (ნახ. 229, ბ). ამ მომენტში კრისტალი ჰექსაგონალური ხდება, რაც როგორც ჩნტგენული, ისე ოპტიკური კვლევით დადასტურდა. ამ მომენტში ი.პ.ტ.ური ინდიკატრისა ერთღერძიანი ხდება. ჰექსაგონალური სტრუქტურა შეესაბამება თავისუფლად მბრუნავი ცილინდრული მოლეკულების მკიდრო წყობას.

ჯ. ჯ. ბერნალმა გამოიკვლია მოლეკულების ბრუნვა კრისტალურ სპირტებში, კერძოდ $C_{15}H_{32}OH$. ეს ნივთიერება 24° -ზე ჰექსაგონალურ სტრუქტურაში კრისტალდება; ტემპერატურის 16° -მდე შემცირების დროს ის მონოკლინურ მოდიფიკაციაში გადადის. მონოკლინურ უჯრედში ნახშირბადის ძეწვები ბაზისის მიმართ დახრილია რალაც კუთხით. თუ მონოკლინურ მოდიფიკაციას ლობის ტემპერატურამდე გავახურებთ, ჰექსაგონალურ მოდიფიკაციაში ნივთიერების გადასვლა არ მოხდება. ეს უკანასკნელი შეიძლება შეიღებულ იქნას მხოლოდ გენარადან. შეუტყვევლობა აქ დაკავშირებულია იმასთან, რომ მხოლოდ ბრუნვა საკმარისი არაა ჰექსაგონალური სტრუქტურის მისაღებად; საჭიროა აგრეთვე ბაზისის მიმართ დახრის კუთხის შეცვლა.

მოლეკულების ბრუნვა მესროის სინტეტრიას ამაღლებს. მცირე იზომეტრული მოლეკულების მქონე ნივთიერებებს ხშირად აქვთ მოლეკულების ბრუნვასთან დაკავშირებული მაღალსიმეტრიული მოდიფიკაციები. ასეთებია მაგალითად N_2 , HCl და სხვ. ორგანულ კრისტალებში მოლეკულების ბრუნვა ძლიერ გავრცელებული მოვლენაა იონური ბმის მქონე არაორგანულ კრისტალებშიც აქვს ავრთვე ადგილი იონების ბრუნვას. მაგალითად, NH_4NO_3 სტრუქტურაში $84-125^\circ$ ტემპერატურის ინტერვალში $[NO_3]^-$ იონი მესამე რიგის ლერძის ირგვლივ ბრუნავს. არეკლილი რენტგენის სხივების წინასწარ გამოთვლილი ინტენსივობა ემთხვევა რენტგენოგრაფზე აღნიშნულს, თუ დავუშვებთ, რომ ენგბადის ატომების განმზივეი მასა განლაგდება ტოროზე, რომლის სიმეტრიის უსასრულო ლერძი კრისტალის მესამე რიგის ლერძს ემთხვევა. 125° -დან ლლობის ტემპერატურამდე ინტერვალში $[NO_3]^-$ იონი სფეროს ფორმას იღებს ერთი წერტილის ირგვლივ უწყსრიგო ბრუნვის შედეგად, და არა ლერძის ირგვლივ ბრუნვისას, როგორც წინა შემთხვევაში. NH_4NO_3 მაღალტემპერატურული მოდიფიკაცია (კუბური) განაზივებულია ორივე იონის— $[NH_4]^+$ და $[NO_3]^-$ უწყსრიგო ბრუნვით.

სტრუქტურის შეცვლის დროს მეტ-ნაკლებად მუდამ იცვლება ქიმიური ბმის ტიპი. ეს უკანასკნელი გარემოება გავლენას ახდენს ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების ცვლაზე, ამასთან მით უფრო მეტად, რაც უფრო მკვეთრად იცვლება ბმის ტიპი, და განსაკუთრებით ძლიერად იმ შემთხვევაში, როდესაც ერთ-ერთ მოდიფიკაციას აქვს ჰომოდისმური სტრუქტურა, ხოლო მეორეს—ჰეტეროდისმური (მაგ., ალმასი და გრაფიტი). კვარცის და ტრიდიმიტის სტრუქტურებში ენგბადის სავალენტო კუთხის შეცვლა, რასაკვირველია, ავრთვე ქიმიური ბმის ბუნების შეცვლასთან არის დაკავშირებული—უფრო მეტად კვავლენტურიდან უფრო მეტად იონურისაკენ.

6. ჩვენი მიზიხილვა სრული არ იქნება, თუ არაფერს ვიტყვით „პოლიმორფიზმის“ შესახებ, რომელიც სტრუქტურის შეცვლასთან დაკავშირებული არ არის. გარდაქმნის ეს ტიპი ხასიათდება სითბოს ეფექტით და სხვა თვისებების ნახტომისებრი ცვლილებით და, მაშასადამე, ამ მიზეზის გამო შეიძლება მიეკუთვნოს პოლიმორფულ გარდაქმნას. ამგვარი გარდაქმნის ცნობილი მაგალითია რკინის მაგნიტური თვისების დაკარგვა. $770^\circ C$ ტემპერატურაზე $\alpha \rightarrow \beta$ გარდაქმნის დროს. ორივე მოდიფიკაციის სტრუქტურა—სივრცედაცენტრილი კუბი—სრულიად ერთნაირია.

წყალბადის შემცველი ნივთიერებების ასეთი ჰომომორფული პოლიმორფული გარდაქმნების ბევრი მაგალითი, როგორც ჩანს, მხოლოდ შემთხვევით არის მიკუთვნებული ამ კატეგორიისადმი. წყალბადური ბმის მიმართულების ამ ბუნების შეცვლის და მით უმეტეს რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდით პარტონების ბრუნვის დადგენა შეუძლებელია. ამიტომ ამ მოვლენასთან დაკავშირებული გარდაქმნები მხოლოდ გვეჩვენება ჰომომორფულად, სინამდვილეში კი ისინი ერთ ერთ წინა კატეგორიას მიეკუთვნებიან.

§ 6. იზომეტრიზმის წარმოქმნისათვის აუცილებელი პირობები

იზომორფულ ნივთიერებათა მრავალრიცხოვანი კვლევა გვიჩვენებს, რომ შერეული კრისტალების წარმოშობა შესაძლებელია მხოლოდ მაშინ, როდესაც კრისტალებში ურთიერთაშინაცვლებელი ნაწილაკები წარმოშობენ ერთნაირ

ფიზიკურ თვისებებს, რადგან მთლიანად კრისტალის მდგრადობა მხოლოდ ამ პირობებში ააის შესაძლებელი. ურთიერთჩამნაცვლებელ ნაწილაკთა სიდიდის დაახლოებითი ტოლობა აიოველი აუცილებელი პირობაა იზომორფიზმის გამოვლინებასათვის. მაგრამ ამ პირობას არ შეიძლება მართოდენ მექანიკურად მივიღვეთ და წინასწარ განეკრიტოთ, თუ როგელ ელემენტს როგელთან შეუძლია მყარი ხსნარის წარმოშობა. ეს საკითხი გაცილებით უფრო რთულია. ერთი ელემენტით მეორის ჩანაცვლების უნარზე დიდ გავლენას ახდენს „მოლეკულური“ მოცულობები, ანუ ელემენტარული უჯრედების ზომები ორივე კომპონენტის სტრუქტურაში.

მაგალითად, ნატრიუმის იონს უმარტივეს სტრუქტურებში არ შეუძლია ლითიუმის იონის ჩანაცვლება, რადგან ამ იონთა რადიუსების ზომებს შორის განსხვავება ($N_{Li^+}=0,9\text{Å}$, $Li^+=0,68$) ელემენტარული უჯრედის სიდიდეზე ძლიერ დიდ გავლენას ახდენს: $NaCl$ ში $a=5,63\text{Å}$ ტოლია, $LiCl$ ში $5,13$. მაგრამ ამ იონებს ურთიერთჩამნაცვლება შეუძლიათ რთულ ნაერთებში $LiMnPO_4$ და $NaMnPO_4$, რადგან ამ შემთხვევაში ელემენტარული უჯრედების ზომებში შედარებითი განსხვავება გაცილებით ნაკლები იქნება. ნივთიერებები, რომლებიც ერთმანეთთან ცვალებადი შედგენილობის მყარ ფაზებს წარმოშობენ, ჩვეულებრივ, სიმეტრიის ერთ კლასში კრისტალდებიან და მსგავსი მესრები აქვთ მსგავსი პარამეტრებით. მაგრამ თვით ცნება მსგავსება, ახლობა და ა. შ. ზუსტად ვერ განისაზღვრება. მაგალითად, თუ A ნივთიერება კუბურ წახნადაცენტრიულ მესრში კრისტალდება, ხოლო B ნივთიერება — რომბოედრული, რომბოედრის მახვილი, დაახლოებით 60° კუთხით, თითქოს არ უნდა ითვლებოდეთ მათ შორის მყარი ხსნარების წარმოშობის შესაძლებლობას, რადგან სიმეტრიის მხრივ ამ მესრებს შორის ძალიან დიდი განსხვავებაა. მაგრამ ასეთი ნაერთების მყარი ხსნარების წარმოშობის შემთხვევები ცაობლია. ეს აღვილად აიხსნება, თუ გავიანსებთ, რომ ყველ წახნადაცენტრიულ კუბურ მესრს აქვს განმეორებადობის პრიმიტიული პოალელოედრი მახვილი რომბოედრის ფორმის, 60° კუთხით. ამიტომ, თუ A ნივთიერების ასეთი რომბოედრი დაახლოებით B ნივთიერების რომბოედრის ტოლია, მაშინ (A, B) შედგენილობის მყარი ხსნარი შეიძლება წარმოიშვას, სიმეტრიის მხრივებით ანუ მკვეთრი განსხვავების მიუხედავად. მესრების სგავსება უნდა გვესმოდეს ფედოოოვის აზრით, ე. ი. გაცილებით უფრო ფაოთოდ, ვიდრე ის ესმოდა გრისის და სხვ. ამ ხხრივ მეტად თვალსაჩინოა ინდიუმის უწყვეტი მყარი ხსნარები, რომელსაც აქვს ტეტრაგონალური მესერი ლერძების $c/a=0,08$ შეფარდებით, და მეთალებისა, რომლებიც კრისტალდებიან წახნადაცენტრიულ კუბურ უჯრედებში, რომელთა ზომები დაახლოებით ინდიუმის მესრის კონსტანტენის ტოლია, მაგალითად ტალიუმისა (ე. ს. მაკაროვის შრომა).

ზემოაღნიშნულიდან გამომდინარეობს, რომ კრისტალთა სიმეტრია შერეული კრისტალის წარმოშობის დროს დიდ როლს არ ასრულებს. გაცილებით უფრო მნიშვნელოვანი ფაქტორია კრისტალური მესრის უჯრედის ზომები და ფორმა.

დიდ როლს ასრულებს აგრეთვე ურთიერთჩამნაცვლებელ კომპონენტთა პოლარიზაცია. შერეული კრისტალის წარმოშობის დროს ურთიერთჩამნაცვლებელ ნაწილაკთა პოლარიზაციის თვისებები დაახლოებით ერთნაირი

უნდა იყოს (გოლდშმიდტი). ამჟამად აუცილებელია ამ პუნქტის ცნების გაფართოება და არა მარტო პოლარიზაციის, არამედ, საერთოდ, ქიმიური ბმის ტიპის შენარჩუნების განხილვა.

ერთვალენტიანი სპილენძის იონი და ნატრიუმის იონი ერთნაირი სიდიდისაა (0,98), მაგრამ, სპილენძის და ნატრიუმის ნაერთებში ქიმიური ბმის ტიპებს შორის მკვეთრი განსხვავების გამო, ნატრიუმის და სპილენძის მარილების იზომორფული ნარეუები პრაქტიკულად უქონია. ნატრიუმის მარილები იონურ ნაერთებს წარმოადგენენ. სპილენძის მარილები კი კოვალენტურს. გარდა ამისა, სპილენძის ატომი, როგორც წესი, მცირე რადიუსის (3-4) კოვალენტურ ბმებს წარმოშობს. მაგალითად, NaCl —სტრუქტურა იონურია 6 კოორდინაციული რიცხვით, ხოლო CuCl —სტრუქტურა კოვალენტურია 4 კოორდინაციული რიცხვით (სფალერიტის ZnS ტიპი). მისთვის მართებულია ყოველივე ის, რაც ΔG სტრუქტურაზე XII თავის 4 პარაგრაფში ქიმიური ბმის ტიპების შესახებ არის გადმოცეპული.

იონურ ნაერთებს შორის შერეული კრისტალების წარმოშობისათვის, რასაკვირველია, აუცილებელია, რომ ურთიერთჩანაცვლებელ კომპონენტთა მუხტების ნიშნები ერთიგორაა ემთხვეოდეს. თუკა, გეომეტრიულად შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემთხვევა, როდესაც ერთნაირი სტრუქტურული ტიპის მქონე სივადასხვა ნივთიერებაში ანიონების და კათიონების განლაგების ადგილები ურთიერთშენაცვლებულია. მაგალითად, CuF_2 სტრუქტურული ტიპი კარგადაა ცნობილი, მაგრამ ამავე სტრუქტურულ ტიპში Na_2O კრისტალდება. CaF_2 სტრუქტურაში კალციუმის კათიონებით დაკავებული ადგილები Na_2O -ს სტრუქტურაში ჯანგბადის ანიონებით არის დაკავებული და, პირიქით, ფლუორის ანიონებით დაკავებული ადგილები CaF_2 -ს სტრუქტურაში ნატრიუმის კათიონებს უკავიათ. ასეთ ზოგჯერ ანტიიზომორფიზმი ეწოდება. ცხადია, რომ ანტიიზომორფული ნივთიერებები არასოდეს არ წარმოშობენ ცვალებადი შედგენილობის ფაზებს.

§ 7. იზომორფული ჩანაცვლებადობის ზღვარი. მოკოტოტოპია და პოლიმორფიზმი

როგორც აღვნიშნეთ, ქიმიურად ანალოგიურ ნივთიერებებში იზომორფული ჩანაცვლება შესაძლებელია ხოლოდ იმ პირობით, რომ ურთიერთჩანაცვლებელ ნაწილაკთა ქიმიური ბმის ტიპები მსგავსია, ხოლო მათი ზომა გარკვეულ ზღვრებს არ სცილდება. როდესაც ზღვრები დარღვეულია, მაშინ იზომორფიზმი არ გამოვლინდება. გოლდშმიდტის შერეულადგენილია რუგების სერია, რომელიც აღნიშნულს ადასტურებს. ავილოთ, მაგალითად, BaZrO_3 , რომელიც ატროვსკიტის CaTiO_3 სტრუქტურულ ტიპში კრისტალდება. ამ ნაერთში შეიძლება ციკონიუმის ($\text{Zr}^{4+} = 0,82$) ჩანაცვლება კალით ($\text{Sr}^{2+} = 0,67$) ან ტიტანიუმით ($\text{Ti}^{4+} = 0,64$), ამავე დროს სტრუქტურული ტიპი შენარჩუნებული იქნება. შეიძლება ბარიუმის ($\text{Ba}^{2+} = 1,38$) ჩანაცვლებელ ექნეს სტრანციუმით ($\text{Sr}^{2+} = 1,20$) ან კალციუმით ($\text{Ca}^{2+} = 1,04$). ყველა წარმოებულ ნივთიერება შეადგენს ერთ იზომორფულ ჯგუფს. მაგრამ, თუ კალციუმს მაგნიუმით ჩანაცვლებათ ($\text{Mg}^{2+} = 0,74$), რადიუსებს შორის განსხვავება იმდენად დიდი იქნება, რომ იზომორფული ჩანაცვლების შესაძლებლობის ზღვარი დაირღვევა და მიიღება ნივთიერება ახალი სტრუქტურით (მოკოტოტოპია).

მორფოტროპია ნიშნავს კრისტალური ფორმის და სტრუქტურის მკვეთრ, მაგრამ კანონზომიერ შეცვლას ქიმიური შედგენილობის კანონზომიერი შეცვლის შესაბამისად. გოლდშმიდტი პოლიმორფიზმს განიხილავს როგორც მორფოტროპიის კერძო შემთხვევას. ამ შემთხვევაში ერთიმეორეს ადარებენ ერთიდაიმავე ნივთიერების ორ სტრუქტურას ორ მდგომარეობაში, რომლებიც სხვადასხვა თერმოდინამიკურ პირობებს შეესაბამება. სანამ პირობები მკვეთრად არ შეიცვლება და გარკვეულ ფარგლებს არ გადასცდება, ნივთიერება თავისთავად პირვანდელ მდგომარეობაში იზომორფული რჩება, მაგრამ, როგორც კი ნებადართული დეფორმაციის ზღვარს გადასცდება, დაიწყება პოლიმორფული გარდაქმნა (ავტომორფოტროპია).

ამ მსჯელობიდან გამომდინარეობს, რომ პოლიმორფიზმის, იზომორფიზმის და მორფოტროპიის მოვლენები მკიდრად არიან ურთიერთდაკავშირებული და საერთო მიზეზების შედეგს წარმოადგენენ. ამის ძალიან კარგ მაგალითს წარმოადგენენ ორვალენტური მეტალთა კარბონატები და მათთან იზოსტრუქტურული ტუტე მეტალთა ნიტრატები.

ნივთიერება .	MgCO ₃	CoCO ₃	FeCO ₃	ZnCO ₃	MnCO ₃	CdCO ₃
კათიონის r .	0,74	0,78	0,80	0,89	0,91	0,99
	CaCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	PbCO ₃	BaCO ₃	
	1,04	1,04	1,20	1,26	1,38	
ნივთიერება .	LiNO ₃	NaNO ₃	KNO ₃	KNO ₃	RbNO ₃	CsNO ₃
კათიონის r .	0,68	0,96	დაბალტემპ. 1,33	მაღალტემპ. 1,33	1,49	1,65

ცხრილში ნივთიერებები შეტანილია იზომორფულად ურთიერთთანაცვლებელ იონთა ზომის ზრდის შესაბამისად. კარბონატებში იზომორფული ჩანაცვლების საზღვარი ზუსტად კალციუმის მარილებზე გადის. ამ საზღვრის მარცხნივ ნივთიერებებს აქვთ კალციტის სტრუქტურა, მარჯვნივ—არაგონიტის. ნიტრატებში ეს საზღვარი გადის კალიუმის გვარჯილაზე. მის მაღალტემპერატურულ მოდიფიკაციას არაგონიტის სტრუქტურა აქვს, დაბალტემპერატურულს—კალციტის. ორივე ნივთიერება, CaCO₃ და KNO₃, პოლიმორფულია. ნიტრატებში სტრუქტურული ტიპის მეორე ცვლა ხდება KNO₃ და RbNO₃ შორის. ეს საზღვარი მორფოტროპულია, რადგან ცნობილია RbNO₃ ერთი პოლიმორფული მოდიფიკაცია. ასეთი საზღვარი კარბონატებში არაა, რადგან ბარიუმის ზომა არაგონიტის სტრუქტურული ტიპის არსებობის ზღვარს არ აღემატება.

იზომორფული რიგების იზომორფიზმის და მორფოტროპიის ზღვრების შესწავლა წარმოადგენს ჩაოდენობრივი ცვლილებების ძირეულ თვისობრივ ცვლილებებში გადასვლის კანონის მშვენიერ ილუსტრაციას.

§ 8. იზოტროპიკი შიდაინოვაციის გავლენა კრისტალურ სტრუქტურაზე

ჩანაცვლების იზომორფიზმის იდეალურ მაგალითს უნდა წარმოადგენდნენ სისტემები, რომლებიც შეიცავენ ამა თუ იმ ქიმიური ელემენტის იზოტროპების ცვალებად ჩაოდენობას. წინასწარ შეიძლება დავუშვათ, რომ ასეთ სისტემებში მესრის კონსტანტების შეცვლის ეფექტი უნდა იყოს ფრიალ უმნიშვნე-

ნელო. თუმცა ეს ცვლილება, როგორც ცდა გვიჩვენებს, სრულიად საიმედოდ შეიძლება განისაზღვროს კრისტალებში ატომთშორის მანძილების გაზომვის თანამედროვე რენტგენული პრეციზიული მეთოდებით. ყველაზე უკეთ შესწავლილია სტრუქტურები, რომლებშიც წყალბადი დეიტერიუმით არის ჩანაცვლებული. ამიტომ აქ მხოლოდ ასეთ სტრუქტურებს შევხებით.

ქიმიურ ნაერთებში წყალბადი, როგორც ცნობილია, შეიძლება არსებობდეს არსებითად განსხვავებულ რამდენიმე მდგომარეობაში და, მამასადაჟე, სრულიად სხვადასხვა ფუნქციას ასრულებდეს. უკიდურესი შემთხვევა იქნება ტუტე მეტალთა ჰიდრიდების ტიპის წყალბადის ნაერთები, სადაც წყალბადი ანიონია, და ნაერთები, რომლებშიც წყალბადი წყალბადურ ბმას წარმოშობს, სადაც, ის, როგორც აღვნიშნეთ, კათიონია.

პირველი შემთხვევა, რამდენადაც მის შესახებ ლითიუმის ჰიდრიდის მაგალითზე შეიძლება მსჯელობა, დეიტერიუმით წყალბადის ჩანაცვლების დროს ატომთშორის მანძილების შემცირებით ხასიათდება. შებრუნებული თანაფარდობა მთლიანაა წყალბადის ჩანაცვლების დროს, როდესაც ის წყალბადურ ბმას წარმოშობს. მაგალითად, კონსტანტა LiH მესრისა, რომელიც ქვამარილის სტრუქტურულ ტიპში კრისტალდება, $4,085\text{\AA}$ ტოლია, ხოლო LiD -სათვის ეს სიდიდე უდრის $4,065$. KH_2AsO_4 , KH_2PO_4 და $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ ტეტრაგონალურ სტრუქტურებში, რომლებიც კლასიკური სტრუქტურების მაგალითს წარმოადგენენ მოკლე წყალბადური ბმით ($\text{O}\cdots\text{H}\cdots\text{O}$ მანძილი KH_2PO_4 უდრის $2,54$), დეიტერიუმით წყალბადის ჩანაცვლების დროს წყალბადური ბმის სიგრძე მატულობს $0,0080$, $0,0097$ და $0,0100\text{\AA}$ შესაბამისად.

სტრუქტურაში ჰიდროქსილის ბმით იზოტოპური ეფექტი იმავე ნიშნისაა, რაც მოკლე წყალბადური ბმის დროს, მაგრამ ის გაცილებით მცირე სიდიდის არის.

KH_2PO_4 პოლიმორფიზმის მეტისმეტად საინტერესო შემთხვევა დეიტერიუმით წყალბადის ჩანაცვლებისა უბელოდემ შეამჩნია 1939 წ. რაღაც პირობებში ნაერთი KD_2PO_4 მონოკლინურ კრისტალებში კრისტალდება ელემენტარულ უჯრედში რვა მოლეკულით: $a=7,37$; $b=14,73$; $c=7,17\text{\AA}$ და $\beta=92^\circ$, მაშინ როდესაც KH_2PO_4 სტრუქტურა ჰექსაგონალურია, სადაც $a=7,43$ და $c=6,97\text{\AA}$. ეს მაგალითი ამართლებს იზოტოპური ეფექტის განხილვის სისწორეს იზომორფიზმისაღმის მიძღვნილ თავში, რადგან თვალსაჩინო დადასტურებას წარმოადგენს ქიმიურ ნივთიერებებში პოლიმორფული (მორფოტროპული) გარდაქმნებისას, რაც სტრუქტურაში ერთი იზოტოპის მეორით ჩანაცვლებასთან არის დაკავშირებული. რადგან ატომთშორის მანძილების გაზომვის მეთოდთა დიდი რაოდენობა სრულყოფილი ხდება და გაზომვის სიზუსტე იზრდება, ამიტომ უახლოეს დროში, ალბათ, აუცილებელი გახდება, ზოგ შემთხვევაში, ნივთიერებათა იზოტოპური შედგენილობის გათვალისწინება და განსაკუთრებით ისეთების, რომლებიც სტანდარტებად გამოიყენება, მაგალითად NaCl . ამ ნაერთისათვის იზოტოპური შედგენილობის გათვალისწინება განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია, რადგან სხვა ელემენტებთან შედარებით ქლორის არამთავარი იზოტოპი ძალიან დიდი რაოდენობით აქვს.

§ 9. იზომორფიზმი და კვანძოვანი იზომორფიზმი

იზომორფიზმის პირველი მკვლევარები დიდ მნიშვნელობას ანიჭებდნენ იზომორფულ ნარევეში ურთიერთჩანაცვლებელ კომპონენტთა ვალენტობას. მათი ვალენტობის ტოლობა აუცილებელ პირობად ითვლებოდა. მაგალითად, KH_2PO_4 და KH_2AsO_4 იზომორფულ ნაერთებში როგორც ფოსფორი, ისე დარიშხანი ხუთვალენტურია, ნაერთებში $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ და $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ორვალენტურია რკინით ხდება ორვალენტური თუთიის ჩანაცვლება. მაგრამ, მომდევნო შრომებმა გვიჩვენა, რომ ვალენტობა არ ასრულებს განისაზღვრულ როლს იზომორფული ნივთიერებების წარმოშობაში და რომ ძალიან ხშირად ურთიერთჩანაცვლებელ იონებს სხვადასხვა ვალენტობა აქვთ. ასეთი კვლევები ორვალენტური იზომორფიზმის შემთხვევა ძალიან ხშირია, მაგალითად, $\text{FeCO}_3 - \text{SnCO}_3$, სამვალენტური სკანდიუმით ხდება ორვალენტური რკინის ჩანაცვლება, სამვალენტური ბორით—ოთხვალენტური ნახშირბადისა. ურთიერთჩანაცვლებელ იონებს დაახლოებით ერთნაირი ზონები აქვთ, რაც შერეული კრისტალების წარმოშობისათვის საკმარისი აღმოჩნდა.

ვ. ა. ვერნადსკიმ კრისტალთა რენტგენოსტრუქტურული კვლევის დაწყებამდე დიდი ხნით ადრე გამოთქვა აზრი სილიკატებში სამვალენტური ალუმინით ოთხვალენტური სილიციუმის ჩანაცვლების შესახებ, რაც შემდეგში ცდით ბრწყინვალედ დადასტურდა.

მინდერის შატებში Na^+ და Si^{4+} ჩანაცვლება ხდება Ca^{2+} და Al^{3+} -ით და წარმოიშობა მყარი ხსნარის უწყვეტი რიგი $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 - \text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (ალბიტი—ანორტიტი). განხილულ მაგალითებში ურთიერთჩანაცვლებელ ელემენტთა ვალენტობის ჯადი ერთნაირია. მაგრამ ეს აუცილებელი არაა. იზომორფულ ნარევეებს წარმოშობენ, მაგალითად, $\text{CaTiO}_3 - \text{KMgF}_3$ თან, $\text{BaSO}_4 - \text{KBF}_4$ თან და სხვ.

ყველა ამ შემთხვევაში იზომორფიზმი განპირობებულია ურთიერთჩანაცვლებელ კომპონენტთა რადიუსების დაახლოებით ტოლი სიდიდით.

ერთნაირი „მოცულობის ბოთლოვნობით“ (გოლდშმიდტი) აიხსნება აგრეთვე ბუნებრივ მინერალებში ელემენტთა ურთიერთჩანაცვლების ზოგი შემთხვევა; ურთიერთჩანაცვლების უნარის მქონე ელემენტები მენდელეევის პერიოდულ სისტემაში განლაგებულია დიაგონალურად (ა. ე. ფერსმანის დიაგონალური რიგების კანონი); მაგალითად, ლითიუმის მინერალები ხშირად შეიცავენ მაგნიუმის ბინარებს. მაგნიუმის მინერალები—სკანდიუმისას, კალციუმის მინერალები—იტრიუმისას და ა. შ.

კვანძოვანი იზომორფიზმის შესწავლის საკითხში არსებითი წვლილი შეიტანეს ვ. გ. ხლოპინმა და ბ. ა. ნიკიტინმა. მათ შეძლეს ასევე სისტემაში ახალი მოვლენა—შერევალობის ქვედა ზღვარი აღმოეჩინათ, რომლის არსი იმაში მდგომარეობს, რომ შერეული კრისტალების წარმოშობის დროს KClO_4 და BaSO_4 ან KBF_4 და SrSO_4 სისტემებში შეიძლება შერევალობის გაწყვეტა. თუ ერთერთი კომპონენტის კონცენტრაცია ძლიერ ემპირიულად, მაშინ შერეული კრისტალები არ წარმოიშობა; ეს არის მოვლენა, რომელიც არასოდეს არ შეჩვენებულა კვანძოვანი იზომორფიზმის შერეული კრისტალების წარმოშობის დროს. ასეთი მოვლენის ახსნა იმით შეიძლება, რომ იზომორფულ ნივთიერებათა ასეთი წყვილები წარმო-

შობენ „შერეულ კრისტალებს“, რომლებშიც ხდება არა ატომით ატომის ჩანაცვლება, არამედ ერთ-ერთი კომპონენტი „ჩაწინწკლულია“ მეორე კომპონენტის კრისტალებში და წარმოშობს „კოლოიდურის“ მსგავს მყარ ხსნარს და არა ქეშმარიტს.

§ 10. იზომორფიზმი სივარცის უვსავაბით

ზემოთ აღვნიშნეთ, რომ იონურ კრისტალებში ანიონები მათი უქვიდროესი წყობის დროს, ჩვეულებრივ, სფეროების ადგილს იკავებენ. მაგრამ ისევე სტრუქტურებში, როგორცაა NaCl , შეიძლება დაეუფეთ, რომ ეს ადგილები თანაბარი უფლებით უკავიათ ნატრიუმის ან ქლორის იონებს.

საკითხი იმის შესახებ, თუ რომელი კომპონენტაგანი (ანიონი თუ კათიონი) უნდა ჩაითვალოს უმკიდროესი წყობის სფეროების ცენტრების ადგილზე განლაგებულად, როდესაც კათიონების და ანიონების სიდიდე დაახლოებით ერთნაირია, აზრს კარგავს. ანიონები, ჩვეულებრივ, უფრო დიდები აოიან კათიონებზე, და ამიტომ უფრო ლოგიკურია წყობა მ ვიჩინოთ ანიონებისაგან შემდგარ წყობად, სადაც სიციარიელებს კათიონები ავსებენ. მაგრამ ისეთ ნაერთებში, როგორცაა Kl^{\cdot} ($\text{K}^{\cdot}=1,33$ და $\text{F}^{\cdot}=1,33$), რომლებიც NaCl სტრუქტურულ ტიპში კრისტალდებიან, ეს საკითხი უკვე არსებითი არაა. იშვიათ შემთხვევაში, როდესაც კათიონი სიდიდით ანიონს ქარბობს, მაგალითად, CsI^{\cdot} ($\text{Cs}^{\cdot}=1,65$), დასაშვებია კათიონური უმკიდროესი წყობა.

ანალოგიური შემთხვევა გვხვდება CaFl_2 სტრუქტურულ ტიპში. ამ სტრუქტურული ტიპის ზოგ წარმომადგენელს აქვს $r_{\text{Ca}}:r_{\text{F}}$ იებრუნებული თანაფარდობა, მაგალითად BaFl_2 ($\text{Ba}^{2+}=1,38$). ამიტომ საფუძველი გვქვს დაეუშვათ, რომ CaFl_2 სტრუქტურაში უმკიდროესი წყობის სფეროების ადგილზე განლაგებულია კალციუმის კათიონები, ხოლო ტეტრაედრულ სიციარიელებში — ფლუორის ანიონები. რადგან μ სფეროზე მოდის μ ოქტაედრული სიციარიელე და 2μ ტეტრაედრული სიციარიელე, ამიტომ CaFl_2 სტრუქტურაში ყველა ტეტრაედრული სიციარიელე დაკავებულია, ხოლო ოქტაედრული სიციარიელები თავისუფალი რჩება. ამით აიხსნება CaFl_2 და YF_3 შორის იზომორფული ნარეების წარმოშობის ერთი შეხედვით უცნაური ფაქტი. იტრიუმის იონები სიდიდით კალციუმის იონების ძლიერ მსგავსებია ($\text{Y}^{3+}=0,97$; $\text{Ca}^{2+}=1,04$). ამიტომ შერეულ კრისტალებში ორივე ელემენტის იონებს ერთიმეორის ჩანაცვლება შეუძლიათ. CaFl_2 სტრუქტურაში YF_3 იონების განაწილების დროს იტრიუმი იკავებს კალციუმის იონების მდებარეობას; ფლუორის იონების ორი მესამედი ყველა ტეტრაედრულ სიციარიელეს ავსება, ხოლო ერთი მესამედი განლაგდება აქამდე შეუვსებელ ოქტაედრულ სიციარიელებში. იზომორფიზმის ამ შემთხვევას ეწოდება იზომორფიზმი სივარცის შევსებით.

§ 11. მორფოვარის მხარის ხსნარები. შერევის სტრუქტურები

ჩანაცვლების მყარ ხსნარებს სხვაგვარად პირველი გვარის მყარი ხსნარები ეწოდება. მათგან განსხვავებით, ცვალებადი შედგენილობის ფაზებს, რომლებშიც ერთი ელემენტის ატომები სტრუქტურაში მეორე ელემენტის ატომებს კი არ ანაცვლებენ, არამედ მათ შორის სიციარიელე-

ებში განლაგდებიან, შექრის მყარი ხსნარები, ანუ მეორე გვარის მყარი ხსნარები ეწოდება. მყარი ხსნარების ეს ტიპი იმ შემთხვევაში გვხვდება, როდესაც ორივე კომპონენტის ატომების სიდიდე ერთიმეორისაგან მკვეთრად განსხვავდება. ის განსაკუთრებით დამახასიათებელია იმ სისტემებისათვის, რომლებშიც ერთი კომპონენტი მეტალია, ხოლო მეორე—არამეტალი, ამასთან არამეტალის ატომი გაცილებით მცირეა მეტალის ატომზე. უმცირესი ატომები აქვთ შემდეგ ელემენტებს: H (0,46), N (0,71) და C (0,77). მეტალბთან ისინი ხშირად წარმოშობენ მეორე გვარის მყარ ხსნარებს, რომელთაც შესაბამისად ჰიდრიდები, ნიტრიდები და კარბიდები ეწოდება. ეს ნივთიერებები ტექნიკაში ძალიან მნიშვნელოვან როლს ასრულებენ—წარმოადგენენ ძნელადღებობადი შენადნობების მრეწველობის საფუძველს.

შექრის ტიპიური მყარი ხსნარია ფოლადი—ნახშირბადის ხსნარი რკინაში. ნახშირბადის მყარ ხსნარს რკინის γ -მოდულიკაციაში, რომელსაც აქვს უმჭიდროესი წყობის სტრუქტურა აუსტენიტი ეწოდება. რკინის β -მოდულიკაციის γ -მოდულიკაციად გარდაქმნის ტემპერატურაა 920° . მაგრამ, აუსტენიტი გარდაქმნას გაცილებით უფრო დაბალ ტემპერატურაზე განიცდის, ხოლო წართობის დროს და ან შესაძებ კომპონენტის დამატებისას (ფოლადის ლეგირება) აუსტენიტი შეიძლება სრულებით არ გარდაიქმნას. 700° -მდე ნელი გაცივებით ის გარდაიქმნება პერლიტად—ფერიტის და ცემენტიტის შექანკურ ნარევად. ფერიტი არის α -, β -რკინის სტრუქტურაში ნახშირბადის შექრის მყარი ხსნარი. მასში ნახშირბადის მაქსიმალური შემცველობაა 0,06%. ნახშირბადის ჰარბი რაოდენობა რკინასთან წარმოშობს განსახლვრულ ქიმიურ ნაერთს ცემენტიტს, შედგენილობით— Fe_3C .

თუ აუსტენიტის გარდაქმნას 150° -მდე შევარჩებთ, ამ ტემპერატურაზე გარდაქმნა სხვა გზით წარიმართება. ამ შემთხვევაში წარმოიქმნება მაგარი ფოლადი, რომელსაც მარტენსიტი ეწოდება. მარტენსიტი არის α -Fe-ში ნახშირბადის ზენაჯერი მყარი ხსნარი. ეს ფაზა შეიძლება 16%-მდე ნახშირბადს შეიცავდეს. იგი ტეტრაგონალური მესრით ხასიათდება; ლერძების c/a თანაფარდობა = 1,07,

აღნიშნული მაგალითი ხასიათდება მეტალში არამეტალური კომპონენტის მცირე ხსნადობით. თუმცა, ბევრი მაგალითია ცნობილი, როდესაც გახსნილ ატომებს მეტალური ატომების ამა თუ იმ ტიპის წყობაში (ხშირად უმჭიდროესში) ყველა სიყარიელე უკავიათ. ცხადია, რომ ამ შემთხვევაში კომპონენტების თანაფარდობა მარტივი სტექიომეტრული იქნება და ასეთი ფაზები თავისი სტრუქტურით უკვე აღარ განსხვავდებიან ნორმალური ქიმიური ნაერთებისაგან. მათ ხშირად შექრის სტრუქტურებს უწოდებენ. შექრის სტრუქტურების მაგალითად შეიძლება მოვიხსენიოთ ScN და შრავალი სხვა. დასახვლებულ ნივთიერებაში მეტალის ატომები უმჭიდროესი კუბური წყობის წერტილებში არიან განლაგებული, ხოლო არამეტალის ატომებს ყველა ოქტაედრული სიყარიელე უკავიათ. ამის შედეგად NaCl სტრუქტურული ტიპი წარმოიშობა.

შექრის სტრუქტურაში მეტალს არამეტალური კომპონენტის გახსნის გავლენის შედეგად შეიძლება ჰქონდეს სუფთა მეტალისათვის არადამახასიათებელი სტრუქტურა. მაგალითად, მეტალური ტანტალიუმი კრისტალდება დაცენტრილ კუბურ წყობაში, ხოლო TaC შექრის სტრუქტურაში. ტანტა-
238

ლიუპის ატომები უმჭიდროე-ი კუბური წყობის წერტილებზე განლაგდებიან. მაშასადამე, ეს არის თავისებური იზომორფიზმის მსგავსი მოვლენა.

მეტალურ ატომებს შორის სიქარიელებს ზოგჯერ არამეტალის H_2 ან C_2 ორატომიანი „მოლეკულები“ იკავებენ. ასეთ შემთხვევებში, როგორც ჩანს, შექრის სტრუქტურა MeX_2 შედგენილობას შეესაბამება. ამისი მაგალითებია LaC_2 , ThC_2 , ZrH_2 და სხვ. რასაკვირველია, იმავე შედგენილობის შექრის სტრუქტურა შეიძლება მიღებულ იქნას უმჭიდროეს წყობაში ყველა ტეტრაედრული სიქარიელის შევსებით, მაგრამ სტრუქტურის ტიპი უკვე სხვა იქნება (CaF_2 და არა $NaCl$).

მარტო მეტალებში როდი გვხვდება შექრის მყარი ხსნარები. არაორგანულ ნაერთებში კარგ მაგალითს წარმოადგენს ნატრიუმის ხსნარი ვოლფრამის ეანგში, ეგრეთ წოდებული ნატრიუმ ვოლფრამის ბრინჯაო. WO_3 სტრუქტურა გეომეტრიულად პეროვსკიტის $CaTiO_3$ სტრუქტურის მსგავსია. ეანგბადის ატომები ორივე ნივთიერებაში ერთნაირად არის განლაგებული, ხოლო ვოლფრამის ატომები განლაგებულია იმ ადგილებზე, რომლებიც პეროვსკიტის სტრუქტურაში ტიტანის ატომებით არის დაკავებული, $CaTiO_3$ სტრუქტურაში კალციუმის ადგილები კი WO_3 სტრუქტურის შემთხვევაში თავისუფალი რჩება. სწორედ ამ ადგილებში იჭრებიან ზეტალური ნატრიუმის ატომები. უკიდურეს შემთხვევაში—ყველა ცარიელი ადგილის შევსების დროს, სტეკიომეტრული თანფარდობა მიიღება, და მყარი ხსნარის შედგენილობა ზუსტად $NaWO_3$ გახდება. ამ შემთხვევაში ის შეიძლება გარკვეულ ქიმიურ ნაერთად ჩაითვალოს, ისეთივედ, როგორიცაა $CaTiO_3$. ცხადია, რომ ასეთი ტიპის ცვალებადი შედგენილობის ფაზები ცვალებადი ვალენტობით არის გაპირობებული, ამ შემთხვევაში ვოლფრამისა. ნატრიუმის ატომებით სიქარიელების გარკვეული პროცენტის შევსების დროს ვოლფრამის ატომების ნაწილი ექვსვალენტიანი მდგომარეობიდან ხუთვალენტიანში გადადის. ამგვარად, შექრის მყარი ხსნარები ერთი სტრუქტურული ტიპიდან— WO_3 მეორეში— $CaTiO_3$, ერთი განსაზღვრული ქიმიური ნაერთიდან მეორეში უწყვეტი გადასვლის შესაძლებლობას ჰქმნიან.

ეს ქიმიკაში ახალი წარმოდგენაა, რომლის არსი კრისტალოქიმიის განვითარების შედეგად გასაგები გახდა. აღნიშნულ მოვლენაში შეიძლება დავინახოთ დიალექტიკური კავშირის მაგალითი—ორ კვანძს (განსაზღვრულ ქიმიურ ნაერთებს) შორის უწყვეტი გადასვლისა შედგენილობის უწყვეტ მრუდზე.

ამ პარაგრაფის დამთავრებისას შეიძლება ერთხელ კიდევ მივუახლოთ პირველი და მეორე გვარის მყარი ხსნარების განსხვავებებზე. პირველი გვარის მყარ ხსნარებში გამხსნელია და გახსნილი ნივთიერების ცნებები აზრს კარგავს, ხოლო მეორე გვარის მყარ ხსნარებში ეს ცნებები თავის მნიშვნელობას ინარჩუნებენ. პარადოქსულ მაგალითს შეიძლება წარმოადგენდეს ცეოლითების სტრუქტურები, რომლებიც, როგორც ცნობილია, წყლის ცვალებად რაოდენობას შეიცავენ. აქ გამხსნელი თვით ცეოლითი იქნება, ხოლო გახსნილი ნივთიერება—წყალი. შექრის მყარი ხსნარების ეს ტიპი იმ შემთხვევაში მიიღება, როდესაც სტრუქტურაში სიქარიელები განლაგებული არიან „სვეტებად“ და წარმოშობენ „მილებს“, რომლებშიც წყლის მოლეკულებს შეუძლიათ მოხვედრა. მეორე არსებითი განსხვავება ის იქნება, რომ ჩანაცვლების მყარ ხსნა-

ჩებზე იუცილებელია ურთიერთჩანაცვლებელ კომპონენტთა ქიმიური ბმის ტიპების შესავსება. შეჭრის მყარ ხსნარებში ორივე კომპონენტის ბმის ტიპი თავისთავად სრულიად განსხვავებული უნდა იყოს.

§ 12. გამომკვების მჟარი ხსნარები. დეფექტური სტრუქტურები

ცნობილია ისეთ ნივთიერებათა მრავალი მაგალითი, რომლებშიც ერთ-ერთი კომპონენტის შემცველობა სტრუქტურული შედგენილობიდან გადახრილია. მაგალითად, ჯერ კიდევ დიდა ხნის წინათ ცნობილი იყო, რომ პიროტინი FeS სტექიომეტრულ შედგენილობასთან შედარებით მულამ შეიცავს ქარბი რაოდენობის ვოგირდს. ამის გამო ქიმიკალებმა შედგენილობაში შეჩნეული ანომალიის აღნიშვნის მიზნით წარმოადგინეს Fe_xS_y ან Fe_nS_{n+1} ტიპის ფორმულების მრავალი ცხველანი ვარიანტი. მაგრამ ქიმიური მეთოდები საკმარისი არ აღმოჩნდა იმისათვის, რომ ამ მოვლენის მიზეზი აეხსნათ და ან ამ საკითხზე პასუხი გაეცათ თუნდაც სტრუქტურული თვალსაზრისით. აზრი იმის შესახებ, რომ ასეთ სტრუქტურებში სხვა ატომებს შორის შუალედებში შეიქმება შეიქრას ქარბი რაოდენობის ვოგირდის ატომები, ექსპერიმენტით უარყოფილ იქნა.

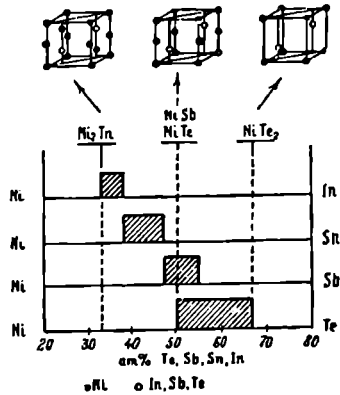
რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდით აღმოჩნდა, რომ პიროტინის სტრუქტურა ($NiAs$ ტიპი) შეჭრის მყარ ხსნარს არ წარმოადგენს. ვოგირდის ატომები განლაგებულია ჰექსაგონალური უმჭიდროესი წყობის სფეროების ადგილებზე იმის მიუხედავად. არის თუ არა ოკინის ატომების ტოლი თუ ქარბი რაოდენობა. ვოგირდის ატომების სიქარბის დროს ჩნდება თავისუფალი ოქტაედრული სივრცეები. რაღაც რაოდენობა, რომლებიც ნორმალურ სტრუქტურაში მეტალის ატომებთან არის დაკავებული. მაშასადამე, თუ ნაერთში ვოგირდის ქარბი რაოდენობა იზრდება, მაშინ ასეთი ნაერთის სტრუქტურაში თავისუფალი ოქტაედრების რაოდენობის გადიდება ხდება. ამგვარად, პიროტინის ფორმულა უფრო სწორი იქნება დაიწეროს არა Fe_nS_{n+1} , არამედ $Fe_{n-x}S_n$ ან $Fe_{1-x}S$ სახით. ეს უთანასწოელი გაცილებით უკეთ გადმოსცენს შედგენილობის ანომალიის არსს*.

ასეთი ტიპის ცვალებადი შედგენილობის ფაზებს ხშირად გამოძევებიც მყარ ხსნარებს, ხოლო მათ სტრუქტურებს—დეფექტურს, ანუ დეფიციტურს უწოდებენ ჩანს, მათა გაჩენა ისევე, როგორც შეჭრის მყარი ხსნარების ზოგ შემთხვევაში, ერთ-ერთი ელემენტის ცვალებად ვალენტობასთან არის დაკავშირებული. მაგალითად, პიროტინში ნორმალური სტექიომეტრული თანაფარდობის 1:1 საწინააღმდეგოდ, ვოგირდის ქარბი შემცველობის დროს ოკინის ატომების ნაწილი ორვალენტიაანი ბლგომარეობიდან საივალენტიაში გადადის.

გამომკვების მყარი ხსნარების და დეფექტური სტრუქტურების შესწავლის საქმეში დიდი მუშაობა ჩაატარა ე. ს. მაკაროვმა. მისი ძრომის შედეგები წარმოდგენილია 230 ნახაზზე. ნახაზის ზედა ნაწილზე მოცემულია საძი სტრუქტურული ტიპი: Ni_2In , $NiAs(NiSb)$ და $CdJ_2(NiTe_2)$. ვერტიკალური

* თუ სტრუქტურაში დეფექტების ბუნება დადგენილი არაა, მაშინ შეიძლება გამოყენებულ იქნეს ფორმულა დაწერის ორივე მეთოდი, რადგან ამ შემთხვევაში ისინი გამოსახვენი ცვალებადი შედგენილობის ფაზის კომპლექსურობის მაოლოვ ზღვრულ არეს.

წყვეტილი ხაზებით აღნიშნულია ამ სტრუქტურების შესაბამისი შედგენილობა. ხაზებით დაფარული სწორკუთხედები გვიჩვენებენ ცვალებადი შედგენილობის ფაზების არსებობის არეს სისტემაში—Ni—In, Ni—Sn, Ni—Sb და Ni—Te. მაგალითად, NiSb ფაზა შეიძლება არსებობდეს შედგენილობის არეში, რომელიც რამდენიმე პროცენტით ქარბობს 1:1 შედგენილობას როგორც ერთ, ისე მეორე მხარეს. წყვეტილი სწორის მარცხნივ ფაზა ქარბ ნიკელს შეიცავს და შეჭრის სტრუქტურას წარმოადგენს. ნიკელის ქარბი ატომები სტიბიუმის ატომებს შორის სიციარიელებში განლაგდებიან. ამ ტიპის ყველა სიციარიელის შეესება Ni_2In ახალი სტრუქტურული ტიპის გაჩენას გამოიწვევდა. მაგრამ, Ni—Sb სისტემაში ამ სტრუქტურული ტიპის რეალიზაცია არ ხდება. წყვეტილი სწორის მარჯვნივ Ni—Sb სისტემაში წარმოიშობა გამოძევების მყარი ხსნარი, რომელსაც ამ ფარგლებში CdJ_2 სტრუქტურული ტიპი უნდა წარმოეშვა (მარჯვენა ზედა ნახაზი). მისი რეალიზაცია ნამდვილად ხდება Ni—Te სისტემაში, ორ $NiAs(NiTe)$ და $CdJ_2(NiTe_2)$ სტრუქტურულ ტიპს შორის უწყვეტი გადასვლა ხორციელდება.



ნ.ბ. 230. ცვალებადი შედგენილობის მყარი ხსნარების არსებობის არეები სისტემაში Ni—In, Ni—Sb, Ni—Te, Ni—Sn

Ni—Sb სისტემაში ცვალებადი შედგენილობის მყარი ფაზა გვიჩვენებს, რომ შეჭრის მყარ ხსნარებსა და გამოძევების მყარ ხსნარებს შორის პრინციპული განსხვავება არ არის.—ეს ერთი და იმავე მოვლენის ორი მხარეა.

ზოგ ფაზას (მაგალითად, Ni—Sn და აგრეთვე FeS და Cu_2S სისტემაში) არსებობა შეუძლია მხოლოდ დეფექტურ მდგომარეობაში. Ni—Sn სისტემაში ფაზის შედგენილობის არე არ იკვეთება არცერთი წყვეტილი ხაზით, რომელიც შეესაბამება მარტივ რაციონალურ შედგენილობას და წესიერ, არა დეფექტურ სტრუქტურულ ტიპს.

§ 13. სტრუქტურული ელემენტარული უჯრედში ატომების წილადი რაოდენობით

ცნობილია მრავალი ნივთიერება, რომელთაც მხოლოდ დეფექტურ სტრუქტურებში შეუძლიათ არსებობა, მაგალითად $\gamma-Al_2O_3$. ამ ნაერთის შესწავლამ გვიჩვენა, რომ მისი სტრუქტურა შპინელის $MgAl_2O_4$ სტრუქტურას ძლიერ ემსგავსება.

შპინელის ელემენტარული უჯრედი შეიცავს Mg—8 ატომს, Al—16 და O—32 ატომს. $\gamma-Al_2O_3$ სტრუქტურის, ელემენტარულ უჯრედში აგრეთვე ეანბადის 32 ატომია და მათ უპირავეთ იგივე ადგილები, მაგრამ ამავე უჯრედში ალუმინის მხოლოდ $21 \frac{1}{3}$ ატომია. ამ უკანასკნელებს შპინელის სტრუქ-

ტურაში მაგნიუმის და ალუმინის ადგილი სტატისტიკურად უკავიათ, ამასთან, ერთ ელემენტარულ უჯრედზე საშუალოდ ამ ადგილების $2\frac{2}{3}$ თავისუფალი რჩება. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ დეფექტური სტრუქტურის შესწავლამ ახსნა ალუმინის ეანგთან შინელის უწყვეტი მყარი ხსნარის წარმოშობის დიდი ხნის ცნობილი ფაქტი.

ოვივე ურთიერთობაა რკინის ეანგების სტრუქტურებში: Fe_3O_4 აქვს შინელის სტრუქტურა, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ -ს $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ დეფექტური სტრუქტურა. ამავე ტიპის დეფექტური სტრუქტურების მეორე მაგალითია Ce_2S_4 სტრუქტურა. $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, Ce_2S_4 და შინელის სტრუქტურების შედარება მოცემულია 23 ცხრილში.

ცხრილი 23

შინელის სტრუქტურული ტიპი (ნორმალური სტრუქტურა)	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ სტრუქტურული ტიპი (დეფექტური სტრუქტურა)	ნორმალური სტრუქტურა	დეფექტური სტრუქტურა
--	---	---------------------	---------------------

კიშორი შედგენილობა

Fe_3O_4	Fe_3O_3	Ce_2S_4	Ce_2S_3
-------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------

შედგენილობა, მოცემული ეანგბადის (ან გოგირდის) ერთნაირ რაოდენობაზე

Fe_6O_{11}	Fe_6O_{12}	Ce_4S_{12}	Ce_4S_{12}
----------------------------	----------------------------	----------------------------	----------------------------

ატომების რაოდენობა ელემენტარულ უჯრედში

$\text{Fe}_{21}\text{O}_{37}$	$\text{Fe}_{21\frac{1}{2}}\text{O}_{36}$	$\text{Ce}_{12}\text{S}_{16}$	$\text{Ce}_{10\frac{2}{3}}\text{S}_{16}$
-------------------------------	--	-------------------------------	--

Ce_2S_3 დეფექტურ სტრუქტურულ ტიპში აქტინოიდების მრავალი სულფიდი კრისტალდება, მაგალითად Ac_2S_3 , Pu_2S_3 , Am_2S_3 .

§ 14 შინაგანი მზარი ხსნარში (ავტორიჯოჯოჯული ნივთიერებაში)

სრულებით არ არის აუცილებელი, რომ დეფექტურ სტრუქტურებში დეფექტის ბუნება დაყვანილ იქნეს სტრუქტურებში ატომებით დაუკავებელი სივრცეების არსებობაზე. დეფექტი სხვა ბუნებისა ც შეიძლება იყოს. ყველაზე უკეთ ეს შეიძლება ნაჩვენები იქნეს სხვადასხვა შინელის სტრუქტურებზე.

შინელის სტრუქტურის ზოგი თავისებურება იმაში მდგომარეობს, რომ დიდი მოცულობის მაგნიუმის იონი (0,74) თავსდება უფრო მცირე სიდიდის ტეტრაედრულ სივრცეებში, ხოლო ალუმინის უფრო მცირე იონი (0,57) — დიდ ოქტაედრულ სივრცეებში. როგორც ბარსის და პოზნიაკის შრომებმა ვერჩვენეს (1932 წ.), გალიუმთან შინელში MgGa_2O_4 ($r_{\text{Ga}} = 0,62$) გალიუმის ატომების ნახევარი ტეტრაედრულ სივრცეებში არის განლაგებული, მაშასადამე, ის ანაცვლებს ჩვეულებრივ შინელში მაგნიუმის ატომებით დაკავებულ ადგილებს. გალიუმის ატომების მეორე ნახევარი და მაგნიუმის ყველა ატომი ოქტაედრულ სივრცეებს იკავებენ; ეს ატომები განლაგდებიან სტა-

ტისტიკურად, შემთხვევის კანონის მიხედვით, ე. ი. ისევე, როგორც განლაგდებიან ურთიერთჩამნაცვლებელი კომპონენტები პირველი გეარის მყარ ხსნარებში. ამიტომ დეფექტური სტრუქტურების ასეთ შემთხვევას უფრო მოხერხებულია შინაგანი მყარი ხსნარები ან ავტოიზომორფული ნივთიერებები ვუწოდოთ. ქიმიური შედგენილობის მიხედვით ასეთი ფაზები ქვეშეპირიტი ქიმიური ნაერთებს შესაბამისი იქნებიან, მაგრამ თავისი აღნაგობით ჩანაცვლების მყარი ხსნარების ანალოგიური არიან.

ავტორმა შ. ა. პარაი-კოპიტან ერთად კომპლექსური ნაერთების სტრუქტურების შესწავლის დროს აღმოაჩინა, რომ ტრანს $K_2[PtCl_4Br_2]$ სტრუქტურა შინაგან მყარ ხსნარს წარმოადგენს. კომპლექსის ლერძი $Br-Pt-Br$ სტრუქტურაში მდებარეობს შემთხვევის კანონის მიხედვით ყველა სამი კოორდინატული ნიშნით და კრისტალთა კუბურ სიმეტრიას განაპირობებს.

$LiFeO_2$ ნაერთს აქვს $NaCl$ სტრუქტურა. ყველა კათიონი დაახლოებით ერთნაირი სიდიდის გამო ($Li^+ = 0,68$ და $Fe^{2+} = 0,67$) ქვეპირილის სტრუქტურაში ნატრიუმის ატომების ავჯილებს სტატისტიკურად იკავებს.

დეფექტების ორივე ტიპი, სადაც სიციარიუების ნაწილი დაუკავებელია და რამდენიმე ელემენტი წერტილების ერთი წესიერი სისტემის მიხედვით სტატისტიკურად არის განაწილებული, სტრუქტურაში შეიძლება ერთდროულად შეგვხვდეს. მაგალითად, Ag_2HgI_4 კრისტალდება ZnS მსგავს სტრუქტურულ ტიპში, სადაც ოქტაედრული სიციარიუების 25% შეუესებელი რჩება, ხოლო დანარჩენი 75% ვერცხლის და ვერცხლისწყლის ატომებით სტატისტიკურად არის შეესებული.

დეფექტურ სტრუქტურებს და შინაგან მყარ ხსნარებს, რასაკვირველია, სხვა ნაერთებთან შეუძლიათ წარმოშენ ცვალებადი შედგენილობის ფაზები, კერძოდ, ჩანაცვლების მყარი ხსნარები, მაგალითად, Al_2O_3 უწყვეტი. მყარი ხსნარები შინელთან ან $LiFeO_2$ და Li_2TiO_3 მყარი ხსნარი MgO -თან.



სტრუქტურული ტიპების კლასიფიკაცია

§ 1. წინასწარი შენიშვნები სტრუქტურული ტიპების კლასიფიკაციის შესახებ

ყოველი კლასიფიკაცია, და კერძოდ სტრუქტურული ტიპების კლასიფიკაცია, აუკლებლად უნდა ითვალისწინებდეს, რომ ცალკეული ინდივიდუუმები წარმოადგენენ მხოლოდ „კვანძებს“, ხშირად შეკავშირებულს ერთმანეთთან უწყვეტი გადასვლებით. მათ შორის გარკვეული ზღვრის გავლება ძალიან რთულია, რადგან მკვეთრი განსხვავება ერთ თვისებაში შეიძლება აღმოჩნდეს სრულიად არამკვეთრი ანდა პირობითი და შემთხვევითი კი—მეორისათვის. მაშასადამე, მკვეთრი ზღვარი თვით კლასიფიცირებულ ობიექტთა ბუნებაშიც არ არის, მაგრამ, ამავე დროს, ყოველი კლასიფიკაცია უთუოდ თავისთავად შეიცავს მკვეთრი დანაწილების მომენტს. ზევით ჩვენ დავინახეთ, თუ როგორ გადადიან უწყვეტად ერთმანეთში ცალკეული ობიექტები, ცალკეული სტრუქტურული ტიპები. რამდენიმე ასეთი მაგალითი განხილულ იქნა ჩვენს მიერ შექრის და გამოძიებების მყარი ხსნარებისა და დეფექტური სტრუქტურებისადმი მიძღვნილ პარაგრაფებში. მით უმეტეს არ არის მკვეთრი განსხვავება სტრუქტურული ტიპების სხვადასხვა ჯგუფს შორის. ჩვენს ამოცანას კი წარმოადგენს სტრუქტურული ტიპების დაყოფა გარკვეულ ჯგუფებად—კატეგორიებად, ე. ი. მკვეთრი საზღვრის გავლება იქ, სადაც არ არის ის სინამდვილეში. რადგან იძულებული ვართ ასე ვიმოქმედოთ, ყოველთვის მივუთითებთ იმ უწყვეტ გადასვლებზე, რომლებიც აკავშირებენ ჩვენს მიერ გამოყოფილ (აბა თუ იმ ნიშნებით) ჯგუფს მეზობელ ჯგუფებთან. ამათ, ჩვენი აზრით, უნდა შეამსუბუქოს ცნობილი ფორმალისში, რომელიც თან ახლავს ყოველ, და კერძოდ ჩვენს კლასიფიკაციას.

რა ნიშნის მიხედვით უნდა დაჯგუფდეს სტრუქტურული ტიპები—კრისტალურ ნაერთთა ტიპები? კრისტალოქიმიამ ქიმიისში შემოიტანა ატომთშორისი მანძილების ზუსტი მნიშვნელობები. ეს ნიშანი შეიძლება დაედოს საფუძვლად კლასიფიკაციას.

ამ ნიშნით სარგებლობისას, უპირველეს ყოვლისა, ყველა სტრუქტურული ტიპი შეიძლება დაეყოთ ხუთ კატეგორიად:

1. კოორდინაციული სტრუქტურები
2. კუნძულისებრი
3. ძეწყვური
4. შრეული
5. კარკასული

იმისათვის, რომ ესა თუ ის სტრუქტურა ხუთიდან რომელიმე კატეგორიას წარმოადგინოს, შეგვიძლია შემოვთავაზოთ შემდეგი თვალსაზრისი ხერხი. წარმოვიდგინოთ, რომ გვაქვს სტრუქტურის მოდელი, სადაც დაკუთვნილია ატომთშორისი მანძილების მასშტაბი. ფარგლით წარმოსახვით ავიღებთ სტრუქტურაში უმცირესი ატომთშორისი მანძილის ტოლ მანძილს და ფარგლის ფეხებს რიგრიგობით გადავდგამთ ერთი „ატომიდან“ მეორეზე; ამგვარად გადავაადგილებთ მას სტრუქტურაში ყველა შესაძლო მიმართულებით. ამ დროს შეიძლება აღმოჩნდეს 5 სხვადასხვა ვარიანტი.

1. ასეთი მოქმედებით შევძლებთ „შემოვიაროთ“ სტრუქტურის ყველა ატომი (მაგალითად, α -, β - ან γ - Fe სტრუქტურაში ანდა NaCl სტრუქტურაში და ა. შ.). ამ სტრუქტურებს ეუწოდებთ კოორდინაციულს, რადგან ისინი ხასიათდებიან დიდი კოორდინაციული რიცხვებით და წესიერი კოორდინაციული მოაქვლუხობებით.

2. საწინააღმდეგო შედეგი მიიღება იმ შემთხვევაში, თუ შევძლებთ „შემოვიაროთ“ სტრუქტურაში განსაზღვრული რაოდენობის ატომები, მაგალითად ხოლოდ ერთი მოლეკულის ატომები. ეს შეითხვევა შეიძლება ვაჩვენოთ გოგირდის სტრუქტურაზე. კრისტალური რომელი გოგირდი აგებულია რვა-ატომიანი მოლეკულებისაგან. გოგირდის მოლეკულაში ატომებს შორის უმოკლესი მანძილი უდრის $2,10\text{\AA}$, ხოლო უმოკლესი მანძილი სხვადასხვა მოლეკულის ატომებს შორის— $3,30$. მაშასადამე, თუ მოვთავსებთ ფარგლის ერთ ფეხს გოგირდის „ატომზე“ და გადავაადგილებთ მას ატომიდან ატომზე, ფარგალი იბრუნებს ერთი მოლეკულის ფარგლებში და ვერ შემოვივლის სტრუქტურის ყველა ატომს. ეს რვა ატომი წარმოქმნის ჩაეტილ მოლეკულას—„კუნძულს“, ამიტომ ასეთი სახის სტრუქტურებს ეწოდებთ სტრუქტურებს ეუწოდებთ.

3. შეიძლება აღმოჩნდეს, რომ ასეთი მოქმედებით შევძლებთ გადავაადგილოთ ფარგალი ერთი მიმართულებით უსასრულობამდე (მაგალითად, სელენის სტრუქტურა) ანდა ერთ სიბრტყეში (მაგალითად, გრაფიტის სტრუქტურაში). სელენის სტრუქტურა აგებულია უსასრულო ძეწკვებისაგან. ძეწკვში უმოკლესი ატომთშორისი მანძილია— $2,34$ და ძეწკვებს შორის უმოკლესი ატომთშორისი მანძილი— $3,53\text{\AA}$. გრაფიტის სტრუქტურაში უმოკლესი ატომთშორისი მანძილი შრეში უდრის $1,42$, ხოლო შრეებს შორის— $3,39$. აღნიშნული საქმარისია იმისათვის, რომ გავიგოთ ძეწკვური და შრეული სტრუქტურების ძირითადი დამახასიათებელი ნიშნები.

4. უფრო რთული იქნება კარკასული სტრუქტურები. კარკასული სტრუქტურა აქვს Na_2WO_6 . თუ ფარგლით ავიღებთ W—O მანძილს, შეგვიძლია შემოვიაროთ ვოლფრამის და ტანგბადის ყველა „ატომი“ მთელ სტრუქტურაში, სამი განზომილებით, მაგრამ ამ დროს ფარგლის წერო არც ერთხელ არ მოხვდება ნატრიუმის „ატომში“. $[\text{WO}_6]^{2-}$ სტრუქტურის მოტივი იქნება სამგანზომილებიანი. ჩვენ რომ აგველო ნაერთი არა ხუთვალენტთან ვოლფრამთან— Na_2WO_6 , არამედ ექვსვალენტთან— WO_3 , მაშინ უკანასკნელ ნივთიერებას აღმოაჩნდებოდა არა კარკასული, არამედ კოორდინაციული სტრუქტურა. ზევით აღვნიშნეთ, რომ ნატრიუმ-ვოლფრამის ბრინჯაოში ნატრიუმის

შემცველობა ვოლფრამის შემცველობასთან შედარებით ატომური პროცენტობით შეიძლება იცლებოდეს 0 დან 100-მდე. მაასსადამე, ამ შემთხვევაში გვაქვს შედარებით დასუსტა კოორდინაციული სტრუქტურიდან კარკასულში.

§ 2. სტრუქტურული ტიპები „იონური“ და „მოლეკულური“ ჯგუფები

პოპულარული ნივთიერებებს ყველა ხუთი კატეგორიის სტრუქტურული ტიპიდან წიდილება ჰქონდეთ მხოლოდ კოორდინაციული სტრუქტურები, ყველა დანარჩენი დამახასიათებელი იქნება ჰეტეროდესმურისათვის. ბმის ხასიათი უკანასკნელს ოთხი კატეგორიისათვის წინასწარი ვარაუდით სხვადასხვანაირი უნდა იყოს სტრუქტურის მოტივის შიგნით და მოტივს შორის. გაეხსენოთ, რომ ქიმიური ბმის ტიპების აღწერისას მითითებული იყო, რომ კოვალენტური ბმა მთელი რიგი ნიშნებით, მაგალითად, მისი ბიძარტულობით და გაჯერებულობით, შეიძლება დაეუპირისპიროთ სამ დანარჩენს: მეტალურს, იონურს და ვანდერვაალსურს. სტრუქტურული ტიპების კლასიფიკაციისას კვლავ ვხვდებით ამ დაპირისპირებას. თვით სტრუქტურულ მოტივში უფრო დამახასიათებელი ქიმიური ბმის ტიპი იქნება კოვალენტური, რომელიც ხშირად გვაძლევს თანდათანობით გადასვლას იონურში. სტრუქტურულ მოტივებს შორის იშპქმედებს ნარჩენი, ჰეტალური ან იონური ბმა, ამასთან ამ სათაგან ყველაზე უფრო დამახასიათებელი იქნება ნარჩენი ბმა. იმ შემთხვევაში, როდესაც მოტივებს შორის ხორციელდება ნარჩენი ბმა (მაგალითად, გრაფიტის სტრუქტურაში), სტრუქტურულ მოტივებს შორის არ არის დამატებითი ატომები. ეს მოტივები უკვე თავისთავად წარმოადგენენ ვალენტობაგაჯერებულებს და ელექტროსტატიკურად ნეიტრალურებს. ამიტომ მათ პირობითად შეიძლება ვუწოდოთ „მოლეკულურები“. თუ მოტივებს შორის ბმა იონური იქნება, მათ შორის შუალედებში შეიძლება აღმოჩნდნენ დამატებითი ატომები (იონები), რომლებიც სტრუქტურას ართულებენ. ამ შემთხვევაში კუნძულისებრი, ძვეყური, შრეული და კარკასული მოტივები არ იქნება „მოლეკულურები“. ისინი აღმოჩნდებიან დამუხტული, ე. ი. რთული იონები იქნება.

ამის შესაბამისად სტრუქტურული ტიპების უკანასკნელი ოთხი კატეგორიიდან თითოეული შეიძლება დავყოთ ორ ჯგუფად: ერთი ჯგუფი აერთიანებს სტრუქტურულ ტიპებს, რომელთათვის მოტივები ვალენტობაგაჯერებულები — ნეიტრალურებია (ჩვენ შევთანხმდით ვუწოდოთ მათ „მოლეკულურები“); მეორე ჯგუფია სტრუქტურული ტიპები, რომელთა მოტივებს წარმოადგენენ რთული იონები („იონურები“). კუნძულისებრი სტრუქტურებში კუნძულის მოლეკულების და იონების ფორმა შეიძლება ძლიერ განსხვავებული იყოს და ეს კი შეიძლება დაედოს საფუძვლად შემდგომ კლასიფიკაციას. კერძოდ, ისინი შეიძლება იყოს ცენტრალური ატომით ან მის გარეშე — რგოლოვანი მოლეკულები ან იონები. გარდა ამისა, ისინი შეიძლება იყოს იზომეტრულები, გაკვირვებული ერთი ან ორი მიძარტულებით, ბრტყელი ან დაჭჭჭუნული და ა. შ.

ძვეყური „მოლეკულური“ სტრუქტურის მაგალითია სელენი, ძვეყური „იონურისა“ — ამფიბოლები და პიროქსენები (იხ. თავი XVIII, § 5). „მოლეკულური“ შრეული სტრუქტურა აქვს გრაფიტს და CdI₂. ბმის ხასიათი შრე-

ებს შორის გრაფიტში მეტალურია, CdJ_2 —ნარჩენი (დიბოლური). იონური² შრეული სტრუქტურა აქვს ქარსს $KAl_3[Si_3AlO_{10}](OH)_2$.

ქარკასული სტრუქტურისათვის უფრო დამახასიათებელი იქნება იონური ურთიერთქმედება თვით ქარკასსა და იმ ატომებს შორის, რომლებიც ქარკასის გარეთ იძყოფებიან, რადგან ნეიტრალური „მოლეკულური“ ქარკასი არაფრით არ განსხვავდება კოორდინაციული სტრუქტურისაგან. იონური ქარკასული სტრუქტურების ქარგ მაგალითად შეიძლება გამოვლენს ზემოთ მოყვანილი $NaVO_3$ ან შინდუის შპატების სტრუქტურა. ორთოკლასის $K[AlSi_3O_9]$ სტრუქტურა SiO_2 ერთ-ერთი მოდიფიკაციის სტრუქტურის მსგავსია: ატომების განლაგება ქარკასულ მოტივში $[AlSi_3O_9]^-$ ძლიერ ჰგავს მათ განლაგებას SiO_4 სტრუქტურაში, რადგან მინდვრის შპატებში ალუმინი იქვრს იმავე ადგილებს სტრუქტურაში, რასაც სილიციუმი. მაგრამ სილიციუმის ატომთა $1/4$ -ის ჩანაცვლება ალუმინით ქარკასს $[AlSi_3O_9]^-$ ანიკებს ერთის ტოლ მეტს.

ამასთან, ქარკასული სტრუქტურები თავისი ბუნებით „მოლეკულურების“ მსგავსია. უკანასკნელთა მაგალითია ცეოლიტები—ანალიზში $Na[Al_2Si_2O_8]$ ან ღესმინი $Ca[Al_2Si_7O_{18}] \cdot 7H_2O$. მათი სტრუქტურა ისეთია, რომ მინდვრის შპატების ქარკასების ანალოგიურად ატომთა სამგანზომილებიან განლაგებაში, გარე იონების— Na და Ca ჩათვლით, მასში კიდევ რჩება ბევრი თავისუფალი შუალედი (მილები). მათში შეიძლება მოხდეს პოლარული მოლეკულები (ჩვეულებრივ, წყლის), რომლებიც ცვლადი რაოდენობით ყოველთვისაა ცეოლიტების სტრუქტურებში. ნივთიერებებს, რომლებიც კრისტალდებიან ასეთ სტრუქტურებში, აქვთ მეორე სიმკვრივე, რადგან ისინი არ ემორჩილებიან უმჭიდროესი წყობის კანონებს.

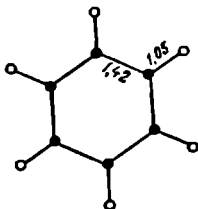
იონურ ქარკასულ სტრუქტურებს, ისევე როგორც იონურ კუნძულისებრს, ძეწყურს და შრეულს, გარე იონების მუხტისა და ზომის შესაბამისად, შეუძლიათ მოგვეცნ მუდმივი გადასვლები კოორდინაციულ სტრუქტურებში. ამის შესახებ დაწერილებით ქვემოთ გვექნება საუბარი.

§ 3. სტრუქტურული ტიპების მიღებული ძლასიფიკაციის გამოყენების ზღვრები

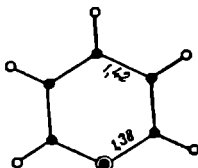
ჩვენს მიერ მიღებული სერხი—სტრუქტურის მოტივის შემოვლა ფარგლის დახმარებით—ზუსტად არის გამართლებული მხოლოდ უმარტივეს ნივთიერებებში, რომლებიც შედგებიან ერთი ან ორი ტიპის ატომებისაგან. როგორც კი გადავალთ უფრო რთულ ნაერთთა სტრუქტურებზე, მაშინვე წავაწყდებით მოტივში ატომთშორისი მანძილების სხვადასხვაობას. ხშირად ამ სხვადასხვაობის უგულვებელყოფა გვიხდება. მაგალითად, თუ სილიციუმგანხადოვან მოტივში სილიციუმის ატომების ნაწილი ალუმინით ჩანაცვლდება ($Si^{4+}=0,39$; $Al^{3+}=0,57$), როგორც ამას აღვნიშნავთ აქვს მინდვრის შპატების სტრუქტურებში, მაშინ, თუმცა $Al-O$ მანძილი $Si-O$ მანძილზე მეტი იქნება, მაინც ამ განსხვავებას უგულვებელყოფთ და ალუმინის ვოვლით ალუმინისილიციუმგანხადოვან მოტივში შესულად იმ მიზეზით, რომ ის სტრუქტურაში ასრულებს სილიციუმის მსგავს როლს და აქვს იგივე ტეტრაედრული კოორდინაცია; მისი ზომა და ვალენტობა დიდად არ განსხვავდება სილიციუ-

მის ზომისა და ვალენტობისაგან. ამრიგად, სტრუქტურული ტიპების კლასიფიკაციის საფუძვლად მინიმალურ მანძილს რომ ზივილებთ, ამასთან, მხედველობაში ვიკონიებთ აუცილებლად ატომთა (იონთა) ზომებს და მათ ვალენტობას.

ბენზოლის სტრუქტურას, რა თქმა უნდა, ჩავთვლით მოლეკულურად. სტრუქტურული ერთეული იქნება C_6H_6 მთელი მოლეკულა (ნახ. 231) და არა



ნახ. 231. ბენზოლის მოლეკულა



ნახ. 232. პირიდინის მოლეკულა

CH ჯგუფი, თუმცა მანძილი $C-H \approx 1.05$, ხოლო მანძილი $C-C \approx 1.42$. პირიდინის მოლეკულაში (ნახ. 232) მანძილი $C-N$ იქნება რამდენადმე მცირე $C-C$ მანძილზე, მაგრამ ყველა ამ და მათ ანალოგიურ შემთხვევაში მანძილებში განსხვავებას უგულვებელვყოფთ. თუ მოლეკულაში ერთმანვე ბმების

$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C - C \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} (1,54)$ გვერდით იმყოფება ორმაგიც $\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C = C \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} (1,32)$ ან სამმაგიც

$\begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \equiv C \begin{array}{c} \diagdown \\ \diagup \end{array} (1,20)$, მაშინ ერთ კუნძულად ვთვლით მთლიან მოლეკულას, ე. ი. მხედველობაში ვიღებთ ბმის შემკრებას მისი ჯერადობის გაზრდით. კუნძულოვანი სტრუქტურები მოლეკულაში კოვალენტური და მოლეკულებს შორის ნარჩენი ბმით ამ მხრივ გაუგებრობას არ იწვევს. რადგან მოლეკულებს შორის მანძილი ხშირად თითქმის ორჯერ მეტია, ვიდრე თვით მოლეკულაში.

იონურ ნაერთებში საკითხი უფრო რთულია, რადგან აქ არ არის ერთი კრიტერიუმი—ბმის ტიპი, ხოლო დანარჩენები—ატომთშორისი მანძილები და ვალენტობა ერთი ატომით მეორის შეცვლისას შეიძლება მკვეთრად იცვლებოდეს. ამ შემთხვევაში ცნობილი არ არის, რა ჩაითვალოს ზღვრად, სად გაივლის საზღვარი. ამ უკანასკნელის მაგალითად შეგვიძლია გამოვიყენოთ სილიკატების სტრუქტურა. ისინი შედარებით სრულადაა შესწავლილი. რამდენადმე პირობითად შეიძლება ავარეთე ჩაითვალოს, რომ თუ განსხვავება ვალენტობაში ელექტროდადებითი ელემენტებისა აღემატება ერთს და, მაშასადამე, ატომებს შორის მანძილიც მკვეთრად განსხვავდება ($0,5\text{\AA}$ რიგისა), მაშინ ეს დიდი მანძილები უკვე არ შეიძლება სტრუქტურის ძირითად მოტივში მესულად ჩაითვალოს. მაგალითად, ორთოკლაზი $K[AlSi_3O_8]$ ეპეგარეზე შეგვიძლია კარკასულ იონურ სტრუქტურას მივაკუთვნოთ. კალიუმს და მის ანალოგიურ იონებს, რომლებიც არ შედიან ალუმინისილიციუმგანვადლოვან მოტივში, გარე იონებს დავარქმევთ.

ასეთივე სურათი იქნება ქაოსშიც. კალიუმის იონები „აქემენტებენ“ ორგანოზომილებიანი $[(Si_3AlO_{10})_4(OH)_2]$ შედგენილობის ფურცლებს. ორივე შემ-

თხვევაში განსხვავება ელექტროდადებითი ატომების ვალენტობას შორის ორის ან სამის ტოლიც კი იყო, ამიტომ სტრუქტურის ძირითადი მოტივის გამოყოფა ძნელი არ არის. მაგრამ თუ კალიუმის მაგივრად სტრუქტურაში იქნება ორვალენტიანი მეტალები, როგორ უნდა მოვიქცეთ მაშინ? ჩავთვალოთ თუ არა მათი იონები გარე იონებად? ვალენტობის გადიდება ხომ ბმის ხასიათს ცვლის და მას უფრო მეტად კოვალენტურად გარდაქმნის. სადა გადის საზღვარი?

საფუძველი გვაქვს ვიფიქროთ, რომ საზღვარი ხშირად უფრო მკვეთრია ორ- და სამვალენტიან ელემენტებს შორის, ვიდრე ერთ- და ორვალენტიან ან სამ და ოთხვალენტიანებს შორის. მაგრამ, აქაც გვაქვს პირობითობის ელემენტი. მაგალითად, სამვალენტიანი იშვიათმიწათა ელემენტები ჩვეულებრივ იზომორფულად ანაცვლებენ კალციუმს და, მაშასადამე, სტრუქტურებში ერთნაირ კრისტალოკიმიურ როლს ასრულებენ. ვალენტობის ერთით სხვაობის დროს გადაიწვევტი ფაქტორი იქნება ატომის (იონის) ზომა. ამიტომ გარეთა სფეროში Na^+ (0,98) იონის შეცვლა Ca^{2+} (1,04) დიდი იონით კიდევ არ ცვლის სტრუქტურული ტიპის კატეგორიას. ამასთან, ორვალენტიანი იონი Be^{2+} (0,34), თანაზომადი Al^{3+} (0,57) იონისა, უკვე არ შეიძლება ჩაითვალოს გარე იონად არა მხოლოდ ალუმინსილიკატებში, არამედ სუფთა სილიკატებშიც კი.

„იშველი“ პროტონი, რომელიც წარმოქმნის წყალბადურ ბმას, ჩვეულებრივ ცვლის სტრუქტურული ტიპის კატეგორიას. მაგალითად, $CaCO_3$ წარმოადგენს კუნძულისებრ სტრუქტურულ ტიპს, რადგან $(CO_3)^{2-}$ კომპლექსები სტრუქტურაში ცემენტდებიან Ca^{2+} იონებით. $NaHCO_3$ სტრუქტურა ძეწვეურია $MgSiO_3$ -ის ანალოგიურად, ვინაიდან CO_3 ჯგუფები ძეწვევი „დამაგრებულია“ წყალბადური ბმით. ამ ძეწვევებს შორის განლაგებულია ნატრიუმის იონები. ყინულის სტრუქტურა წყალბადური ბმების გამო კოორდინაციულია, ხოლო H_2S -ის სტრუქტურა მოლეკულური, რადგან წყალბადი გოგირდის ატომებთან წყალბადურ ბმას არ წარმოქმნის. ყინულის სტრუქტურა ზოგადად შეიძლება კარკასულადაც ჩავთვალოთ მასში „შიღების“ არსებობის გამო, რომლებიც ყინულის უაღრესად დაბალ სიმკვრივეს განაპირობებენ.

§ 4. სტრუქტურული ტიპების ფორმულებით გამოსახვის მეთოდი

არსებობს სტრუქტურული ტიპების მოკლე ჩაწერის სიმბოლიკა. მაგალითად, $NaCl$ სტრუქტურა ჩაიწერება შემდეგი სახით: $[NaCl_6]^{6-}$. ეს ნიშნავს, რომ კოორდინაციული რიცხვი სტრუქტურაში 6-ია და Cl -ის ყოველი ატომი (იონი) განაწილებულია ნატრიუმის ექვს ატომს (იონს) შორის. ნიშანი 3-ე გვიჩვენებს, რომ $NaCl$ სტრუქტურა კოორდინაციულია, ე. ი. ეს მოტივი სამივე განზომილებით უსასრულობამდე ვრცელდება. MnS ორი მოდიფიკაცია, რომლებიც კრისტალდებიან სფალერიტის და ქვამარილის სტრუქტურულ ტიპებში, შესაბამისად ლებულობენ სიმბოლოებს $[MnS_4]^{4-}$ და $[MnS_6]^{6-}$. CaF_2 სტრუქტურა ჩაიწერება $[CaF_8]^{8-}$ სახით.

$[SiO_3]_n$ შედგენილობის პიროქსენული ტიპის უსასრულო სილიციუმ-ჯანგბადოვანი ძეწვევი მიიღებს სიმბოლოს $[SiO_{\frac{2}{3} + \frac{2}{1}}]^{2-}$. პირველი წილადი

გვიჩვენებს, რომ ეანგბადის ოთხი ატომიდან (მრიცხველების ჯამი), რომლებიც სილიციუმის ატომს ეკვრებიან, ორი განაწილდება სილიციუმის ორ ატომს შორის და ორი ეკუთვნის სილიციუმის ხბოლოდ ერთ ატომს. მოტივი გაორებული ტეტრაედრის სახით, მაგალითად, Si_2O_7 , მიიღებს სიმბოლოს $[SiO_{\frac{1}{2} + \frac{3}{4}}]_2$.

§ 5. ხტაშტაშური ქიმიური ფორმულები

სტრუქტურული ქიმიური ფორმულა ჩვეულებრივისაგან (ბრუტო-ფორმულისაგან) განსხვავებით უნდა ასახავდეს ქიმიური ნივთიერების აგებულებას. სტრუქტურული ფორმულები მეცნიერებაში პირველად შემოღებულ იქნა ა. მ. ბუტლეროვის მიერ ორგანული (მოლეკულური) ნაერთებისათვის. მათ გარეშე შეუძლებელი იქნებოდა გავვეგო განსხვავება სხვადასხვა იზომერის, პოლიმერის და საერთოდ ერთნაირი შედგენილობის ნივთიერებათა აგებულებას შორის.

ბუტლეროვის იდეები XX საუკუნის დასაწყისში გავრცელდა კომპლექსურ არაორგანულ ნაერთებზე (ვერნერი, ჩუგაევი). მაგალითად, კალიუმის ქლორპლატინატის ორბავი მარილის $2KCl \cdot PtCl_4$ ფორმით ჩაწერის ნაცვლად დაიწყეს წერა $K_2[PtCl_6]$, ფიზიკურ-ქიმიურმა გამოკვლევებმა დაადასტურეს ასეთი სტრუქტურული ფორმულა. კერძოდ, ეს ნივთიერება წყალში გახსნისას დისოციაციას განიცდის სამ იონად: $2K^+$ და კომპლექსურ იონად $[PtCl_6]^{2-}$. კრისტალოქიმიაც ადასტურებს ასეთი სტრუქტურული ფორმულის სისწორეს. კალიუმის ქლორპლატინატის კრისტალოქიმიური სტრუქტურა აგებულია უნიკლროესად განლაგებული $[PtCl_6]^{2-}$ იონებისაგან, რომელთა შუალედებში ლაგდებიან K^+ იონები. კალიუმის კოორდინაციული რიცხვია 12, ე. ი. ყოველი ატომი გარემოცულია 12 თორბეტი ატომით.

სტრუქტურული ტიპის მთლიანი აღწერა, მსგავსად იმისა, როგორც წინა პარაგრაფშია მოცემული, ქიმიური კვლევის დროს ყოველთვის საფაღდებულო არ არის. ზოგ შემთხვევაში შეიძლება ამას ჰქონდეს მნიშვნელობა, ზოგჯერ კი ფორმულას ზედმეტად ართულებს. მაგრამ სტრუქტურული ფორმულები უნდა ასახავდნენ ნაერთის ქეჰმარიტ აგებულებას და წარმოადგენდნენ მოკლე ჩანაწერს, რომლის მხედვით შესაძლებელი გახდება მსჯელობა ნაერთის ზოგიერთ მნიშვნელოვან თვისებაზე.

სტრუქტურული ფორმულების სწორად ჩაწერის მნიშვნელობა განსაკუთრებით კარგად ჩანს სილიკატების მაგალითზე.

Si-ის ფარდობა O-თან, რომელიც სამის ტოლია, შეიძლება მავიღოთ სილიციუმეანგბადოვანი ტეტრაედრების სხვადასხვაგვარი შეკავშირებით $Ca_3[Si_3O_9]$, $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ ან $Mg_3[SiO_3]_2 \cdot [Si_2O_6]$ შედგენილობის უსასრულო რაიიკალები ფურცლების სახით გვხვდება, მაგალითად, ტალკში $Mg_3[Si_2O_6] \cdot (OH)_2$ და ქარსებში.

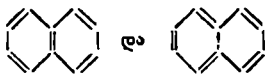
ფორმულაში Si ის O-სთან ფარდობა, როგორც 1:4, სრულიად არ მიუთითებს იზოლირებული სილიციუმეანგბადოვანი ტეტრაედრების არსებობაზე. მაგალითად, დიპოტაზის $H_2Cu[SiO_4]$ ორთოსილიკატური ფორმულა, რომელიც მას დიდი ხნის მანძილზე მეწერებოდა, ნ. ვ. ბელოვის მიერ მისი კრისტალური სტრუქტურის განსაზღვრის შედეგად ასე იწერება: $Cu_2[Si_2O_7] \cdot 6H_2O$.

ხშირად მსგავსი შედგენილობის ნივთიერებებს აქვთ ძლიერ განსხვავებული თვისებები, რაც ხაზით კრისტალური სტრუქტურების განსხვავების შედეგია. მაგალითად, Na_2CO_3 და Na_2SiO_3 განსხვავდებიან იმით, რომ პირველ მარხლს აქვს კენძულისებრი რადიკალი CO_3^{2-} , ხოლო მეორეს — უსასრულო ძეწვის ფორმის SiO_3 რადიკალი. სტრუქტურების ეს თავისებურებანი აღინიშნება შესაბამისი სტრუქტურული ფორმულების ჩაწერით: $\text{Ni}_2[\text{CO}_3]$ და $\text{Ni}_2[\text{SiO}_3]_2$. ძლიერ მსგავსი შედგენილობის სილიკატებს $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ და KAlSi_2O_6 აქვთ სხვადასხვა სტრუქტურა და სრულიად განსხვავებული ფიზიკური თვისებები. მათი სტრუქტურული ფორმულები $\text{NaAl}[\text{SiO}_3]_2$ და $\text{K}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]$ ასახავენ ამ განსხვავებას.

ორგანულ ქიმიამში კი არის შემთხვევები, როცა სწორი სტრუქტურული ფორმულა განსაზღვრულ იქნა მხოლოდ რენტგენ-სტრუქტურული გამოკვლევის შედეგად. მაგალითად, ასე დადგინდა ადამანტანის C_{10}H_8 ფორმულა; მისი მოლეკულა წარმოადგენს ტეტრაედრს, როქლის წვეროებში განლაგებულია მეთანის CH ჯგუფები, ხოლო წიბოების შუაზე — მეთილენის CH_2 ჯგუფები (იხ. გვ. 354).

კრისტალოქიმიას ძლიერ ხშირად, ადასტურებს რა ორგანულ ნაერთთა სტრუქტურულ ფორმულებს, შემოაქვს არსებითი დამატებებიც. მაგალითად, დაიტყობებულ იქნა, რომ პოლითენის სტრუქტურა აგებულია უსასრულო ძეწვისგან CH_2 -გოლებით. ამ ნაერთის სტრუქტურული ფორმულა უნდა ჩაიწეროს $[\text{CH}_2]_n$ სახით.

ორგანული ქიმიის ბევრ სახელმძღვანელოში ეხედებით ნაფთალინის ორ ტოლფასოვან ფორმულას



მართალია, უკანასკნელ წლებში ქიმიკოს-ორგანიკოსები ზოგიერთი მოსაზრების საფუძველზე სიმეტრიულ სტრუქტურულ ფორმულაზე შეჩერდნენ. ამასთან, ნაფთალინის მოლეკულაში (ნახ. 292, გვ. 355) ატომთმორიის მანძილების ზუსტი რენტგენ-სტრუქტურული განსაზღვრა საშუალებას გვაძლევს ავარჩიოთ უშუალოდ პირველი ფორმულა და უუკუვადოთ მეორე, როგორც არასწორი, რადგანაც იგი არ შეესაბამება ორმაგი და მარტივი ბმების განაწილების ხასიათს და არა აქვს სიმეტრიის ცენტრი, რომელიც მოლეკულაში ნანდღელიად არის. კრისტალოქიმიური მონაცემების მიხედვით ორგანულ ნივთიერებათა სტრუქტურული ფორმულების განსაზღვრის ცალსახობა უთუოდ უახლოეს დროში კპოვებს აღიარებას. ორგანულ ნივთიერებათა მოლეკულებში ატომთმორის მანძილებზე უბრალო მითითებაც კი საშუალებას გვაძლევს გავითვალისწინოთ ატომთა ურთიერთგავლენა და, მასსადაამე, უფრო ღრმად გავიგოთ ნაერთთა რეაქციის უნარიაწობა.

კომპლექსურ ნაერთთა დარგში არის შემთხვევები უბრალოდ ნივთიერებათა აღნაგობის არასწორი განსაზღვრისა, რ.მლებიც ქიმიური მონაცემების საფუძველზეა მიღებული. მაგალითად, ცის-იზომერად ჩათვლილი $\text{K}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]$ პირდაპირი რენტგენ-სტრუქტურული განსაზღვრის აფუძველზე აღმოჩნდა ტრანს-იზომერი ნაერთი. რომელსაც ქიმიკოსები $\text{K}_2[\text{RuCl}_4\text{OH}]$ ფორმულას მიაწერდნენ, აღმოჩნდა ორბირთვიანი კომპლექსური ნაერთი $\text{K}_2[\text{C}_6\text{RuORuCl}_6]\text{H}_2\text{O}$.

**მხარ ნივთიერებათა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების
დამოკიდებულება კრისტალთა აგებულებაზე**

**§ 1. მხარ ნივთიერებათა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების დამოკიდებულება
კრისტალურში ქიმიური ბმის ტიპზე**

მათელი რიგი ფიზიკური თვისებები, მათ რიცხვში თერმული, მექანიკური და ელექტრული თვისებები, ძირითადად დამოკიდებულია ქიმიური ბმის ტიპზე, როგორც მაგალითად სითბო და ელექტროგამტარობა მეტალებში. საჭიროა გავიხსენოთ, რომ სწორედ კრისტალთა ფიზიკური თვისებების მიხედვით ვმსჯელობთ ქიმიური ბმის ტიპის შესახებ.

კრისტალთა სიმაგრის შესახებ ყველაზე უფრო ადვილად შეიძლება მსჯელობა მათი მექანიკური და თერმული თვისებების მიხედვით. რაც უფრო მკვრივია კრისტალი, მით მეტია მისი სიმაგრე, მით უფრო შალალია მისი ლლობის ტემპერატურა. რიგ მსგავს ნივთიერებებში თუ შევისწავლით შედგენილობის ცვლილებების შესაბამისად სიმაგრის ცვლილებებს და მიღებულ მონაცემებს შევადარებთ ლლობის ტემპერატურის შესაბამის სიდიდეებთან, მაშინ ამ თვისებათა ცვლილებებში შევამჩნევთ „პარალელისმს“. ამის გამო მოსახერხებელია ზოგიერთი მექანიკური და თერმული თვისების განხილვა ერთდროულად. ჰეტეროდისმურ ნაერთებში ზოგიერთი თვისება, მაგალითად, ორგანულ ნივთიერებათა მექანიკური სიმტკიცე, დამოკიდებულია მხოლოდ ერთ (უსუსტეს) ბმის ტიპზე. მეორე ბმის ტიპი — პომეოპოლარული — ამ შემთხვევაში შეიძლება მხედველობაში არ მივიღოთ. ორგანული კრისტალების ოპტიკური თვისებები, პირიქით, დამოკიდებული იქნება ძირითადად შიგამოლეკულურ ძალებზე, ხოლო ბმის ვანდერვაალსური ძალები ოპტიკური თვისებების შესწავლისას შეიძლება არ იქნეს მხედველობაში მიღებული.

ნივთიერებათა ფიზიკური თვისებები შეიძლება ორ ჯგუფად დაიყოს: სტრუქტურულად მგრძნობიარე და სტრუქტურულად არამგრძნობიარე თვისებებად. პირველები დამოკიდებულია კრისტალთა ატომურ სტრუქტურაზე, მეორენი ძირითადად ელექტრული აგებულებისა და ქიმიური ბმის ტიპზე. პირველების მაგალითად შეიძლება გამოვადგეს მექანიკური თვისებები, მეორეების მაგალითად — ელექტრული და ოპტიკური თვისებები.

მაგალითად, კარგი ელექტროგამტარობა, რაც განპირობებულია თავისუფალი ელექტრონებით, შესაძინევი იქნება არა მარტო კრისტალებში, არამედ მეტალებშიც.

ბმის იონური ხასიათი ვლინდება, კერძოდ, იმაში, რომ ბევრი მარილი, მაგალითად ტუტე მეტალთა ჰალოგენიდები, დისოცირდებიან რა იონებად, იხსნებიან პოლარულ გამხსნელებში. მაგრამ უხსნადობის ფაქტი კიდევ არ შეიძლება გამოდგეს ნაერთში არაპოლარული ბმის არსებობის დამადასტურებლად. მაგალითად, ბმის ენერგია ეანგვეულებში ტუტე ჰალოგენიდებთან შედარებით იმდენად დიდია, რომ წყლის დიელექტრული მუდმივა უკვე არ არის საკმარისი კრისტალისაგან იონების მოწყვეტისათვის.

გარდა ამისა, ზოგიერთი ნაერთი, ძირითადად ჰომეოპოლარული ბმის ტიპით, პოლარული გახსნელის დიდი დიელექტრული მუდმივას გავლენით, შეიძლება ხსნარში დისოცირებულ იქნეს იონებად, თუმცა კრისტალურ მდგომარეობაში იონურ ნაერთებს ისინი შეიძლება არც კი წარმოადგენდნენ (მაგალითად HCl, HBr).

§ 2. ელემტარული თვისებები

მეტალებში თავისუფალი ელექტრონების არსებობა განაპირობებს მათ სპეციფიკურ ფიზიკურ თვისებებს: ელექტროგამტარობას, სითბოგამტარობას, გაუმჭვირვალობას და ელვარებას (არეკელის უნარი). ელექტრონები თავისუფლად გადაადგილდებიან მეტალებში და პოტენციალური ბარიერის არსებობის გამო არ შეუძლიათ გარეთ გამოსვლა. ელექტრონის მიერ ამ ბარიერის გადალახვისათვის საჭიროა დაიხარჯოს მუშაობა. თუ ამისათვის იხარჯება სხივური ენერგია, მაშინ ელექტრონის მოწყვეტის ეფექტი იწვევს ე. წ. ფოტოელექტრულ ეფექტს. ანალოგიური ეფექტი შეიძინევა ჰომეოპოლარულ ნაერთებშიც. მოლეკულური ორბიტისაგან მოწყვეტილი ელექტრონი რჩება კრისტალის შიგნით და განაპირობებს ამ უკანასკნელის მეტალურ გამტარობას (შიგა ფოტოელექტრულ ეფექტს). ნორმალურ პირობებში კი (დასხივების გარეშე) ასეთი ნაერთები არ წარმოადგენენ ელექტრული დენის გამტარებს არც კრისტალურ და არც მდნარ მდგომარეობაში.

იონურ კრისტალებშიც შეიძინევა შიგა ფოტოელექტრული ეფექტი, ამასთან ელექტრონის მოწყვეტის ენერგია იონიზაციის პოტენციალის ტოლია. დასხივების გარეშე იონური კრისტალები, ისევე როგორც ჰომეოპოლარულები, ელექტრულ დენს არ ატარებენ. მაგრამ, ჰომეოპოლარული ნივთიერებებისაგან განსხვავებით, იონური კრისტალები მდნარში ელექტროდენს ატარებენ; გამტარობა განაპირობებულია იონების მიერ ელექტრული მუხტების გადატანით.

სრულიად განსაკუთრებული თვისებები აქვთ დეფექტური სტრუქტურის მქონე ნივთიერებებს. მაგალითისათვის განვიხილოთ AgCl ელექტროგამტარობა. ეს ნივთიერება ცნობილია სამ მოდიფიკაციაში. ორი დაბალტემპერატურული მოდიფიკაცია ეკუთვნის სფალერიტისა და ვერტიციტის სტრუქტურულ ტიპებს. მაღალტემპერატურულ მოდიფიკაციას, მდგრადს 145,6°C-დან ლობის ტემპერატურამდე (552°C), აქვს დეფექტური სტრუქტურა. იოდის ატომები (იონები) განლაგებულია დაცენტრილი კუბური წყობის კვანძებში, ხოლო ვერცხლის ატომები (იონები) განლაგებულია სიციარიელებში. რადგან სიციარიელთა რაოდენობა უჯრედში მეტია წყობის სფეროთა რაოდენობაზე, კათიონებს საშუალება აქვთ გადაადგილდნენ მთელ მესერში სითხის ან გაზის

შსგავსად. სწორედ სტრუქტურის ეს თავისებურებანი წარმოქმნის ნივთიერების განსაკუთრებულ თვისებებს. ZnS ტიპის აგქ მოდიფიკაციის ელექტროგამტარობა გარდაქმნის ტემპერატურის ახლოს (142,4°-ზე) უდრის 0,00033. აგქ გარდაქმნას მაღალტემპერატურულ მოდიფიკაციად თან ახლავს ელექტროგამტარობის ნახტოთისებური გაძლიერება რამდენიმე ათასჯერ (1,31 — 146,5°-ზე). ტემპერატურის შემდგომი გადიდებით ელექტროგამტარობა იზრდება და ლლობის ტემპერატურასთან მიახლოებისას 2,64-ს აღწევს. საინტერესოა აღინიშნოს, რომ ეს სიდიდე აღემატება მდნარის ელექტროგამტარობის სიდიდეს (2,36—554°-ზე).

§ 3. ოპტიკური თვისებები

იონური კრისტალების ოპტიკური თვისებები ძლიერ გავს ამ ნივთიერებათა თვისებებს მდნარში. დაცემული სხივის ელექტრული მდგენელი იონის ელექტრული გარსის დეფორმაციას ახდენს. ამ დეფორმაციის (პოლარიზაციის) საზომია ცალკეული იონების რეფრაქცია. ცხადია, რომ იონების რეფრაქცია გაიზრდება ელექტრული გარსის ზომის გადიდებით და სტაბილურობის შემცირებით, მაგალითად, ანიონების მუხტის ვადიდებისას (იხ. ცხრ. 24). ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, რომ იონური რეფრაქციის ძირითადი წილი ანიონებს ეკუთვნის.

ცხრილი 24

რეფრაქციის დამოკიდებულება იონების ზომასა და მუხტზე

იონები	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	J ⁻	
რადიუსი	1,33	1,41	1,96	2,20	
რეფრაქცია, სმ ³	2,5	9,0	12,6	19,0	
იონები	O ²⁻	F ⁻	Ne	Na ⁺	Mg ²⁺
რადიუსი	1,36	1,33	1,60	0,98	0,74
რეფრაქცია, სმ ³	7,0	2,5	1,07	0,5	0,3

სიმეტრიულ (კოორდინაციულ) სტრუქტურებში, ისევე როგორც ხსნარებში, იონური რეფრაქცია მოცემული იონის პოლარიზებულობის ადრითური თვისებაა. არასიმეტრიულ სტრუქტურებში რეფრაქცია განპირობებულია იონების დეფორმაციით არა მარტო სინათლის სხივის ელექტრული მდგენელის, არამედ აგრეთვე დეფორმაციით შეზობელი იონების ელექტრული ველის ხარჯზე, რომელიც იწვევს ცალმხრივ პოლარიზაციას. ეს ეფექტი გამოიყენება კრისტალოქიმიკაში კრისტალის სტრუქტურის შესახებ სსჯელობისათვის. იონური კრისტალები, იშვიათ მიწათა და გარდამავალ მეტალთა მარილების გამოკლებით, ჩვეულებრივ გამჭვირვალეები და უფერონი არიან.

ჰომოპოლარული ნივთიერებები იონურისაგან არსებითად განსხვავდებიან ოპტიკური თვისებებით. მათში იმ ელექტრონების არსებობის გამო, რომლებიც ერთდროულად ორ ატომს ეკუთვნიან. ასეთი ბმის სიმტკიცე-

ეე ძლიერ მერყეობს: აღმასწი ის ძლიერ მტკიცეა, სილიციუმში ან ZnS ის უფრო სუსტია, კალაში იმდენად სუსტია, რომ ამ ნივთიერებას აქვს მთელი რიგი მექალური თვისებები. ბმის სიმტკიცის შემცირება იწვევს აბსორბციას სპექტრის უფრო გრძელტალლიან ნაწილში. აღმასი აბსორბციას ახდენს სპექტრის მხოლოდ ულტრაიისფერ ნაწილში; ამიტომაც ის გამჭვირვალე და უფეროა. ამ ნივთიერებათა ფოტოელექტრულ გამტარობას ადგილი აქვს იმ შემთხვევაში, თუ მათ გავაშუქებთ სხივებით, რომელთა ტალღის სიგრძე მათი შთანთქმის ზოლის შესაბამისია. აღმასს ფოტოელექტრული გამტარობა აქვს სპექტრის ულტრაიისფერ ნაწილში, სილიციუმს—ხილულში, ხოლო კალისათვის უკეე დამახასიათებელია მეტალური გამტარობა.

ჰომეოპოლარულ ნაერთებს აქვთ გარდატეხის მაღალი მაჩვენებელი, რაც კმნის დამახასიათებელ თვისს, აღმასის ან ცხიმის ელვარებას. ისინი ხშირად შეფერილები და გაუიქვირვალეებია. ხსნარებში ელექტრონების განაწილების ხასიათი არსებითად განსხვავებულია კრისტალებში მათ განაწილებასთან შედარებით; ამიტომ ოპტიკური თვისებები, კერძოდ, სხივების შთანთქმა, აქ სრულიად განსხვავებული იქნება. ამით ჰომეოპოლარული ნაერთები არსებითად განსხვავდებიან იონურებისაგან.

მოლეკულური ნაერთებს, პირიქით, მყარ, თხევად და გაზობრივ მდგომარეობაში დაახლოებით ერთნაირი ოპტიკური თვისებები აქვთ. ნაერთები ვანდიოვალსური ბმებით ჩვეულებრივ გამჭვირვალეა და ხშირად უფერო. თუ სტრუქტურა აგებულია დაახლოებით ურთიერთპარალელური გრძელი ან ბრტყელი მოლეკულებისაგან, მაშინ კრისტალებს ეჩნევათ მკვეთრი ოპტიკური ანიზოტროპია, პირველ შემთხვევაში დადებითი და მეორეში—უარყოფითი.

კრისტალთა ოპტიკური თვისებები ფართოდ გამოიყენება სტრუქტურაში ანიზოტროპული მოლეკულების ძდებარეობის განსაზღვრისათვის.

§ 4. მითალთა ბედადობა

მეტალი კედადია, თუ მას აქვს მიჯრეკილება პლასტიკური დეფორმაციისადმი. პლასტიკური დეფორმაცია გულისხმობს გარეშე ზემოქმედების შედეგად კრისტალთა ცალკეული ნაწილების ურთიერთ მიმართ სრიალის უნარს. ასეთი სრიალი, ცხადია, ძალიან ადვილად განხორციელდება, თუ ერთი უმკიდროესი სფერული ფენა ისრიალებს მეორე უმკიდროეს ფენაზე. პლასტიკური დეფორმაციისათვის არაუმკიდროესი ფენების ურთიერთმიმართ სრიალის შემთხვევა ნაკლებ ხელსაყრელია. ამ შემთხვევაში ერთი ფენის სფეროები უფრო ღრმად ჩაცვივა მეორე ფენის სფეროებს შორის სიციარილეებში, რაც გამოიწვევს მათ მექანიკურ დაშუხრუქებას. ამიტომ, სხვა თანაბარ პირობებში, მეტალთა დაცენტრირლი კუბური სტრუქტურა ნაკლებ კედადია, ვიდრე მეტალთა წახანგაცენტრირლი კუბური სტრუქტურა.

მეტალის ნაკეთობები ყოველთვის წარმოადგენენ უწესრიგოდ განლაგებული კრისტალების წვრილკრისტალურ აჯრეგატებს. ბუნებრივია, რომ პლასტიკური დეფორმაციისათვის მეტალთა უნარის დასახასიათებლად მნიშენლოვანია მეორე სტრუქტურული ფაქტორი—იმ მიმართულებათა რიცხვი, რომელთა მართობულად წყობაში განლაგებულია უმკიდროესი ფენები. რაც უფრო დიდია ეს რიცხვი, მით მეტია ალბათობა იმისა, რომ სრიალის მიმართუ-

ლებდა ერთ კრისტალურ მარცვალში ემთხვევა (ან უახლოვდება) ანალოგიურ მიმართულებას შეზობელ მარცვალში, ვინაიდან მეტალის ნატეხში კრისტალური დეფორმაციის განსახორციელებლად სრიალი უნდა ხდებოდეს მრავალ კრისტალს შორის. ჩვენ ზემოთ ხაზგასმით აღვნიშნეთ ჰექსაგონალურ და კუბურ უმჭიდროეს წყობებს შორის განსხვავება. ჰექსაგონალურში არის სფეროების უმჭიდროესი ფენების მხოლოდ ერთი მიმართულება, მთავარი ღერძის მართობულად, ხოლო კუბურში ასეთი მიმართულება ოთხია ოთხი მესამე რიგის ღერძის მართობულად. ამრიგად, მეტალის ჰექსაგონალური უმჭიდროესი წყობის ერთ კრისტალში დაწყებული პლასტიკური დეფორმაცია შეიძლება ადვილად შეჩერდეს მეორე კრისტალის საზღვარზე, რადგან მცირეა იმის ალბათობა, რომ მეზობელი მარცვლის სფეროების უმჭიდროესი წყობის სიბრტყე ახლოსაა პირველი კრისტალის შესაბამის სიბრტყესთან. მეტალის ყოველ კრისტალში სფეროების უმჭიდროესი წყობაში ოთხი სიბრტყის არსებობა კუბური უმჭიდროესი წყობით მნიშვნელოვნად ზრდის მეზობელ კრისტალებში ორი მათგანის დამთხვევის შესაძლებლობას (ან დაახლოებით დამთხვევას).

აღნიშნულიდან გამომდინარეობს, რომ უფრო კედალი იქნება ის მეტალები, რომელთაც უმჭიდროესი კუბური სტრუქტურა აქვთ.

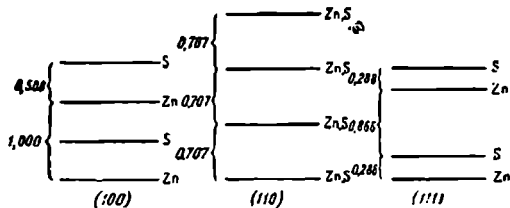
§ 5. ტკეჩადობა

კრისტალებში ტკეჩადობის ახსნის პირველი ცდები ეკუთვნის ო. ბრავეს. მის მიერ განვითარებულ კრისტალური მესრის თეორიიდან გამომდინარე, მან გამოთქვა ჰიპოთეზა, რომ ტკეჩადობის სიბრტყეები გადიან უდიდესი რეტკულარული სიმკვრივის მქონე ბადეების პარალელურად, რადგან ასეთი ბადეები მესერში ერთიმეორისაგან დაცილებული არიან მაქსიმალური მანძილით. ეს იდეა სწორი იქნებოდა, კრისტალებში სტრუქტურული ერთეული რომ იზომეტრული მოლეკულა იყოს, როგორც ამას ბრავე ფიქრობდა. ამ შემთხვევაში, ბუნებრივია, მათ შორის მაქსიმალური მანძილი განსაზღვრავდა ყველაზე სუსტ ბმებს და ამ მიმართულებით განპირობებდა ტკეჩადობის სიბრტყეების არსებობას. მაგრამ ასეთი, თანამედროვე თვალსაზრისით, გამარტივებული მიდგომა ტკეჩადობის მოვლენისადმი შეიძლება გამართლდეს მხოლოდ უმარტივეს კერძო შემთხვევებში, მაგალითად გრაფიტში-

კრისტალთა სტრუქტურის თეორიის ექსპერიმენტული შემოწმების ერთ-ერთ ძირითად შედეგს, რაც ზემოთ აღვნიშნეთ, წარმოადგენს მთელ რიგ არაორგანულ ნაერთთა კრისტალებში მოლეკულების არარსებობის ფაქტის დადგენა. მათი კრისტალები აგებულია ატომებისაგან, რომლებიც, როგორც წესი, არ ჯგუფდებიან ერთმანეთთან მოლეკულად, და ისინი, მაშასადამე, არ შეიძლება გავაიგივოთ მესრის კვანძებთან. ატომები დაკავშირებულია მესრის კვანძებთან, მაგრამ განლაგებულია უფრო რთული კანონის — ფედოროვის წერტილთა წესიერი სისტემის კანონის მიხედვით.

მაგალითად, მეტალური მაგნიუმის ჰექსაგონალური მესრის მუდმივები შემდეგია: $a = 3,20$; $c = 5,20\text{Å}$; $c/a = 1,62\text{Å}$. მაგნიუმის ატომები რომ მესრის კვანძებში იყოს განლაგებული, ბრავეს ჰიპოთეზით თუ ვინებმძღვანელებდით, მაშინ მოსალოდნელი იქნებოდა ტკეჩადობა. ბაზისის მიმართ. მაგრამ მეტალურ მაგნიუმს არ აქვს კარგი ტკეჩადობა. მისი ატომური სტრუქტურა აგებულია

სფეროების უმკიდროესი ბექსაგონალური წყობით, რომელიც ძლიერ უახლოვდება ლერძების *c/a* შეფარდებით იდეალურს, 1,633 ტოლს. ეს გვიჩვენებს, რომ მაგნუზის სტრუქტურაში ატომთშორის მანძილებში არაეითარი მკვეთრი ანომალია არ არის და რომ არაეითარი საფუძველი არ არის მოველოდეთ ბაზისის მიმართ კარგ ტექნადობას. თუთიის და კადმიუმის სტრუქტურებში კი *c/a* ფარდობა გაცილებით უარობს იდეალურს (შესაბამისად 1,85 და 1,89-და, მაშასადამე, ატომებს შორის ბმის ძალები მთავარი ლერძის მიმართულე-ბით არსებითად სუსტია სხვა ნებისმიერი მართობული მიმართულებების ბმის



ნახ. 233. სფალერიტის ZnS სტრუქტურის კრილი კუბის, რომბული დოდეკაედრის და ოქტაედრის წახნაგების მართობულად

ძალებთან შედარებით. განხილული მეტალეებისათვის შეიძლება მოველოდეთ ტექნადობას ბაზისის მიმართ. და მართლაც, ამ მეტალეებს მეტისმეტად სრულყოფილი ტექნადობა აქვს აღნიშნული მიმართულებით

კრისტალთა ატომური სტრუქტურებისადმი ახალი ექსპერიმენტული მონაცემები ი. გ. ვულფმა გაითვალისწინა ტექნადობის თეორიის დამუშავებისას. ვულფის იდეის არსი ადვილი გასაგებია თუთიის ტყუარასა და ალმასის ტექნადობის შედარებისას. ZnS აქვს ტექნადობა რომბული დოდეკაედრის {110}, ხოლო ალმასს ოქტაედრის {111} გასწვრივ.

233 ნახაზზე მოცემულია ZnS სტრუქტურის კრილი კუბის, რომბული დოდეკაედრის და ოქტაედრის წახნაგის მართობულად. მაქსიმალური მანძილი „ატომურ შრეებს“ შორის იქნება ოქტაედრის მიმართ (0,866, თუ ელემენტარული კუბის წვეროს ჩათვლით ერთის ტოლად). გასაგებია, რომ ალმასისათვის სწორედ ეს მიმართულება იქნება ტექნადობის მიმართულება. ZnS სტრუქტურაში ამ მანძილზეა განლაგებული სხვადასხვა ატომთა შრეები (Zn და S). ბმის ძალები ასეთ შრეებს შორის, ბუნებრივია, უფრო დიდი უნდა იყოს, ვიდრე ბმის ძალები იმ შრეებს შორის, რომლებიც იმყოფებიან უფრო ახლოს ერთმანეთთან, მაგრამ რომლებზედაც მდებარეობენ ერთდროულად ორივე ტიპის ატომები და რომლებიც ამიტომ ვალენტობაგაჯერებულია, როგორც რომბული დოდეკაედრის წახნაგების პარალელურ სიბრტყეებზე. ამიტომაც სფალერიტში ტექნადობის სიბრტყეები {110}-ის პარალელურია.

§ 6. მიძანიაჟარი შეკუშვინისა და თერაჟული გაშვართოვების კოეფიციენტები

იმ ნივთიერებებს, რომლებიც ხასიათდებიან ძლიერი ბმებით და უმკიდროესი წყობის ტიპის სტრუქტურით, კუმშვადობა ექნებათ მინიმალური. მეტალეებში კუმშვის სიდიდე, რეისის მონაცემებით, მერყეობს 0,3-დან $4,5 \cdot 10^{-6}$

სმ³/კგ-მდე. ასეთივე სიდიდეები ახასიათებთ ძნელად დნობად ეანგეულმბს. 0,5—1,10⁻⁶ სმ³/კგ.

არაორგანული მარილები ჩვეულებრივ ხასიათდებიან უმჭიდროესი წყობის სტრუქტურებით. მაგრამ თუ მათ შედგენილობაში შედიან სუსტი იონური ბმების მქონე ერთვალენტიანი ტუტე მეტალები, მაშინ მათი კუმშვადობა გაცილებით დიდია, ვიდრე ზემომოყვანილ შემთხვევებში. მაგალითად, ტუტე მეტალების მარილებში ის მერყეობს 1-დან 6-მდე. კუმშვადობა თვით ტუტე მეტალებისა, რომლებიც კრისტალდებიან კუბურ და ცენტრილ წყობაში, ხასიათდება სიდიდეებით 9-დან 61-მდე. მოლეკულურ ორგანულ ნაერთებს აქვთ კუმშვადობა 20—50 · 10⁻⁶ სმ³/კგ.

ქვემოთ მოცემულია ტუტე მეტალების მარილთა სტრუქტურის ტიპის გავლენა კუმშვადობაზე:

ნივთიერება	LiCl	NaCl	KCl	RbCl	(CsCl)*
A—X, \bar{A}	2,57	2,91	3,14	3,27	3 57
კუმშვ. კოეფიციენტი $\alpha \cdot 10^{-6}$.	3,50	4,18	5,65	7,40	5,90
იონებით სივრცის შევსების %	78,66	65,66	56,01	50,16	69,44

იმ მარილებში, რომლებსაც აქვთ NaCl სტრუქტურული ტიპი, კუმშვადობა იზრდება ატომთშორისი მანძილების გადიდების შესაბამისად. CsCl სტრუქტურული ტიპის ნაერთებში კუმშვადობა გაცილებით მცირეა, ვიდრე მოსალოდნელი იყო, თუ მივიღებთ მხედველობაში CsCl-ის წინა ნივთიერებებში კოეფიციენტის მონოტონურ ცვლილებას. ეს დაკავშირებულია იმასთან, რომ უმჭიდროესი წყობის ტიპის სტრუქტურები დიდკათიონებიანი ნაერთებისათვის გაცილებით ნაკლებ მკვრივებია, ვიდრე CsCl ტიპის სტრუქტურა. ეს უკანასკნელი გარემოება განაპირობებს მალალ წნევაზე რუბიდიუმის ქალოგენიდების გადასვლას NaCl სტრუქტურული ტიპიდან CsCl სტრუქტურულ ტიპში მოცულობის 15%,⁶-მდე შემცირებით.

ძლიერ მპოლარობიან კათიონიან ნაერთებს აქვთ კუმშვის უფრო მცირე კოეფიციენტი, რადგან, მიუხედავად თანაბარი ატომთშორისი მანძილებისა, „იონები“ არანორმალურად შეკუმშულია პოლარიზაციის ხარჯზე. ეს შედეგება შევამოწმეთ ვერცხლის ქალოგენიდურ მარილებზე:

ნივთიერება	AgCl	NaCl	AgBr	NaBr	(AgJ)	NaJ
A—X, \bar{A}	2,77	2,81	2,88	2,98	2,99	3,23
კუმშვ. კოეფ. $\alpha \cdot 10^{-6}$:	2,40	4,18	2,74	5,09	4,14	7,01

თერმული გაფართოების კოეფიციენტი ნივთიერებათა იმავე ჯგუფებში იცვლება კუმშვის კოეფიციენტის ანალოგიურად. მეტალებს, რომლებიც კრისტალდებიან უმჭიდროესი წყობის ტიპის სტრუქტურებში, ძნელადდნობად ეანგეულმბს და სულფიდებს აქვთ 0,0001—0,001 მოცულობითი გაფართოების კოეფიციენტი. ასეთივეა არაორგანული მარილების კოეფიციენტები (0,0004—0,001). მოცულობითი გაფართოების კოეფიციენტები ტუტე მეტალებში

* ფრაზილებში აღებულია ნაერთი, რომლის სტრუქტურული ტიპი განსხვავდება ყველა დანარჩენი ნაერთის სტრუქტურული ტიპისაგან. ეს ვხედავთ დანარჩენ ცხრილებსაც.

0,0018-დან 0,0025-მდე შერყვობს. ყველაზე დიდ მნიშვნელობას ისინი აღწევენ მოლეკულურ ორგანულ ნაერთებში—0,003.

თერმული გაფართოების კოეფიციენტის ცვლილებას ატომთშორისი მანძილის შეცვლით გვიჩვენებს ნატრიუმის ჰალოგენიდური მარილების შემდეგი მწკრივი:

ნივთიერება	NaF	NaCl	NaBr	NaJ
$A-X, \text{Å}$	2,81	2,81	2,94	3,18
$\sigma \cdot 10^{-8}$	39	40	43	48

§ 7. სიმაგრე და ლღობის ტემპერატურა

ორივე თვისება, სიმაგრე და ლღობის ტემპერატურა, ახასიათებს ნაერთის სიმტკიცეს—მექანიკურს და თერმულს. მეტალების და მარილების სიმაგრე და ლღობის ტემპერატურა ფართო ზღვრებში იცვლება; ამასთან შეიძლება ითქვას, რომ ამ კლასის ნივთიერებანი უფრო მაგარი და ხასიათდება უფრო მაღალი ლღობის ტემპერატურით, ვიდრე ორგანული ნივთიერებანი. უკანასკნელთათვის, როგორც ცნობილია, დამახასიათებელია სირბილე და დაბალი ლღობის ტემპერატურა, რაც ვანდერვალსური ბმების სისუსტის შედეგია. უფრო მოსახერხებელია ცალკეული კრისტალოქიმიური ფაქტორების გავლენა სიმაგრეზე და ლღობის ტემპერატურაზე განხილულ იქნეს არაორგანული ნაერთების მაგალითზე.

ატომთშორისი მანძილების გაზრდა სტრუქტურული ტიპის შენარჩუნებისას ერთნაირ ვალენტოვანი ატომების მქონე ნივთიერებებისათვის იწვევს სიმაგრის შემცირებას და ლღობის ტემპერატურის დაწევას:

ნივთიერება	(BeO)	MgO	CaO	SrO	BaO
$A-X, \text{Å}$	1,65	2,10	2,40	2,57	2,77
სიმაგრე	90	6,5	4,5	3,5	3,0
ლღ. ტემპ., °C	2570	2800	2585	2430	1923

ცხრილში მოტანილია ნივთიერებები, რომლებიც კრისტალდებიან NaCl ტიპის სტრუქტურაში, BeO გათვალისწინებით, რომელიც ვურტიტის ტიპის სტრუქტურაში კრისტალდება. სიმაგრე მოცემულია მთონის სკალით. ქიმიური ბმის ხასიათი პირველი მიხედვით შეიძლება იონურად ჩავთვალოთ.

კოვალენტური ნაერთებისათვის სიმაგრისა და ლღობის ტემპერატურის ცვლილებას ატომთშორისი მანძილის გაზრდისას აქვს იგივე ხასიათი, რაც იონურებისათვის:

ნივთიერება	C—C	C—Si	Si—Si	Ge—Ge
$A-A, \text{Å}$	1,54	1,89	2,35	2,43
სიმაგრე	10,0	9,5	7,0	6,0
ლღობ. ტემპ., °C	3500	2700	1420	958

ცხრილში მოტანილი ყველა ნივთიერება კრისტალდება აღმას-სფალერიტის სტრუქტურულ ტიპში.

ვალენტობის გავლენა შეიძლება განვიხილოთ ნივთიერებებზე, რომელთაც დაახლოებით ტოლი ატომთშორისი მანძილები აქვთ, მაგრამ ერთიმეორისაგან ვალენტობით განსხვავდებიან:

ნივთიერება	NaF	MgO	SeX	TiC
A-X, Å	2,31	2,10	2,23	2,23
სიმკვარე	3,5	6,5	7,5	8,5
ლღობ. ტემპ., °C	938	2500		3160

ამ ნივთიერებებში ვალენტობის შეცვლით ქიმიური ბმის ხასიათი, რათქმაუნდა, არსებითად იცვლება.

ერთი კოორდინაციული სტრუქტურული ტიპის მეორეთი შეცვლა, მაგალითად, NaCl-ისა ZnS-ით ან CaF₂-ისა TiO₂-ით, სხვა მსგავსი მახასიათებლების შემთხვევაში მცირე გავლენას ახდენს სიმკვარეზე და ლღობის ტემპერატურაზე. პირიქით, კოორდინაციული ტიპის შეცვლა შრეულით შესამჩნევ გავლენას ახდენს ფიზიკური თვისებების ცვლილებაზე.

სტრუქტურული ტიპი . ნივთიერება	CaF ₂ SrF ₂	CdCl ₂ MgCl ₂
A-X, Å	2,58	2,63
ლღობ. ტემპ., °C	1290	712

მ-ელექტრონიანი იონის 17-ელექტრონიანი (ან და საერთოდ არაკე-თილშობილი გაზის ტიპის „იონით“) შეცვლა იწვევს სიმკვარის—მცირედ, მაგრამ ლღობის ტემპერატურის საკმაოდ ძლიერ შეცვლას:

სტრუქტურული ტიპი ნივთიერება	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl	NaCl
	NaCl	AgCl	AgBr	LiCl	AgF
A-X, Å	2,81	2,77	2,87	2,57	2,48
ლღობ. ტემპ., °C	840	455	422	614	435

სტრუქტურული ტიპი ნივთიერება	NaCl	ZnS	NaCl	ZnS	NaCl	ZnS	NaCl
	NaF	CuCl	SrO	CdS	BaO	CdTe	PbS
A-X, Å	2,31	2,34	2,57	2,52	2,77	2,80	2,97
ლღობ. ტემპ., °C	992	424	2430	1750	1923	1041	1120
სიმკვარე	3,0	2,5	3,5	3,0	3,5	3,0	3,0

ნ მ წყალბადური ბმის გავლენა ნივთიერებათა ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებზე

წყალბადური ბმა წარმოადგენს სუსტ ბმას, მისი ენერგია 5—10 კკალ/მოლს უდრის, ამიტომ შეიძლება შეიქმნას არასწორი შეხედულება, რომ წყალბადური ბმის გავლენა ნაერთთა ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებზე ყოველთვის უმნიშვნელოა. მართლაც, იმ შემთხვევაში, როცა ჩვენ ვაღიარებთ მას იონურ ან კოვალენტურ ბმებს, წყალბადური ბმის გათვალისწინებას მხოლოდ უცნიშვნელო შესწორება შეაქვს გაანგარიშების საბოლოო შედეგში, რადგან მისი ენერგია რამდენიმე ათეულჯერ ნაკლებია იონური და კოვალენტური ბმის ენერგიაზე. მაგრამ, თუ წყალბადურ ბმას შევადარებთ ნარჩენთან, თანაფარდობა იქნება საწინააღმდეგო და ამ შემთხვევაში მისი გავლენა შეიძლება ფრიალდ არსებითი იყოს. მაგალითად შეიძლება გამოვლავს მოლეკულური ნერ-
260

თების ლლობისა და დულილის ტემპერატურები. 25 ცხრილში მოცემულა შესაბამისი მნიშვნელობები სხვადასხვა ჰიდრიდისათვის.

ცხრილი 25

ნივთიერება	ლ. ტემპ.	დულ. ტემპ.	ნივთიერება	ლ. ტემპ.	დულ. ტემპ.
HF	- 83	+ 20	NH ₃	- 78	- 33
HCl	-112	- 84	PH ₃	-134	- 89
HBr	- 88	- 67	AsH ₃	-116	- 62
HJ	- 51	- 35	SbH ₃	- 89	- 17
H ₂ O	- 0	+100	CH ₄	-184	-162
H ₂ S	- 86	- 60	SiH ₄	-185	-112
H ₂ Se	- 66	- 41	GeH ₄	-166	- 68
H ₂ Te	- 51	- 2	SnH ₄	-150	- 52

ფლუორის, ეანგბადის და აზოტის ნაერთებისათვის ლლობისა და დულილის ტემპერატურების ანომალია კარგად აიხსნება წყალბადური ბმის არსებობით არა მარტო მყარ, არამედ თხევად და გაზობრივ მდგომარეობაშიც. ცხრილის მონაცემების მიხედვით მოსალოდნელი იყო H₂O-სათვის ლლობის ტემპერატურა—100°, თუ ამ სიდიდეს შევეცდებოდით მიგველო შრუდის ექსტრაპოლიაციით, რომელიც აერთებს H₂Te—H₂Se—H₂S ლობის ტემპერატურებს (იხ. სურ. 221). ყინულის ექსტრაპოლირებული და კვშიარითი ლობის ტემპერატურების ასეთ დიდ შეუსაბამობას ადვილად გავიგებთ, თუ შევადარებთ მოლეკულების კინეტიკურ ენერჯიას, რომელსაც აქვს კვალჭოლის რამდენიმე მეთადის მნიშვნელობა წყალბადური ბმის ენერჯიასთან შედარებით. ცხადია, რომ ეს ენერჯია სრულიად არასაკმარისი იქნება წყალბადური ბმების გასაწყვეტად, მაგრამ საკმარისი იქნება ვანდერვალსური ბმების დასაძლევად.

§ 9. იონთა ლაქარანების მუშობი

მოლეკულა იონური ბმით, მთლიანად ნეიტრალური, შეიძლება წარმოადგენდეს ძლიერ ხისტ დიპოლს. ასეთი მოლეკულის უარყოფითმა ბოლომ შეიძლება მიიზიდოს მეორე მოლეკულის დადებითი ბოლო. მას გვერდით შეიძლება ძლიერ მიუახლოვდნენ და შვიდროდ დაუკავშირდნენ სხვა მოლეკულები. ასეთი სტრუქტურის მქონე ნივთიერებას ექნება ორთქლის მცირე დრეკადობა და ადვილად გამოკრისტალდება უნარი; მისი ლობის ტემპერატურა საკმაოდ მაღალი იქნება.

განვიხილოთ ახლა ClF₃ ტიპის მოლეკულა. ამ შემთხვევაში მცირე სიდიდის დადებითად დამუხტულ, ცენტრალურ ნახშირბადის ატომს, ყოველი მხრიდან გარემოცულს მისი მუხტის გაკომპენსირებელი უარყოფითად დამუხტული ფლუორის ატომებით, არ შეუძლია მიიზიდოს სხვა მოლეკულის უარყოფითად დამუხტული ბოლოები, ამიტომ ამგვარ მოლეკულებს არავითარი მიდრეკილება არ ექნებათ ასოციაციისადმი. ამ ტიპის ნაერთები ადვილად აქროლადები არიან და დაბალ ტემპერატურაზე ლღებიან. მათ ჩვეულებრივ უწოდებენ ჩაკეტილ ნაერთებს, NaCl ტიპის ღია ნაერთების საპირისპიროდ.

თუ ცენტრალური იონი მცირეა, ხოლო გარე (მეკვანებელი) იონები დიდებია, მაშინ ნივთიერებას ექნება ჩაკეტილი ნაერთის ყველა თვისება. ნივ-

თიერებას ასეთივე ტიპის ფორმულით, მაგრამ დიდი ცენტრალური იონით და ნაკლები სიდიდის მეყრანეებელი იონებით შეიძლება ჰქონდეს ღია ნაერთის თვისებები. მაგალითად. ქლორის ოთხი იონი მთლიანად აეყრანება კალის იონებს: $\text{Sn}^{4+}=0,67$, $\text{Cl}^{-}=1,81$, $r_a:r_x=0,37$. SnCl_4 დუღილის ტემპერატურაა 114° . ფლუორის ოთხ იონს არ შეუძლია კალის იონის მთლიანად დაეყრანება და ნაერთი SnF_4 705° -ზე დუღს.

ნაერთში AlCl_3 მცირე მოცულობის ალუმინის იონი დაეყრანება ქლორის სამი იონით, ამიტომ AlCl_3 დუღილის ტემპერატურა მცირეა (81°). AlF_3 დუღს 1000° -ზე მაღალ ტემპერატურაზე, რადგან დაეყრანება არამთლიანია. ბორის იონი ისე მცირეა ($\text{B}^{3+}=0,20$), რომ მას მთლიანად აეყრანება ფლუორის სამი იონი. ამიტომ ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე BF_3 წარმოადგენს გაზს, რომლის ღრუბლის ტემპერატურა უფროს 127°C.

დაეყრანებას აქვს ადგილი, რა თქმა უნდა, არა მარტო მოლეკულებში, არამედ კომპლექსურ იონებშიც. მაგრამ მოვლენები, რომლებიც იწვევენ დაეყრანებას, ამ შემთხვევაში ზემოაღწერილისაგან განსხვავდება. კერძოდ, ჩვენ არ შეგვიძლია აქ დავაკავშიროთ ორთქლის დრეკადობა, დუღილის ტემპერატურა და ზოგიერთი სხვა თვისება იონების დაეყრანებასთან, რადგან კომპლექსურ იონს (მაგალითად, SO_4^{2-}) შეუძლია ძლიერ მტკიცედ შეიკავშიროს კრისტალებში კათიონები ელექტროსტატიკური ძალებით.

მეყრანეებელი იონების განზომილებანი განაპირობებენ კომპლექსური იონების შედგენილობას და მუხტს. განვიხილოთ ენგბადოვანი მეთაების კომპლექსური იონების მაგალითი. იონების $\text{S}^{6+}=0,29$; $\text{Si}^{4+}=0,39$ და $\text{P}^{5+}=0,35$ რადიუსების ფარდობა ენგბადის იონის რადიუსთან, შესაბამისად არის 0,21, 0,29 და 0,26. აქედან გამომდინარეობს, რომ გარემოცვა მოხდება ენგბადის ოთხი იონით, რადგან 4 კოორდინაციული რიცხვისათვის ფარდობა $r_a:r_x$ 0,22-დან 0,41-მდე ფარგლებშია. კომპლექსური იონები იქნება



შეუძლებელია $[\text{SO}_6]^{6-}$ იონი და $[\text{SO}_8]^{8-}$ იონის გეოშეტრიული კონფიგურაცია, და სამასადაზე, ცნობილი არ არის ორთოგონიკური მეთაების და მისი მარილიც, მაშინ როცა გვაქვს ორთოტელუროვანი მეთავს $\text{Te}(\text{OH})_6$, მარილი, მაგალითად $\Delta g_6\text{TeO}_6$ ($\text{Te}^{6+}=0,55\text{\AA}$, $r_a:r_x=0,41$) და ორთოიკოვანისა — $\text{H}_6\text{J}_6\text{O}_6$, მაგალითად $\Delta g_6\text{JO}_6$ ($\text{J}^{7+}\approx\text{Te}^{6+}$).

$\text{C}^{4+}=0,2\text{\AA}$ იონის რადიუსის ფარდობა ენგბადის რადიუსთან უფროს 0,15, რაც აკმაყოფილებს კოორდინაციულ რიცხვს 3. აქედან გამომდინარეობს $(\text{CO}_3)^{2-}$ იონის არსებობის შესაძლებლობა და $(\text{CO}_4)^{4-}$ იონის არსებობის შეუძლებლობა.

§ 10. ხსნადობა

წინა პარაგრაფებში განვიხილეთ ზოგიერთი თვისება, რომლებიც ახასიათებენ კრისტალურ ნივთიერებათა სიმტკიცეს, — სიმაგრე, ღრუბლის ტემპერატურა და სხვ. ხსნადობაც აგრეთვე რამდენადმე ახასიათებს სიმტკიცეს და ამიტომ შეიძლება განხილულ იქნეს ზოგადად.

პარილი წყალში ხსნადი იქნება, თუ იონების მიზიდულობა წყლის მოლეკულის მიერ მესრის ენერჯიაზე მეტია.

ტუტე მეტალების ჰალოგენიდური მარილების ხსნადობა 0°-ზე მოლეზით ლიტრ წყალზე მოცემულია 26 ცხრილში. თუ ლიტერატურაში 0°-სათვის მონაცემები არ არის, მაშინ ფრჩხილებში მითითებულია სხვა ტემპერატურა. ცხრილის მონაცემებიდან ჩანს, რომ იონური რადიუსების სიდიდეებზე პირდაპირი დამოკიდებულება არ არის. ეს ცხადია, რადგან ხსნადობა დამოკიდებულია არა მარტო მესრის ენერჯიის სიდიდეზე, არამედ ჰიდრატაციის სიბზოს სიდიდეზეც. უკანასკნელი ხომ იონების ზომაზე დამოკიდებულია სხვაგვარად, ვიდრე მესრის ენერჯია. ჰიდრატაციის სიბზოს დაახლოებითი მნიშვნელობები შეიძლება მივიღოთ გახსნის სიბზოს L გაზომვით:

$$H = U - L.$$

ცხრილი 26

ტუტე მეტალების ჰალოგენიდური მარილების ხსნადობა

კათიონები	ანიონები			
	F	Cl	Br	J
Li	0,1 (18°)	16	—	11
Na	1,1 (15°)	6,1	11	10
K	16 (18°)	3,7	4,5	7,8
Rb	12 (18°)	6,4	5,8	6,5 (7°)
Cs	24 (18°)	9,6	6,0 (25°)	1,7

LiCl, LiJ, NaBr, NaJ გაზრდილი ხსნადობა შეიძლება აიხსნას მესერში იონებს შორის ბმის ძალების შესუსტებით, რადგან მათი რადიუსების ფარდობა $r_a : r_x$ ახლოა კრიტიკულთან NaCl ტიპის სტრუქტურისათვის (0,41). ამ სტრუქტურებში შევეთრად იზრდება შემხები ან თითქმის შემხები ანიონების განზიდვის ძალები. KF, RbF და CsF გაზრდილი ხსნადობა აიხსნება სტრუქტურის შიდა სიმკვრივით (სიფხვიერით). თუ ვიმსჯელებთ $r_a : r_x$ ფარდობით, ყველა მათ უნდა ჰქონდეს CsCl სტრუქტურული ტიპი, ხოლო სინამდვილეში NaCl სტრუქტურულ ტიპში კრისტალდებიან.

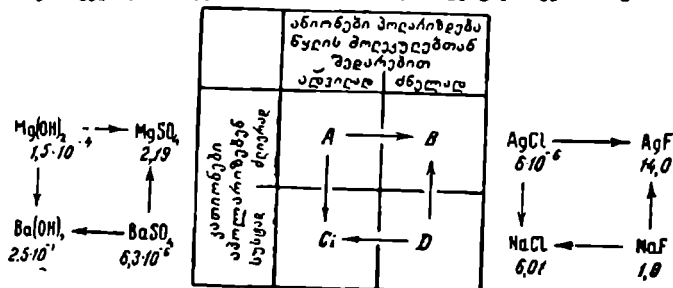
ვალენტობის გაზრდა იწვევს ხსნადობის მკვეთრ შემცირებას, რადგან მესრის ენერჯია ვალენტობის გადიდებით უფრო სწრაფად იზრდება, ვიდრე ჰიდრატაციის ენერჯია. ამიტომ ორვალენტური მეტალების ეანგეულები და სულფიდები წყალში პრაქტიკულად თითქმის არ იხსნებიან.

კათიონთა ვალენტობისა და იონთა დაეკრანების ეფექტის გავლენა ნათლად ჩანს შემდეგი მონაცემებიდან:

ნიეთიერება ხსნადობა $r_a + r_x$	NaF 1,1 2,31	CaF ₂ 0,0002 2,37	AlCl ₃ 6,0 2,38	ThCl ₄ კარგად ხსნადია 2,76
ნიეთიერება ხსნადობა $r_a + r_x$	NaCl 6,1 2,79	BaF ₂ 0,009 2,71	PrCl ₃ 4,2 2,81	SnJ ₄ კარგად ხსნადია 2,87

ძლიერ საინტერესოა იონთა ელექტრონული აგებულების გავლენა ხსნადობაზე. სტილველი თვლის, რომ აქ ალბათ გადაწყვეტ როლს ასრულებს

ანიონის ღებორმაცია მესერში, კათიონით ან წყლის მოლეკულები ხსნარში. შეიძლება განვასხვავოთ ოთხი შემთხვევა იმის მიხედვით, ძნელად დაპოლარდება ანიონი თუ ადვილად, ვიდრე წყლის მოლეკულა, და იმის მიხედვით, კათიონი სუსტად მაპოლარებელია თუ არა (ე. ი. აქვს თუ არა დიდი ზომა, მცირე მუხტი და 8 ელექტრონიანი გარსი) ან კიდევ ძლიერ მაპოლარებელია თუ არა (მცირე ზომა დიდი მუხტი და არა 8-ელექტრონიანი გარსი). ეს ოთხი შემთხვევა წარმოდგენილია 234 ნახაზზე მოცემული სქემის შუა ნაწილ-



ნახ. 234. სქემა, რომელიც გამოსახავს სხვადასხვა ფაქტორის გავლენას ხსნადობაზე

ში. წყალზე ადვილად პოლარიზდებიან Cl^- , Br^- , J^- , OH^- , უფრო ძნელად — F^- და SO_4^{2-} , ClO_4^- , $PtCl_6^{2-}$ ტიპის კომპლექსური იონები და ა. შ.

თუ ანიონი უფრო ადვილად დაპოლარდება, ვიდრე წყალი, მაშინ იმ ნივთიერებებში, რომლებიც შეიცავენ ძლიერ მაპოლარებელ კათიონებს, მესერის ენერგია გაიზარდება უფრო სწრაფად, ვიდრე პილრატაციის ენერგია. ამიტომ ნივთიერებებს, რომლებიც შეიცავენ ადვილად მაპოლარებელ ანიონებს და მცირე ზომის კათიონებს დიდი მუხტებით ან 18 ელექტრონით გარეთა გარსში, ექნებათ გაცილებით მცირე ხსნადობა, ვიდრე ანალოგიურ მარილებს დიდი კათიონებით, რომელთაც აქვთ 8 ელექტრონიანი გარსი (A → C შემთხვევა, 234 ნახაზზე). ისარი გვიჩვენებს ხსნადობის ზრდის მიმართულებას.

თუ შევადარებთ A და B მარილების, ე. ი. ძლიერ მაპოლარებელი კათიონებით ორი ნაერთის ხსნადობას, მაგალითად Ag^+ , მაგრამ ერთის ანიონი ღებორმაციას განიცდის უფრო ადვილად, ვიდრე წყლის მოლეკულა (მაგალითად Cl^-), მაშინ ფლუორის მარილების ხსნადობა ბევრი იქნება ქლორის მარილების ხსნადობაზე. ქლორის მარილებში დამატებითი (ანიონის ღებორმაციის ხარჯზე) ენერგია იქნება მესერის ენერგია, ხოლო ფლუორის მარილებში — პილრატაციის ენერგია.

Na იონი სუსტად აპოლარებს, ამიტომ დამატებითი ენერგია პოლარიზაციის ხარჯზე არ იქნება არც NaF სტრუქტურაში და არც წყალში. Ag იონი, პირიქით, ძლიერად აპოლარებს. რადგან წყლის მოლეკულები უფრო ძლიერ პოლარიზდებიან, ვიდრე F^- , ამიტომ Ag^+ ელემბი გადავიდეს გამხსნელში. მაშასადამე, AgF ხსნადობა NaF ხსნადობაზე დიდი იქნება (D → B).

ხსნადობის მიმართულება D → C განისაზღვრება მესერის ენერგიით. მანძილი Na—Cl მეტია, მესერის ენერგია შესაბამისად ნაკლები, და ხსნადობა მე-

ტია, ვიდრე NaF -ში. დამატებითი ენერჯია, რომელიც წარმოიქმნება Na იონით კრისტალში ანიონებისა და ხსნარში წყლის მოლეკულების დამოლარების ხარჯზე, ძალიან მცირეა და ხსნადობის პროცესზე პრაქტიკულად გავლენას არ ახდენს.

ზემოაღნიშნულის საილუსტრაციოდ მოცემულია ზოგიერთი მარილის ხსნადობა მოლებით ლიტრ წყალზე:

	F ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Na^+	1,0	6,1	11,3	10,6
Ag^+	14,0	$6 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-7}$	$1,3 \cdot 10^{-7}$
TI^+	3,6	$9 \cdot 10^{-8}$	$8,5 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-8}$
	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}
SO_4^{2-}	2,19	$1,3 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6,3 \cdot 10^{-6}$
2OH^-	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$	$3,3 \cdot 10^{-3}$	$2,5 \cdot 10^{-1}$

რადგან O^{2-} და S^{2-} უფრო ადვილად პოლარიზდებიან, ვიდრე წყალი, მათი ნაერთები *ბ*-მეტალებთან (მაგალითად, Zn , Cd და ა. შ.) ნაკლებ ხსნადებია, ვიდრე *ა*-მეტალების ქანგეულები და სულფიდები (Mg , Ca და ა. შ.).

ხსნადობა, როგორც აღვნიშნეთ, ძლიერაა დამოკიდებული აგრეთვე სტრუქტურის ტიპზე. ნივთიერებები, რომელთაც აქვთ შრეული და მოლეკულური სტრუქტურები, უფრო ადვილად იხსნებიან, ვიდრე ნივთიერებები, რომელთაც კოორდინაციული სტრუქტურები აქვთ. ამაზეა დამყარებული თვისებებით ანალიზში ქლორის იონების დახმარებით (HCl დამატებით) ერთვალენტური (Ag^+) და ყველაზე დიდი ორვალენტური (Pb^{2+}) *ბ*-კათიონების დაცილება დანარჩენი *ბ*-ორვალენტური (Zn , Cd) და სხვა მალავალენტური *ბ*-კათიონებისაგან. პირველები ქლორთან წარმოქმნიან უხსნად კოორდინაციულ სტრუქტურებს (AgCl , PbCl_2), ხოლო მეორენი — ადვილად ხსნად შრეულ და მოლეკულურ სტრუქტურებს ZnCl_2 , CdCl_2 . ეს უკანასკნელი ელემენტები ილეკებიან S^{2-} -იონით გოგირდწყალბადის დამატების შემდეგ (მაგალითად, ZnS).

**მარტივ ნივთიერებათა და ჰიმიურ ნაერთთა
კრისტალოქიმია**

თ ა ვ ი XVI

**კრისტალოქიმიური კანონზომიერებანი დ. ი. მენდელეევის
მლემენტთა პერიოდულ სისტემაში**

§ 1. წინასწარი შენიშვნები

მარტივ ნივთიერებათა სტრუქტურების სისტემატური განხილვის საფუძ-
ვლად ჩვენ მივიღეთ მენდელეევის ცხრილის გაშლილი ფორმა (ნახ. 235). ეს
ფორმა მოსახერხებელია იმით, რომ ცხრილის მარცხენა ნაწილში დაჯგუფე-
ბულია ტიპიური მეტალური თვისებების მქონე ელემენტები, ხოლო მარჯვე-
ნაში—არამეტალური თვისებების მქონე ელემენტები. ცხრილში მიღებული
განაწილება ქვეჯგუფებად უფრო გამართლებულია როგორც ელემენტთა ქი-
მიური თვისებების ერთიანობის, ისე კრისტალოქიმიური თვალსაზრისით, რაც
ნაჩვენები იქნება ქვემოთ.

ცარილზე ერთი თვალის გადავლება მკითხველს არწმუნებს იმაში, რომ
ქიმიურ ელემენტთა კრისტალური სტრუქტურის განსაზღვრა ძირითადად დამ-
თავრებულია. „თეთრი ლაქების“ რიცხვი ცხრილში მცირეა, უკვე ეს
ერთი გარემოებაც კი უნდა აიძულებდეს მკვლევარს, ეძიოს რაიმე ზოგადი
კანონზომიერებანი.

ქიმიურ ელემენტთა სტრუქტურის ტიპების ყველა მრავალსახეობა შეიძ-
ლება დაუვანილ იქნას პირობით აღნიშვნებში ნაჩვენებ მხოლოდ ექვს ძირი-
თად შემთხვევაზე. ცხრილის მარცხენა ნაწილის ელემენტებს მეტალური ბმის
მიმართულების უქონლობის გამო აქვთ სფეროთა უმქიდროვის წყობის ან მათი
მსგავსი მარტივი სტრუქტურები. ცხრილის მარჯვენა ნაწილის ელემენტ-
თა კრისტალური სტრუქტურები კოვალენტური ბმის მიმართულობის და რაოდენობის
შეზღუდულობის გამო გაცილებით მრავალნაირი და რთულია. მათგან
ცალკეული სტრუქტურული ტიპების გამოყოფა მიზანშეწონილია. მათ
მრავალფეროვნებაში ძნელია ზოგადი თვისებების შემჩნევა.

ცხრილში მიღებული აღნიშვნები ელემენტთა სტრუქტურებს აერთიანე-
ბენ საერთო მნიშვნელოვანი სტრუქტურული თვისებებით უფრო დიდ ჯგუ-
ფებად.

ამ თვალსაზრისით პირველი სამი სტრუქტურული ტიპი უნდა გაგვეერთიანებო
ტიპიური მეტალების სტრუქტურის ერთ ჯგუფში. ამ შეთხვევაში
პირობით ნიშანთა რიცხვი შეიკვეცებოდა ოთხამდე. მაგრამ, რადგანაც ამ

ჯგუფში თვით სტრუქტურული ტიპები ძლიერ მკვეთრად განსხვავდებიან ერთიმეორისაგან და ყოველი სტრუქტურული ტიპი წარმოდგენილია მრავალარიცხოვანი მაგალითებით, ამიტომ ჩვენ მიზანშეწონილად მივიჩნით ცხრილის ამ ნაწილში უფრო დეტალური დაყოფის მოცემა.

ელემენტთა ზოგიერთი ნიშანი ცხრილში შემოთავაზებულია ორი ან სამი წრებაზით ან მრავალკუთხედით. ეს პირობითი აღნიშვნები ეკუთვნის პოლიმორფულ მოდიფიკაციებს. დაბალტემპერატურულ მოდიფიკაციებს შეესაბამე-

Ia IIa IIIa IVa Va VIa VIIa VIIIa 1b 11b 111b IVb Vb VIb VIIb VIIIb

1																			(H)	(He)	
2	Li	Be																			
3	Na	Mg																			
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu										
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
7	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U															

ლანთანოიდები	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
აქტინიოიდები	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm				

ნახ. 235. მარტივ ნიუთონებთან კრისტალური სტრუქტურები:

1—მესავანაღლოური უმკიდროესი წყობა; 2—კუბური უმკიდროესი წყობა; 3—კუბური და ცენტროილი წყობა; 4—მოლეკულური სტრუქტურა; 5—სტრუქტურა კოორდინაციული რიცხვით $K=8-N$; 6—დანარჩენი სტრუქტურები.

ბა შიგა მრავალკუთხედი ან წრებაზი, მაღალტემპერატურულ მოდიფიკაციებს კი—გარეთა.

როცა ცნობილია ამა თუ იმ ელემენტის რამდენიმე მოდიფიკაცია, მაგრამ სტრუქტურები საბოლოოდ ცნობილია, ვთქვათ, მხოლოდ ორის, მაშინ მოტანილია მონაცემები ამ ორი მოდიფიკაციის შესახებ. გარდა ამისა, მონოტროპული მოდიფიკაციები განსაკუთრებით კი არ არის გამოყოფილი, არამედ შეტანილია ცხრილში ენანტიოტროპულებთან ერთად, თუ მათი სტრუქტურა სანდოდ არის განსაზღვრული. ამ შემთხვევაში მრავალკუთხედების ფარდობითი ვანლაგება ცხრილის ერთ უჯრილში, რა თქმა უნდა, რამდენადმე ნებისმიერი ხდება.

სტრუქტურების დაუმთავრებელი გამოკვლევები მოტანილია მხოლოდ მაშინ, როცა არ არის ლიტერატურული მონაცემები, რომელთა მიხედვით შესაძლებელი იქნებოდა მსჯელობა ამ მარტივი ნიუთონების თუნდაც ერთი მოდიფიკაციის სტრუქტურის დაუმთავრებელი გამოკვლევის შესახებ (იხ., მაგალითად, კრისტალური ეანგბადის სტრუქტურის გამოკვლევა).

§ 2. ზემოაჩიბ მიტალთა კრისტალური სტრუქტურაჲსი

მიემართოთ ცხრილის მარცხენა ნაწილს. აქ უფრო გავრცელებულ სტრუქტურულ ტიპებს წარმოადგენენ: 1) ჰექსაგონალური უმჭიდროესი წყობის ტიპი; 2) კუბური უმჭიდროესი წყობის ტიპი; 3) კუბური სივრცედაცენტრილი წყობის ტიპი.

სფეროების სივრცის შეესების პროცენტი პირველი ორისათვის არის 74,05, შესამისათვის — 68,01.

როგორც ჰექსაგონალური, ისე კუბური უმჭიდროესი წყობისათვის კოორდინაციული რიცხვი უდრის 12, დ. ცენტრილი კუბურისათვის — 8. დიდი კოორდინაციული რიცხვები განპირობებულია მეტალური ბმის უქონლობით, რაც წარმოადგენს შედეგს მეტალური ატომების მისწრაფებისა შემოიფარგლონ მიუზობელი ატომების შესაძლო მაქსიმალური რაოდენობით.

როგორც წყის, ცხრილის მარცხენა ნაწილის ელემენტებს აქვთ აღნიშნული სამი ტიპის სტრუქტურულიდან ერთ-ერთი. გამონაკლისს წარმოადგენს α- და β-U, Pa, მანგანუმის ყველა სამი მოდიფიკაცია და α- და β-Np.

α-Mn მაგალითზე შეიძლება დავრწმუნდეთ იმაში, რომ მარტივი ნივთიერების კრისტალურ სტრუქტურაში ყველა ატომის ტოლფასოვნება არ არის აუცილებელი. მართლაც, Mn-ის 58 ატომი, რომლებიც ბოლის ერთ უჯრედზე, იყოფა ოთხ ჯგუფად ან ოთხ „ხარისხად“: 2, 8, 24 და 24 ატომად. არავითარი სიმეტრიული გარდაქმნებით არ შეიძლება ერთი ხარისხის ატომების შეთავსება მეორე ხარისხის ატომებთან. ეს გარემოება უფლებას გვაძლევს დავუშვათ, რომ ამ ატომების ელექტრონული მდგომარეობაც განსხვავებულია. რაც უნდა თავისებური იყოს α-Mn სტრუქტურული ტიპი, მაინც ჩანს მისი დიდი მსგავსება მეტალთა ნორმალურ სტრუქტურებთან: იგივე მაღალი სიმეტრიის (კუბური), იგივე დიდი კოორდინაციული რიცხვები. α-Mn სტრუქტურას აქვს სივრცედაცენტრილი კუბური მესრის გართულებული სტრუქტურული ტიპი.

პირობითი აღნიშვნა — წყვეტილი ხაზებით რთულ სტრუქტურებს შეესაბამება. მაგრამ, თუ ასეთი რთული სტრუქტურა ახლოა რომელიმე მარტივ სტრუქტურულ ტიპთან, მაშინ ელემენტის ნიშნის შემომფარგვლელი ფიგურის ფორმას იძლევა შესაბამისად ამ სტრუქტურული ტიპის ფიგურა. განხილულ შემთხვევაში α-Mn სტრუქტურისათვის პირობით ნიშნად წყვეტილი ხაზებით აგებული რვაკუთხედიია.

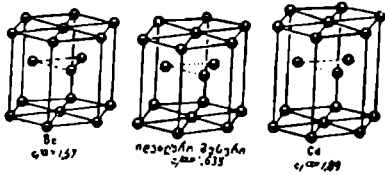
α-U სტრუქტურა მიეკუთვნება რომბულ სინგონიას. მაგრამ ის ძლიერ ახლოსაა ჰექსაგონალური უმჭიდროესი წყობის ნორმალურ სტრუქტურასთან, რაც აღნიშნულია წყვეტილხაზოვანი ექვსკუთხედიით.

β-Mn კრისტალდება კუბურ მესერში. მისი სტრუქტურა ძლიერ ახლოსაა უმჭიდროესი კუბური წყობის სტრუქტურულ ტიპთან. β-Mn სტრუქტურაში ატომები ორი ხარისხისაა, მაგრამ ორივეს აქვს კოორდინაციული რიცხვი 12, რამდენადმე განსხვავებული მანძილებით (2,36 და 2,67-მდე). ამავე სტრუქტურულ ტიპს უახლოვდება γ-Mn სტრუქტურა: მისი მესერი ძლიერ ახლოსაა წინააღმდეგობრივ კუბურთან, მაგრამ უკანასკნელისაგან განსხვავდება დეფორმაციით მეოთხე რიგის ლერძის გასწვრივ. ამ დეფორმაციის გამო სტრუქტურის სიმეტრია ტეტრაგონალურია. ლერძების შეფარდება $c/a' = 0,93$, ე. ი. ძლიერ ახლოსაა ერთთან.

უუ განვიხილავთ ცხრილის მარცხენა ნაწილში განლაგებულ ყველა ელემენტის სტრუქტურებს, შეიძლება დასკვნის გამოტანა სტრუქტურების დიდი ურთიერთმსგავსების შესახებ. არსებული გადახრა უმარტივესი საძი ტიპისაგან არ არის ისე მნიშვნელოვანი, რომ ამ დასკვნაზე გავლენა მოახდინოს.

§ 3. γ -Mn, Hg და Zn ხტრუქტურული ტიპების თავისებურებანი

γ -Mn სტრუქტურა, უმპიდროვის კუბური წყობის სტრუქტურასთან მისი დიდი მსგავსების მიუხედავად, უთუოდ უსდა ჩაითვალოს ახალ სტრუქტურულ ტიპად. მაგალითად, მეოთხე რიგის ლერძის მიმართულებით კუბის ყველაზე უმნიშვნელო დეფორმაციით მკვეთრად (ნახტომისებურად) იცვლება ელემენტარული უჯრედის სიმეტრია. კერძოდ, γ -Mn სტრუქტურაში გაქრება ორი მეოთხე რიგის და ყველა მესამე რიგის ლერძი. მესერი კუბურიდან ტეტრაგონალურად გარდაიქმნება. ტეტრაგონალურ სტრუქტურაში კი, ბრავეს წესის თანახმად, უნდა ავირჩიოთ არა წახნაგდაცენტრილი უჯრედი, არამედ ორჯერ ნაკლები მოცულობის სივრცედაცენტრილი უჯრედი. γ -Mn სტრუქტურის აღწერა წახნაგდაცენტრილი ასპექტში ხდება მხოლოდ იმიტომ, რომ ხაზი გავსვას ამ სტრუქტურის დიდ მსგავსებას უმპიდროვის კუბური წყობის სტრუქტურასთან.



ამავე სტრუქტურულ ტიპს ეკუთვნის II. მაგრამ γ -Mn სტრუქტურასთან. შედარებით კუბური მესრის დეფორმაციის ნიშანი საწინააღმდეგოა, რის გამოც ლერძების შეფარდება წახნაგდაცენტრილ ასპექტში ერთზე რამდენადმე მეტი მიიღება ($c/a = 1,08$).

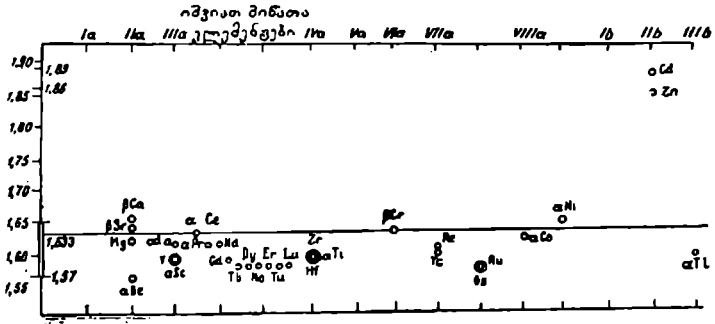
ნახ. 236. იდეალური ჰექსაგონალური სფერული წყობა და მისგან ნაკისმალურად გადახრილი სტრუქტურები Bc და Cd

ძლიერ საინტეროსოა Hg სტრუქტურა. ვერცხლისწყალი კრისტალდება რომბოედრულ მესერში, რომელიც, ამასთან, ძლიერ ახლოსაა წახნაგდაცენტრილ კუბურთან წახნაგდაცენტრილ კუბურ ელემენტარულ უჯრედს პრიმიტიული პარალელებიპედის სახით აქვს მახვილი რომბოედრი $\alpha = 60^\circ$ კუთხით. ასეთი რომბოედრის ნებისმიერი დეფორმაცია (ამ შემთხვევაში ლაპარაკია დეფორმაციაზე მთავარი ლერძის გასწვრივ) იწვევს მესრის მთელი რიგი სიმეტრიის ელემენტების გაქრებას; კერძოდ, გაქრება $3/4$ მესამე რიგის ლერძებისა და ყველა მეოთხე რიგის სიმეტრიის ლერძი. ეს გარემოება იძლევა საშუალებას ელემენტარულ უჯრედად ავირჩიოთ, ბრავეს წესის თანახმად, უკვე არა ეს დამახინჯებული კუბი, რომელიც რომბოედრად გარდაიქმნა, არამედ პრიმიტიული რომბოედრი, რომელსაც ამ შემთხვევაში აქვს იგივე სიმეტრია და რთხჯერ ნაკლები მოცულობა. ამრიგად, ვერცხლისწყლის სტრუქტურა შეიძლება მიღებულ იქნეს უმპიდროვის კუბური წყობიდან, თუ უკანასკნელის დეფორმაციას მოვახდენთ (შევეკუმშავთ) მესამე რიგის ლერძის გასწვრივ, ვიდრე პრიმიტიული რომბოედრი არ შეიცვლის თავის კუთხეს 60° -დან $70^\circ 32'$ -მდე.

გაცილებით რთულია ჰექსაგონალური უმპიდროვის წყობის სტრუქტურები. დეფორმაცია მთავარი, მეექვსე რიგის ლერძის გასწვრივ არ იწვევს

სიმეტრიის შეცვლას (კერძოდ, c/a ფარდობა ერთსა და იმავე ნივთიერებაში ტემპერატურის შესაბამისად იცვლება) და ამიტომაც არ არის ისეთი მყარი კრიტერიუმები, რომლითაც ვისარგებლებთ კუბის დეფორმაციის შედეგად მიღებული სტრუქტურების აღწერისას.

236 ნახაზზე მოცემულია სფეროების უპკიდროესი ჰექსაგონალური წყობა და ელემენტების სტრუქტურები, რომელთა ლერძების ფარდობა მაქსიმალურად იხრება ამ იდეალურიდან. იბადება კითხვა, c/a იდეალური მნიშვნელობიდან — 1,633 როგორი გადახრები შეიძლება უფლებებელვით და როგორი გადახრები უნდა ჩავთვალოთ მოცემული სტრუქტურული ტიპის ფარგლებიდან გამოსულად. ამ კითხვის საპასუხოდ მივმართეთ 237 ნახაზს, სადაც გვუ-



ნახ. 237. პერიოდული სისტემის ჯგუფების მიხედვით განაწილება იმ ელემენტებისა, რომლებიც კრისტალდებიან ჰექსაგონალურ სტრუქტურებში

ფებად დაყოფილია პერიოდული სისტემის ის ელემენტები, რომლებიც კრისტალდებიან მსგავს ჰექსაგონალურ სტრუქტურებში. ორდინატა ლერძებზე გადაზომილია c/a მნიშვნელობა. აბსცისთა ლერძის პარალელურად გატარებულია $c/a = 1,633$ იდეალური ფარდობის ხაზი.

ადვილად შეიძინება, რომ 28 ელემენტის სტრუქტურისათვის c/a მნიშვნელობები განლაგებულია იდეალური მნიშვნელობის ხაზთან ახლოს, ჩვეულებრივ მასზე ცოტათი დაბლა. Zn და Cd შესაბამისი მნიშვნელობები მთლიანად ხაზგარეთ მდებარეობენ. ეს განსაკუთრებით კარგად ჩანს, თუ c/a ყოველ მნიშვნელობას დავაგვემიღებთ ორდინატა ლერძზე და მასზე მივიღებთ გადახრის ზღვრებს. ეს გრაფიკი საშუალებას გვაძლევს გავაკეთოთ დასკვნა, რომ 237 ნახაზზე ნაჩვენები ყველა ელემენტი, Zn და Cd გარდა, ერთსა და იმავე სტრუქტურულ ტიპს ეკუთვნის, Zn და Cd მხოლოდ უახლოვდებიან მას იმის ანალოგიურად, როგორც γ -Mn, In და Hg უახლოვდება კუბური უმკიდროესი წყობის სტრუქტურულ ტიპს.

ზემოთ განხილული γ -Mn, In და Hg სტრუქტურები, აგრეთვე ყველა განხილული ჰექსაგონალური სტრუქტურა შეიძლება უფრო უკეთ იქნეს განმარტებული, თუ უმკიდროესი წყობის სფეროებს შესაბამისად შევცვლით ბრუნვის ელიფსოიდებით.

6 4. V-ქვეჯგუფში ელემენტთა კრისტალური სტრუქტურები

ახლა გადავიდეთ ცხრილის მარჯვენა ნაწილის კრისტალური სტრუქტურების განხილვაზე.

კრისტალურ სტრუქტურებში არამეტალური ელემენტების ატომების კოორდინაციული რიცხვის შესახებ სახელმძღვანელო პრინციპია იუპ. როზერის წესი (1930 წ.). მისი ჩამოყალიბება შეიძლება ასე: კოორდინაციული რიცხვი $K=8-N$, სადაც N ჯგუფის ნომერია ელემენტთა პერიოდულ სისტემაში. ეს წესი წარმოადგენს შედეგს ატომების ტენდენციისა შემოიფარგლონ ელექტრონების ოქტეტით და წარმოქმნან ელექტრონების საერთო წყვილი მეზობელ ატომებთან. ელექტრონების ყოველი წყვილი, რომელიც ერთდროულად ორ მეზობელ ატომს ეკუთვნის, განაპირობებს მათ შორის კოვალენტურ ბმას:

აქედან გამომდინარეობს, რომ ჰალოგენიდებისა და წყალბადის კოორდინაციული რიცხვი კრისტალურ სტრუქტურებში უნდა იყოს ერთი ტოლი. მართლაც, ქლორს, ბრომს და იოდს აქვთ სტრუქტურები, რომელთა მესრის კვანძებში განლაგებულია ორატომიანი მოლეკულები და, მაშასადამე, ყოველ ატომს აქვს ერთი უახლოესი მეზობელი ატომი. მანძილი Cl—Cl კრისტალურ მოლეკულაში უდრის 2,02, იმავე სტრუქტურაში მოლეკულის უახლოეს სხვადასხვა ატომს შორის კი 3,34. წყალბადი კრისტალდება უმჭიდროეს ჰექსაგონალურ სტრუქტურაში, რომლის კვანძებში აგრეთვე განლაგებულია ორატომიანი მოლეკულები.

VI-ბ ქვეჯგუფში კოორდინაციული რიცხვი უნდა იყოს 2. იგი შეიძლება განხორციელდეს ჩაკეტილ რგოლურ მოლეკულებში ან უსასრულო ძეწყვებში. სინამდვილეში ორივე ვარიანტი გვხვდება: მაგალითად, რომბულ და მონოკლინურ გოგირდში და სელენში მესრის კვანძებში განლაგებულია რგოლური რვაატომიანი მოლეკულები. მანძილი უახლოეს ატომებს შორის რომბული სტრუქტურის გოგირდში უდრის 2,10, ხოლო სხვადასხვა მოლეკულის ატომებს შორის 3,30, სელენის სტრუქტურაში ეს მანძილები შესაბამისად უდრის 2,34 და 3,53. სელენისა და ტელურის ჰექსაგონალური სტრუქტურები აგებულია უსასრულო ძეწყვებისაგან. სელენის მეზობელ ატომებს შორის მანძილია 2,32, ტელურის ასეთივე ატომებს შორის კი 2,86, ხოლო მანძილი მეზობელი ძეწყვების ატომებს შორის შესაბამისად—3,46 და 3,74. პოლონიუმის ორივე სტრუქტურა არ შეესაბამება წესს $K=8-N$.

V-ბ ქვეჯგუფში კოორდინაციული რიცხვი უნდა იყოს 3. სინამდვილეში იმას ადგილი აქვს P (შავი), As Sb და Bi სტრუქტურებში. ყველა ამ ნივთიერებას აქვს დანაოკებული შრეებისაგან აგებული სტრუქტურები. შრეებში ატომებს შორის მანძილი უფრო მცირეა, ვიდრე მეზობელი შრეების ატომებს შორის.

	P (შავი)	As	Sb	Bi
მანძილი ატომებს შორის შრეში	2,17	2,51	2,87	3,10
მანძილი მეზობელი შრეების ატომებს შორის	3,87	3,15	3,37	3,47

V-ბ ქვეჯგუფში შეიძლება იყოს აგრეთვე მოლეკულური სტრუქტურები, მაგრამ ისინი აგებული უნდა იყოს ოთხატომიანი ტეტრაედრული მოლეკულე-

ბისაგან, რომ შეესაბამებოდნენ იუმ-როზერის წესს. ამას სინამდვილეში ადგილი აქვს ფოსფორის დაბალტემპერატურული მოდიფიკაციისათვის, რომელიც წარმოადგენს ასეთი მოლეკულების უმჭიდროეს კუბურ წყობას.

IV-ბ ქვეჯგუფის ელემენტების ტიპური წარმომადგენელია ნახშირბადი, რომელსაც ალმასის სტრუქტურის მოდიფიკაციაში აქვს კოორდინაციული რიცხვი 4. ამავე სტრუქტურულ ტიპს მიეკუთვნება ამ ჯგუფის სხვა დანარჩენი ელემენტებიც: Si, Ge, Sn, ტყვიის გაოკლებით, რომელიც კრისტალდება უმჭიდროეს კუბურ სტრუქტურაში.

გრაფიტის და თეთრი კალის სტრუქტურები უფრო რთულადაა აგებული, ვიდრე ამას მოითხოვს წესი: $K=8-N$.

ამ თვალსაზრისით თუ განვიხილავთ V-ბ, VI-ბ და VII-ბ ქვეჯგუფების ელემენტების სტრუქტურებს, ნათლად დავინახავთ, რომ ბევრი მათგანი შეესაბამება წესს $K=8-N$ და ამავე დროს წარმოადგენს მოლეკულურ სტრუქტურას. 235 ნახაზზე ეს აღნიშნულია პირობითი ნიშნით, კერძოდ, წრე-ხაზის მარცხენა ნახევარი არის მთლიანი, ხოლო მარჯვენა—წყვეტილი, რომელიც შეესაბამება სტრუქტურას, სადაც $K=8-N$. მაგრამ ამ ქვეჯგუფის ელემენტების კოვალენტური ბმის რიცხვი ნაკლებია, ვიდრე ეს მოსალოდნელი იყო იუმ-როზერის წესის თანახმად. ამ შემთხვევაში მათი სტრუქტურები არის მოლეკულური, მაგრამ არ ექვემდებარებიან აღნიშნულ წესს (იხ. მაგალითად, ეანგბადი და აზოტი).

წესი $K=8-N$ შეიძლება გავავრცელოთ VIII-ბ ქვეჯგუფის ელემენტებზეც და ფორსალურად ჩავთვალოთ, რომ კეთილშობილი ვაზების ატომებს კრისტალურ სტრუქტურებში აქვთ ნულის ტოლი კოორდინაციული რიცხვი, ე. ი. ატომებს მათ მოლეკულაში არ გააჩნიათ მათთან კოვალენტური ბმებით დაკავშირებული უახლოესი მეზობლები. ამ ნივთიერებებს აქვთ ენოთატომიანი მოლეკულები, რომლებიც დაკავშირებულია ერთმანეთთან ვანდერვალსური ძალებით. ამ თვალსაზრისით კეთილშობილი ვაზების სტრუქტურები ცხრილში ისევე უნდა აღინიშნოს, როგორც VII-ბ ქვეჯგუფის სტრუქტურები.

ცხრილში არ არის სპეციალურად გამოყოფილი უმჭიდროესი წყობის მოლეკულური სტრუქტურების ტიპები. მაგრამ, რადგან ვანდერვალსიური ძალები, ისევე როგორც მეტალურები, არ არიან მიმართულების მქონე, ამიტომ მოსალოდნელია, და სინამდვილეშიც არის, მოლეკულურ სტრუქტურებს შორის ქიმიური ელემენტების სტრუქტურები, სადაც მოლეკულების განლაგება ერთერთი უმჭიდროესი წყობის ტიპისაა. ასეთი სტრუქტურები გვხვდება ყველა ჯგუფში, სადაც კი არის მოლეკულური სტრუქტურები. VII-ბ ქვეჯგუფში ამის მაგალითს წარმოადგენს წყალბადის სტრუქტურა, რომელიც კრისტალდება ჰექსაგონალური უმჭიდროესი წყობის ტიპში ლერძების იდეალური ფარდობით $c/a=1,633$. ეს, ალბათ, შედეგია მოლეკულის ბრუნვისა კრისტალურ მესერში ნებისმიერ ტემპერატურაზე, თვით აბსოლუტური ნულის დროსაც კი. მოლეკულების კუბური და ჰექსაგონალური უმჭიდროესი წყობის ტიპები გვხვდება კრისტალურ სტრუქტურებში ეანგბადის, აზოტისა და ფოსფორისა ციკ და სადაც დაბალტემპერატურული მოდიფიკაცია, როგორც ჩანს, წარმოადგენს P_4 ტეტრაედრულად აგებული მოლეკულების უმჭიდროეს კუბურ წყობას. შემგაჟმეულ ცხრილში ყველა მსგავსი სტრუქტურა ნაჩვენებია როგორც მოლეკულური. აღნიშვნებში მოცემულია მხოლოდ ყველაზე არსებითი

მომენტი—ექვემდებარება თუ არა მოცემული მოლეკულური სტრუქტურა წესს $K=8-N$. უმქიდროესი წესით წყობის ტიპი, როგორც მეორეხარისხოვანი ფაქტი, სპეციალურად არ აღინიშნება.

კეთილშობილი გაზების სტრუქტურები, როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, შეიძლება განვიხილოთ როგორც მოლეკულური სტრუქტურები „ერთათომიანი“ მოლეკულებით, რომლებიც ფორმალურად ექვემდებარებიან წესს $K=8-N$; ამ ძვალსაზრისით ისინი აღინიშნება ისევე, როგორც ჰალოგენების სტრუქტურები.

III-ბ ქვეჯგუფის ელემენტებს $K=8-N$ წესის მიხედვით უნდა ჰქონდეთ კოორდინაციული რიცხვი 5. მაგრამ, როგორც ცნობილია კრისტალური მეს-რის თეორიიდან, სტრუქტურებში არ შეიძლება იყოს მეხუთე რიგის სინეტრისის ღერძი ანდა მრავალკუთხედი ხუთი ერთნაირი წვეროთი. ამიტომ ძალიან ძლიერიც რომ ატომების ტენდენცია შემოიფარგლონ ხუთი მეზობელი ატომით, მაინც ვერ წარმოიშობა ისეთი წესიერი სტრუქტურები, როგორიც ზემოთ სხვა კოორდინაციული რიცხვებისათვის იყო განხილული. საკითხა აგრეთვე ვიქონიოთ მხედველობაში, რომ ძლიერ დამახინჯებული სტრუქტურებიც კი, რომელთა კოორდინაციული რიცხვია 5, არ შეიძლება განხორციელდეს მხოლოდ კოვალენტური ბმით, არასაკმარისი სავალენტო ელექტრონების გამო. ამის გარდა, III-ბ ქვეჯგუფი საკმაოდ შორსაა იმ ელემენტებისაგან, რომელთაც მკვეთრად გამოხატული არამეტალური თვისებები აქვთ, და ამიტომ საკითხა კოვალენტურ ტენდენციასთან ერთად მხედველობაში ვიქონიოთ ნორმალური მეტალური სტრუქტურების წარმოქმნისადმი მკვეთრად გამოხატული სწრაფვა. ამ დაპირისპირებული ტენდენციების „ბრძოლის“ შედეგად მოცემულ ქვეჯგუფში თავისებური გამოჩაქლისის სახით წარმოიქმნებიან „მახინჯი“ სტრუქტურები, ისეთები, როგორიცაა, მაგალითად, გალიუმი, ინდიუმი, ბორი.

Al და Te სტრუქტურები ნორმალური მეტალური სტრუქტურებია. მათ შესახებ ქვემოთ ვაღმოგვცემთ.

დაბოლოს, რჩება II-ბ ქვეჯგუფის ელემენტები. მათი სტრუქტურები მოკლედ განვიხილოთ. $K=8-N$ წესის თანახმად მოსალოდნელი კოორდინაციული რიცხვია 6. მართალია, ამ ელემენტებს, ისევე როგორც წინა ჯგუფში, არ ყოფნით სავალენტო ელექტრონები საკითხა რაოდენობის კოვალენტური ბმის წარმოსაქმნელად: მეტალური ტენდენციებიც გამოხატული აქვთ საკმაოდ მკვეთრად. ამიტომ მათი სტრუქტურები ძალიან გავს მეტალური ელემენტების ნორმალურ სტრუქტურებს, რომელთა კოორდინაციული რიცხვია 12. მაგრამ, როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, ისინი მაინც არ შეიძლება მივაკუთვნოთ უმქიდროესი სფერული წყობის სტრუქტურულ ტიპებს, რადგან მხოლოდ ემსგავსებიან მათ, კოორდინაციული რიცხვის 12-ის ნაკვლად არის მეზობელი ატომების ორი ჯგუფი: 6—უმოკლეს მანძილზე და 6—მათზე რამდენადმე მეტ მანძილზე.

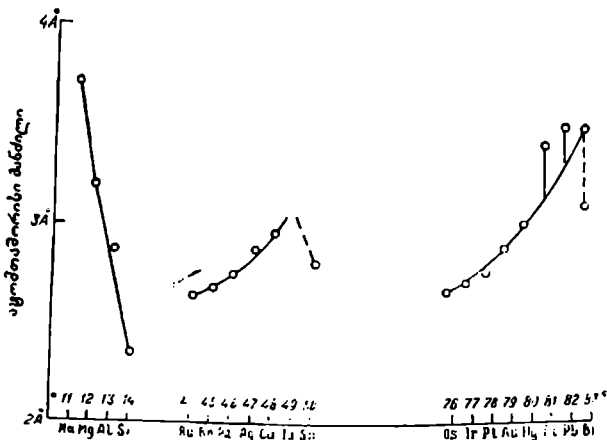
მაგალითად, Zn, Cd და Hg-სათვის ატომთშორისი მანძილების შესაბამისი მნიშვნელობები იქნება: 2,66 და 2,91, 2,97 და 3,29 და, ბოლოს, 3,00 და 3,47.

ეს გვაძლევს ფორმალურ უფლებას ჩავთვალოთ, რომ Zn, Cd და Hg სტრუქტურები $K=8-N$ წესს აკმაყოფილებენ.

ამრიგად, თუ შევჯამებთ პერიოდული სისტემის მარჯვენა ნაწილის ელემენტების სტრუქტურების ზოგად მიმოხილვას, შეიძლება ვთქვათ, რომ ამ ელემენტების უმრავლესობას აქვს მოლეკულური სტრუქტურები ანდა სტრუქტურები, რომლებიც ექვემდებარებიან $K=8-N$ წესს. ბევრი ამ ელემენტის სტრუქტურა შეესაბამება იუმ-როზერის წესს და ამავე დროს წარმოადგენს მოლეკულურს. არსებული ზოგიერთი რთული სტრუქტურა საერთო კანონ-ზომიერებას არ არღვევს.

§ 5. თავისებურება III-ს და IV-ს ძვეჯგუფების ელემენტებისა, რომელთაც აქვთ ტიპური ვიბრაციული სტრუქტურები

ოთხ ელემენტი; რომლებიც მენდელეევის პერიოდული სისტემის მარჯვენა ნაწილშია, აქვს უმკიდროესი წყობის ტიპის სტრუქტურები; Al, Ga და In, Pb და აგრეთვე Sn, რომელსაც აქვს კუბური უმკიდროესი წყობის ძლიერ მსგავსი ტეტრაგონალური სტრუქტურა. ეს ფაქტი აიხსნება ცნობილი ჰიპოთეზით, რომლის თანახმად აღნიშნული ელემენტები კრისტალურ მდგომარეო-



ნახ. 238. ანომალია Pb, Tl, Al და In-ის ატომთშორის მანძილებში

ბაში არ გასციემენ ყველა სავალენტო ელემენტონს. ოთხვალენტო ელემენტის ტყვიის მარილები ვიცობით ნაკლებ მდგრადებია, ვიდრე ორვალენტო ელემენტის. სავალენტო ელემენტის მარილები ნაკლებ მდგრადია, ვიდრე ერთვალენტო ელემენტის მარილები. ამ ელემენტების ატომები შედიან კრისტალურ სტრუქტურებში და საერთო სარგებლობაში გადასცემენ სავალენტო ელემენტების მხოლოდ ნაწილს, რომლებიც არასაკმარისი იქნება კოვალენტური ბმების საჭირო რაოდენობის წარმოსაქმნელად. მარტივ ნივთიერებათა სტრუქტურებში ანომალიური ატომთშორისი მანძილები შეიძლება გამოვლენდეს სავალენტო ელემენტების არასრული დაკარგვის დამადასტურებლად.

238 ნახაზზე აბსცისთა ღერძზე განლაგებულია მენდელეევის პერიოდული ცხრილის 3, 5 და 6 პერიოდის ელემენტთა ატომური ნომრები, ორდი-

ნატოა ლერძზე—ატომთშორისი მანძილები. როგორც ვხედავთ, ეს მანძილები Pb, Tl, Al და In მეტი აქვთ, ვიდრე მოსალოდნელი იყო იმ მრუდის მიხედვით, რომელიც დიაგრამაზე მეზობელი ელემენტების შესაბამისი მნიშვნელობების წერტილებს აერთებს. Pb, Tl, In და Al სტრუქტურებში კოლექტივობის ელექტრონების არასაკმარისი რაოდენობა, იმავე ქვეჯგუფის სხვა ელემენტების შესაბამის რაოდენობასთან შედარებით, იწვევს ბმის შესუსტებას. შედგად მიიღება რამდენადმე გადიდებული (დაახლოებით $C_{15} KX$ -ით) ატომთშორისი მანძილები მეზობელ ელემენტებთან შედარებით, რომლებიც კრისტალურ მდგომარეობაში მთლიანად კარგავენ თავის სავალენტო ელექტრონებს.

ალუმინის ზემოხსენებული არანორმალური თვისებების გარდა მისი ანომალა შეიძლება დავინახოთ, იუმ როზერის მიხედვით, თუ შევადარებთ Al-სა და მისი მეზობელი ელემენტების ლობის ტემპერატურებს:

Na	Mg	Al	Si
97°	650°	650°	1420°

ალუმინის ლობის ტემპერატურის გადიდება მავნიუმთან შედარებით მხოლოდ 8°-ით ეწინააღმდეგება მოკლე პერიოდების ელემენტების ლობის ტემპერატურის ჩვეულებრივ გადიდებას ელემენტის ვალენტობის ზრდისას.

§ 6. ელემენტების ქვეჯგუფებად დანაწილება პერიოდულ სისტემაში კრისტალოქიმიური მონაცემების საფუძველზე

ამ პარაგრაფში გადმოცემული იქნება მარტივ ნაერთთა კრისტალური სტრუქტურების ზოგადი კრისტალოქიმიური კანონზომიერების გამოყენების შესაძლებლობა პერიოდული სისტემის ელემენტების ქვეჯგუფებად დაყოფის დასაბუთებისათვის. საკმე ისაა, რომ თანაბეროდვე ლიტერატურაში განხილულია მენდელეევის ცხრილის ათამდე ვარიანტი. ამასთან, ავტორები საჭიროდ არ თვლიან დაასაბუთონ ჯგუფებად დაყოფის ესა თუ ის ვარიანტი. ერთი და იგივე ელემენტები ზოგ ავტორს მოთავსებული აქვს მთავარ, ხოლო ზოგს თანაურ ქვეჯგუფებში. ამის გარდა, ქვეჯგუფების მოცულობაც მუდმივი არ არება.

ეს ვარიანტები დაიყვანება მოკლე პერიოდების ელემენტების სხვადასხვა სახით განლაგებამდე გრძელი პერიოდების ელემენტებს ზემოთ. განსაკუთრებით ხშირ გადაადგილებას განიცდიან II, III და IV ქვეჯგუფების მოკლე პერიოდების ელემენტები და აგრეთვე წყალბადი. ზოგჯერ მოკლე პერიოდების ელემენტებს ათავსებენ გრძელი პერიოდების ქვეჯგუფების ელემენტებს შორის. გარდა ამისა, ჩვეულებრივ არ გამოყოფენ VII^b ქვეჯგუფს, რადგან მას ნულოვან ჯგუფად თვლიან.

ყოველივე ეს ღიდ გაუგებრობას ქმნის სასწავლო ლიტერატურაში.

1942 წელს ჩვენ პირველად შევეცადეთ კრისტალოქიმიური კანონზომიერებანი გამოვეყენებია 235 ნახაზზე აღნიშნული ვარიანტის დასასაბუთებლად. უკანასკნელ წლებში ლიტერატურაში გამოჩნდა მარტივ ნივთიერებათა სტრუქტურების განსაზღვრის დარგში ახალი ექსპერიმენტული სამუშაოების აღწერა, რაც მთლიანად ასაბუთებს ელემენტთა ქვეჯგუფებად განაწილების ჩვენი

ვარიანტის სისწორეს. ასეთი განაწილების უპირატესობა იმ გარემოებით დასტურდება, რომ ეს უკვე მესამე გზაა, რომელსაც მივყავართ თითქმის იმავე ვარიანტამდე, რომელთანაც სრულიად სხვა მოსაზრებების საფუძველზე მივყავართ აბეგის და ბანეტის (1933 წ.) და აგრეთვე ბ. ვ. ნეკრასოვის (1935 წ.) მიერ ჩატარებულ გამოკვლევებს.

ჩვენს მიერ მიღებული ვარიანტი ბ. ვ. ნეკრასოვის ვარიანტისაგან მხოლოდ ინერტული გაზების ქვეჯგუფის სახელწოდებით განსხვავდება. ჩვენ მათ ვთვლით VIII ბ ქვეჯგუფად, ხოლო ბ. ვ. ნეკრასოვის, ისევე როგორც ბევრ სხვას, საჭიროდ მიაჩნია გამოყოს ისინი ცალკე—ნულოვან—ჯგუფად. ჩვენი თვალსაზრისით ამისათვის არავითარი საფუძველი არ არის. თუ ატომის გარე შრეზე იმყოფება ერთი ელექტრონი, ქვეჯგუფს უწოდებენ პირველ, ორის შემთხვევაში—მეორეს, ... , შვიდის შემთხვევაში—მეშვიდეს და თუ რვა ელექტრონია, მაშინ შესაბამისად უნდა ვუწოდოთ მერვე და არა ნულოვანი, როგორც ამას ჩვეულებრივ აკეთებენ. კეთილშობილი გაზები ამთავრებენ პერიოდებს და არ იწყებენ ახლებს. ზოგიერთი აეტორი უფრო შორს მიდის და თვით ნულოვან ჯგუფშიც კი ორ ქვეჯგუფს განასხვავებს. ეს უკვე პრინციპული შეცდომაა.

ფიზიკური მეთოდებით კვლევის საფუძველზე ელემენტების ქვეჯგუფებად დაყოფის ნაკლი ის არის, რომ სხვადასხვა თვისებისათვის მიიღება ცხრილების სხვადასხვა ვარიანტი. მაგალითად, სპექტრული თვისებებით წყალბადი ანალოგიურია ტუტე მეტალებისა, ხოლო ბელიუმში—ტუტემიწამეტალებშია. ამიტომ ეს ორივე ელემენტი პერიოდული სისტემის ცხრილში შრომებში, რომლებიც მიძღვნილია ქიმიური ელემენტების სპექტროსკოპიული გამოკვლევებისადმი, მოთავსებულია პირველ და მეორე ჯგუფებში, რაც ამ თვისებების საფუძველზე სრულიად გამართლებულია. მაგრამ მეორე ჯგუფში ჰელიუმის მოთავსება არ იქნება გამართლებული, თუ კლასიფიკაციას საფუძველად უდევს არა სპექტრული, არამედ რომელიმე სხვა ფიზიკური თვისებები.

ჩვეულებრივი ქიმიური მეთოდებით ელემენტების ქვეჯგუფებად დაყოფის საერთო ნაკლი ის არის, რომ ყოველ ელემენტის თვისება შეისწავლება რეაქციის პროცესში, ე. ი. სხვა ელემენტებთან ურთიერთქმედებისას. და სწორედ ამ უქანასკნელთა თვისებებზე და გარემო პირობებზე არის დამოკიდებული საკვლევი ელემენტის ქცევა. მხოლოდ კრისტალოქიმიური მეთოდი არის დაზღვეული ამ ნაკლისაგან. ამ მეთოდით არის შესწავლილი კრისტალური სტრუქტურები მეტალებისა და არა მეტალებისა ისეთ მდგომარეობაში, როდესაც მოცემული ელემენტის ატომები „ურთიერთქმედებენ“ მხოლოდ საკვლევი ელემენტის ატომებთან, რაც წარმოადგენს გარკვეულ უპირატესობას.

გარდა ამისა, სხვა ქიმიურ მეთოდებთან შედარებით, რომლებიც ნივთიერებებს ყოველთვის სწავლობს გარდაქმნის პროცესში, რის გამოც მათ შეიძლება ვუწოდოთ „დინამიკური“ მეთოდები, აღნიშნული მეთოდი არის „სტატიკური“, რადგან ნივთიერებას იგი სწავლობს წყნარ მდგომარეობაში. სტატიკურობის გამო, მარტივ ნივთიერებათა სტრუქტურების შესწავლით მიღებული შედეგები ძალიან მოხერხებულია სისტემატიკის მიზნით გამოყენებისათვის.

ახლა შეიძლება გადავიდეთ თვით ქვეჯგუფებად ელემენტების დაყოფაზე.

VIII-ბ ქვეჯგუფი შეიცავს ყველა კეთილშობილ გაზს. VIII-ბ ქვეჯგუფს, გარდა ყველა ჰალოგენისა, ეკუთვნის აგრეთვე წყალბადი. VI-ბ ქვეჯგუფში იმყოფებიან ელემენტები, რომლებიც, როგორც წინა შექთხევეებში, აკმაყოფილებენ წესს $K=8-N$, და აგრეთვე O და Po. V-ბ ქვეჯგუფის ელემენტები ხასიათდება შრეული სტრუქტურებით, სადაც შრეში ატომებს შორის მანძილი უფრო მცირეა, ვიდრე სხვადასხვა შრის ატომებს შორის, ან მოლეკულური სტრუქტურებით (N, P). V-ა ქვეჯგუფის ელემენტები—V, Nb და Ta, ზემოაღნიშნულებისაგან განსხვავებით, კრის ააღლებიან სივრცედაცენტრილ კუბურ სტრუქტურებში. IV-ბ ქვეჯგუფს შეადგენენ C, Si, Ge, Sn და Pb დაბახასიათებელი ალბისისებრი სტრუქტურებით (კოორდინაციული რიცხვი 4) უმრავლესობისათვის. ზოგი ავტორი ნახშირბადასა და სილიციუმს აკუთვნებს Ti, Zr, Hf და Th ქვეჯგუფს, რომელთაც აქვთ ტიპური მეტალური სტრუქტურები კოორდინაციული რიცხვით 12, რაც სრულიად არასწორად უნდა მივიჩნიოთ. როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, III-ბ ქვეჯგუფს, რიგი კრისტალოქიმიური მოსაზრების გამო, ჩვენ ვაკუთვნებთ B, Al, Ga, In და Tl. ამ ელემენტებს აქვთ რამდენაღმე ანომალური კრისტალური სტრუქტურები. მათგან გამოყოფთ III-ა ქვეჯგუფს—Sc, Y, La.

B და Al მიკუთვნება Ga ქვეჯგუფისაღმე და არა Sc, შეიძლება დავამტკიცოთ ასევე გარე ელექტრონული გარსის მსგავსებით, ე. ი. თუ ვისარგებლებთ ნეკრასოვის მეთოდის ანალოგიური მეთოდით. მართლაც, გარე გარსის აგებულება B, Al და Ga-ს ექნება $2s^2 2p^1$, $3s^2 3p^1$ და $4s^2 4p^1$, მაშინ როდესაც Sc-ს აქვს— $3d^1 4s^2$.

მსგავსი განსხვავება II ქვეჯგუფის ელემენტებს არ აქვთ. ამიტომ ამ კრიტერიუმს, მოცემულ შემთხვევაში, მხედველობაში ვერ მივიღებთ. II ჯგუფში Zn, Cd და Hg, როგორც ნივთიერებები, რომელთაც აქვთ ანომალური მეტალური სტრუქტურები და რომლებიც გარკვეულ ფარგლებში აკმაყოფილებენ წესს $K=8-N$, შეადგენენ *ბ* ქვეჯგუფს; Be, Mg, Ca, Sr და Ba შეადგენენ *ა*-ქვეჯგუფს და ხასიათდებიან ნორმალური მეტალური სტრუქტურებით.

I-ბ ქვეჯგუფი (Cu, Ag, Au) ხასიათდება წახნაგდაცენტრილი კუბური სტრუქტურით; I-ა (Li, Na, K, Rb, Cs) ჩვეულებრივ პირობებში სივრცედაცენტრალით. *ბ*-ქვეჯგუფის ელემენტების ატომთშორისი მინიმალური მანძილები (2,55; 2,88 და 2,87) ასევე მკვეთრად განსხვავდება შესაბამისი მანძილებისაგან (3,03; 3,71; 4,62 და 5,26) *ა*-ქვეჯგუფის ელემენტებში, რაც დამახასიათებელია სხვა ჯგუფებისთვისაც.

ამგვარად, სტრუქტურული კრისტალოქიმიური მონაცემებით I-ა, II-ა, III-ბ, IV-ბ, V ბ, VI-ბ, VII-ბ და VIII-ბ მთავარი ქვეჯგუფებია, დანარჩენები—თანაური.

§ 7. ძირითად ნაერთთა კლასიფიკაციის შესახებ

ვიდრე გადავიდოდეთ ქიმიურ ნაერთთა კლასიფიკაციაზე, საჭიროა ქიმიური ელემენტები დავაჯგუფოთ დ. ი. მენდელეევის პერიოდულ სისტემაში, ე. ი. ცხრილში გაფატაროთ რაღაც „საზღვრები“ ელემენტების სიმბოლოებს შორის (ან თვით სიმბოლოებზე), რომლებიც ვააერთიანებდა შედარებით მსგავს ელემენტებს და გამოყოფდა შედარებით არამსგავსებს.

ცხრილში ნებისმიერი საზღვრის გატარება, რა თქმა უნდა, პირობითია. გარეშე პირობებისა და გარემოსაგან დამოკიდებულებით ერთი და იგივე ელემენტი თავისთავს სხვადასხვაგვარად გამოავლენს: ერთ პირობებში ის შეიძლება ახლოს იყოს ერთი ტიპის ელემენტებთან, ხოლო სხვა პირობებში — სხვა ტიპის ელემენტებთან. ეს ყოველი კლასიფიკაციის გარდუვალი ნაკლია. შეიძლება ამ მიზეზის გამოა, რომ ქიმიანში დღემდე არ არის ქიმიურ ელემენტთა ერთი რომელიმე საერთოდ მიღებული კლასიფიკაცია.

მაგრამ ნაერთების ცალკეული ჯგუფების გამოყოფა და ერთობლივი განხილვა აუცილებელია. ცალკე განხილვა ყოველთვის მეტალურ ელემენტთა ნაერთების არამეტალურებთან, ცალკე განხილვა აგრეთვე ორგანული ნაერთები.

ზოგიერთ ავტორს კლასიფიკაციის საფუძვლად მიაჩნია ქიმიური ბმის ტიპი. ამ სისტემის ნაკლებობა შემოთ განვიხილეთ (იხ. 211 გვ). ამ მიზეზის გამო, კრისტალოქიმიის კურსის კითხვის დაწყების დღიდან (1946 წ.), არ შევკვდლო გამოგვეყენებინა ნაერთთა არსებული კლასიფიკაცია ქიმიური ბმის ტიპების მიხედვით და კლასიფიკაციის საფუძვლად მივიღეთ დ. ი. მენდელეევის პერიოდული სისტემა. ის ფაქტი, რომ ჩვენს მიერ გამოყოფილი ზოგიერთი ჯგუფი ან უბანი ნაერთებისა ემთხვევა სხვა ავტორების მიერ გამოყოფილ ჯგუფებს, არ ჩაითვლება კლასიფიკაციის ნაკლად ან მის სუსტ მხარედ. პირიქით, რადგან ყოველგვარი კლასიფიკაციის მიზანია მსგავს თვისებებიან ქიმიურ ნაერთთა ჯგუფებად გამოყოფა, ამიტომ ნაერთთა გაკვეთილი ჯგუფების დამთხვევა (ნაწილობოვრი ან სრული) სრულიად შესაძლებელია.

მენდელეევის ცხრილი შესაძლებლობას იძლევა უმრავლეს ნაერთებში სწრაფად მოვხახოთ უბანი, რომელშიც მოცემული ნაერთი შედის, ანდა იძლევა საშუალებას ავირჩიოთ ორ მდგომარეობას შორის გარდამავალი თვისებების ნაერთების უბანი. უკანასკნელი მდგომარეობა გამომდინარეობს თვით იმ ელემენტების ბუნებიდან, რომლებიც ამ ნაერთებს შეადგენენ. მათი „სახელწოდებ“ მდგომარეობა განაპირობებს იმას, რომ ისინი სხვებზე უფრო ადვილად რეაგირებენ გარემოზე და გარემო პირობების შესაბამისად ამტკიცებენ ხან ერთ და ხან მეორე უბანში მემავალი ნაერთების თვისებებს. ცხადია, რომ ასეთი ნაერთების აღწერა უნდა მოხდეს ერთ ჯგუფში, ერთ ადგილზე. მაგრამ აუცილებელია, რომ ეს აღწერა მითითებულ იქნას სხვა ჯგუფის ნაერთების აღწერისას. ზოგჯერ უფრო მოსახერხებელია გარდამავალ ნაერთთა ჯგუფების განხილვა ცალკე, საკმაოდ დიდი მოცულობის ტიპური ნაერთების ჯგუფების განხილვის შემდეგ.

პერიოდულ სისტემაში სპილენძის გატარების დროს ნაწილობოვრი უნდა მივიღოთ მარტივი ნივთიერებათა კრისტალური სტრუქტურების თავისებურებანი. მაგრამ მეტად ფორმალური და ამიტომ არასწორი იქნებოდა, კლასიფიკაციის საფუძვლად თუ მივიღებდით სტრუქტურულ ტიპებს. ერთი და იგივე სტრუქტურული ტიპი შეიძლება განპირობებულ იქნეს სხვადასხვა მიზეზით და ამიტომ შეიძლება დაიხასიათებელი იყოს სრულიად განსხვავებული ბუნების მარტივი ან რთული ნაერთებისათვის. მაგალითად, მეტალური სპილენძი და არგონი კრისტალდება იმ უპირობოების კუბური წყობის სტრუქტურულ ტიპში; NaCl და SnS₂ აქვთ ძალიან მსგავსი სტრუქტურები; ერთი და იმავე სტრუქტურული ტიპით ხასიათდებიან CsCl, BeCu, LaCd და სხვ., ურთიერთმსგავსი ქიმიური ნაერთები, ჩვეულებრივ, ერთი და იმავე ან-

და მსგავს სტრუქტურულ ტიპებში კრისტალდებიან, ამიტომ არ შეიძლება კლასიფიკაციის დროს სტრუქტურული ტიპების უგულვებელყოფა, მაგრამ უნდა გვახსოვდეს, რომ სტრუქტურული ტიპების რაოდენობა ბევრად უფრო ნაკლებია ქიმიურ ნაერთთა რაოდენობაზე და ამის გამო ერთი და იგივე სტრუქტურული ტიპი შეიძლება შეგვხედდეს განსხვავებული ბუნების ქიმიურ ნაერთებში. ცხადია აგრეთვე, რომ მსგავსი ბუნების ქიმიურ ნაერთებს, განსაკუთრებით იმათ, რომლებიც ერთ და იმავე ან მსგავს სტრუქტურულ ტიპებში კრისტალდებიან, ექნებათ, კერძოდ, ერთი და იგივე ან, უკიდურეს შემთხვევაში, მსგავსი ქიმიური ბმის ტიპი. მაგრამ ეს ფაქტი იქნება უკვე მეორადი, დაქვემდებარებული. ის იქნება ნაერთთა მიღებული კლასიფიკაციის შედეგი და არა მისი საფუძველი. ეს, რა თქმა უნდა, არ ნიშნავს იმას, რომ ქიმიური ბმის ტიპი არ იქნება მხედველობაში მიღებული. ქიმიურ ნაერთთა გარკვეული უბნის ან ჯგუფის აღწერისას ამ საკითხს ჯეროვანი ყურადღება უნდა მივაქციოთ.

§ 8. ოკაპი (ბინარული) და უფრო რთული ძვირფასი ნაერთების კლასიფიკაცია

მაშ რა საზღვრები უნდა გავატაროთ ქიმიური ელემენტების პერიოდული სისტემის ცხრილში? რა უბნებია ცხრილში, რომლებიც აერთიანებენ ყველაზე მეტად მსგავს ქიმიურ ელემენტებს?

უმნიშვნელოვანესი ვერტიკალური საზღვარი ცხრილში გადის IV-ბ ქვეჯგუფის ელემენტებზე (ნახ. 235). IV-ბ ქვეჯგუფის უმეტესი ელემენტების სტრუქტურები ემორჩილებიან წესს $K=8-N$, მაგრამ იმ ელემენტებისაგან განსხვავებით, რომლებიც საზღვრიდან მარჯვნივ მდებარეობენ, მათი სტრუქტურები ჰომოდენსურია და ამ მხრივ ისინი საზღვრიდან მარცხნივ მდებარე მეტალური ელემენტების მსგავსები არიან.

ამრიგად, საზღვრის მარჯვნივ განლაგებული არიან ჰეტეროდენსური სტრუქტურის მქონე ელემენტები, რომლებიც ემორჩილებიან წესს $K=8-N$, მარცხნივ კი ელემენტები ჰომოდენსური ანდა თითქმის ჰომოდენსური სტრუქტურებით, რომლებიც ზუსტად არ ემორჩილებიან წესს $K=8-N$. თვით IV-ბ ქვეჯგუფის ელემენტებს კი როგორც ერთის, ისე მეორის ნიშნები აქვთ: ერთი მხრივ, მათი სტრუქტურები ჰომოდენსურია, ხოლო, მეორე მხრივ, მათი უმრავლესობა ემორჩილება წესს $K=8-N$. სინამდვილეში ამ ელემენტების ორმაგი ბუნება ვლინდება არა მარტო მათი მარტივი ნივთიერებების სტრუქტურებში, არამედ მთელ რივ ქიმიურ თვისებებშიც. მაგალითად, ისეთ ნაერთებში, როგორიცაა SnO_2 და PbO_2 , რომლებიც კრისტალდებიან რუტილის სტრუქტურულ ტიპში, ანდა PbF_2 —ფლუორიტის (CaF_2) სტრუქტურულ ტიპში, IV-ბ ქვეჯგუფის ელემენტები არიან ელექტროდადებითები. ისეთ ნაერთებში კი, როგორიც არის, მაგალითად, Mg_2Sn , Mg_2Pb , რომლებიც კრისტალდებიან ანტიფლუორიტის (Na_2O) სტრუქტურულ ტიპში, IV-ბ ქვეჯგუფის იგივე ელემენტები ასრულებენ ელექტროუარყოფითი როლს.

ნახშირბადის დონეზე საზღვარი აღნიშნულია წყვეტილი ხაზით, რადგან ნახშირბადისათვის უფრო მეტად დამახასიათებელია გრაფიტის და არა ალ-

მასის სტრუქტურა. მაინც ყველა ზემოთქმული ალმასის სტრუქტურას ეკუთვნის.

ამ სახეობის მარჯვნივ უკვე აღარ გვხვდება „მეტალური“ სტრუქტურული ტიპები.

ამრიგად, სახლეარი, რომელიც გადის IV ბ ქვეჯგუფზე, მეტალურ ელემენტებს (მეტალებს) გამოჰყოფს არამეტალურებისაგან (აოამეტალებისაგან). ერთი ვერტიკალური სახლეარის დადგენაც საკმარისია, რომ მოვახდინოთ ბინარული ქიმიური ნაერთების პირველი დაყოფა სამ დიდ უბნად, როგორცაა:

1. ინტერმეტალური ნაერთების უბანი, ე. ი. იმ ელემენტების ნაერთები, რომლებიც ურთერთთან, სახლეარიდან მარცხნივ იმყოფებიან.

2. მეტალური ელემენტების ნაერთები არამეტალურებთან. ეს ნაერთები ჩვეულებრივ ემორჩილებიან ვალენტობის წესს და წარმოადგენენ არაორგანული ქიმიის და მინერალოგიის შესწავლის ძირითად საგანს. ამიტომ ჩვენ ამ ნაერთებს არაორგანულ ნაერთებს ვუწოდებთ და ამ ტერმინით ვისარგებლებთ სიტყვის არასრული მნიშვნელობით, ვიდრე ეს მიღებულია ჩვეულებრივ.

ამ ორი ჯგუფის ერთ ჯგუფად გაერთიანება, როგორც ამას ბევრი ავტორი აკეთებს, ხილოდ იმის საფუძველზე, რომ ისინი ორგანულ ნაერთებს არ წარმოადგენენ. კრიტიკას ვერ უძლებს.

3. წინა უბნების ანალოგიურად, ნაერთების მესამე უბანი შეიძლება შეგვედგინა არამეტალური ელემენტებისაგან. მაგრამ, თვისებებით ეს ელემენტები გაცილებით მკვეთრად განსხვავდებიან ერთიმეორისაგან, ვიდრე მეტალები. ამიტომ უფრო ერთგვაროვანი ნაწილების გამოსაყოფად საჭიროა გავატაროთ კიდევ „დიაგონალური სახლეარი“, რომელიც ბორიდან ასტატინამდე გადის (№ 85). მარჯვნივ ამ სახლეარიდან განლაგებულია ელემენტები, რომელთა კრისტალური სტრუქტურები ერთი მოდიფიკაციისათვის ხაინც მოლექულურია (ანდა რთული, სადაც $K < 8 - N$, მაგალითად, გრაფიტი). ზოგიერთი ატორი მათ უწოდებს ელემენტ-ორგანოვანებს. ამ ელემენტების ნაერთები შეადგენენ მოლექულური, ანუ ორგანული, ნაერთების უბანს ამ სიტყვის უფრო ფართო გაგებით, ვიდრე ჩვეულებრივ არის მიღებული, ე. ი. ამ უბანში ხედებიან ელემენტ-ორგანოვანების ნაერთები არა მარტო ნახ. რ. ბადთან, არამედ ერთიმეორესთანაც. ამ ნაერთების უბანს ჩვენ ვუწოდებთ ორგანული ნაერთების და მათი ანალოგების უბანს.

იმ ელემენტებისათვის, რომლებიც მდებარეობენ დიაგონალური სახლეარის ქვემოთ (Sb, Bi, Te, Po), ვინარჩუნებთ ძველ ტერმინს — „ნახევრადმეტალებს“. თუ მათი სტრუქტურები არ ემორჩილებიან იუმ-როზერის წესს, მაშინ $K > 8 - N$. ამ ელემენტების ნაერთები ერთიმეორესთან არ შეადგენენ ნაერთების განსაკუთრებულ უბანს, რადგან თავიანთი თვისებებით ისინი უახლოვდებიან ხან ერთ, ხან მეორე და ხან მესამე უფრო ტიპურ ნაერთთა ჯგუფს. ნახევრად მეტალური ელემენტების ნაერთების განხილვა, ისევე როგორც ელემენტებისა, რომლებზედაც გადის „სახლეარები“, უფრო მოსახერხებელია ცალკე, მას შემდეგ, როცა განხილული იქნება ტიპური ნაერთები. ბორის სტრუქტურისათვის, რომელიც მდებარეობს თვით დიაგონალურ სახლეარზე. $K \approx 8 - N$.

პირველი უბნის ნაერთებისათვის დამახასიათებელი იქნება მეტალური ბმა. მეორე უბანი დახასიათდება ტიპური იონური ბმიდან (NaCl ტიპის)

ტიპიურ კოვალენტურამდე (PtS ტიპის) თანდათანობით გადასვლით. შესაძლებელია ნაერთებს ჩვეულებრივ აქვთ ჰეტეროდამური სტრუქტურები ზოლექულის შიგა კოვალენტური ბმით და მოლეკულებს შორის ნარჩენი ბმით. ნახევრად მეტალური ელემენტების ნაერთები თავისი ხასიათით უახლოვდებიან ხან ერთ, ხან მეორე და ხან მესამე უბანს შესაერთებელი ელემენტების თვისებებისა და გარემო პირობების შესაბამისად.

თავის ბზრივ, ცალკეული უბნების ფარგლებში შეიძლება გამოყოფილ იქნას ელემენტების უფრო მცირე „ოჯახები“ ეს განსაკუთრებით მნიშვნელოვანია მეტალებისათვის, რომლებიც შეადგენენ ყველა ელემენტის სამ მეთაულს. უფრო მოხერხებულია მეტალების დაყოფა *a*-მეტალებად (*M_a*) და *b*-მეტალებად (*M_b*) და პირველთა შორის ტურე და ტურე მიწათა მეტალების (*M₁*) განცალკევება გარდამავალთაგან (*M₂*) ამ უკანასკნელებისაგან ლანთანიდებისა და აქტიანიდების (*M₃*) გამოყოფით, რომელთა განხილვა უფრო მოხერხებულია III-*a* ქვეჯგუფის მეტალებთან ერთად.

ნაკლებ მნიშვნელოვანია მეორე ვერტიკალური საზღვარი, რომელიც გადის I-*b* და II *b* ქვეჯგუფებს შორის. იგი გამოყოფს ნამდვილ მეტალებს და ნარჩენებისაგან.

შესაძლებელია, კიდევ უფრო ნაკლებ მნიშვნელოვანი საზღვარი ინერტულ ვაზებს დანარჩენი არამე ჯალური ელემენტებისაგან გამოჰყოფს.

ტიპიურ არამეტალურ ელემენტებს აღენიშნავენ *X* ასოთი ან და საერთოდ ანბანის უკანასკნელი ასოებით, ნახევრად მეტალებს — *T* ასოთი.

ბინარული ნაერთების ყველაზე ძარტივი სისტემატიკა, რომელიც მოგვცემდა ყველა მათი ნაირგვარობის მიმოხილვის საშუალებას, შეიძლება განვივითაროთ, თუ ამოვიწერთ ყველა ქიმიური ელემენტის სიმბოლოებს (მაგალითად, ატომური ნომერების ცხედვით) ტოლ მუალედებში ორ კოორდინატთა ღერძზე და კოორდინატული ნახევარკვადრატის ფართს დაეყოფთ უჯრედებად. მაშინ ყოველი უჯრედი ქიმიური ელემენტების გარკვეული წყვილის შესაბამისი იქნება. ელემენტების ეს წყვილი შეიძლება არც იძლეოდეს ერთმანეთთან ქიმიურ ნაერთებს, ანდა შეიძლება იძლეოდეს ერთ ან რამდენიმე ნაერთს. თუ ყოველ უჯრედში ამოვიწერთ ყველა ბინარული ნაერთის შესაბამის ელემენტებს, მაშინ მივიღებთ ბინარული ნაერთების სრულ და ძლიერ მარტივ სისტემატიკას. ასეთი სისტემის ნაკლი არა ვართო მის სიდიდესა. მისი ნაკლი აგრეთვე ისაა, რომ აგებულების ხასიათითა და თვისებებით მსგავსი ნაერთები ერთიმეორისაგან განცალკევებული აღმოჩნდებიან. კოორდინატული ნახევარკვადრატის ფართზე შეუძლებელი იქნება ურთიერთმსგავსი ქიმიური ნაერთების უბნების გამოყოფა.

მაგრამ, თუ წინასწარ გავაერთიანებთ ქიმიურ ელემენტებს და ამოვიწერთ მათ არა ატომური ნომრის მიხედვით, არამედ პერიოდული სისტემის ქვეჯგუფებად (ზემოდან ქვემოთ), მაშინ ასეთი სისტემატიკა მოკლებული იქნება ორივე აღნიშნულ ნაკლს (იხ. ცხრ. 27). მიზანმეწონილიცაა ასეთი თანმიმდევრობით განვიხილოთ ბინარული ნაერთების შესაბამისი ჯგუფებით მათი ფიზიკურ ქიმიური თვისებების აღწერით. თანაც ელემენტთა სამმაგ და უფრო რთულ ნაერთებს, რომლებიც ერთ უბანს ეკუთვნიან, ბევრი რამ ექნებათ საერთო შესაბამის ბინარულ ნაერთებთან და შეიძლება ისინი განვიხილოთ შესაბამისი ბინარული ნაერთების შემდეგ, ე. ი. აღწერა მოვახდინოთ არა მწკრივების, არამედ სვეტების მიხედვით.

ნივთიერებათა კლასიფიკაციის სქემა

მარტივი ნივთიერებები .	A				X
ორმაგი ნაერთები	AB	AX			XY
სამმაგი .	ABC	ABX	AXY		XYZ
ოთხმაგი	$ABCD$	$ABCX$	$ABXY$	$AXYZ$	$WXYZ$

მეტალური ელემენტების სამმაგი ნაერთები არამეტალურებთან უნდა გაეყოთ ორ ნაწილად: პირველში შევა ნაერთები ორი მეტალური და ერთი არამეტალური ელემენტით, მაგ., $FeCuS_2$, მეორეში—ერთი მეტალური და ორი არამეტალური ელემენტით, მაგ., $BaSO_4$.

$FeCu_2SnS_4$ ან K_2VF_6 ტიპის უფრო რთული ნაერთები უშუალოდ ესაზღვრება შესაბამის აღნიშნულ სამმაგ ჯგუფებს და განხილული იქნება მათ შემდეგ.

რასაკვირველია, ცალკე ჯგუფს შეადგენენ რთული ნაერთები ნეიტრალური ნაწილაკებით, მაგალითად, კრისტალოჰიდრატები.

ნაერთების ყოველ ჯგუფში აღწერა შეიძლება ვაწარმოოთ სტრუქტურული ტიპების მიხედვით.



ინტერმეტალური ნაერთების კრისტალოქიმია

§ 1. ატომთა „მეტალური“ ჩადიუსების სისტემა

„მეტალური“, ანუ ატომური, რადიუსების სიდიდეები მიიღება სუფთა მეტალების სტრუქტურებში უმოკლესი ატომთშორისი მანძილების განახევრებით; მეტალები ხასიათდებიან კოორდინაციული რიცხვით 12. თუ მეტალის სტრუქტურა ხასიათდება სხვა კოორდინაციული რიცხვით, მაშინ ატომური რადიუსის სიდიდის მისაღებად საკმარისი არ არის უმოკლესი ატომთშორისი მანძილის ნახევრის ცოდნა. ამ მნიშვნელობაში უნდა იქნეს შეტანილი შესწორება კოორდინაციულ რიცხვზე. შესწორების სიდიდეები მოცემულია 16 ცხრილში 178 გვერდზე.

ატომთშორისი მანძილების მნიშვნელობათა საფუძველზე ელემენტთა პერიოდული სისტემის *a* ქვეჯგუფის ყველა და პირველი სამი *b* ქვეჯგუფის მეტალებისათვის და Pb-სათვის შედგენილ იქნა (გ. ბ. ბოკი, 1953 წ.) ატომური რადიუსების ცხრილი (იხ. ცხრ. 28).

Al, Tl და Pb მეტალთა რადიუსები, გამოთვლილი მათი კრისტალური სტრუქტურების ატომთშორისი მანძილებიდან, როგორც ჩანს, გაზრდილია დაახლოებით 0,15 kX-ით იმის გამო, რომ ამ ელემენტთა ატომებს სუფთა მეტალებში არა აქვთ მთლიანად დაკარგული თავიანთი სავალენტო ელექტრონები. მაგრამ მყარ ხსნარებში და ინტერმეტალურ ნაერთებში ისინი შეიძლება მთლიანად იონიზებული იყოს.

მონაცემები IV—VI-ბ ქვეჯგუფთა ელემენტებისა და G₂-თვის აღებულია ცნობარებიდან, ნახევრად მეტალური ელემენტების ატომური რადიუსების განსაზღვრა ხდება ჩვეულებრივ, ატომთშორისი მანძილების მნიშვნელობათა საფუძველზე, მეტალებთან ამ ელემენტების ნაერთებში, თუ შესაბამისი სტრუქტურები ეკუთვნის ერთ-ერთ იმ სტრუქტურულ ტიპს, რომელიც დამახასიათებელია ნორმალური ინტერმეტალური ნაერთებისათვის.

§ 2. ორმაგ სისტემაში მებტალური ატომების ურთიერთმდებარეობის ტიპები

სხვადასხვა მეტალთა ატომები ერთიმეორესთან სხვადასხვანაირად ურთიერთქმედებენ. ერთ შემთხვევაში მათ შეუძლიათ ქიმიურად არ იმოქმედონ ერთიმეორეზე არც მყარ და არც თხევად მდგომარეობაში. ასეთი ბინარული სისტემა წარმოადგენს ორ, ერთიმეორეში შეურეველ, თხევად ფენას. მეორე

ბორთუნი რადიუმიდან ცხილი

პერიოდები	პერიოდები															
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	IB	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb
1																
2	Li 1,55	Be 1,13														
3	Na 1,89	Mg 1,40														
4	K 2,36	Ca 1,97	Sc 1,64	Ti 1,46	V 1,34	Cr 1,27	Mn 1,50	Fe 1,24	Co 1,25	Ni 1,24	Cu 1,24	Zn 1,39	Ga 1,39	Ge 1,37	As 1,45	Se 1,45
5	Rb 2,48	Sr 2,15	Y 1,81	Zr 1,60	Nd 1,45	Mo 1,39	Tc 1,36	Ru 1,34	Rh 1,34	Pd 1,34	Ag 1,34	Cd 1,34	In 1,34	Sn 1,34	Sb 1,34	Te 1,34
6	Cs 2,68	Ba 2,21	La 1,87	Hf 1,59	Ta 1,46	W 1,40	Re 1,37	Os 1,35	Ir 1,35	Pt 1,33	Au 1,44	Hg 1,60	Tl 1,71	Pb 1,75	Bi 1,75	Po 1,75
7	Fr 2,80	Ra 2,35	Ac 2,09													

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
1,83	1,82	1,82		1,81	2,02	1,78	1,77	1,77	1,76	1,75	1,74	1,93	1,74

Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	E	Fm	Mv
1,80	1,62	1,53	1,50	1,62							

უკიდურესი შემთხვევა იქნება გარკვეული ქიმიური ნაერთის წარმოქმნა ორ ალბელ მეტალს შორის. ამ ორ ზღვრულ შემთხვევას შორის განლაგდება სისტემები, რომლებშიც ორი მეტალი ერთიმეორეს თხევად მდგომარეობაში შეერევა და წარმოქმნის ეტექტიკას მყარ მდგომარეობაში, და სისტემები, რომლებშიც მეტალები წარმოქმნიან მყარი ხსნარების უწყვეტ რიგს. ამგვარად, თუ დავანაწილებთ სისტემებს კომპონენტთა ქიმიური ურთიერთქმედების ზრდის შესაბამისად, მიიღება შემდეგი რივი: ა) მეტალები არ ურთიერთქმედებენ არც მყარ და არც თხევად მდგომარეობაში; ბ) მეტალები ერთიმეორეს შეერევიან თხევად მდგომარეობაში, ხოლო მყარში წარმოქმნიან ეტექტიკას; გ) მეტალები ერთიმეორესთან წარმოქმნიან მყარ ხსნარებს შედგენილობის ყველა ინტერვალში; დ) მეტალები ერთიმეორესთან წარმოქმნიან ერთ ან რამდენიმე ინტერმეტალურ ნაერთს.

ამ შემთხვევებს შორის, რა თქმა უნდა. არ ირსებობს მკვეთრი ზღვარი. მეტალები შეიძლება არ ურთიერთქმედებდნენ ერთ განსაზღვრულ პირობებში, მაგრამ მოქმედებდნენ სხვა პირობებში ანდა მოქმედებდნენ შედგენილობის მეტნაკლებად შეზღუდულ ფარგლებში. მყარი ხსნარები შეიძლება იყოს არა მარტო უწყვეტი, არამედ მოიცავდეს შედგენილობის უფრო ფართო ან ვიწრო არეს. ინტერმეტალური ნაერთები შეიძლება იყოს მდგრადი ანდა შეიძლება წარმოიქმნას მყარი ხსნარების დაშლის შედეგად (ზესტრუქტურები). ინტერმეტალურ ფაზებს შეიძლება ჰქონდეთ ჰომოგენურობის შეზღუდული არე და ამ მხრივ ძალიან გავდნენ ჩვეულებრივ არაორგანულ ნაერთებს, ანდა შეიძლება ჰქონდეთ ჰომოგენურობის ძლიერ ფართო არე, ე. ი. იძლეოდნენ მყარი ხსნარების ფართო არეს ერთ-ერთი ან ორივე კომპონენტით.

ყველა ეს შემთხვევა მკვეთრ საზღვარს სპობს ზემოაღნიშნულ ურთიერთქმედების ტიპებს შორის. მიუხედავად ამისა, მეთოდურად გამართლებულია მათი ცალკე-ცალკე განხილვა განხილული ტიპური მაგალითების ჩვენებით და მისალოდნელ გადახრებზე ანდა სხვა რიგებში თანდათანობით გადასვლებზე და მათ მიერ ურთიერთ გადაფარვაზე მითითებით.

§ 3. ვებალთა სისტემები, რომლებიც ორ თხევად ფენას ან ვებებიკას წარმოქმნიან

მეტალებს, რომლებიც ერთიმეორეს არ შეერევიან არც მყარ და არც თხევად მდგომარეობაში, ანდა თხევად მდგომარეობაში შეერევიან, ნაგრამ მყარში არც მყარ ხსნარებს იძლევიან, არც ნაერთებს და მხოლოდ ეტექტიკას იძლევიან, ჩვეულებრივ მკვეთრად განსხვავებული ზომის ატომები აქვთ. თუ მეტალთა რადიუსები მსგავსია, ეს განაპირობებს მყარი ხსნარების წარმოქმნას. მაგალითად, K და Li წარმოქმნის ორ თხევად ფენას, ხოლო K Pb თან და Cs-თან მყარი ხსნარების უწყვეტ რიგს იძლევა ($r_{Li}=1,55$; $r_{Na}=1,89$; $r_{K}=2,36$; $r_{Rb}=2,48$; $r_{Cs}=2,68$). მაგნიუმი ($r=1,60$) იძლევა მყარ ხსნარს ფართო ზღვრებში Li-თან, ხოლო სისტემებში Na და K-თან წარმოქმნის ორ თხევად ფენას.

ორ ატომს შორის ელექტრონულ აგებულებაში მკვეთრი განსხვავება აგრეთვე ეწინააღმდეგება მყარი ხსნარების წარმოქმნას და ხელს უწყობს ორ თხევადი ფენის, ანუ ეტექტიკის წარმოშობას. მაგალითად, სისტემებში

სპილენძი—V, Cr, Mo, W წარმოიქმნება ორი თხევადი ფენა, სისტემაში Cu—Ti—ვეტექტიკა. ზემოთ აღნიშნულ ნეტალებთან სპილენძის ანალოგიურად იქცევა ვერცხლი. იგივე სურათია სისტემებში Cu და Ag VIII-*a* ქვეჯგუფის არამეზობელ მეტალებთან.

ასრებით როლს ასრულებს აგრეთვე მეტალთა ლღობის ტემპერატურების განსხვავება.

ელემენტები, რომელთაც მთლიანად არ მოწყდებთ სავალენტო ელექტრონები (Tl, Pb) ელექტრონული აგებულების თავისებურებათა გამო, ხშირად სხვა მეტალებთან წარმოქმნიან ვეტექტიკას ან ორ თხევად ფენას. მაგალითად, სისტემებში, რომლებიც შეიცავენ ტყვიას და უკანასკნელი *a* ქვეჯგუფების (VI-*a*—VIII-*a*) და პირველი *b* ქვეჯგუფების მეტალს, ხშირად წარმოიშობა ორი თხევადი ფენა (Pb—Cr-თან, Mn-თან, Fe-თან, Co-თან, Ni-თან, Cu-თან, Zn-თან და სხვ., ან ვეტექტიკა (Pb—W-თან, Ag-თან Cd-თან და სხვ.).

ტყვია პირველ *a* ქვეჯგუფის მეტალებთან, მათი დიდი ელექტროდადებითობის გამო, წარმოქმნის მრავალ მდგრად ინტერმეტალურ ნაერთს, რომელთა სტრუქტურები ხშირად ეყუთენიან NiAs, CaF₂ ტიპის და სხვა ჩვეულებრივი ბინარული არაორგანული ნაერთების სტრუქტურულ ტიპებს.

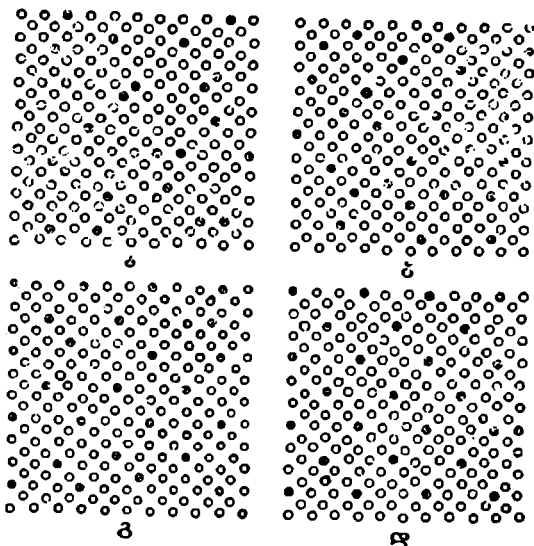
§ 4. მზარი ხსნარებისა და ინტერმეტალური ნაერთების სტრუქტურული ღახასიათება

239 ნახაზზე მოცემულია სქემა, რომელიც გვიჩვენებს კრისტალში ორი ტიპის ატომების შეხამების სხვადასხვა შემთხვევას. „თეთრი“ და „შავი“ ატომების ფარდობითი რაოდენობა ყველა სურათზე ერთნაირია, ხოლო მათი განლაგება სხვადასხვანაირი. (ა) შემთხვევაში ატომთა განაწილება სრულიად თვითნებურია, „თეთრი“ და „შავი“ ატომების შეხვედრის ალბათობა კრისტალური სტრუქტურის ნებისმიერ წერტილში როგორც „თეთრი“, ისე „შავი“ ატომების ფარდობითი რაოდენობის პროპორციულია. ეს სურათი შეესაბამება სრულ მოუწყვსრიგებლობას. წინათ ვარაუდობდნენ, რომ ეს შემთხვევა ახასიათებს ქეშმარიტ მყარ ხსნარს. ამისაგან მკვეთრად განსხვავდება სიფრცეში ატომთა მთლიანად მოუწყვსრიგებული ურთიერთგანლაგების შემთხვევა (დ). ასეთია ბევრი არაორგანული ნაერთის სტრუქტურა. მაგრამ, ამ ორ შემთხვევას შორის შეიძლება განვალაგოთ კიდევ ორი შუალედური.

(ბ) შემთხვევაში გვაქვს მოუწყვსრიგებულობა უახლოეს კოორდინაციულ სფეროებში—უახლოესი რიგის მოუწყვსრიგებულობა. ნახაზზე არ მოინახება „შავ“ ატომთა არც ერთი წყვილი, რომლებიც ურთიერთ მიმართ განლაგებული იქნებიან უმოკლესი *a* ანდა $a\sqrt{2}$ მანძილით. ყველა ცნობა მყარი ხსნარების უზუსტესი აგებულების შესახებ მიგვითითებს იმაზე, რომ სწორედ ასეთი განლაგება ახასიათებს უმეტეს მყარ ხსნარებს.

(გ) შემთხვევა ხასიათდება არა მარტო უახლოესი რიგით, არამედ მასში შეიმჩნევა უშორესი რიგით. ამასთან, ის არ აღწევს 100%, ინტერმეტალური ნაერთების უმრავლესობა ხასიათდება სწორედ ასეთი მოუწყვსრიგებულობით, ამასთან მას ხშირად გამოსახავენ განსაზღვრული პროცენტით *c*-ღვალურ მოუწყვსრიგებულობასთან შედარებით.

ზეშოთქმულიდან ნათელა, რომ არ არსებობს შევეთრი საზღვარი მყარ ხსნარსა და ნაერთს შორის. მოწესრიგებული მყარი ხსნარები და ნაერთები



ნახ. 239. კრისტალში ორი ტიპის ატომების განაწილების სხვადასხვა შემთხვევის სქემა:

ა—სრულიად მოწესრიგებული სტრუქტურა; ბ—სტრუქტურა მოწესრიგებულ ღრუს უახლოესი რიგით; გ—რასრულიად მოწესრიგებული დ—სრულიად მოწესრიგებული სტრუქტურა

წარმოადგენენ სწორედ იმ შემთხვევებს, რომელთა რეალიზაცია ხდება ბუნებაში და ლაბორატორიაში.

§ 5. ორმაგი მბტალური სისტემაში მყარ მდგომარეობაში კომპონენტთა შეუზღულავი ურთიმართხსნალობით

მეტალები მეტალებთან წარმოშობენ თითქმის მხოლოდ ჩანაცვლების ტიპის მყარ ხსნარებს. შექრის მყარი ხსნარები ცნობილია მეტალებისა არამეტალურ ელემენტებთან, რომლებიც ხასიათდებიან ატომების ძლიერ მცირე ზომებით (H, B, C, N). გამოძეების მყარი ხსნარები ჩვეულებრივ გვხვდება ზოგ არამეტალურ ელემენტთან მეტალების ურთიერთქმედებისას, მაგალითად გოგირდთან, სელენთან და, გაცილებით იშვიათად, ორ მეტალურ ელემენტს შორის, მაგალითად სისტემაში Ni—Al. ამ ტიპის მყარ ხსნარებზე ქვემოთ შევეჩრდებით.

ამ პარაგრაფში განვიხილავთ მეტალებისათვის ყველაზე ტიპურ შემთხვევას—ჩანაცვლების მყარ ხსნარებს. უწყვეტი მყარი ხსნარების წარმოქმნის

აუცილებელი პირობაა ორივე მეტალის კრისტალური სტრუქტურისათვის ერთნაირი სტრუქტურული ტიპის არსებობა, ანდა, გასონაკლის შემთხვევაში, ორი ძლიერ სხვაგვარი სტრუქტურული ტიპის არსებობა, მაგალითად In და Tl. გარდა ამ პირობისა, აუცილებელია ატომთა ზომების სიახლოვე. ატომურ რადიუსთა მნიშვნელობების გადახრა არ უნდა აღემატებოდეს



ნახ. 240. მდგომარეობათა დიაგრამების ტიპები უწყვეტი მყარი ხსნარებით

დეს 10—12%*. უწყვეტი მყარი ხსნარების მდგომარეობის დიაგრამათა ტიპები წარმოდგენილია 240 ნახაზზე.

ცხრილი 29

უწყვეტი მყარი ხსნარების წარმოქმნის პირობები

სისტემა	ატომური რადიუსების გადახრის სიდიდე, %	სისტემა	ატომური რადიუსების გადახრის სიდიდე, %
Co-Ni	1,0	Mn-V	1,0
Co-Pd	9,0	Mn-Fe	3,0
Co-Pt	9,5	Fe-Co	1,0
Rh-Pt	3,0	Fe-Ni	1,5
Ni-Cu	3,0	Fe-t	6,5
Pd-Ag	5,0	Ni-Pt	10,0
Pd-Au	5,0	Mg-Cd	2,5
Ag-Au	0	Pd-Cu	6,5
		Pt-Au	4,0
		In-Tl	3,0
		In-Pb	5,0
გადახრა 0-დან 9,5%-მდე		გადახრა 1-დან 10%-მდე	
K-Rb	5,0	Ca-Sr	2,0
K-Cs	12,0	Ti-Zr	8,5
Rb-Cs	7,5	Zr-Hf	0,5
V-Fe	6,0	Fe-Rh	6,0
Cr-Fe	1,0	Fe-Ir	6,5
Mn-Co	4,0	Rh-Pd	2,0
Mn-Ni	4,5	Ir-Pt	2,0
Fe-Pd	8,0	Pd-Pt	0,5
Cu-Au	11,0		
გადახრა 1-დან 12%-მდე		გადახრა 0,5-დან 8,5%-მდე	

* გაანგარიშების ყველა შემდგომ შემთხვევაში ატომის უდიდესი რადიუსი ჩაითვლება 100%-ად.

(ა) შემთხვევის მაგალითს წარმოადგენს სისტემები Ag—Au, Co—Ni, Co—Pd, Co—Pt, Co—Rh. (ბ) დიაგრამის ტიპი გვხვდება სისტემებში Fe—Pt, Co—Fe, Ni—Pt და სხვ. ატომური რადიუსების მნიშვნელობათა საშუალო გადახრა ორივე ტიპის უწყვეტ მყარ ხსნარებში უდრის 5% (იხ. ცხრ. 29).

დიაგრამების (ა) და (ბ) შემთხვევების შუალედური ტიპი აქვთ სისტემებს Ir—Pt, Zr—Hf და სხვ. (ცხრ. 29).

უწყვეტი მყარი ხსნარების სიტემების ყველა მაგალითს, ზემომოყვანილ ორ პირობასთან ერთად, ემატება მესამე—იმ ელემენტთა ქიმიური მსგავსების პირობა, რომლებიც წარმოქმნიან მყარ ხსნარებს (ნ. ს. კურნაკოვი). უწყვეტი მყარი ხსნარების წარმონეშედი ორივე ელემენტი, ჩვეულებრივ, ეკუთვნის ელემენტთა პერიოდული სისტემის ერთ ქვეჯგუფს ან ერთ პერიოდს, ამასთან, ჩვეულებრივ მეზობელ ქვეჯგუფებს.

ინდიუმის და თალიუმის დიდი ქიმიური მსგავსებით შეიძლება აიხსნას მათ შორის უწყვეტი მყარი ხსნარების წარმოქმნა თანდათანობითი გადასვლით ინდიუმის ტეტრაგონალური სტრუქტურიდან თალიუმის კუბურ სტრუქტურაში. In—Tl მყარი ხსნარები შესწავილ იქნა რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდით ე. ს. მაკაროვის მიერ.

დიაგრამა მინიმუმით (ნახ. 240, გ) გვხვდება სისტემებში K—Rb, Co—Cr, Co—Mn, Ni—Pd, Fe—Cr, Fe—V და სხვ. ატომური რადიუსების მნიშვნელობათა საშუალო გადახრაა 6% (იხ. ცხრ. 29). როგორც ჩანს, ასეთი ტიპის დიაგრამების მქონე სისტემები უახლოვდება მეზობელ მყარ ხსნარებთან ან ეტექტიკიან სისტემებს. ამ ჯგუფში ხდება სისტემები ატომთა რადიუსების შეფარდების მაქსიმალური მნიშვნელობით: K—Cs (12%) და Cu—Au (11%). ამავე ჯგუფში ხდება ორი ცნობილი სისტემა უწყვეტი მყარი ხსნარებით, რომლებშიც არც ერთი ელემენტი არ მიეკუთვნება მეზობელ ქვეჯგუფებს, მაგრამ ერთ პერიოდში იმყოფებიან: V—Fe და Cr—Fe.

საინტერესოა აღინიშნოს, რომ T-ელემენტები (ნახევრად მეტალები) არასოდეს არ წარმოქმნიან უწყვეტ მყარ ხსნარებს M_2 და მით უმეტეს M_3 მეტალებთან.

ელემენტთა ქიმიური მსგავსების აღცილებლობა უწყვეტი მყარი ხსნარების წარმოსაქმნელად დასტურდება აგრეთვე Pt—Au, Pd—Au, Ni—Cu სისტემებში მყარი ხსნარების არსებობის ფაქტით და სისტემებში Co—Cu და Fe—Cu მათი არარსებობით, მიუხედავად ატომთა ზომების მსგავსებისა და იმისა, რომ Fe, Co და Cu ერთ სტრუქტურულ ტიპს ეკუთვნიან. მხოლოდ პერიოდის მეზობელ ელემენტთან—ნიკელთან წარმოშობს სპილენძი უწყვეტ მყარ ხსნარებს.

თუ შევაჯამებთ ყველა ზემოაღნიშნულს, შეიძლება ჩამოვყალიბოთ შემ-

დეგი სამი წესი, რომლებიც აუცილებელია უწყვეტი მყარი ხსნარების წარმოქმნისათვის:

1. ორივე მეტალი უნდა ეკუთვნოდეს ერთ სტრუქტურულ ტიპს (ან, როგორც გამოწვევისი, ორ ძალიან მსგავს ტიპს).
2. ორივე კომპონენტის ატომთა ფარდობითი ზომები არ უნდა აღემატებოდეს 10—12%.
3. ორივე ელემენტი ქიმიურად ერთმანეთის მსგავსი უნდა იყოს.

§ 6. მბტალთა პოლიმორფიზმის გავლენა მყარი ხსნარების დიაგრამის ტიპზე. რკინის მყარი ხსნარები სხვა მბტალბტათან

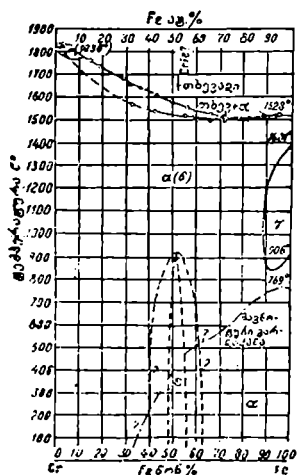
ორ მეტალს შორის უწყვეტი მყარი ხსნარების წარმოქმნის შესაძლებლობის პირველი პირობაა ის, რომ ორივე ერთ სტრუქტურულ ტიპს უნდა ეკუთვნოდეს. ამასთან, თუ ერთ-ერთი კომპონენტი (ან ორივე) ტემპერატურის (ან სხვა თერმოდინამიკური ფაქტორების) შესაბამისად შეიძლება არსებობდეს ორ ან მეტ სტრუქტურულ ტიპში, მაშინ ამ გარემოებამ შეიძლება არსებითად შეცვალოს დიაგრამების ხასიათი, რომელთა უმარტივესი შემთხვევები განვიხილეთ წინა პარაგრაფში.

მხედველობაში თუ მივიღებთ მეტალთა პოლიმორფიზმის (ალოტროპიის) შესაძლებელ შემთხვევებს, ყველა მეტალური სისტემა შეიძლება დაეყოთ შემდეგ სამ კატეგორიად:

1. ორივე მეტალის მაღალტემპერატურული მოდიფიკაცია მიეკუთვნება ერთ სტრუქტურულ ტიპს, მაგალითად Co—Ni, Ag—Au, Ti—Zr, Cr—Fe და სხვ.

2. ერთი კომპონენტის ერთ-ერთი მოდიფიკაცია მიეკუთვნება იმავე სტრუქტურულ ტიპს, რომელიც აქვს მეორე კომპონენტის რომელიმე მოდიფიკაციას. ორივე მეტალის ეს მოდიფიკაციები არ უნდა იყოს მაღალტემპერატურულები, ე. ი. სისტემა არ უნდა ეკუთვნოდეს პირველ ტიპს, მაგალითად Fe—Mn.

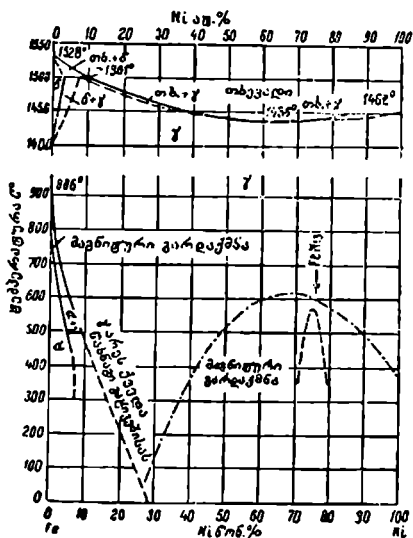
3 ორივე ელემენტი არ აქვს არც ერთი მოდიფიკაცია ერთნაირი ტიპის, მაგალითად Ru—Pt, V—Co და სხვ. ბუნებრივია, რომ ასეთ სისტემებში



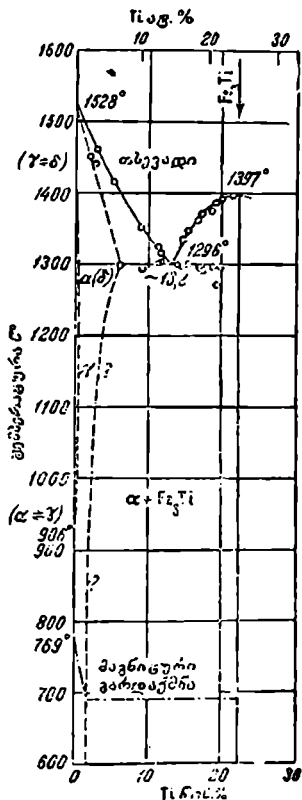
ნახ. 241. სისტემები უწყვეტი მყარი ხსნარით ცალკე-ცალკე α-, β- და δ-Fe ბაზაზე

შეიძლება იყოს მყარი ხსნარების ფართო არეები, მაგრამ უწყვეტი ისინი არ შეიძლება იყვნენ.

ნათქვამის ილუსტრირება ყველაზე უკეთ შეიძლება იმ სისტემათა მაგალითით, რომლებიც ერთ ერთ კომპონენტად შეიცავენ რკინას. ეს სისტემები წარმოადგენენ დიდ სამრეწველო ინტერესს და ამიტომ შედარებით სრულადაა შესწავლილი. რკინას, როგორც ცნობილია, აქვს 4 პოლიმორფული



ნახ. 242. სისტემა უწყვეტი მყარი ხსნარით γ -Fe ბაზზე



ნახ. 243. სისტემა შეზღუდული მყარი ხსნარით, რომელშიც α , β - და δ -Fe გაერთიანებულია ერთ ფაზაში

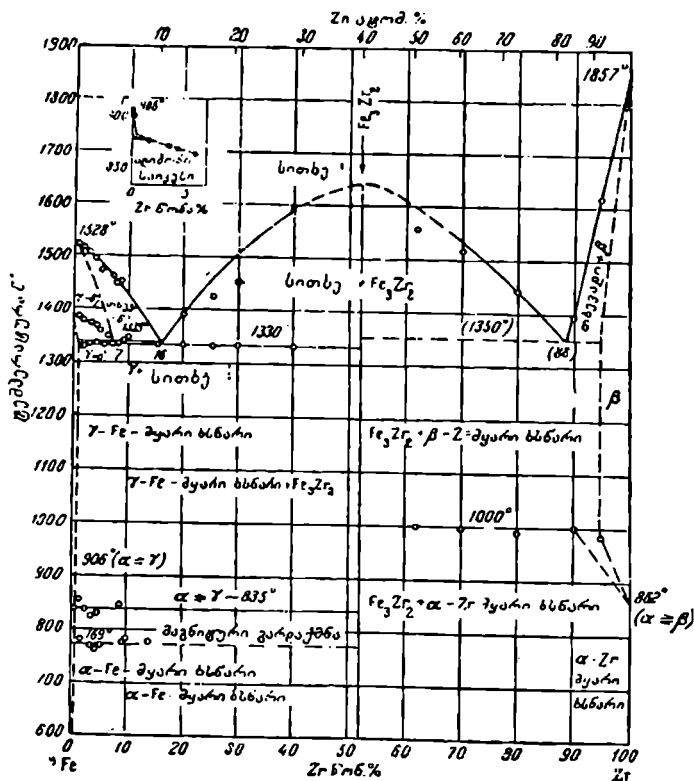
მოდიფიკაცია, რომელთაგან α , β და δ ეკუთვნის ერთ სტრუქტურულ ტიპს, ხოლო γ -მეორეს.

რკინის ყველა ბინარული სისტემა მეტალებთან შეიძლება დავეოთ. 4 კატეგორიად; ეს კატეგორიებია:

1. სისტემები უწყვეტი მყარი ხსნარებით α , β - და δ -მოდიფიკაციების ბაზზე: V-Fe, Cr-Fe (ნახ. 241).
2. სისტემები უწყვეტი მყარი ხსნარებით γ -მოდიფიკაციის ბაზზე: Fe-Pd, Fe-Pt და სხვ. (ნახ. 242).

3. სისტემები შეზღუდული მყარი ხსნარებით, რომლებშიც α -, β - და δ -მოდულიკაციები გაერთიანებულია ერთ ფაზაში: Ti—Fe, Mo—Fe და სხვ. (ნახ. 243).

4. სისტემები შეზღუდული მყარი ხსნარებით, რომლებშიც α - და β -მოდულიკაციები განცალკევებულია δ -მოდულიკაციისაგან: Zr—Fe და სხვ. (ნახ. 244).



ნახ. 244. სისტემა შეზღუდული მყარი ხსნარით, რომელშიც α - და β -Fe განცალკევებულია δ -მოდულიკაციისაგან

ჩინის სისტემები მეტალგებთან დაწყვილებით განხილულია ი. ი. კორნილოვის მონოგრაფიაში (1951 წ.), რომელზეც მივუთითებთ დაინტერესებულ შკითხველს.

§ 7. მჰარი ხსნარების მისრის მულმივის მაცვლა

რადგან ორი მეტალის ჩანაცვლების უწყვეტი რიგის მყარი ხსნარების სტრუქტურა იგივეა, რაც სუფთა კომპონენტებისა, ამიტომ ბუნებრივია, რომ მოველოდეთ შედგენილობის შესაბამისად მყარი ხსნარების მისრის მულმივის თანდათანობით შეცვლას. მისრის მულმივას უმარტივესი დამოკიდებულება შედგენილობასთან სწორი ხაზით გამოისახება. ამ დამოკიდებულებას ხშირად უწოდებენ ე.გ. არდის წესს.

რომელიმე შუალედური შედგენილობის მყარი ხსნარის მულმივა

$$a = \frac{a_1 c_1 + a_2 c_2}{100}$$

სადაც a_1 და a_2 სუფთა კომპონენტების მისრის მულმივებია, ხოლო c_1 და c_2 შენადნობში ორივე კომპონენტის მოლური კონცენტრაციაა პროცენტობით.

ასეთ იდეალურ შემთხვევას უახლოვდება სისტემები Pt—Au, Pd—Au და სხვ. ჩვეულებრივ კი მისრის მულმივების რეალურ მნიშვნელობათა მრული სწორიდან იხრება და გადის მის ზემოთ (Cu—Pd, Cu—Au) ან ქვემოთ (Ag—Au). პირველი შემთხვევა შესაბამისად დადებით, ხოლო მეორე — უარყოფით გადახრას.

245 ნახაზზე მოცემულია რამდენიმე მრული, რომლებიც გვიჩვენებს თუ როგორაა დამოკიდებული მყარი ხსნარების მისრის მულმივა შედგენილობაზე.

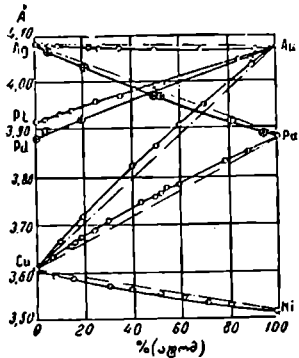
როგორც წესი, შენადნობები ლიკვიდუსის ამოხეჩილი ხაზით, იძლევა უარყოფით გადახრას, ხოლო შენადნობები ლიკვიდუსის ჩაზნეჩილი ხაზით — დადებითს.

თუ ცნობილია შედგენილობაზე მისრის მულმივას დამოკიდებულების მრული, მაშინ ადვილად შეიძლება რენტგენოგრაფიული გაზომვის შედეგის გამოყენებით შენადნობის შედგენილობის განსაზღვრა. ამ მეთოდით ხშირად სარგებლობენ მეტალოგრაფიამი მყარი ხსნარების ხსნადობის ზღვრების განსაზღვრისათვის.

§ 8. შეზღუდული მჰარი ხსნარები

როგორც აღვნიშნეთ, მეტალებს შორის უწყვეტი მყარი ხსნარების წარმოქმნისათვის აუცილებელია სამი პირობა: ორივე კომპონენტის კრისტალები უნდა ეკუთვნოდნენ ერთ (ან ორ, ძლიერ მსგავს) სტრუქტურულ ტიპს; კომპონენტთა ატომების ფარდობითი ზომები არ უნდა აღემატებოდეს 10—12% სიდიდეს; ორივე ელემენტი ქიმიურად მსგავსი უნდა იყოს.

ამ სამი პირობიდან ერთ-ერთის შეუსრულებლობა იწვევს იმას, რომ კომპონენტებს შორის წარმოიქმნება მხოლოდ შეზღუდული მყარი ხსნარები. მყარი ხსნარების არსებობის არეს ზღვარი შეიძლება ძლიერ დიდ ფარგლებ-



ნახ. 245. მისრის მულმივას დამოკიდებულება შედგენილობაზე

ში იცვლებოდა. ერთიმეორეში კომპონენტების მეტ-ნაკლები ხსნადობის მიზეზება ქვემოთ განვიხილავთ.

ამ სისტემების მაგალითად, რომლებშიც ორივე კომპონენტი სხვადასხვა სტრუქტურულ ტიპს მიეკუთვნება, მაგრამ მეტ-ნაკლებად ხელსაყრელი მოცულობითი ფაქტორი და ქიმიური მსგავსება აქვთ. შეიძლება გამოვიყენოთ Li—Mg, Os—Pd, Ca—Hg, Ag—Cd, Ag—Hg, Cu—Zn, Zn—Al. ყველა იათთვის და მახასიათებელია სყარი ხსნარების არსებობის ფართო არე.

არაქელსაყრელი მოცულობითი ფაქტორი უარყოფითად მოქმედებს მყარი ხსნარების წარმოქმნაზე. თუ ატომთა ზომების გადახრა 10—15% ფარგლებშია, მაშინ მყარი ხსნარების არსებობის არე კიდევ სიკმაოდ ფართოა. მაგალითისათვის იხილეთ მონაცემები სისტემებზე, რომლებიც შეიცავენ რკინას (ცხრ. 30). ატომური ზომების განსხვავების შემდგომი ზრდა იწვევს კომპონენტთა ურთიერთხანადობის მკვეთრ შემცირებას.

მოცულობითი ფაქტორის გავლენა ხსნადობაზე
(ერთნაირი სტრუქტურული ტიპები) ცხრილი 30

სისტემა	ატომურ რადიუსთა გადართის სიდიდე, %	მაქსიმალური ხსნადობა რკინაში, %
Fe—Se	23	არა
Fe—j	13,5	6,9
Fe—Zr	21	<1
Fe—Ih	30	არა
Fe—Nb	13	8,2
Fu—Ta	13,5	2,0
Fe—Mo	9,5	23
Fe—W	10	13
Fe—Au	12,5	4,76
Fe—Al	12	52,8

ელემენტთა ქიმიური მსგავსების გაიღნას მათ შორის მყარი ხსნარის წარმოშობაზე გვიჩვენებს 31 ცხრილის მონაცემები. მასში შეკრებილია I-a, II-a და I b ქვეჯგუფებს შეტალბის ხსნადობა IV-b ქვეჯგუფის შეტალბეში. ცხადია, რომ ქიმიური მსგავსება b ქვეჯგუფის მეტალბებში იქნება უფრო დიდი, და სხვა დახლოებით ერთნაირ პირობებში მყარი ხსნარების არსებობის არე იქნება უფრო დიდი, ვიდრე $M_a—M_b$ სისტემებში.

ელემენტთა ქიმიური მსგავსების გავლენა ხსნადობაზე ცხრილი 31

შეტალბა ტიპი	სისტემა	მოცულობითი ფაქტორი, თა მაქსიმალური ხსნადობა, ატ. %	
		IV-b ქვეჯგუფის	IV-b ქვეჯგუფის
$M_a—M_b$	Li—I b	11,5	<1 Pb
	Mg—Sn	1,11	3,5 Sn
	Mg—Pb	8,5	3,9 Pb
$M_b—M_b$	Cu—Si	4,5	14,0 Si
	Cu—Ge	8,0	12,0 Ge
	Cu—Sn	19,0	8,25 Sn
	Ag—Ge	3,5	6,5 Ge
	Ag—Sn	9,0	12,2 Sn

ფარდობით ვალენტობის გავლენას შეგვიძლია გავცნოთ 32 ცხრილის მონაცემების მიხედვით. აქ არჩეულია M_2-M_3 და M_3-M_4 სისტემები, რადგან M_4 ელემენტთა ვალენტობა ბეტალურ მდგომარეობაში თითქმის ყოველთვის უცვლელია.

ცხრილი 32

ფარდობით ვალენტობის გავლენა ხსნალობაზე

მეტალთა ტიპი	სისტემა	მოცულობითი ფაქტორი, %	ხსნადობის ზღვარი, ¹ დაბალი ელემენტების მეტალში ატ. %	ხსნადობის ზღვარი მაღალი ვალენტობის მეტალში, ატ. %
M_2-M_3	Be—Cu	11,5	16,6 Be	<2,0 Cu
	Po—Ag	21,5	3,5 Po	10 Ag
	Mg—Cu	20,0	6,5 Mg	0,01 Cu
	Mg—Ag	10,0	30,0 Mg	3,9 Ag
M_3-M_4	Cu—Zn	8,0	38,4 Zn	2,3 Cu
	Cu—Cd	18,0	1,7 Cd	0,12 Cu
	Cu—Al	10,5	20,4 Al	0,5 Cu
	Cu—Si	4,5	14,0 Si	<2,0 Cu
	Cu—Sn	19,0	9,26 Sn	0,4 Cu
	Ag—Zn	3,5	37,8 Zn	6,3 Ag
	Ag—Cd	8,0	42,5 Cd	6,2 Ag
	Ag—Al	0,8	20,4 Al	1,7 Ag
	Ag—Sn	9,0	12,2 Sn	<0,1 Ag

ამ ცხრილის მონაცემები, მცირე გამოკლისით, ამტკიცებენ იმ აზრს, რომ მაღალი ვალენტობის ატომის „იმიტაცია“ უფრო ადვილად შეიძლება მაღალი ვალენტობის ატომით, ვიდრე პირიქით. უფრო შესაძლებელია, რომ მაღალი ვალენტობის ატომმა არ გამოიყენოს ყველა სავალენტო ელექტრონი ბეტალური ბმის წარმოსაქმნელად, ვიდრე ის, რომ დაბალი ვალენტობის ატომმა წარმოქმნას ბმა არასავალენტო ელექტრონების ხარჯზე.

შეზღუდული მყარი ხსნარის წარმოქმნის ზღვარი განისაზღვრება ელექტრონული კონცენტრაციით; ელექტრონული კონცენტრაცია გულისხმობს თავის უფალი სავალენტო ელექტრონების რიცხვის ფარდობას ატომთა რიცხვთან. მასთან დაკავშირებულია კრისტალის თავისუფალი ენერჯიის სიდიდე, რომელიც მინიმალურია, თუ შენადნობი იმყოფება წონასწორობის მდგომარეობაში. შენადნობის ყოველ კრისტალურ მესერს შეესაბამება თავისი სპეციფიკური ზონური აგებულება, ხოლო ბრილიენის ზონამ შეიძლება დაითიოს ელექტრონთა მხოლოდ განსაზღვრული რაოდენობა. ზონის შევსებისას დგება მომენტი, როცა ელექტრონების შემდგომი მიმატება იწვევს ენერჯიის მკვეთრ გაზრდას. ამ მომენტში შეიძლება მოხდეს შენადნობის კრისტალური სტრუქტურის შეცვლა. ახალი სტრუქტურა თავისი ზონური აგებულებით უფრო მოსახერხებელი იქნება ელექტრონების მეტი კონცენტრაციისათვის. მაგალითად, წახნავდაცენტრილი ბენზონისათვის პირველ ზონას ენერჯიის სივრცეში აქვს კუბოქტაედრის ფორმა. ეს სტრუქტურა მდგრადი რჩება ელექტრონული კონცენტრაციის დაახლოებით 1,4 ტოლ მნიშვნელობამდე.

აღნიშნულის სამართლიანობა შეიძლება შევამოწმოთ ერთ და იმავე მეტალში სხვადასხვა ელენტობის მეტალთა ხსნადობის შედარებით. აშკარაა, რომ რაც უფრო მეტია გასახსნელი ელემენტის ელენტობა, ნით უფრო მცირე რაოდენობით გაიხსნება იგი. მაგალითისათვის ავიღოთ სპილენძის მენადნობი Zn, Ga, Ge, As თან და ჯერცხლია Cd, In, Sn, Sb-თან. თუ ვიცით ელექტრონული კონცენტრაციის ზღვრული მნიშვნელობა წახნაგდაცენტრილი კუბური მესრისათვის (1,4), შეიძლება გაცოვთვალათ ზემოაღნიშნული მრავალეაღენტიანი ელემენტების ხსნადობის ზღვრები (ცხრ. 33).

ცხრილი 33

ელექტრონული კონცენტრაციის გავლენა ზღვრულ ხსნადობაზე

გამხსნელი	ზღვრული ხსნადობა (ატომური პროცენტობით)					
	Zn	Ga	Ge	As		
Cu	4)	20	13,3	10	გამოთვლილი ექსპერიმენტული	
	3,4	2)	12	7		
Ag		Cd	In	Sn	Sb	გამოთვლილი ექსპერიმენტული
		40	20	13,3	10	
		40	20	12	7	

მყარი ხსნარების ზღვრული კონცენტრაციის გამოთვლილ და ცდით მიღებულ სიდიდეთა სრულიად დამაკმაყოფილებელი დამთხვევა ამტკიცებს ზემოთ მოყვანილ მოსაზრებათა სისწორეს.

§ 9. შენადნობების „დაძველების“ მოვლენა

ზოგიერთ შენადნობს უნარი აქვს შესამჩნევად შეიცვალოს ფიზიკური თვისებები დროის განმავლობაში. ამ მოვლენას „დაძველება“ ეწოდება.

კარგ მაგალითად შეიძლება გამოდგეს სპილენძისა და ალუმინის შენადნობი (ე. წ. დურალუმინის საფუძველი). მაღალ ტემპერატურაზე ალუმინი ხსნის სპილენძს. სპილენძის მაქსიმალური შემცველობა 548°-ზე უდრის 5,65%. ოთახის ტემპერატურაზე ეს სიდიდე მცირდება დაახლოებით 0,2% მდე. მაგრავ, წრთობით სპილენძის დიდი შემცველობა შეიძლება შენარჩუნებულ იქნეს დაბალ ტემპერატურ. ზეც. ანაღთან. გარკირკვა. რომ თუ წრთობა მოხდა 100°-ზე დაბალ ტემპერატურაზე. მაშინ ასეთი შენადნობი იწყებს თავისი თვისებების შეცვლას დროთა განმავლობაში. მისი სიიტკიცე იზრდება.

ამ პროცესის დეტალურმა შესწავლამ გვიჩვენა, რომ ამ პირობებში მყარი ხსნარის კრისტალთა კუბის სიბრტყეზე თავმოყრას იწყებენ სპილენძის ატომები, რომლებიც წარმოშობენ ორი-სამი ფენის სისქისა და რაღდენიმე ანგსტრემის სიგრძის უბნებს. ეს „ორგანზომილებიანი“ უბნები შენადნობში ქმნიან კარკასს და გახაპირობებენ გაზრდილ სიმტკიცეს.

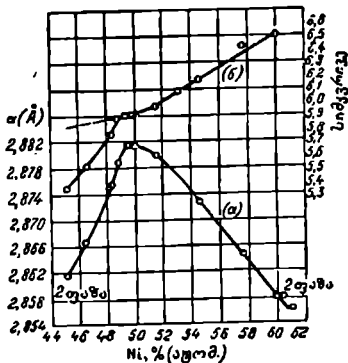
ნორმალურ პირობებში პროცესი ამით მთავრდება, თუცა შენადნობის მიღებული სტრუქტურა თერმოდინამიკური თვალსაზრისით სტაბილური არ არის.

შეიძლება ხელოვნურად შევქმნათ პირობები, რომლებიც მოგვცემენ შესაძლებლობას დავეუკიროდეთ შენადნობში შემდგომ ცვლილებებს თერმოდინამიური წონასწორობის მიღწევის განმავლობაში. მაგალითად, 200°-ზე წრთობა არის საწყისი ახალი ტემპერატურული მ' ფაზისა, რომელსაც აქვს $CuAl_2$ შედგენილობა და CaF_2 ტიპის სტრუქტურა. ამ ფაზის უჯრედის ზონები ისეთია, რომ სიბრტყეები, რომლებშიც განლაგებულია Al ატომები, ფორმით და ზომებით შეესაბამებიან Al ატომების სიბრტყეებს მყარ ხსნარში. ამგვარად, მყარი ხსნარი შეიძლება უწყვეტად გადავიდეს Al ატომების საერთო სიბრტყეებიდან მ' ფაზაში. ამ ფაზას დამოუკიდებლად არსებობა არ შეუძლია და თუ კავშირი მყარ ხსნართან ირღვევა, მაშინ ის გარდაიქმნება $CuAl_2$ სტაბილურ ფორმად, რომელსაც აქვს ქვემოთ აღწერილი სპეციფიკური სტრუქტურა (გვ. 308).

§ 10. ზამოქმედიან მყარი ხსნარები

ინტერმეტალური ფაზების გამოძეგების მყარი ხსნარები დაწვრილებით შესწავლილია სისტემებში $Co-Al$ და $Ni-Al$. ფაზა $Ni-Al$, როგორცაც აქვს 40-დან 55-ზე ატ. % Al ჰომოგენობის არე, კრისტალდება $CcCl$ სტრუქტურულ ტიპში. არეში, რომელშიც Al შემცველობა 50 ატ. %-ზე ნაკლებია—ეს ფაზა წარმოადგენს ჩანაცულების ნორმალურ მყარ ხსნარებს. Ni -ის ატომები, რომლებიც ფაზაში 50% შეტია, სტატისტიკურად ანაცვლებენ Al ატომებს.

თუ ამ არეში შევისწავლით მყარი ხსნარების შესრის მუდმივებს და მათ სიმკვრივეებს შედგენილობის შესაბამისად (ნახ. 246), მაშინ, როგორც მოსალოდნელია, Al შემცველობის გაზრდის კვალდაკვალ გაიზარდება შესრის მუდმივაც ($r_{Al}=1,43$ და $r_{Ni}=1,24$), ხოლო სიმკვრივე შემცირდება (ატ. წ. Al—26,97, Ni—58,69). მოუდის სიმდოვრე ირღვევა დაახლოებით 50% შედგენილობის დროს. შესრის პარამეტრების მრუდზე აღმოჩნდება მაქსიმუმი, ხოლო სიმკვრივის მრუდზე—მკვეთრი ტეხილი. მრუდი ამ ნაწილში უფრო დახრილად ეშვება ქვევით, ვიდრე ექსტრაპოლაციური ბრუდი (წყვეტილი ხაზი), გამოთვლილი იმ დაშვებით, რომ არე .ი, რომელშიც Al 50 ატ. % და უფრო მეტია, არსებობს ჩანაცვლების მყარი ხსნარები. მრუდების ასეთი სვლა ცალსახად მიუთითებს იმაზე, რომ ალუმინის მაღალი კონცენტრაციის არეში წარმოიქმნება გაიძეგების მყარი ხსნარები. Al რაოდენობის სიკარბისას (50%-ზე მეტი) სტრუქტურა ხდება დეფექტური—ზოგიერთი ადგილი, რომლებიც დაკავებული უნდა ყოფილიყო $NiAl$ ნაერთში Ni ატომებით, თავისუფ-



ნახ. 246. $NiAl$ მყარი ხსნარის შესრის მუდმივას (a) და (b) დამოკიდებულება შედგენილობაზე.

ფალი რჩება. ეს სიციარიელეები სტატისტიკურად ნაწილდება კრისტალის შთელ მოცულობაში.

როგორც ს. ტ. კონობეევსკიმ გვიჩვენა, გამოძეების მყარი ხსნარებისათვის მართებული რჩება ელექტრონული კონცენტრაციის ზღვართა წესი, თუ უკანასკნელს მივყავთ ენობთ არა ატომთა რიცხვს, არამედ გამოვითვლით ყოველ მესერში ელექტრონების რაოდენობას. მართლაც, თუ უჯრედის წვერობებში განლაგებულია ალუმინის ატომები, ხოლო ცენტრში—ნიკელის ატომი, მაშინ ელექტრონული კონცენტრაცია იქნება $\frac{3}{2}$, რადგან Al ვალენტობა სამის ტრია, ხოლო ნიკელისა—ნულის. თუ უჯრედი ცარიელია, მაშინ ერთ ასეთ უჯრედზე სულ ერთია მაინც სამი ელექტრონი მოდის.

სიციარიელეები დეფექტურ სტრუქტურებში ყოველთვის არ ნაწილდება სტატისტიკურად—ისინი იეიდლება მოწესრიგებული იყოს. ამ შემთხვევაში ელემენტარული უჯრედი და კრისტალის სიგერია შეიძლება შეიცვალოს. როგორც ბირველად რ. ევალდმა და კ. გეობანმა აღნიშნეს (1931 წ.), უფაზის სტრუქტურები არსებითად წარმოადგენენ CsCl ტიპის დეფექტურ მოწესრიგებულ ზესტრუქტურებს.

სისრეაში Ni—Al, Al—60% შედგენილობის უახლოეს წერტილში არის ფაზა Ni_3Al_2 . მის სტრუქტურაში „ნიკელის“ ადგილების $\frac{1}{3}$ შეუვსებელი რჩება. ყველა ეს დეფექტული ადგილი გარკვეული სახით დაგდება (111) სიბრტყეებში. კუბური (NiAl) სტრუქტურა ტრიგონალური (Ni_3Al_2) ხდება.

§ 11. ორმაგი მბტალური სისტემები სპი და მბტი მყარი შაზით

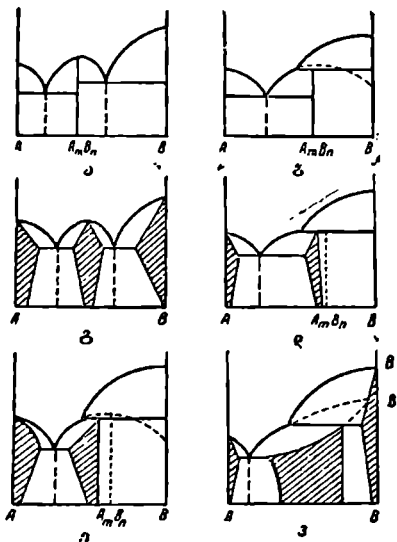
თუ მდნარიდან ორმაგ მეტალურ სისტემაში კომპონენტების გარდა შეიძლება გამოკრისტალდეს მესამე მყარი ფაზა—ქიმიური ნაერთი*, მაშინ შესაბამისი დიაგრამები ორი ძირითადი ტიპიდან ეკუთვნის რომელიმე ერთს (ნახ. 247, ა, ბ). (ბ) შემთხვევა (ა) შემთხვევისაგან იმით განსხვავდება, რომ A_mB_n შედგენილობის ნაერთს ლლობის დიაგრამაზე ფარული მაქსიმუმი აქვს (წყვეტილი ხაზი) (ა) შემთხვევის ნამდვილი მაქსიმუმისაგან განსხვავებით. A_mB_n -ის შუალედურ ნაერთს შეუძლია წარმოქმნას მყარი ხსნარები ორივე ან ერთ-ერთი კომპონენტით. დიაგრამები, რომლებიც შეესაბამება (ა) და (ბ) შემთხვევებს, მაგრამ მყარი ხსნარებით, შესაბამისად მოცუულია (გ) და (დ) ნახაზზე. (გ) შემთხვევა განსხვავებულია (დ)-საგან კრდე რით, რომ უკანასკნელში მესამე მყარი ფაზის არსებობის ითელი არე ძეგს A_mB_n ქიმიური ნაერთის ზღვრებს გარეთ. ნ. ს. კურნაკოვი გაიხილაგს ამ შემთხვევის ორ შესაძლო მხარეს—(ე) და (ზ). ექსპერიმენტული მრუდები ორივე შესთხვევაში ერთნაირია. განსხვავება მათ შორის მდგომარეობს ხოლოდ წყვეტილ (თეორიულ) მრუდებში. ბირველ შემთხვევაში მესამე ფაზას ის განიხილაგს როგორც A კომპონენტის მყარ ხსნარს A_mB_n ნაერთში. მეორე შემთხვევაში—როგორც A კომპონენტის ზყარ ხსნარს B კომპონენტში, ცლით სუფთა მდგომარეობაში ჯერ განუხორციელებელ, B* მოდიფიკაციას.

სრულიად არ არის საეალდებულო, რომ მესამე ფაზას ჰქონდეს მოწესრიგებული სტრუქტურა. ის შეიძლება იყოს მყარი ხსნარი კრისტალური

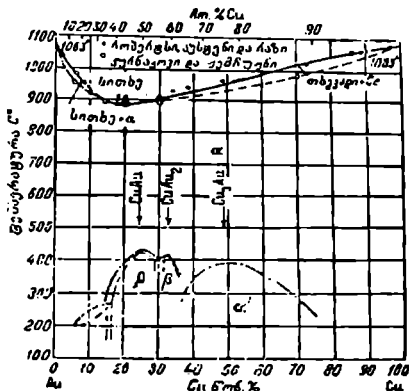
* ასეთ ნაერთებს ეწოდება ინტერმეტალური ან მეტალური ნაერთები.

სტრუქტურით, რომელიც განსხვავდება სუფთა კომპონენტების სტრუქტურებიდან. ეს შემთხვევა გვაქვს სისტემებში Cu-Zn, Cu-Ga, Cu-Ge, როცა

ელექტრონული კონცენტრაციის ზღვრული მნიშვნელობის მიღწევის გამო სხვა კომპონენტთან (ა-ფაზა) სპილენძის ფარი ხსარის გარდა წარმოიგმება ახალი ფარი ხსნარი - β-ფაზა განსხვავებული კრისტალური სტრუქტურით

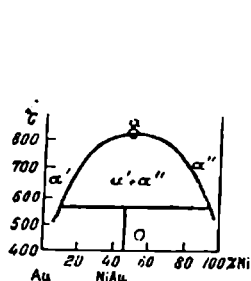


ნახ. 247. ორმაგი მეტალური სისტემების ტიპები სამივე ცუარი ფაზით.

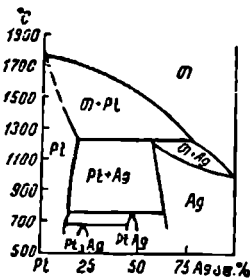


ნახ. 248. Cu-Au სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა

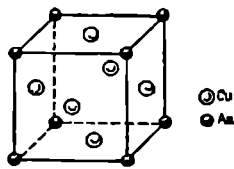
(მოტანილ მაგალითში სივრცულ-ცენტრილი კუბურით). ორ-α და β-ფარი ხსნარს შორის მოთავსდება ორფაზიანი (α+β) არე. ბუნებრივია, რომ ასეთი



ნახ. 249. Ni-Au სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა



ნახ. 250. Pt-Ag სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა



ნახ. 251. Cu₃Au სტრუქტურა

მუდმივი და ცვლადი შედგენილობის შუალედური ფაზები ორკომპონენტან სისტემებში შეიძლება იყოს რამდენიმე.

აქამდე ჩვენ განვიხილავდით მესამე მყარი ფაზების გამოყოფის შენობე-
ვებს მხოლოდ თხევადი ღონარიდან. სინაქსისებრი კი ისინი შეიძლება გამოი-
ყონ აგრეთვე ერთი, ორი ან რამდენიმე მყარი ხსნარიდან [იხ. Cu—Au
(ნახ. 248), Ni—Au (ნახ. 249) და Pt—Ag (ნახ. 250) მდგომარეობის დიაგრამები]. გამოყოფილ ახალ მყარ ხსნარებს შეუძლიათ არ შეინარჩუნონ ძირითა-
დად „დედა“ მყარი ხსნარის სტრუქტურული ტიპი (Cu₂Au, ნახ. 251), ან
მოგვცენ სიმეტრიის დაწვევასთან დაკავშირებული ოდნავ დამახინჯებული
სტრუქტურა (CuAu, ნახ. 257), ან შეიძლება ექვეთნოდნენ სხვა სტრუქტურ-
ულ ტიპს (Ni₃Al).

**§ 12. ინტერმეტალური ნაერთების აგებულების თავისებურებანი.
დამოკიდებულება ინტერმეტალურ ნაერთებსა და მყარ
ხსნარებს შორის**

არაორგანული ნაერთებისათვის დამახასიათებელია მოწესრიგებულობის
ძლიერ მაღალი ხარისხი. მაგალითად, NaCl სტრუქტურაში ძნელია წარმო-
ვლდნოთ, რომ რომელიმე უბანში ქლორის ატომი აღმოჩნდება ქლორისავე
ატომებით გარემოცული. ბმის იონური ხასიათის გამო სუფრის მარილის
კრისტალში „არა თავის ადგილზე“ მოხედრილ იონს კრისტალიზაციის პრო-
ცესში გამოდევნიან ერთსახელა იონები. ამიტომ NaCl სტრუქტურა შეიძლე-
ბა წარმოვიდგინოთ საწინააღმდეგო ნიშნის ზუსტად ურთიერთშეცანაცვლებე-
ლი იონებისაგან აგებულად და მისი მოწესრიგებულობა უნდა უდრიდეს 100%.

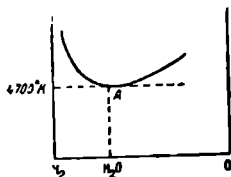
ინტერმეტალურ ნაერთებში სურათი სხვანაირია. ძლიერ ხშირად სტრუქ-
ტურაში უ ხლოეს მეზობელ ატომებად შეიძლება აღმოჩნდნენ ერთსახელა ატო-
მები. მაგალითად, Cu₂Au სტრუქტურულ ტიპში (ნახ. 251) იდეალურ შემთხ-
ვევაშიც კი სპილენძის ყოველი ატომის თორმეტი უახლოესი მეზობელი ატო-
მიდან რვა იქნება სპილენძის და მხოლოდ ორი—ოქროსი. რადგან სისტემა-
ში Cu—Au ადგილი აქვს უწყვეტ მყარ ხსნარებს, ამიტომ 75 ატ. % Cu და
25 ატ. % Au შედგენილობის დროს სპილენძის ყოველი ატომი გარემოცუ-
ლი იქნება სპილენძის ცხრა და ოქროს სამი ატომით. სპილენძსა და ოქროს
შორის ჭიბჭიის გამოვლინება, როგორც ჩანს, იქნა იწვევს, რომ ნაერთის
სტრუქტურაში ერთნაირ ატომთა რაოდენობა პირველ კოორდინაციულ სფე-
რაში ციკრდება.

მეტალური ბმის მქონე ნაერთებში ერთსახელა ატომებს შორის ნაკლები
ანტაგონიზმი იმ ნაერთებთან შედარებით, რომელთაც იონური ბმა ახა-
სიათებთ, იმას იწვევს, რომ ჭიბჭიურ ნაერთებშიც კი სტრუქტურულ ტიპში
ერთი ელემენტის ატომებით არ არის ყოველთვის დაკავებული წერტილების
ერთი წესიერი სისტემის ყველა ადგილი. მაგალითად, Cu₂Au სტრუქტურაში
ადგილები წახნაგის ცენტრებში დაკავებულია სპილენძის ატომებით არა
100%-ით, არამედ დაახლოებით 80—90%-ით, ანალოგიურად, ელემენტარულ
პარალელპიპედის არა ყველა წვეროა დაკავებული ოქროს ატომებით.
რეალურ სტრუქტურაში ოქროს ატომთა ნაწილი განლაგებულია უჯრედის
წახნაგის ცენტრში და, შესაბამისად, სპილენძის ატომების ნაწილი მის წვე-
როებში. მოწესრიგებულობის ხარისხი არ აღწევს 100%, არამედ შესაბამისად
შეადგენს მერ ან ნაკლებ ნაწილს. მოწესრიგებულობის ხარისხი დამოკიდებუ-

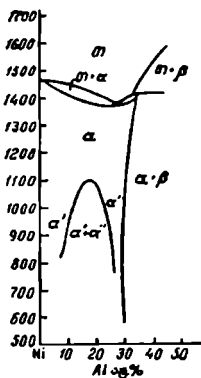
ლია რამდენიმე მიზეზზე: კომპონენტთა ქიმიურ სიახლოვეზე, ნაერთის კრისტალიზაციის სიჩქარეზე და ა. შ. თუ ინტერმეტალური მყარი ფაზა მდნარისაგან წარმოიქმნა, მაშინ მოწესრიგებულობა სხვა თანაბარი პირობების დროს მასში უფრო მაღალი იქნება, ვიდრე იმ ფაზაში, რომელიც წარმოიქმნა მყარი ხსნარისაგან.

შეიძლება თუ არა მსგავსი შემთხვევების აღწერისას ვილაპარაკოთ ინტერმეტალური ნაერთების არსებობის შესახებ? ბევრი ავტორი ამჯობინებს ვისარგებლოთ ტერმინით „მოწესრიგებული მყარი ხსნარები“, „ხისტრუქტურები“ ან ნეიტრალური ტერმინით „ინტერმეტალური ფაზა“ და თავს არიდებენ სიტყვას „ნაერთი“.

ჩვენი აზრით. სრულიად შესაძლებელია გამოვიყენოთ ტერმინი „ნაერთი“. ამ მხრივ ჩვენ ვეთანხმებით დ. ა. პეტროვის შეხედულებებს, რომელსაც ანალოგიის სახით მოაქვს წყლის დისოციაციის დიაგრამა (ნახ. 252), 4700°K ზევით გაზობრივ ფაზაში — $61\frac{1}{2}$ ატ. % H_2 და $33\frac{1}{3}$ ატ. % O_2 შედგენილობით, მონაწილეობენ მხოლოდ წყალბადისა და ენგბადის მოლეკულები. ტემპერატურის შეცირებისას წარმოიქმნება H_2O მოლეკულები. ვერაინ ვერ შეეცდება უარყოს აქ ქიმიური ნაერთის წარმოქმნა. საში ნივთიერება წარმოქმნის გაზობრივ ფაზას. ტემპერატურის შემცირებისას გარკვეულ პირობებში შეიძლება იქამდე მივიდეთ, რომ მთელი ფაზა (100%) გაზობრივი მოლეკულებისგან შემდგარი აღმოჩნდეს. ზუსტად ასევე 75 ატ. % Cu და 25 ატ. % Au შედგენილობის ფაზა შეიძლება შედგებოდეს Cu_3Au ნაერთისა და მყარი ხსნარებისაგან (Cu , Au), (Cu_3Au , Cu), (Cu_3Au , Au). პირობების შესაბამისად ნაერთისა და მყარი ხსნარების პროცენტული შეფარდება შეიძლება იცვლებოდეს და, ცხადია, შეიცვლება კიდევ. მაგრამ რაღაც ტემპერატურის ქვემოთ (395°C) საეკუთა შეიძლებოდეს ინტერმეტალური Cu_3Au ნაერთის არსებობის უარყოფა.



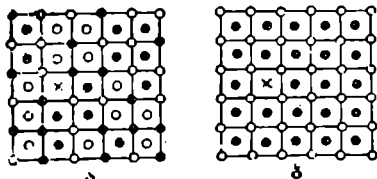
ნახ. 252. წყლის დისოციაციის დიაგრამა



ნახ. 253. Ni—Al სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა

განხილული მაგალითებიდან ჩანს, რომ არ არის და არც შეიძლება გატარდეს მკვეთრი ზღვარი ცნებებს — „მყარ ხსნარს“ და „ინტერმეტალურ ნაერთს“ შორის. ეს ორ ვლემენტს შორის ქიმიზმის გამოვლინების სხვადასხვა შემთხვევა და ამიტომაც არ არის არაფერი გასიკვრიო, რომ ზოგ შემთხვევაში ერთი ფაზა მოიცავს არც ინტერმეტალური ნაერთიდან ერთ-ერთ მის კომპონენტამდე. მაგალითად შეიძლება გამოვლენოთ Ni—Al სისტემის მდგომარეობის დიაგრამა (ნახ. 253). 1100°C ზე დაბალ ტემპერატურაზე ერთგვაროვანი ფაზა იშლება ორ — α' და β' — მყარ ხსნარად, რომლებიც შეიძლება Ni_3Al (Cu_3Au სტრუქტურული ტიპი) და ალუმინის საფუძველზე. ამ ტემპერატურის ზევით არსებობს უწყვეტი მყარი ხსნარები ნაერთსა და ერთ-ერთ კომპონენტს შორის.

Cu—Zn სისტემაში მყარი ფაზების დეტალურმა გამოკვლევებმა გვიჩვენა, რომ მაღალი ტემპერატურის არეში Cu—Zn წ ფაზა, როგორც ეკუთვნის α-Fe სტრუქტურულ ტიპს, მთლიანად მოუწესრიგებელია. დაბალი ტემპერატურის არეში მოწესრიგებულობა აღწევს ძლიერ მაღალ მნიშვნელობას და მიზანშეწონილია მისი მიკუთვნება CsCl სტრუქტურული ტიპისადმი. CuZn



ნახ. 254. მთლიანად მოუწესრიგებელი (ა) და მთლიანად მოწესრიგებული (ბ) სტრუქტურების სქემა

მოწესრიგებული ფაზა ჩვეულებრივ აღინიშნება როგორც CsCl. მოუწესრიგებელი მდგომარეობის მოწესრიგებულში და პირიქით გადასვლის პროცესი ხორციელდება ტემპერატურის განსაზღვრულ არეში და არა ერთი რომელიმე ტემპერატურის დროს, როგორც ჩვეულებრივ ხორციელდება

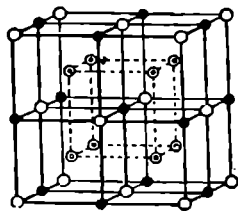
ფაზური გადასვლები, დაკავშირებული, მაგალითად, ნივთიერებათა პოლიმორფიზმთან. 254 ნახაზზე სქემატურად მოცემულია მთლიანად მოუწესრიგებელი (ა) და მოწესრიგებული (ბ) სტრუქტურები. აღბათობა იმისა, რომ ვიპოვოთ, მაგალითად, „თეთრი“ ატომი ელემენტარული პარალელეპიპედის წვეროებში ან მათ ცენტრებში, ერთნაირია და უდრის 50% (ა) შემთხვევისათვის. (ბ) შემთხვევაში ის უდრის 100% პარალელეპიპედის წვეროებისათვის და 0% — ცენტრებისათვის.

თითოეულ სურათზე ერთ-ერთი ადგილი სტრუქტურაში თავისუფლად დატოვებული (ჯეგარი). ასეთი „სიცარიელები“ ყოველთვის მოიპოვება რეალურ კრისტალებში განსაზღვრული რაოდენობით. (ა) და (ბ) შემთხვევებში თუ გამოვთვლით სიცარიელის გეზობელი „თეთრი“ ატომის გადახტომის ენერჯიას, აღმოჩნდება, რომ მოუწესრიგებელი მდგომარეობის შემთხვევაში ენერჯია ნაკლებია, ვიდრე მოწესრიგებულ მდგომარეობაში. რაც უფრო მცირეა მოწესრიგებულობა, მით უფრო ადვილად იშლება ის. მაღალი მოწესრიგებულობა აბრკოლებს მოუწესრიგებლობის წარმოშობას. თუ თანდათანობით გავზრდით ტემპერატურას, იმთავითვე შეიძლება შევანინოთ მოუწესრიგებლობის ნელი და უმნიშვნელო გაზრდა. ტემპერატურის შემდგომი გაზრდისას მოუწესრიგებლობა უფრო სწრაფად და ნახტომისებურად იზრდება და, საბოლოოდ, თითქმის უცქრად, ისობა ტემპერატურის შედარებით ვიწრო ფარგლებში. მაგალითად, Cu—Zn ფაზის ინტენსიური მოუწესრიგებლობა იწყება დაახლოებით 390° ტემპერატურის დროს და მთავრდება 20° ინტერვალში (Cu—Au სისტემაში მოწესრიგების პროცესების დეტალური რენტგენოგრაფიული შესწავლა ჩაატარა ნ. ვ. აგეევი. მყარი ხსნარების მოწესრიგების რაოდენობრივი თეორია განავითარეს ლ. ა. ლანდაუმ და ე. მ. ლიფშიცმა).

მოწესრიგების პროცესის სტრუქტურული მხარე ძლიერ დეტალურად გამოიკვლიეს ბრედლიმ და ჯეიმ (1932 წ.) Fe—Al სისტემის მაგალითზე.

255 ნახაზზე ნაჩვენებია უჯრედი ოთხი ეკვივალენტური—*a, b, c, d*—

მდგომარეობისათვის. თუ ყველა ამ მდგომარეობას ერთნაირი ატომები იკავებენ (მაგალითად, რკინის ატომები), მაშინ ნახაზი გამოსახავს α -Fe სტრუქტურის 8 ელემენტარულ უჯრედს 50 ატ. % Fe და 50 ატ. % Al შედგენილობის დროს რკინის ატომები იკავებენ *a* და *b*, ხოლო ალუმინისა — *c* და *d* მდგომარეობას ამ შემთხვევაში სურათი გამოსახავს FeAl ინტერმეტალური ნაერთის 8 ელემენტარულ უჯრედს, რომელიც კრისტალდება CsCl სტრუქტურულ ტიპში.

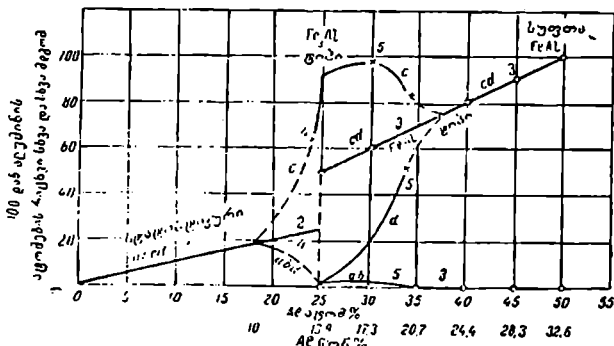


○ *a* ● *b*
● *c* ⊙ *d*

ნახ. 255. ოთხი ექვივალენტური მდგომარეობა უჯრედში

თუ სუფთა რკინას თანდათან ალუმინს მივუმატებთ მეტი და მეტი რაოდენობით, მაშინ გამოწრთობილ შენადნობებში (რომლებიც შეესაბამებიან შენადნობებს მაღალ ტემპერატურაზე) 0-დან 25 ატ. % Al-მდე ინტერვალში შეიძინევა ალუმინის ატომების მხოლოდ სტატისტიკური განაწილება რკინის სტრუქტურაში, ე. ი. სხვანაირად რომ ვთქვათ, წარმოიშობა ტაპიური მყარი ხსნარი. ალბათობა იმისა, რომ Al ატომი შეგვხვდეს *a*, *b*, *c* ან *d* მდგომარეობაში, პროპორციულია გახსნილი ალუმინის რაოდენობისა. 25% ნახაზზე ეს დამოკიდებულება გამოსახულია სწორი ხაზით (1, 2). აბსციისა ღერძზე გადაზომილია შენადნობის შედგენილობა Al ატომური პროცენტობით; ორდინატთა ღერძზე — Al ატომის ყოფნის ალბათობა რომელიმე — *a*, *b*, *c* ან *d* მდგომარეობაში, რომელიც პროცენტებითაა გამოსახული.

შენადნობები, რომლებიც შეიცავენ 25 ატ. % Al, წარმოადგენენ Al მყარ ხსნარებს α -Fe-ში, ალუმინის შემდგომი მიმატება იწვევს მყარი ხსნარის



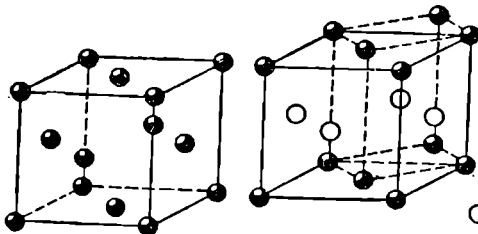
ნახ. 256. მოწესრიგების პოლუსი Fe—Al სისტემაში

მოწესრიგებას. ალუმინის ატომები გამოაძეგებენ რკინის ატომებს და *a* და *b* მდგომარეობიდან იწყებენ *c* და *d* ადგილების დაკავებას (მრუდი 3). ეს პროცესი მთავრდება 50 ატ. % Al შემცველობისას, რომლის დროსაც მიიღება FeAl სტრუქტურა დაახლოებით 100% მოწესრიგებულობით. ასეთივე ატომების ქცევა α -Fe სტრუქტურაში მაღალ ტემპერატურაზე.

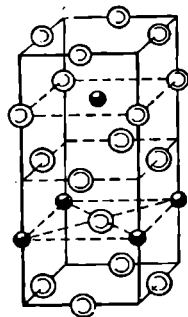
თუ ანალოგიურ კვლევას ვაწარმოებთ გამოშვებარ შენადნობებზე, ე. ი. შევექმნით მოწესრიგების ხელშეწყობ პირობებს, მაშინ მოწესრიგების პროცესი დაიწყება შედარებით ადრე. გამოაწვარ შენადნობებში, დაწყებული უკვე 12 ატ. % Al შედგენილობიდან, ხდება მკვეთრი მოწესრიგება. Al ატომები იწყებენ ერთ-ერთი — მდგომარეობის დაკავებას და აძევენ რკინის ატომებს (მრული 4). 75 ატ. % Fe და 25 ატ. % Al შედგენილობის დროს მიიღება Fe_3Al ახალი სტრუქტურული ტიპი (ნახ. 262). ამასთან, მოწესრიგებულობის ხარისხი 100% არ აღწევს. მდგომარეობის ნაწილი კვლავ რკინის ატომებს უკავიათ. ალუმინის შემდგომი მიმატება იწვევს რკინის ატომების მთლიანად გამოძევებას ამ მდგომარეობიდან. მაგრამ მდგომარეობის 100-პროცენტთან შევსება ალუმინის ატომებით განხორციელდება Al-ის გაცილებით უფრო მდიდარი შემცველობის დროს, ვიდრე Fe_3Al . 25 ატ. %-დან დაწყებული, ალუმინის ატომები მ. პოზიციას სტოვებენ (5 მრული) და იწყებენ აგრეთვე მდგომარეობის დაკავებას (5 მრული). 38 ატ. % Al დროს აღბათობა ე. და მდგომარეობებში ერთნაირია, როცა Al 38 ატ. % აღემატება, გამოშვებარ შენადნობი ნაწრთობისაგან არ განსხვავდება.

§ 14. ბინარულ ინტერმეტალურ ნაერთთა უმნიშვნელოპანისი სტრუქტურული ტიპები

ერთი და იმავე შედგენილობის შენადნობებს ერთ პირობებში შეიძლება ჰქონდეთ მოწესრიგებული სტრუქტურები, შეორეში — მოწესრიგებელი. მაგრამ სტრუქტურული ტიპების ელემენტარული უჯრედების აღწერა გვიხდება იდეალიზებული სახით, ე. ი. ისე, თითქოს მოწესრიგებულობა 100% აღწევს. ინტერმეტალური ფაზების მოწესრიგებულობის პროცესებისა და ხარისხის შესახებ ყოველივე ზემოაღნიშნულის მიხედვით ჩვენ ვფიქრობთ,



ნახ. 257. $CuAu$ სტრუქტურული ტიპი



○ Al
● Cu
● Ti ○ Al

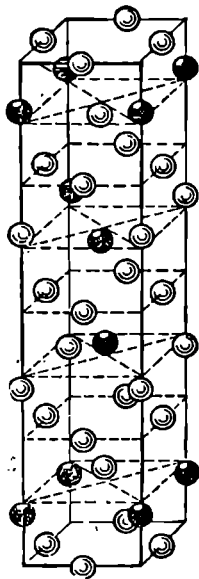
ნახ. 258 $TiAl_3$ სტრუქტურული ტიპი

რომ ასეთი აღწერა არ გამოიწვევს ამ ნაერთების ბუნებაზე წარმოდგენათა არეულობას.

ქვემოთ განვიხილავთ ყველაზე უმთავრეს სტრუქტურულ ტიპებს.

1. ხუფთა მეტალბის სტრუქტურების მსგავსი ინტერმეტალური ნაერთების სტრუქტურული ტიპები. ინტერმეტალური ნაერთების სტრუქტურული

ტიპებისათვის ზოგჯერ განსაკუთრებით დამახასიათებელია ერთმანეთთან ან სუფთა მეტალების ზოგჯერ სტრუქტურულ ტიპთან სიახლოვე. ამიტომ მიზანშეწონილია ცალკეული ტიპების აღწერისას მათი გაერთიანება ჯგუფებად — „ოჯახებად“. ხშირად სტრუქტურული ტიპის დეტალები ცალკეული ნაერთებისათვის განსაზღვრული არ არის ბოლომდე. ამ შემთხვევაში შეიძლება ლაბარაკი გამოსარკვევი სტრუქტურის მხოლოდ აღნიშნული ოჯახისადმი მიკუთვნებაზე და არა დაზუსტება საკითხისა გარკვეული სტრუქტურული ტიპისადმი მიკუთვნების შეჩება. ოჯახების აღწერისას ვიწყებთ იმ სტრუქტურული ტიპებიდან, რომელთათვისაც საწყისი სტრუქტურული ტიპი იქნება სპილენძის ტიპი.

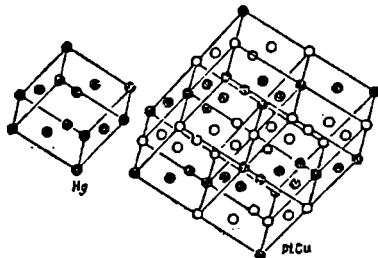


● Zr ○ Al

ნახ. 259. Zr_{12} სტრუქტურული ტიპი

სუფთა მეტალების სტრუქტურებს შორის არის წარმომადგენლები, რომლებიც უძხიზენლოდ განსხვავდება სპილენძის სტრუქტურული ტიპისაგან (კუბური უბიკვადრული წყობისაგან). ისინი მიიღება მკირე, მაგამ შესამჩნევი დეფორმაციის შედეგად. მაგალითად, γ -AlNi სტრუქტურული ტიპი შეიძლება მივიღოთ სპილენძის სტრუქტურული ტიპისაგან მეორე რივის ღერძის გასწვრივ სციოცილი

ნახ. 260. PtCu სტრუქტურული ტიპი



ნახ. 260. PtCu სტრუქტურული ტიპი

შემვიდროებით, ხოლო Hg სტრუქტურული ტიპი — მესამე რივის ღერძის გასწვრივ მკირედი შევიდროებით. ამ სტრუქტურულ ტიპებში შეუძლიათ დაკრისტალდება მოუწესრიგებელ ბინარულ ფაზებს, ანაბთან, მათი შედგენილობა შეიძლება ვასცილდეს: 1:1 შედგენილობის ზღვრებს. ფაზის მოწესრიგების შემთხვევაში შეიძლება მივიღოთ მისი კრისტალების შედგენილობისა და სიმეტრიის შესაბამისად ერთი საწყისისაგან რანდენიზე ახალი სტრუქტურული ტიპი. ამასთან, ახალი სტრუქტურის ერთი ელემენტარული უჯრედი შეიძლება შეესაბამებოდეს ძველი სტრუქტურის ერთ (იხ. Cu და Cu_3Au) ან რამდენიმე უჯრედს.

მაგალითად, Cu სტრუქტურული ტიპისაგან მიიღება Cu_3Au სტრუქტურული ტიპი (ნახ. 251). ამ სტრუქტურული ტიპის ტეტრაგონალური ანალოგი $SrPb_3$ იწარმოება ანალოგიურად γ -AlNi სტრუქტურული ტიპისაგან.

ტეტრაგონალური მესრით ხასიათდება ტეტრაგონალური CuAu სტრუქტურული ტიპი (ნახ. 257). გაორმაგებული უჯრედი $SrPb_2$ სთან შედარებით $TiAl_3$ სტრუქტურულ ტიპს (ნახ. 258) მოწესრიგების სხვა მოტივით ექნება. გათხზავებული უჯრედი ექნება $ZrAl_3$ სტრუქტურულ ტიპს (ნახ. 259), რომელშიაც, ამის გარდა Zr ატომები ოდნავ გადაწეულია იდეალური მდგომარეობიდან. $PtCu_2$ სტრუქტურა ანალოგიურია $SrPb_2$ სტრუქტურისა, მაგრამ რომელ სინგონიას მიეკუთვნება; ასეთი სტრუქტურული ტიპი მარტივი ნივთიერებისათვის არ არის. $PtCu_2$ სტრუქტურული ტიპი მიიღება Hg სტრუქტურული ტიპისაგან უჯრედის გაორმაგებით ყოველი წიბოს გასწვრივ და მოწესრიგებით, როგორც ეს ნაჩვენებია 260 ნახაზზე.

ამრიგად, სპილენძის ოჯახის სტრუქტურული ტიპები შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი სქემის სახით (ცხრ. 34):

ცხრილი 34

	კუბური რიგი	ტეტრაგონალური რიგი	რომბული რიგი	რომბოედრული რიგი
ახალი სტრუქტურის ერთი უჯრედი შეესაბამება საწყისი სტრუქტურის ერთ უჯრედს	Cu Cu ₂ Au	γ -Mn CuAu SrI b ₂	PtCu ₂	Hg
ახალი სტრუქტურის ერთი უჯრედი შეესაბამება საწყისი სტრუქტურის რამდენიმე უჯრედს	Pt ₂ Cu	TiAl ₃ ZrAl ₃		PtCu

ყველა ტეტრაგონალური სტრუქტურული ტიპი, და კერძოდ CuAu ტიპი, რომელიც მიიღება კუბური ტიპების დეფორმაციის შედეგად, შეიძლება განვიხილოთ როგორც წახნაგდაცენტრილ, ისე სივრცედაცენტრილ ასპექტში (ცხრ. 35):

ცხრილი 35

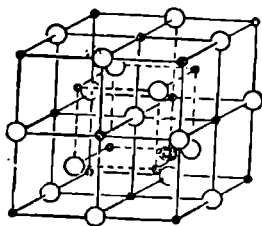
სტრუქტურული ტიპი	ტეტრაგონალური დაწყება	
	წახნაგდაცენტრილი ასპექტი	დაცენტრილი ასპექტი
Cu α -Fe	$c/a=1,00$ $c/a=0,71$	$c/a=1,41$ $c/a=1,00$

ამგვარად, Cu სტრუქტურული ტიპის ოჯახი უწყვეტად გადადის α -Fe ტიპის ოჯახში, რომელიც შეიძლება წარმოვიდგინოთ შემდეგი სქემის სახით (ცხრ. 36):

ცხრილი 36

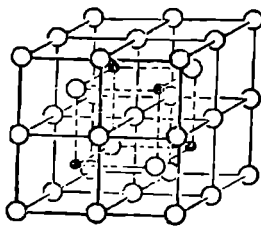
	კუბური რიგი	ტეტრაგონალური რიგი	რომბული რიგი	ტრიგონალური რიგი
ახალი სტრუქტურის ერთი უჯრედი შეესაბამება საწყისი სტრუქტურის ერთ უჯრედს	α -Fe CsCl	Pa MnAu		
ახალი სტრუქტურის ერთი უჯრედი შეესაბამება საწყისი სტრუქტურის რამდენიმე უჯრედს	NaTl (ნახ. 261) Fe ₂ Al (ნახ. 262)	Cr ₂ Al (ნახ. 263)	AuCd	Ni ₂ Al ₃

ანალოგიური ოჯახები მიიღება Mg და α -Mn სტრუქტურული ტიპებისათვის. უკანასკნელებს ეკუთვნის γ -თითბერის სტრუქტურა და მისი მონათესავე ნივთიერებები ფორმულით A_2B_{12} -ს.



● Ti ○ Na

ნახ. 261. NaTi სტრუქტურული ტიპი

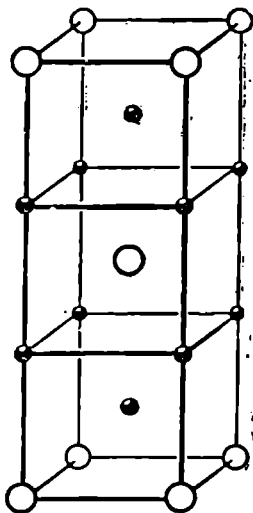


● Al ○ Fe

ნახ. 262. Fe_3Al სტრუქტურული ტიპი

2. სუფთა მეტალების არამონათესავე სტრუქტურული ტიპები მაღალი კოორდინაციული რიცხვებით. ამ პუნქტი განხილული სტრუქტურული ტიპები ხასიათდებიან მაღალი კოორდინაციული რიცხვებით. მათი უმცირესი კოორდინაციული რიცხვი ნ-ზე ნაკლები არაა. ამ მხრივ ისინი შვავისა ზემოთ განხილული სტრუქტურული ტიპებისა, მაგრამ მათგან იმით განსხვავდებიან, რომ არ შეიძლება მათი გამოყვანა სუფთა მეტალის (ძარტივი ნივთიერების) სტრუქტურული ტიპიდან. ბევრი მათგანი ხასიათდება სივრცის მეტი პროექტული შევსებით, ვიდრე ერთნაირი ზომის სფეროებისაგან აგებული უმქიდროესი წყობის მქონე სტრუქტურები.

ყველაზე მნიშვნელოვანია $MgCu_2$ სტრუქტურული ტიპი (ნახ. 263). ის აქვს კუბური უჯრედი. მაგნიუმის ატომები განლაგებულია ალმასის წესით. ალმასის სტრუქტურის ყოველ ცარიელ ოქტანტში განლაგებულია Cu ატომების წესიერი ტეტრაედრი, ამასთან, Cu_1 -ტეტრაედრების სიმძიმის ცენტრი არის ოქტანტის ცენტრში. სტრუქტურისათვის დამახასიათებელია სივრცული ტეტრაედრული ხვია Cu ატომებისაგან. Mg ატომი გარემოებულია Cu 12 ატომით, რომლებიც მნიშნავენ ლავისის პოლიედრს (ნახ. 207, ი, 194 გვ.) და Mg 4 ატომისაგან; Cu ატომი ატომით.



● Cr ○ Al

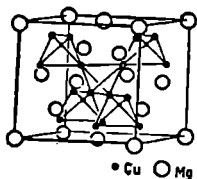
ნახ. 263. Cr_3Al სტრუქტურული ტიპი
გარემოებულია 6 Cu და 6 Mg

ამ სტრუქტურულ ტიპში კრისტალდება მრავალი ნაერთი. ამ ფაზების უმრავლესობისათვის დამახასიათებელია მცირე ჰომოგენურობა.

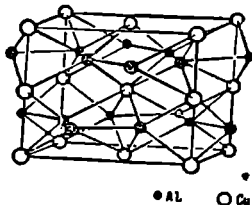
ამ სტრუქტურულ ტიპთან ახლოსაა $MgZn_3$ და $MgNi_2$, რომლებიც მისგან განსხვავდებიან წყობის სხვა ტიპით. ორივე მიეკუთვნება ჰექსაგონალურ სინგონიას.

დიდი კოორდინაციული რიცხვების მქონე სტრუქტურული ტიპების ჯგუფს ეკუთვნიან სტრუქტურული ტიპები W_6Fe_7 , $KaCd_{11}$, $NaZn_{13}$ და სხვ.

3. სტრუქტურული ტიპები მცირე კოორდინაციული რიცხვებით. ამათ უნდა მიეკუთვნებოდნენ ისეთი სტრუქტურული ტიპები, რომლებშიც ერთ ერთი კომპონენტის ატომებს აქვთ კოორდინაციული რიცხვი არა უმეტეს 6. ამ



ნახ. 264. $MgCu_2$ სტრუქტურული ტიპი



ნახ. 265. $CuAl_2$ სტრუქტურული ტიპი

ნაერთებისათვის დამახასიათებელია Ni_4S , CaF_2 , $CuAl_2$ და სხვ. სტრუქტურული ტიპები (ნახ. 265).

$CuAl_2$ აქვს ტეტრაგონალური ზესერი. Cu ატომები გარემოცულია 8Al-ით, რომლებიც წარმოქმნიან ტომსონის კუბებს (ნახ. 207, ე, 194 გვ.). ისინი ერთმანეთს უერთდებიან კვადრატების გვერდებით, რომლებიც წარმოქმნიან კრისტალის c ღერძის გასწვრივ წაგრძელებულ „სვეტებს“. რადგან ტომსონის კუბები რამდენადმე ჩაწყურებულია, ამიტომ სპილენძის კოორდინაციული რიცხვი იქნება 10: 8Al და 2Cu—მეზობელი მრავალწახნაგების ცენტრებიდან. ეს უკანასკნელი მანძილი უმოკლესია. Al-სათვის კოორდინაციული რიცხვია 5: 4Cu და 1Al.

აღნიშნული სტრუქტურული ტიპების ნაერთებისათვის დამახასიათებელია მამართული ქიმიური ბმა, ე. ი. მეტალური ბმის კოვალენტურში გადასვლა.

§ 15. ინტერმეტალური ნაერთების ბუნება

1. ელექტრონული ნაერთები. ზემოთ ჩვენ აღვნიშნეთ ელექტრონული კონცენტრაციის დიდი როლი ცვალებადი შედგენილობის მყარი ფაზების წარმოქმნისას. აღნიშნული იყო, რომ ელექტრონული კონცენტრაციის გარკვეული ზღვრების გადაჭარბება იწვევს სტრუქტურული ტიპის შეცვლას. მაგალითად, ელექტრონული კონცენტრაციის გაზრდა მყარ ხსნარში (Cu, Zn) სპილენძისათვის თუთიის მიმეტებით შეიძლება მოხდეს მხოლოდ 1,4 კონცენტრაციამდე. მაშასადამე, ელექტრონული კონცენტრაციის 1-დან 1,4-მდე ინტერვალში მდგრადი იქნება მყარი ხსნარის ძეგლი უმკიდროესი კუბური წყობის სტრუქტურული ტიპით. კონცენტრაციის გადიდება 1,4 მნიშვნელობაზე მეტად იწვევს სტრუქტურული ტიპის შეცვლას. სისტემაში წარმოიქმნება

β-ფაზა, რომელსაც აქვს კუბური სივრცედაცენტრილი წყობა ატომთა სტატისტიკური განაწილებით. ამ სტრუქტურულ ტიპს აქვს სხვა ზონური აგებულება, როგორც საშუალებას იძლევა პირველ ზონაში ზიილოს ელექტრონთა უმეტესი ჩაოდნობა. ზოგიერთ სისტემაში კუბური დაცენტრილი წყობის სტრუქტურის ნაცვლად წარმოიქმნება β-მინ ტიპის სტრუქტურა, ატომთა სტატისტიკური განაწილებით. გამოთვლა, რომელიც ჩაატარა ჯონსმა, გვიჩვენებს, რომ 1,5 კონცენტრაციის დროს კუბური დაცენტრილი წყობის სტრუქტურა ხდება არამდგრადი, რაც თავის მხრივ იწვევს ისევ სტრუქტურული ტიპის შეცვლას: β-ფაზა იცვლება γ-ფაზით. თუ ელექტრონების კონცენტრაცია სისტემაში გაზარდობს ზრდას, მაშინ დაახლოებით 1,62 ბნიფენელობისას ისევ ხდება სტრუქტურული ტიპის შეცვლა: γ-ფაზა იცვლება ε ფაზით, რომელსაც აქვს ჰექსაგონალური უმჭიდროესი წყობის სტრუქტურა ატომთა სტატისტიკური განაწილებით. სტრუქტურული ტიპების ამ კანონზომიერ ცვლას ვლექტრონული კონცენტრაციის შესაბამისად გ. ვ. კურდიუმოვი გვიჩვენებს დეარქვით „კონცენტრაციული ალოტროპია“ (პოლიმორფიზმი).

ზემოჩამოთვლილ ყველა შეუღებულ ფაზას აქვს მათთვის სპეციფიკური ზონების აგებულება და შემდეგი ელექტრონული კონცენტრაციებით ხასიათდება: β-ფაზა 3:2=1,5; γ-ფაზა 21:13=1,62 და ε-ფაზა 7:4=1,75. ელექტრული კონცენტრაციის გამოთვლისას ახედველობაში უნდა ვიქონიოთ, რომ სხვადასხვა ნაერთში ერთსა და იმავე ელემენტს შეიძლება ჰქონდეს სხვადასხვა ვალენტობა. მაგალითად, VIII-ა ქვეჯგუფის ელემენტებს ჩვეულებრივ აქვთ ნული ტოლი ვალენტობა, მაგრამ ზოგ ნაერთში ისინი ერთვალენტობაში (მაგალითად BeCo, Ni₃Sn და სხვ.) და ზოგჯერ ორვალენტობაშიც კი არიან.

2. ნაერთები, რომლებიც განისაზღვრება მოცულობითი ფაქტორით.

მეტალური ბმის არამიმართულობა განაპირობებს ყოველი ატომის სწრაფვას გარემოცული იყოს მაქსიმალური ჩაოდნობის მეზობელი ატომებით, რაც იწვევს დიდი კოორდინაციული რიცხვის მქონე სტრუქტურებს. დიდი ხანია დადგენილია, რომ AB₂ შედგენილობის ნაერთებს აქვთ სტრუქტურული ტიპები ერთ-ერთი კომპონენტის ტეტრაედრული ხეით იმ შემთხვევაში, როდესაც A ატომის მოცულობა დაახლოებით ორჯერ მეტია B ატომისაზე; ორივე კომპონენტის ატომების რადიუსების შეფარდება $\sqrt{2} r_A = 1,260 r_B$. ნ. ვ. ბელოვმა დაადგინა, რომ A კომპონენტის ყოველი ატომი ამ ნაერთების სტრუქტურაში სწრაფად იკავებს უმჭიდროესი წყობის ორ ადგილს და აქვს წამლავებული ტეტრაედრის ტიპის კოორდინაციული მრავალწახნაგა (ლავესის პოლიედრი) (ნახ. 207, ი) იხ. MgCu₂ და სხვა სტრუქტურები.

ნაერთების ამ კატეგორიას ეკუთვნის აგრეთვე ზოგიერთი ინტერმეტალური ფაზაც, რომლებიც კრისტალდებათ CsCl სტრუქტურულ ტიპში. ამ სტრუქტურული ტიპისათვის დამახასიათებელია ფარდობა $r_A:r_B=0,73-1,37$ ან, თუ უმცირესი ატომის ზომად ჩავთვლით 1, ზომების შესაძლო ფარდობები იქნება 1-დან 1,37-მდე ფარგლებში. მაგრამ, თუ მივიღებთ მხედველობაში, რომ ორმაგ მეტალურ სისტემებში ატომთა რადიუსების დაახლოებით 1-ის ტოლი (1,10 ბედ) ფარდობისას წარმოიქმნება მყარი ხსნარები, მაშინ ნაერთებს CsCl ტიპის სტრუქტურით უნდა მოველოდეთ 1,10—1,37 ინტერვალში. ეს ზღვარი თითქმის ემთხვევა AB₂ ნაერთების ზღვარს 1,09—1,34. ამრიგად,

ატომთა მოცულობების განსაზღვრულ ფარდობას შეუძლია გამოიწვიოს სისტემაში AB და AB_2 ნაერთების წარმოქმნა აღნიშნული სტრუქტურული ტიპებით.

3. ნაერთები, რომლებიც განპირობებულია კოვალენტური ძალებით. ნაერთების სტრუქტურებს კოვალენტური ბიებით Z ცირე კოორდინაციული რიცხვები აქვთ. ამ ნაერთებს ხშირად აქვთ არაორგანული ნაერთების CnF_2 და $NiAs$ ტიპური სტრუქტურები. $NiAs$ სტრუქტურულ ტიპში ორივე გვარის ატომებს აქვთ კოორდინაციული რიცხვი 6. მაგრამ, უფრო მეტად ელექტროდადებითი ელემენტის ატომები იკავებენ ადგილებს კოორდინაციულ მრავალწახნაგში ოქტაედრის ფორმით, ე. ი. მრავალწახნაგში, რომელიც ხშირად გვხვდება როგორც მინარათული ზმის (კოვალენტური). ისე არამიარათული (იონური) ბმის ნაერთებში. უფრო მეტად ელექტროუარყოფითი ელემენტი იკავებს ადგილს, რომლის კოორდინაციულ მრავალწახნაგს აქვს ტრიგონალური პრიზმის ფორმა, დამახასიათებელი ზოლოდ იმ ატომებისათვის, რომლებიც წარმოქმნიან კოვალენტურ ბმებს. საინტერესოა, რომ სწორედ ამ პოზიციას იკავებენ ნაკლებ ელექტროდადებითი მეტალები, რომლებიც განლაგებულია IV -ბ და III -ბ ქვეჯგუფებში — Ge, Sn, In . ეს ფაქტი ამ ნაერთებში ატომებს შორის კოვალენტური ბმის არსებობის კიდევ ერთ დადასტურებაა. ინტერმეტალური ნაერთებისათვის, რომლებიც კრისტალდებათ CnF_2 სტრუქტურულ ტიპი, დამახასიათებელია ის, რომ ელემენტებს, რომლებსაც დიდი უნარი აქვთ წარმოქმნან კოვალენტური ბმები (ე. ი. რომლებიც აერიოდული სისტემის მარჯვენა მარჯვენა). ყოველთვის აქვთ კოორდინაციული რიცხვი 4 ($Pt_2Cl_2, AuAl_2, AuGe_2, AuIn_2$).

4. ნაერთები, რომლებიც განპირობებულია იონური ძალებით, იგივე სტრუქტურული ტიპი CnF_2 , შეიძლება განპირობებული იყოს იონური ძალებით. ინტერმეტალური ნაერთებისათვის ამას შეიძლება ადგილი ჰქონდეს ელექტროდადებით M , ატომების ყველაზე უფრო ელექტროუარყოფით M_{IV} ნაერთებში ($M_2Si, M_2Ge, M_2Sn, M_2Pb$). ამ შემთხვევებში შენარჩუნებულია ვალენტობის ნორმალური წესებიც კი. მაგრამ ეს აუტოლებელი არ არის, რადგან ინტერმეტალური ნაერთები, არაორგანულისაგან განსხვავებით, თითქმის ყოველთვის წარმოადგენენ გამჭარბებს, და არა იზოლატორებს, და, მაშასადამე, აქვთ თავისუფალი ელექტრონები, ამიტომ ბუნებრივია, რომ არ შეიძლება ველოდოთ ატომებში მდგრადი ელექტრონული ჯგუფების წარმოქმნას, ვალენტობის წესების დაკავშირებლას და ატომების ურთიერთშეერთებას ჯერადი შეფარდებით. მაგალითად, $Mg—Au$ სისტემაში 50% მიახლოებულ მდგენილობათა არეში. წარმოიქმნება ფაზა, რომელსაც აქვს $CsCl$ სტრუქტურა და რომელიც განპირობებულია დადებითად დასუბტულ Mg ატომებსა და ოქროს უარყოფით ატომებს შორის ელექტროსტატიკური მიზიდულობით; თუკია, მასში Mg^{2+} და განსაკუთრებით კი Au^{2-} ტიპის იონების არსებობის დაშვება ვერაფერია კრიტიკას ვერ გაუძლებდა. ჯერ კიდევ XX ს. დასაწყისში ა. ა. ბაიკოვი მიუთითებდა, რომ სპილენძი სტრუქტურა შენაღობებული ტუტე და ტუტეიწათა მეტალებთან ასრულებს იმავე როლს, რასაც პალადიუმი ანალოგულ ნაერთებში. როგორც ჩანს, იგულისხმება ზემოაღნიშნული $MgAu$ ტიპის ნაერთები. I -ბ ქვეჯგუფის მეტალებს მხოლოდ მაშინ შეუძლიათ შეივსონ თავიანთი ელექტრონული ა-გარსი მდგრად ორელექტრონიან კონფიგურაციამდე, როცა შეიძენენ უარყოფით მუხტს ინტერმეტალურ ნაერთთა შიშ

სისტემებში, რომლებიც შეიცავენ *ბ*-მეტალებს (კერძოდ, Mg—Al სისტემებში). ატომებს შორის ელექტროსტატიკური მიზიდულობის როლზე არაერთხელ იყო მითითებული ლიტერატურაში.

ამ პარაგრაფში განხილულ იქნა ინტერმეტალური ნაერთების ოთხი ძირითადი ტიპი: ა) ელექტრონული ნაერთები; ბ). ნაერთები, რომლებიც განპირობებულია მათი შემადგენელი ატომების მოცულობითი თანაფარდობით; გ) ნაერთები კოვალენტური ბმებით და დ) ნაერთები იონური ბმებით. სწორი არ იქნებოდა, თუ ვიფიქრებდით, რომ ამ ოთხი ჯგუფით ამოიწურება ყველა ოთხი ტიპის ინტერმეტალური ნაერთები და რომ მათ შორის არსებობს შევეთოი საზღვრები. ყველა ეს ფაქტორი შეიძლება ასრულებდეს მთაეარ ან მეორეხარისხოვან როლს ნაერთების წარმოქმნისას და, როგორც წესი, მონაწილეობს ერთდროულად. ერთ-ერთი მათგანის გათვალისწინებას და სხეების უგულვებელყოფას შეუძლია მიგვიყვანოს ინტერმეტალური ნაერთების ბუნების შესახებ წარმოდგენების ცალმხრივობამდე და არასრულყოფილობამდე.

ერთი და იგივე სტრუქტურული ტიპი შეიძლება განპირობებული იყოს სხვადასხვა ფაქტორით. ეს ფაქტი, სამწუხაროდ, ყველასათვის არ არის გასაგები, ვინც მეტალთა სტრუქტურების დარგში ბუშაობს. მაგალითად, CsCl სტრუქტურული ტიპი გვხვდება ელექტრონულ ნაერთებს შორის (CuZn); იმ ნაერთებს შორის, რომლებიც პირველ რიგში მოცულობითი ფაქტორებით განისაზღვრება (MgS₂), და იმ ნაერთებს შორის, რომელთა არსებობა განპირობებულია იონური ძალებით (MgAu). CaF₂ ტიპი შეიძლება გვხვდებოდეს როგორც „იონურ“ ნაერთებში (Mg₂(Ge), ისე „კოვალენტურში“ (Al₂U₂).

აღნიშნული საკმარისია იმისათვის, რომ გავვკოთ სტრუქტურულ ტიპებთან ინტერმეტალური ნაერთების ტიპების გაიგებების უმარტებულობა, რასაც ხშირად „შეიძლება შევხვდეთ მეტალოგრაფიის წიგნებში. სტრუქტურული ტიპები და ნაერთთა ტიპები აუცილებლად ცალ-ცალკე უნდა იქნეს განხილული.

საინტერესოა, რომ CsCl სტრუქტურული ტიპი უფრო დამახასიათებელია ინტერმეტალური ფაზებისათვის, ვიდრე ჩვეულებრივი არაორგანული ნაერთებისათვის, რომელთა წარმომადგენლების რაოდენობა 15 არ აღემატება; ამასთან, ზოგიერთი მათგანი არსებობს მხოლოდ არაჩვეულებრივ იდგომარეობაში, მაგალითად მაღალი ტემპერატურის ან წნევის დროს. ალბათ, ინტერმეტალური ფაზებისათვის მიზანმეწონილი იქნებოდა, თუ ამ სტრუქტურულ ტიპს უფროდებდით არა CsCl, არამედ, მაგალითად, CuZn.

Fe₃Al განსაკუთრებული მოწესრიგებულობა აღწერილია მეცამეტე პარაგრაფში. ამ შემთხვევაში ფორმალურად მივდივართ BiF₃ სტრუქტურულ ტიპამდე, რომელშიაც უმჭიდროესი წყობის ყველა ადგილი დაკავებულია ალუმინის ატომებით, ხოლო რკინის ატომებს უკავიათ ყველა ტეტრაედრული და ოქტაედრული სუცარილე.

ინტერმეტალურ ფაზებს შორის არაორგანული ნაერთების სხვა სტრუქტურული ტიპებიდან ხორციელდება NiAs და მისი მსგავსი ტიპები.

ZnS, NaCl, TiO₂ სტრუქტურულ ტიპებს და შრისებრ ტიპებს ინტერმეტალურ ნაერთებს შორის წარმომადგენლები არ გააჩნიათ.

ინტერმეტალური ნაერთების მკერეოდენი ნაწილი კრისტალდება სტრუქტურულ ტიპებში, რომლებიც დამახასიათებელია ბორიდებისა და სიციციდებისათვის,

არაორგანული ნაერთების ქრისტალოქიმია

§ 1. ბინარული ნაერთების კლასიფიკაციის შესახებ

მუდმივი შედგენილობის ბინარული ნაერთების კლასიფიკაცია ყველაზე უფრო ბატონოდ შეიძლება მოვახდინოთ მოცემული ნაერთის როგორც ერთი, ისე მეორე ელემენტის ფარდობითი რაოდენობის მხედველობაში მიღების საფუძველზე.

მაგალითად, განსაზღვრული თანმიმდევრობით შეიძლება განვიხილოთ ნაერთთა შემდეგი რიგები:

- $AB, AB_2, AB_3, AB_4, AB_5, AB_6, AB_7, AB_8$ და ა. შ.;
- $A_2B, A_3B, A_4B, A_5B, A_6B$ და ა. შ.;
- $A_3B_2, A_4B_2, A_5B_2, A_6B_2$ და ა. შ.;
- A_4B_3, A_5B_3, A_6B_3 და ა. შ.

მაგრამ ყველა ეს შეხამება შესაძლებელი არ არის. შეზღუდვა ამ რიგებში შეაქვს კრისტალთა სტრუქტურის თეორიას და ვალენტობის თეორიას.

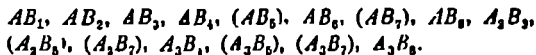
ფედოროვის თეორიის მიხედვით სიმეტრიის 20 ჯგუფში შესაძლებელია წერტილთა წესიერი სისტემა ხოლოდ ჯერადობის განსაზღვრული ფარდობით:

- $A_1B_1, A_1B_2, A_1B_3, A_1B_4, A_1B_5, A_1B_6;$
- $A_1B_{12}, A_1B_{18}, A_1B_{24}, A_1B_{36};$
- $A_2B_3, A_3B_4, A_3B_6.$

ვალენტობის თეორია ამ ცაპეტი შეფარდებიდან ოთხს (შუა რიგი) გამოორიცხავს. ეს გარემოება აუცილებლად უნდა გვექმნდეს მხედველობაში, რადგან ამ განყოფილებაში ჩვენ ვითვალისწინებთ განვიხილოთ ხოლოდ არაორგანული ნაერთები ამ სიტყვის ვიწრო მნიშვნელობით, ხოლო მათი უმეტესობისათვის გამოსადგეია ვალენტობის წესები. მაგრამ რეალურად „არავალენტურ“ ნაერთებს ბორისაჲ ვგვხვდება ასეთი შემთხვევები. მაგალითად, SiH_4 სტრუქტურაში ურანის ატომები იკავებენ წერტილთა ერთ წესიერ სისტემას A ჯერადობით, ხოლო B ატომები—მეორე წესიერ სისტემას, $4B$ ჯერადობით.

3-ზე უფრო მაღალი ელექტროდადებითი ვალენტობის და 4-ზე უფრო დაბალი ელექტროუარყოფითი ვალენტობის არარსებობა პირველი ცხრილი- 312

დან გამოირიცხავს კიდევ ფორმულების ერთ რიგს; ამის შემდეგ რჩება შემდე-
გი რიგი:



ფორჩხილებში ჩასმულია ფორმულები ისეთი თანაფარდობით, რომლის დროსაც თუნდაც ერთი ელემენტის ატომს არ შეეძლია დაიკავოს ერთი წესიერი სისტემის წერტილები. ეს იმას ნიშნავს, რომ ასეთი ბინარული ქიმიური ნაერთები კრისტალდებიან სამშაგი (ანდა უფრო რთული) ნაერთების ერთ ერთ სტრუქტურულ ტიპში და სტრუქტურული თვალსაზრისით, თუ ზუსტად ვიმსჯელებთ, უნდა ვიხილავდეთ სამშაგი ნაერთების სტრუქტურათა შორის და, არა ორმაგებში. ავიღოთ, მაგალითად, PBr_8 . ამ ნაერთის სტრუქტურაში გვაქვს PBr_4^+ ტეტრაედრული კომპლექსები და ცალკე განლაგებული Br^- იონები. ასეთი ბინარული ნაერთის ფორმულა უნდა დაგვეწერა როგორც სამშაგის, ე. ი. $[PBr_4]Br$. იგივე ეხება ბინარულ ნაერთს, რომლის ერთ ელემენტს მაინც აქვს განსხვავებული ვალენტობა, მაგალითად Fe_3O_4 . სწორედ დაწერილი ფორმულა ასე უნდა გამოიყურებოდეს: $Fe^{2+}Fe^{3+}_2O_4$. ასეთი ნაერთების სტრუქტურები მიეკუთვნებიან სამშაგი ნაერთების ერთ-ერთ სტრუქტურულ ტიპს; აღებულ შემთხვევაში შპინელის— $MgAl_2O_4$ ტიპს. A_3B_8 ტიპის ნაერთს შეეძლო დაკრისტალდებოდა ბინარული ნაერთის სტრუქტურულ ტიპში მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ ის შედგენილი იქნებოდა ელემენტების საგან, რობელთა ვალენტობა სამი ან ოთხი. ამ წესიდან გამონაკლისი შეიძლება იყოს მხოლოდ ის ნაერთები, რომელთაც დეფექტური სტრუქტურები აქვთ. ამასთან, არ უნდა ვიფიქროთ, რომ უმარტივესი ნაერთები კი, მაგალითად AB_3 ტიპის, აუცილებლად კრისტალდებიან ისეთ სტრუქტურულ ტიპში, რომელშიაც A ელემენტის ატომები განლაგებული ერთი წესიერი სისტემის წერტილებზე, ხოლო B ელემენტის ატომები—მეორე სისტემისა, რომლის ჯერადობა ორჯერ მეტია, ვიდრე პირველის. მარტივ ნივთიერებათა სტრუქტურებში ვხვდებით ელემენტებს, რომელთა ატომები კრისტალდებში განლაგებულია რაბდენივე წესიერ სისტემად (მაგალითად, α - და β - Al_2O_3 და სხვ.). მით უმეტეს, ასეთი შემთხვევები შესაძლებელია ბინარულ და უფრო რთულ ნაერთებში.

ამრიგად, ეს იქნება მესამე შემთხვევა, როცა ორმაგ ნაერთს ექნება სამშაგი სტრუქტურა. თუ პირველი ორი შემთხვევა შეიძლება წინასწარ განვსაზღვროთ ფორმულაში კოფიციენტების შეუარდებიდან და მასში შემავალი ელემენტების ვალენტობიდან, მესამე შემთხვევა დადგინდება მხოლოდ კრისტალური სტრუქტურის განსაზღვრის წესად.

წიგნის მესამე ნაწილში აღწერილია ბინარული არაორგანული ნაერთების საკმაოდ დიდი რაოდენობა. ამიტომ აუცილებელი არ არის წიგნის ამ ნაწილში მათი აღწერილობის გაშეორება. გადავიდეთ უფრო რთულ ნაერთებზე.

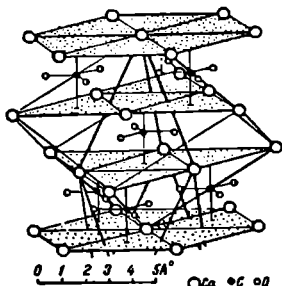
§ 2. სამშაგი და უფრო რთული არაორგანული ნაერთები

27 ცხრილიდან (282 გვ.) ენობილია, რომ სამშაგი არაორგანული ნაერთები იყოფიან ორ ჯგუფად: ABX და AXY .

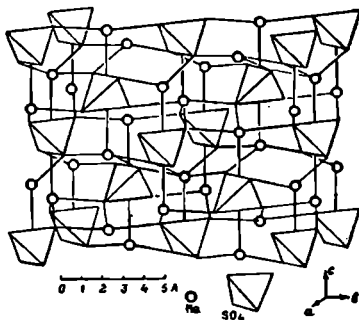
პირველ ჯგუფში ორი მეტალური ელემენტი წარმოქმნის ნაერთს ერთ არამეტალურთან, მეორეში ერთი მეტალური ელემენტი—ორ არამეტალურთან.

ეს ჯგუფები სტრუქტურულადაც არსებითად განსხვავდებიან.

პირველი მათგანის მაგალითი უკვე ვიცით — ესაა პეროვსკიტი — CaTiO_3 . ამ ჯგუფის სტრუქტურებისათვის დამახასიათებელია ის, რომ ჭიბნურ ფორმულაში კათიონების კოორდინაციული რიცხვი ჩვეულებრივ მეტია ანიონების რიცხვზე და აბიტომ ატომთა არაერთი განსაკუთრებული ჯგუფები (კომპლექსები) სტრუქტურაში არ არის. მაგალითად, პეროვსკიტის სტრუქტურაში Ca აქვს კოორდინაციული რიცხვი 12, ხოლო Ti — 6, მაშინ როცა



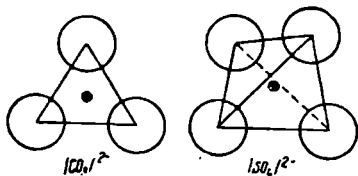
ნახ. 266. კალციტის CaCO_3 სტრუქტურა



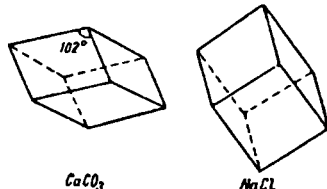
ნახ. 267. ტენარდიტის Na_2SO_4 სტრუქტურა

ვანგბადის ატომების რიცხვი, რომელიც ყოველ მეტალურ ატომზე მოდის, მხოლოდ სამას ტოლია.

ნაერთების მეორე ჯგუფისათვის, პირიქით, ძლიერ დამახასიათებელია კომპლექსების — რადიკალების წარმოქმნა. მაგალითისათვის გამოგვა: გება კალციტის CaCO_3 (ნახ. 266) ან ტენარდიტის Na_2SO_4 (ნახ. 267) სტრუქტურა. ორივე სტრუქტურაში არამეტალური ელემენტების ატომები წარმოქმნიან პირველ შემთხვევაში $(\text{CO}_3)^{2-}$ და მეორეში — $(\text{SO}_4)^{2-}$ რადიკალებს. კარბონა-



ნ.ხ. 268. CO_3^{2-} და SO_4^{2-} იონების კონფიგურაცია

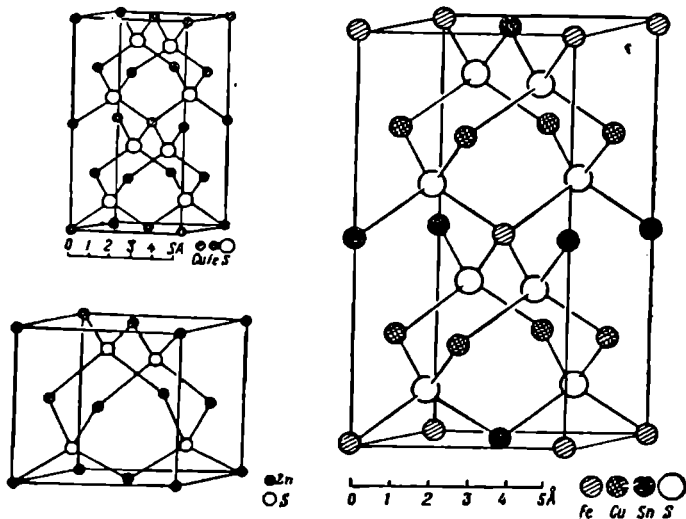


ნ.ხ. 269. NaCl და CaCO_3 სტრუქტურების უჯრედები

ტულ იონს ბრტყელი სამკუთხედის ფორმა აქვს, სულფატურ იონს — ტეტრაედრის (ნახ. 268).

ზოგჯერ მოსახერხებელია ასეთი ტიპის სტრუქტურების აღწერა როგორც ბინარულები. მაგალითად, კალციტის სტრუქტურა ძალიან გავს NaCl სტრუქტურულ ტიპს. CaSO_4 ში კალციუმის იონებით დაკავებული ადგილები

ანალოგიურია Na^+ ადგილებისა NaCl -ში, Cl^- -ის ადგილზე კი კალციტის სტრუქტურაში განლაგებულია $(\text{CO}_3)^{2-}$ იონი, რადგან უკანასკნელს სფეროს ფორმა არ აქვს და სწრაფად შეიძლება აპროქსიმირებულ იქნეს ძვიერ შებრტყელებული ბრუნვის ელიფსოიდით ან ოვალოიდით, ამიტომ CaCl_2 მთელი სტრუქტურა NaCl სტრუქტურისაგან იმით განსხვავდება, რომ NaCl ელემენტარული კუბი დეფორმირებულია (შეკუმშულია) მესამე რიგის ღერძის გასწვრივ და გარდაქმნილია ბლაგვ როზბოედრად (ნახ. 269). სფერული ქლო-



ნახ. 270. სფალერიტის ZnS , ქალკობირიჯის CuFeS_2 და სტანინის $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ სტრუქტურები

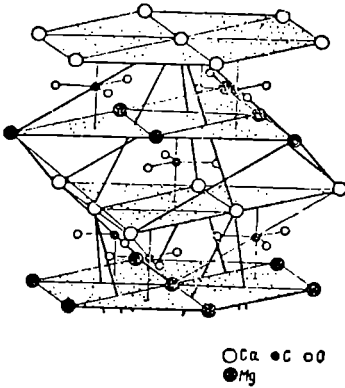
რის Cl იონის ნაცვლად, რომელზედაც 4 L_3 ღერძი გადიოდა, CaF_2 სტრუქტურაში შენარჩუნებულია ერთი L_3 ღერძი, რომელიც გადის $(\text{CO}_3)^{2-}$ იონის ცენტრში.

ასევე NaClO_4 სტრუქტურაც NaCl სტრუქტურის ანალოგიურია.

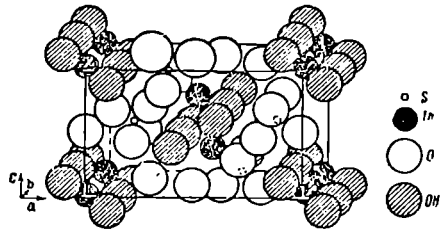
რამდენიმე მეტალური და ერთი არამეტალური ელემენტისაგან აგებული სტრუქტურები აგრეთვე ინარჩუნებენ ბინარული არაორგანული ნაერთების თვისებებს. მაგალითად, ნახ. 270 არის სფალერიტის ZnS , ქალკობირიჯის CuFeS_2 და სტანინის $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4$ სტრუქტურები. მეტალური ელემენტები ურთიერთმიმართ მოწესრიგებულია. ქიმიური თვისებებით რაც უფრო ახლოა ისინი ერთიგორესთან, მით უფრო მოსალოდნელია მოუწესრიგებლობა.

CaCO_3 და Na_2SO_4 -ის ანალოგიურადაა აგებული უფრო რთული $ABXY$ ტიპის ქიმიური ნაერთები. მაგალითად, დოლომიტის $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ სტრუქტურა (ნახ. 271) შეიძლება მიღებულ იქნეს კალციტის CaCO_3 სტრუქტურისაგან, თუ ავიღებთ Z ღერძზე ორ უჯრედს და Ca ატომებს ლუწ ქოროზონტალურ შრეში Mg ატომებით შევცვლით (მეად. ნახ. 266).

თუ ნივთიერება რამდენიმე ტიპის ანიონებს შეიცავს, მაშინ სტრუქტურაშიც ვნახულობთ მათ. მაგალითად, $\text{Th}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ სტრუქტურა (ნახ. 272) აგებულია ტეტრაედრული $(\text{SO}_4)^{2-}$ და სფერული $(\text{OH})^-$ ანიონებისაგან. სფერული სიბეტრია მიეწერება ჰიდროქსილს პროტონის მდებარეობის განსაზღვრის სირთულის გამო. Th^{4+} კოორდინაციული რიცხვი უდრის 8:4 OH^- და 4 O სულფატური იონებიდან.

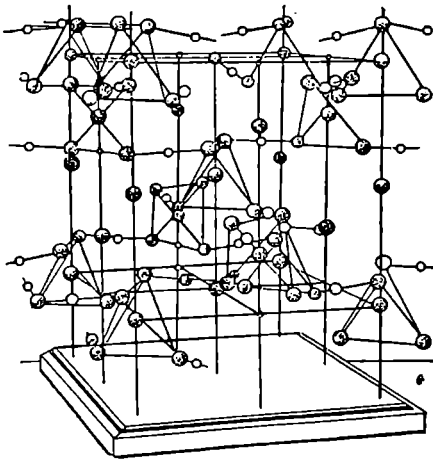


ნახ. 271. დოლომიტის $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ სტრუქტურა. გამოსახულია სტრუქტურის ხედა ნაწილი



ნ.ხ. 272. $\text{Th}(\text{OH})_2\text{SO}_4$ სტრუქტურა

აქამდე განიხილბოდა შემთხვევები, როდესაც არამეტალური ატომები წარმოქმნიდნენ კომპლექსურ ანიონებს. ზოგჯერ მათ შეუძლიათ წარმოქმნან კომპლექსური კათიონებიც, რომელთაგან უმთავრესია ამონიუმის იონი $(\text{NH}_4)^+$. ამ იონში პროტონები, ალბათ, ბრუნავენ, რის გამოც ხდება ასეთი იონის აპროქსიმაცია სფეროდ. მაშინ ის ძალიან ემ. გავსება ტუტე მეტალების K^+ და Rb^+ კათიონებს, რომლებიც ერთიმეორეს ხშირად იზომორფულად ჩაანაცვლებენ. ამ შესთხვევაში სამი არამეტალური ელემენტისაგან აგებული ნივთიერება ჩვეულებრივი ბინარული მარილის მსგავსი ხდება. მაგალითად, NH_4Cl 184°C-ის ზევით აქვს NaCl ტიპის სტრუქტურა, ხოლო ამ ტემპერატურის ქვევით— CsCl ტიპის. იმ შემთხვევა-



ნ.ხ. 273. KH_2PO_4 სტრუქტურა: წყალბადის მდებარეობა ნაჩვენებია თეთრი პატარა ბურთულებით

ში, როცა წყალბადური ბმა წარმოიქმნება, როგორც, მაგალითად, ამონიუმის ფლორიდის შემთხვევაში, ამონიუმის იონს უკვე არ შეიძლება მივაწეროთ სფერული ფორმა; მაშინ მას აქვს ტეტრაედრული ფორმა. NH_4F სტრუქტურა ვერტიკალის იზოსტრუქტურულია. წყალბადურ ბმებს შეუძლიათ შეკრან კომპლექსური ანიონები სამგანზომილებიანი კარკასის სახით. მაგალითად, KH_2PO_4 სტრუქტურაში (ნახ. 273) შეკრულია $(\text{PO}_4)^{3-}$ ტეტრაედრული იონები. თუ ამ კომპლექსებს იზოლირებულად განვიხილავთ, მაშინ ისინი სტრუქტურაში ისევე განლაგდებიან, როგორც Sn ატომები მის თეთრ მ-დიფიკაციაში. O ყოველი ატომი PO_4 ერთი ჯგუფიდან დაკავშირებულია PO_4 მეორე ჯგუფის მეორე O -სთან წყალბადური ბმით. ამ სამგანზომილებიანი კარკასის შიგნით განლაგებულია K^+ იონები.

კომპლექსური ანიონის ცენტრს გაცილებით უფრო იშვიათად წარმოადგენს შეტალური ატომები. თუმცა ზოგიერთი მათგანისათვის ეს დამახასიათებელია. მაგალითად, Be ძლიერ ადვილად წარმოქმნის ანიონს $(\text{BeF}_4)^{2-}$, ხოლო $\text{Cr}-(\text{CrO}_4)^{2-}$. ორივე ანიონი ტეტრაედრული ფორმისაა და სულფატური იონის იზოსტრუქტურულია. ნაერთები, რომლებიც ასეთ იონებს შეიცავენ, თავიანთი თვისებებით ძლიერ ემსგავსებიან კომპლექსურ ნაერთებს (იხ. თავი XX).

§ 3. პოლიმერის წახშობი იონური ძრისბალანსის სტრუქტურისათვის

არაორგანული ნაერთების უმრავლესობა ემორჩილება ვალენტობის წესებს. ეს გვადლევს საფუძველს ისინი ჩავთვალოთ იონებისაგან ავებულად. ასეთი ნაერთების სტრუქტურებისათვის პოლიმერა შექმნა რამდენიმე წესი.

პირველ მათგანს წარმოადგენს გოლდშმიდტის წესი, რომელიც გადმოცემულია 181 გვირდზე.

მეორე წესი, რომელსაც ელექტროსტატიკური ვალენტობის წესი ეწოდება, ამბობს, რომ მდგრად იონურ სტრუქტურაში ყოველი ანიონის ვალენტობა ზუსტად ან დაახლოებით ამ ანიონის და მისი მეზობელი კათიონების ვალენტური ძალების ჯამის ტოლია. ვალენტური ძალა ნიშნავს წილადს $\frac{Z}{K}$, სადაც Z —კათიონის ვალენტობაა, ხოლო K —მისი კოორდინაციული რიცხვი.

ამ წესის შემოწმებისათვის საჭიროა განისაზღვროს ყველა კათიონის კოორდინაციული რიცხვი ანიონების მიმართ და ანიონებისა კათიონების მიმართ და შემდეგ შევადგინოთ შესაბამისი განტოლება. მაგალითად, პეროქსიდის სტრუქტურაში Ca^{2+} აქვს კოორდინაციული რიცხვი 12, საიდანაც ბმის ყოველი ძალვა 1 O^{2-} -ზე მიიღება $\frac{2}{12} = \frac{1}{6}$ ტიტანის ატომს აქვს 4 ვალენტო-

ბა და კოორდინაციული რიცხვი 6, საიდანაც ბმის ძალვა $\frac{4}{6}$ იქნება.

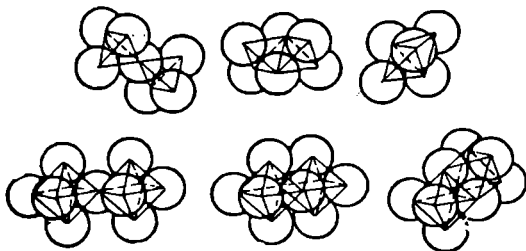
ყანგბადის ყოველი ატომი გარემოებულია Ca ოთხი ატომით და Ti ორი ატომით. აქედან კათიონების იმ ვალენტურ ძალვათა ჯამი, რომლებიც იკრიბება ყანგბადის ყოველ ატომზე, იქნება $4 \cdot \frac{1}{6} + 2 \cdot \frac{4}{6} = 2$, O . O . ანიონის

ვალენტობის ტოლი. მაშასადამე, პეროვსკიტის სტრუქტურისათვის ელექტრო-სტატიკური ვალენტობის წესი ზუსტად სრულდება.

შპინელის სტრუქტურაში განგბადის ყოველი ატომი გარემოცულია $3Al^{3+}$ და $1Mg^{2+}$. რომელი ციფრებით ნაჩვენებია ამ კათიონების კოორდინაციული რიცხვები. იმ ვალენტურ ძალვათა ჯამი, რომლებიც მოქის განგბადის ყოველ ატომზე, შპინელის სტრუქტურაში იქნება $3 \cdot \frac{3}{6} + 1 \cdot \frac{2}{4} = 2$, ე. ი. წესი სრულდება ზუსტად. უფრო რთულ სტრუქტურებში ის სრულდება მხოლოდ დაახლოებით, მაგრამ ჩვეულებრივ $\frac{1}{6}$ -მდე სიზუსტით.

მესამე წესი ლაპარაკობს იმის შესახებ, რომ კოორდინაციულ სტრუქტურაში საერთო წიბოების და განსაკუთრებით კი წახნაგების არსებობა კათიონების ორ მეზობელ კოორდინაციულ პოლიედრში სტრუქტურის მდგრადობას ამცირებს.

ეს ეფექტი განსაკუთრებით არსებითია დაბალი კოორდინაციული რიცხვის მქონე მრავალვალენტური კათიონებისათვის. 274 ნახაზზე ზედა რიგში გამოისახულია ტეტრაედრები საერთო წვეროთი, წიბოთი და წახნაგით, ქვედა



ნახ. 274. ორი ტეტრაედრის და ორი ოქტაედრის შესაძლო შეერთება წვეროებით, წიბოებით და წახნაგებით (პოლინგის მიხედვით)

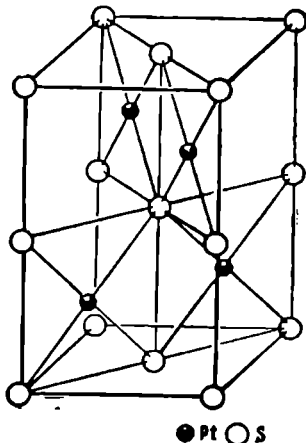
რიგში მოცემულია ანალოგიური სურათი ოქტაედრებისათვის. თუ ფიგურის ცენტრებს შორის მანძილს უკანასკნელ მარცხენა სურათებში ერთეულის ტოლად მივიღებთ, მაშინ ტეტრაედრებში, რომლებიც შეერთებულია წიბოებით, ეს სიდიდე იქნება 0,58, ხოლო წახნაგებით შეერთებულებში — 0,33. ზოგი ოქტაედრისათვის ანალოგიურ სიდიდეს ექნება შემდეგი მნიშვნელობა: 0,71 და 0,58. ცხადია, რომ ორი მრავალვალენტური კათიონის ასეთი სიახლოვისას, რაც განსაკუთრებით ძლიერია ტეტრაედრებში, ვითარდება განზიდვის ისეთი დიდი ძალები, რომ კრისტალის სტრუქტურა არამდგრადი ხდება. ამ მიზეზის გამო (SiO_2) შედგენილობის იონს არასოდეს არ აქვს წიბოებით შეერთებული ტეტრაედრების ფორმა.

პოლინგმა ჩამოაყალიბა სხვა წესებიც, მაგრამ მათ არ აქვთ ისეთი უნივერსალობა, როგორც ორ ზემომოყვანილს.

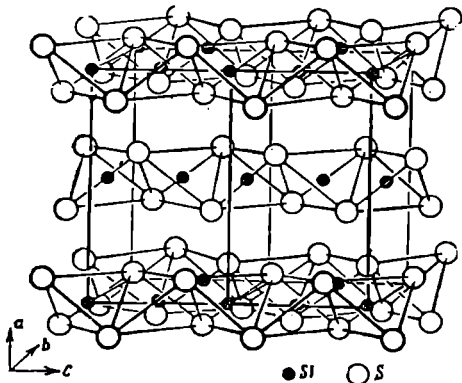
§ 4. ატომარეზული კოვალენტური ბადისებები

წინა პარაგრაფში განვიხილეთ ის წესები, რომლებიც გამოსადეგია იონური კრისტალების აგებულებისათვის. არ უნდა ვიფიქროთ, თითქოს პოლინგს მიაჩნდა, რომ კრისტალები აგებულია სუფთა Cu^{2+} , Al^{3+} , O^{2-} და განსაკუთრებით Si^{4+} იონებისაგან. ყველა განხილულ შემთხვევაში ტერმინებით „იონი“, „იონური ბმა“ და სხვ. იგულისხმება, რომ ბმა უფრო მეტად იონურია, მაგრამ აუცილებელი არაა უკიდურესად იონური ტიპისა იყოს.

იმ შემთხვევაში, როცა ენაგულების ნაცვლად განიხილება სულფიდები, სელენიდები ან ტელურიდები, და თანაც ამავე დროს ელექტროდადებითი ნაწილაკების სახით სტრუქტურაში მონაწილეობენ VIII-ა და ყველა b-ქვეჯგუფის მეტალთა ატომები, მაშინ ასეთ სტრუქტურებში ბმა ძლიერ შორს იქნება იონურისაგან და პოლინგის წესი მათ მიმართ ყოველთვის არ გამართლდება. მაგალითად, ZnS , $CuFeS_2$ და Cu_2FeSnS_4 ყველა ზემოჩამოთვლილ სამ წესს ემორჩილება, მაგრამ, მაგალითად PtS სტრუქტურა პირველ წესს არ ემორჩილება, რადგან Pt ის კვადრატული კონფიგურაცია, რომელიც დამახასიათებელია PtS -სთვისაც, ვერ განხორციელდება იონების ზომების ვერაერთარი შეფარდების დროს (ნახ. 275).



ნახ. 275. PtS სტრუქტურა



ნახ. 276. SiS სტრუქტურები

ეს მაინც არ ნიშნავს იმას, რომ ზემოჩამოთვლილი სტრუქტურები იონური ტიპისაა. საქმე ისაა, რომ არის კოორდინაციული მრავალკუთხედები, რომლებიც არ შეიძლება იონურ კრისტალებში შეგვხვდეს, მაგალითად კვადრატი, მაგრამ ზოგი კოორდინაციული მრავალკუთხედი შეიძლება ერთნაირად გვხვდებოდეს როგორც იონურ ნაერთებში, ისე უკიდურესად კოვალენტ-

ტურში, მაგალითად ტეტრაედრი. ასეთ სტრუქტურებში კოორდინაციული მრავალკუთხედის ფორმა ვერ გამოდგება ბმის ტიპზე მსჯელობის კრიტერიუმად.

შეუძლებელია NiAs ტიპის სტრუქტურა სუფთა იონურ ნაერთებში, რადგან ამ შემთხვევაშიც ერთ-ერთი კოორდინაციული პოლიედრი არა ოქტაედრი, არამედ ტრიგონალური პრიზმაა, რომელიც დამახასიათებელია კოვალენტური ბინის ბუნების მქონე ნაერთებისათვის.

SiO₂ შედგენილობის ყველა ბუნებრივ ნაერთს აქვს კოორდინაციული სტრუქტურები, რომლებშიც Si ყოველი ატომი განლაგებულია საერთო წვეროებით ერთიმეორესთან შეერთებული 4 O-საგან აგებული ტეტრაედრის ცენტრში. SiS₂ ნაერთს კი აქვს ძეწყვისებრი სტრუქტურა, რომელშიაც ყოველ SiS₄ ტეტრაედრს აქვს ორ-ორი საერთო წიბო მეზობელ ტეტრაედრებთან და, შესასაღამე, მისთვის პოლინგის მესამე წესი უკვე არ მართლდება (ნახ. 276).

მანძილების გამოსათვლელად ასეთ სტრუქტურებში იონური რადიუსების სისტემა უკვე გამოუსადეგარი ხდება. ამ შემთხვევაში უმჯობესია ვისარგებლოთ კოვალენტური „რადიუსების“ სისტემით. რადგან ბ-ქვეჯგუფის მეტალთა უმრავლესობას სულფიდების და წათი ანალოგების სტრუქტურებში აქვთ კოორდინაციული რიცხვი 4 და კოორდინაციული მრავალკუთხედი — ტეტრაედრი, ამიტომ შესაბამის „რადიუსების“ სისტემას უწოდებენ „ტეტრაედრული რადიუსების“ სისტემას. მისი სიდიდეები პოლინგისა და პავინსის მიხედვით მოცემულია 37 ცხრილში.

ცხრილი 37

ტეტრაედრული რადიუსების სისტემა (პოლინგა, პავინსი)

		B	C	N	O	F
		0,68	0,77	0,70	0,66	0,64
		Al	Si	P	S	Cl
		1,26	1,17	1,10	1,04	0,99
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
1,35	1,31	1,26	1,22	1,18	1,14	1,11
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	J
1,53	1,48	1,44	1,40	1,36	1,32	1,28
Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
1,50	1,48	1,47	1,46	1,46		

იქვეა მონაცემები არამეტალური ელემენტებისთვისაც. მსუბუქი ატომების „რადიუსები“ პრაქტიკულად ემთხვევა ნორმალურ კოვალენტურ რადიუსებს ერთ-მაგი ბმებისათვის, მძიმეებში კი არის მცირე გადახრები.

კოვალენტური რადიუსების ჯამთან ატომთშორისი მანძილების უკეთ დამთხვევისათვის შეიძლება ავიღოთ შესწორება შესაერთებელი ელემენტების ელექტროუარყოფითობაზე (იხ. შემდეგი პარაგრაფი) $d_{AB} = r_A + r_B - 0,09(x_A - x_B)$ ფორმულის მიხედვით, სადაც r კოვალენტური რადიუსებია, ხოლო x — შესაბამისი ატომების ელექტროუარყოფითობა.

§ 5. ძიშიური ელემენტების ელემტროუარყოფითობის ცნება

პრაქტიკულად არ არსებობს ნივთიერებები წმინდა იონური ბმის ბუნებით. არის ქიმიური ნაერთები, რომლებშიც სტრუქტურულ ერთეულებს შორის ურთიერთქმედების ბუნება იონურს ან კოვალენტურს უახლოვდება, მაგ-

ელემენტების ატომური მასების ცხრილი

პერიოდები	პერიოდები																					
	Ia	IIa	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa	IXa	Xa	XIa	IIb	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb					
1																	H 2,15					
2	Li 0,55	Be 1,5															B 2,0	C 2,5	N 3	O 3,5	F 3,95	
3	Na 0,9	Mg 1,2															Al 1,5	Si 1,8	P 2,1	S 2,5	Cl 3,0	
4	K 0,8	Ca 1,0	Sc	Ti 1,6	V 3+1,4 4+1,7 5+1,8	Cr 2+1,4 3+1,5 4+2,2	Mn 2+1,4 3+1,2 7+2,5	Fe 2+1,7 3+1,3	Co 1,7	Ni 1,8	Cu 1+1,8 2+2,0	Zn 1,5	Ga 1,5	Ge 1,8	As 2,0	Se 2,4	Br 2,5					
5	Rb 0,8	Sr 1,0	Y	Zr 1,5	Nb 1,7	Mo 4+1,6 6+2,1	Tc 5+1,9 7+2,3	Ru 2,0	Rh 2,1	Pd 2,0	Ag 1,8	Cd 1,5	In 1,5	Sn 2+1,7 4+1,8	Sb 3+1,8 5+2,1	Te 2,1	J 2,55					
6	Cs 0,75	Ba 0,9	La 1,1	Hf 1,4	Ta 3+1,3 5+1,7	W 4+1,6 6+2,0	Re 5+1,8 7+2,2	Os 2	Ir 2,1	Pt 2,1	Au 2,3	Hg 1,8	Tl 1+1,5 3+1,9	Pb 2+1,6 4+1,8	Bi 1,8	Po 2,0	At 2,2					
7	Fr 0,7	Ra 0,9	Ac 1,1																			

ლანთანოიდები															
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
1,1	1,1	1,2	1,2	1,0	1,1	1,2	1,3	1,2	1,2	1,2	1,2	1,1	1,2	1,1	1,2
↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑
Th 2+1,1	Pa 3+1,3	U 4+1,4	Np 1,1	Pu 1,3	Am 1,3	Cm 1,3	Bk 1,3	Cf 1,3	E	Fm	Mv				
↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓	↓
1+1,3	3+1,7	6+1,9													

რამ ნაერთთა უმრავლესობა შუალედურ შემთხვევებს მიეკუთვნება. ბმის შუალედური ხასიათი შეიძლება შეფასებულ იქნეს შესაქვემირებელი ელემენტების ელექტროუარყოფითობის შედარების გზით.

ელექტროუარყოფითობა გულისხმობს ქიმიურ ნაერთებში ელემენტთა ატომების სწრაფვას ელექტრონისადმი. როცა თანაბრად ელექტროუარყოფითია ორი ატომი, რომლებიც იძლევიან ბმას, მაილება კოვალენტური ბმა. წმინდა სახით მას ვხვდებით ზოგიერთ მარტივ ნივთიერებაში, მაგალითად ჰალოგენების მოლეკულებში. განსხვავებული ელექტროუარყოფითობის მქონე ატომების შეერთების დროს განსხვავების ზრდის შესაბამისად იზრდება ბმის პოლარობა.

არსებობს მრავალი განსაზღვრის ხერხი და, შესაბამისად, ელექტროუარყოფითობის სისტემა. ზოგჯერ ისინი არსებითად განსხვავდებიან ერთმეორისაგან აბსოლუტური მნიშვნელობებით, მაგრამ ქიმიურ ელემენტთა პერიოდულ სისტემაში ელექტროუარყოფითობის თვისებრივი ცვლილებების ხასიათი ზოგადად მსგავსი რჩება. 1956 წელს ჰორდიმ და თომასმა გამოაქვეყნეს ელექტროუარყოფითობათა ჯამური ცხრილი, რომელშიც ელექტროუარყოფითობა განსაზღვრული იყო პოლინგის სისტემის საფუძველზე და რომელიც მოგვაქვს როგორც ყველაზე უფრო სრული (ცხრ. 38).

5 6. სილიკატების კრისტალოქიმია

1. შესავალი. სილიკატები ქიმიური შედგენილობით წარმოადგენენ არაორგანულ ნივთიერებათა ერთ-ერთ რთულ კლასს. აქ შედიან ნივთიერებები, რომლებიც შეიცავენ Si და O ბევრ სხვა ელემენტთან ერთად. ის ფაქტი, რომ სილიკატების უმრავლესობა წყალში უხსნადია, ძლიერ ართულდება ჩვეულებრივი ქიმიური მეთოდებით მათ სტრუქტურულ ქიმიურ შესწავლას. ნივთიერებათა არცერთი კლასისათვის არ ყოფილა წამოყენებული ჰიპოთეზური სტრუქტურული ფორმულების ისე მრავალი ვარიანტი, როგორც სილიკატების კლასისათვის, და გადაუჭარბებლად შეიძლება ითქვას, რომ ყველა ეს სტრუქტურული ფორმულა არასწორი აღმოჩნდა. ამიტომაც ქიმიკოსებისათვის ძლიერ მნიშვნელოვანია კრისტალოქიმიური მეთოდებისა და სილიკატების კვლევის შედეგების ცოდნა, რაც საშუალებას გვაძლევს ობიექტურად განსაზღვროთ კრისტალურ ნივთიერებათა სტრუქტურები და ამით გავიგოთ მათი ქიმიური არსი.

მხოლოდ რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის გამოჩენამ მოგვცა საშუალება გავერკვიოთ ამ ნაერთების სწორი სტრუქტურული ფორმულები. სილიკატების სტრუქტურის გაშიფრვა კრისტალოქიმიის ტრიუმფი იყო; ამით ძირულად შეიცვალა სილიკატების ბუნებაზე აღზინდელი ქიმიური წარმოდგენები.

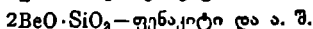
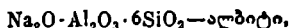
სილიკატები არსებული მინერალების $\frac{1}{3}$ -ზე მეტს შეადგენენ. თითქმის

ყველა ქანთაშენი მინერალი, რომლებიც მიწის ქერქს შეადგენენ, სილიკატს წარმოადგენს. სილიკატებს არანაკლები მნიშვნელობა აქვთ მრეწველობაშიც ფაიფურის მრეწველობა, საშენი მასალების მრეწველობა, აგურის, ცემენტის გამოყენება და სხვა, მთლიანად დამყარებულია სილიკატებზე.

სილიკატების ქიმიურად შესწავლის სიძნელე უპირველეს ყოვლისა დაკავშირებულია მათი ქიმიური შედგენილობის სირთულესთან. სილიკატებში შეყვრილი ანჰიდრიდების ფარდობა ფუძეებთან დიდ ფარგლებში მერყეობს სილიკატებში ხშირად ერთდროულად გვხვდება 3, 4 და მეტი სხვადასხვა კათიონი. სილიკატებისათვის განსაკუთრებით დამახასიათებელია როგორც კათიონების, ისე თვით სილიციუმის ჩანაცვლება და სხვა ანიონების (O^{2-} , OH^- , F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} და სხვ.) და ნეიტრალური ნაწილაკების— H_2O და სხვათა შექცაჲ.

2. სილიკატების შესწავლის ისტორია. სილიკატების ქიმიის ისტორია, თუ აღვნიშნავთ მხოლოდ მის დადებით მომენტებს, შეიძლება წარმოდგენილ იქნეს ხუთ ეტაპად:

ა) სილიკატების ფორმულების ემპირიული ჩაწერა ეანგეულების სახით საშუალებას იძლეოდა დაეგროვებინათ ცნობები მათი შედგენილობის შესახებ. ასე, მაგალითად,



შედგენილობის დადგენის საფუძველზე შესაძლებელი გახდა სილიკატების პირველი კლასიფიკაციის შექმნა, რომელიც შემდეგ ფარდობაზე დაყვარებული:

$$\frac{n \text{ ატომების რაოდენობა, რომლებიც დაკავშირებულია Si-თან}}{n \text{ ატომების რაოდენობა, რომლებიც დაკავშირებულია სხვა ელემენტებთან}} = n.$$

ე. ი. თუ

$n=1$ —მონოსილიკატები: ფენაკიტი, ანორთიტი;

$n=2$ —დისილიკატები: დიოპსიდი $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$, ლეიციტი $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$;

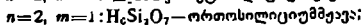
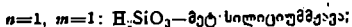
$n=3$ —ტრისილიკატები: ალბიტი და ა. შ.;

$n < 1$ —სუბსილიკატები: სერპენტინი.

ამ კლასიფიკაციის უარყოფითი მხარე ის იყო, რომ ძლიერ მსგავსი ნივთიერებები (მაგალითად, ალბიტი და ანორთიტი) აღმოჩნდნენ სხვადასხვა ჯგუფში, ხოლო ერთ ჯგუფში ხვდებოდნენ ძლიერ განსხვავებული ნივთიერებები.

ბ) მეორე ეტაპი დაკავშირებულია წარმოდგენასთან სილიკატებზე, როგორც პოლისილიციუმშეკავს მარილებზე.

საწყის ჯგუფად ითვლებოდა ორთოსილიციუმშეკავა H_4SiO_4 . პოლისილიციუმშეკავები გამოყავდათ მისგან შემდეგი განტოლებით $nH_4SiO_4 - mH_2O$:



სილიკატები ითვლებოდა ამ შეკავების მარილებად. ამ ეტაპზე შესაძლებელი გახდა კიდევ უფრო მოეწესრიგებინათ ექსპერიმენტული ზასალა, მაგრამ საკითხი სილიკატების ბუნების შესახებ გადაუჭრელი რჩებოდა, იაევე

როგორც წინათ, რადგან მეფას რადიკალის ტიპის განსაზღვრა სრულიად გაურკვეველი რჩებოდა, ისევე როგორც სრულიად გაურკვეველი იყო წყალბადის და ეანგბადის როლის საკითხი სილიკატების ქიმიურ ფორმულებში.

მაგალითის სახით ვ. ს. სობოლევს მოაქვს სხვადასხვა ავტორის მიერ მოცემული სერპენტინის ფორმულის განხილვა, რომელსაც შემდეგი შედგენილობა აქვს $2H_2O \cdot 3MgO \cdot 2SiO_2$. რამელსბერგი მას ასე წერდა $H_2Mg_3Si_2O_8 \cdot H_2O$ და, ჩანს, განიხილავდა როგორც ორთოსილიციუმმეფავს შეევე მარილის მოწიბრატს.

კლარკი და შნეიდერი იმავე მინერალს განიხილავენ როგორც ფუძე მარილს და ფორმულას შეძლეგ სახეს აძლევენ $[MgSiO_4]_2H_2MgOH$. ჩერმაკის მიხედვით სერპენტინის ფორმულა იქნება $MgSi_2O_7H_2[MgOH]_2$.

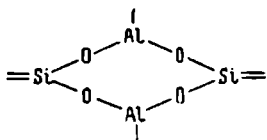
როგორც ვხედავთ, ერთი და იგივე ნივთიერება ზოგი ავტორის მიერ განიხილებოდა როგორც შეევე მარილი, ზოგის მიერ კი—როგორც ფუძე.

ბრევისა და უორენის ჩენტგენოსტრუქტურული გამოკვლევების შედეგად გამოიკვავა, რომ ასეთ შედგენილობას შეესაბამება ორი მინერალი სხვადასხვა სტრუქტურით: ანტიგორიტი $Mg_3[Si_2O_5]^{10}(OH)_4$ და ქრიზოტილი $Mg_3[Si_4O_{11}]^{10}(OH)_6 \cdot H_2O$.

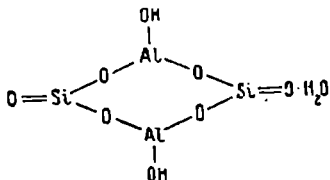
რადგან ძლიერი ფუძეები სუსტ და ძლიერ შეევეთან შეევე მარილებს იძლევიან, ხოლო სუსტი ფუძეები—ფუძე მარილებს (განსაკუთრებით სუსტ შეევეთან), ამიტომ სილიკატები როგორც ნაერთები, უმეტეს შემთხვევაში, სუსტი ფუძეებია (Fe, Al, Si) და, როგორც ჩანს, არასოდეს არ წარმოადგენენ შეევე მარილებს. ძლიერმა ფუძეებმა (Ca, K, Ba), რომლებიც ხშირად სილიკატებში, ვერ უნდა შეძლონ გადაფარვა სუსტი ფუძეების მოქმედებისა, რომლებიც, ჩვეულებრივ, სილიკატებში დიდი რაოდენობითაა. გამონაკლისი შეიძლება იყოს მხოლოდ პექტოლიტის $HNaCa_2[Si_3O_9]$ ჯგუფის მინერალები, რომელთა სტრუქტურის გამოკვლევა ამ თვალსაზრისით დიდად საინტერესო იქნებოდა.

სილიკატებში ქიმიური მეთოდებით რადიკალის ტიპის, ეანგბადისა და ალუმინის როლის ცალსახად გადაწყვეტის შეუძლებლობა სილიკატების აგებულებისა და სისტემატიკის საკითხის რამდენადმე მნიშვნელოვნად წინსვლის საშუალებას არ იძლეოდა.

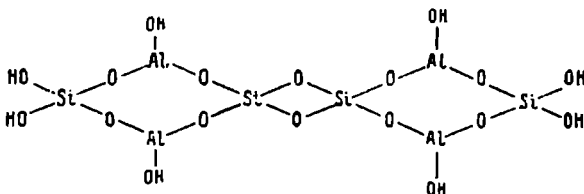
გ) 1891 წელს ვ. ი. ვერნანდსკი სილიკატებში ალუმინის როლის შესწავლის დროს მივიდა დასკვნამდე, რომ ალუმინსილიკატებში კავშირის ანალოგიურად თიხამიწა ასრულებს შეევეური ანჰიდრიდის როლს. ის წერს: ალუმინსილიკატების ქიმიის მონაცემები და მიწის ქერკში მათი ისტორია საფუძველს გვაძლევს კაოლინურ თიხებს და ყველა მათ წარმოებულებს მივცეთ ერთი და იგივე აგებულება, რომლისთვისაც დამახასიათებელია ატომთა ერთი და იგივე, მტკიცე რგოლური ბირთვის არსებობა



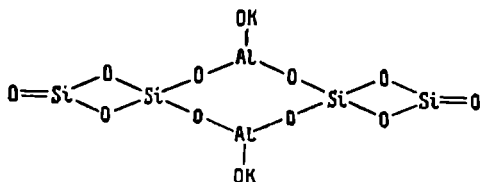
ამ ბირთვის მე დავარქმევ „კაოლინის ბირთვს“. თვით კაოლინს ვერ-
ნადსკის მიხედვით შენდევნი სტრუქტურული ფორმულა აქვს:



ან, მისი უფრო გვიანდელი შრომების მიხედვით, ასეთი:

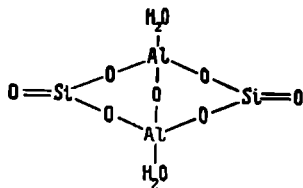


ლეიციტს ვ. ი. ვერნადსკი შიაწერდა ფორმულას



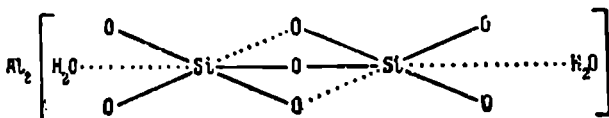
როგორც ვხედავთ, ეს ფორმულები ნაკარნახევი იყო ორგანული ქიმიის მიღწევებით. ამ პერიოდში ყველა არაორგანულ ნივთიერებას მოლეკულურ აგებულებას მიაწერდნენ, რაც საერთოდ სწორი არ აღმოჩნდა. ამიტომ სწორი არ აღმოჩნდა სილიკატების მოლეკულური ფორმულებიც. ვერნადსკის შრომებს მაინც დიდი დადებითი მნიშვნელობა ჰქონდა, რადგან ალუმინისილიკატებში ალუმინის როლის გარკვევამ არსებითად გაამარტივა ისეთი რთული კრისტალოქიმიური სტრუქტურების გაშიფრვა, როგორიცაა, შავალითად, ალუმინისილიკატები. მინდვრის შპატების კარკასებში ოთხწევრიანი რგოლები აგებული აღმოჩნდნენ კაოლინის ბირთვების მსგავსად. არსებითი განსხვავება იმაში მდგომარეობს, რომ ეს რგოლები იზოლირებული არ არის. ვ. ი. ვერნადსკი ბევრ გვიანდელ შრომაში აღნიშნავს ალუმინის მეოთხე „თანაურ“ ვალენტობას და ამით ხაზს უსვამს მის უფრო დიდ მსგავსებას სილიციუმთან. ეს იდეა დამტკიცდა იმითაც, რომ Al იზომორფულად ანაცვლებს ალუმინისილიკატებში Si-ს და უქანასენელის ანალოგიურად აქვს კოორდინაციული რიცხ-

ვი 4. უკანასკნელ შრომებში ვ. ი. ვერნადსკი კაოლინის სტრუქტურულ ფორმულას ასე წერდა:

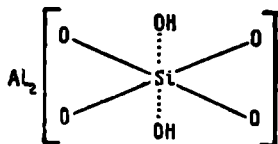


სილიკატების აგებულების შესახებ ყველა ზუსტად დადგენილი ფაქტი მიღებულ იქნა რენტგენსტრუქტურული ანალიზის დახმარებით. მის შესახებ ქვემოთ გადმოგცემთ. აქ საჭიროა აღინიშნოს, რომ ვ. ი. ვერნადსკი ძლიერ აფასებდა ამ ახალ მეთოდს და დიდად უწყობდა ხელს მის განვითარებას საბჭოთა კავშირში. 1923 წელს ის წერდა: „ეს გამოკვლევები უკვე ახლავს გვეთრად ცელიან ჩენს წარმოდგენებს მინერალთა ქიმიურ აგებულებაზე და ამ დარგში ყველა წარმოდგენის საფუძველი უნდა გახდეს“.

დ) თუ იღეა ალუმინისილიკატებში კაოლინური ბირთვის შესახებ შთაგონებული იყო უშთავრესად ორგანული ქიმიის მიღწევებით, სამაგიეროდ სილიკატების ქიმიის ისეთი წარმოდგენების შემოტანა, როგორცაა „თანაური“ ვალენტობა, კოორდინაციული რიცხვი და ა. შ., დაკავშირებულია კომპლექსური ნაერთების სტერეოქიმიის მიღწევებთან, რითაც პირველ რიგში დავალებული ვართ ა. ვერნეისა და ლ. ა. ჩუგაევისაგან. ამ მეცნიერებისა და მათი ირავალრიცხოვანი მიმდევრების შრომებით გამოირკვა, რომ ორვალენტთან პლატინას თავის ნაერთებში აქვს კოორდინაციული რიცხვი 6. ანალოგიურად, ბევრი, სილიკატებში Si ს-6 კოორდინაციულ რიცხვს მიაწერდა. ასე, საგალითად, კალს. 1926 წელს კაოლინის აგებულება შემდეგნაირად ჰქონდა წარმოდგენილი:



მიჩნდათ, რომ ტოპაზის სტრუქტურული ფორმულა ამ წარმოდგენებს სრულიად შეესაბამება. მას გამოსახეცდნენ შედეგნაირად:



ყველა ეს ფორმულა არასწორი აღმოჩნდა. წარუმატებლობის მიზეზი ის იყო, რომ სილიციუმის ქიმიის მექანიკურად იყო გადატანილი სტერეოქი-

მიურო სქემები, ნასესხები კომპლექსური ნაერთებისა (ძირითადად პლატინისა და კობალტის) და მოლეკულური ორგანული ნივთიერებების დარგიდან. როგორც კომპლექსური ნაერთების ქიმიამი, ისე ორგანულ ქიმიამი დასკვნა აგებულების შესახებ კეთდება თხევად ან გახსნილ მდგომარეობაში ნივთიერებათა ქცევის საფუძველზე. ასეთი მიდგომა სილიკატებისადმი ექსპერიმენტულად ვერ განხორციელდება, რადგან მათი უმრავლესობა ჩვეულებრივ გამხსნელებში (წყალი, სპირტი და ა. შ.) უხსნადია და ძლიერ მაღალ ტემპერატურაზე ლღვება. სილიკატების ძირითად აგრეგატულ მდგომარეობას წარმოადგენს კრისტალური მდგომარეობა.

სილიკატების სტერეოქიმიის ავტორებს არ გააჩნდათ თავიანთ განკარგულებაში ისეთი ნაცადი ფაქტები, როგორც ჰქონდათ იმ მკვლევარებს, რომლებიც სწავლობდნენ ნახშირბადის, კობალტის ან პლატინის ქიმიას. ამის გამო იყო, რომ სილიკატების სტრუქტურული ფორმულები, ჩვეულებრივ, საკმაოდ უსაფუძვლო ფანტაზიის ნაყოფი იყო, რამაც თანდათან მოახდინა სილიკატების აგებულებისა და კლასიფიკაციის პრობლემის ქიმიური გადაწყვეტის საბოლოო დისკრედიტაცია.

ე) ამ პრობლემის განვითარების თანამედროვე ეტაპი დაკავშირებულია კრისტალოქიმიის მიღწევებთან. ამჟამად რენტგენოსტრუქტურული და ელექტრონოგრაფიული ანალიზი სილიკატების აგებულების ექსპერიმენტული შესწავლის თითქმის ერთადერთი საშუალებაა.

სილიციუმის განსაკუთრებული ქიმიური თვისებები განისაზღვრება მისი მდებარეობით ელემენტთა პერიოდულ სისტემაში (ორი საზღვრის-ვერტიკალურის და დიაგონალურის გადაკვეთაზე, ნახ. 235, გვ. 254).

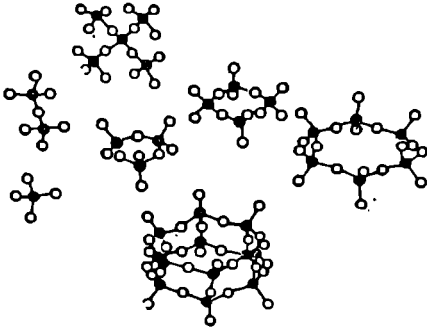
სილიკატებს უქირავთ შუალედური მდგომარეობა შედარებით ძლიერი მჟავების მარილებსა და ორმაგ ენაგეულებს შორის, რომელთა სტრუქტურების შესახებ მოთხრობილია ამ თავის მე 2 პარაგრაფში.

მ. სილიკატების აგებულებას ძირითადი ნიშნები. ამ განყოფილებაში მოკლედ გაგაცნობთ სილიკატების აგებულების უმთავრეს მონაცემებს, რომლებიც მიღებულია რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის შედეგებით.

სილიკატების კრისტალოქიმიურმა გამოკვლევებმა აჩვენა, რომ ისინი არასოდეს არ შეიცავენ მოლეკულებს. სილიციუმის ატომს ყოველთვის აქვს კოორდინაციული რიცხვი 4, ე. ი. უახლოესი ატომები, რომლებითაც ის გარემოცულია, არის ტეტრაედრის წარმოქმნილი ენგზადის ოთხი ატომი.

თუ შევადარებთ SiO_4^{4-} -ის ორთოსილიკატურ იონს სხვა ტეტრაედრულ იონებს, რომელთაც წინა პარაგრაფში გავეცანით, მაგალითად PO_4^{3-} ან SO_4^{2-} და სხვასთან, მაშინ ირკვევა, რომ მას აქვს უდიდესი ზომა და ხასიათდება უმციურესი შინაგანი ბმის ძალით, ე. ი. არის ნაკლებ მდგრადი. ამ მიზეზის გამო ენგზადოვანი მჟავების სხვა მარილებთან შედარებით სილიკატები თავისი თვისებებით ენაგეულებს უახლოვდებიან. $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -ის რადიკალები ადვილად უერთდებიან ერთიმეორეს ენგზადის საერთო ატომებით და ამ უკანასკნელთა ვალენტობას ანიეტრალბენ. ამის შედეგად წარმოიშობა პოლისილიციუმის მარილების უფრო რთული რადიკალები. $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -ის რადიკალების ასეთი გაერთიანება ხდება მხოლოდ ტეტრაედრების წვეროების და არა წიბოების ან წახნაგების შეკავშირებით. ამასთან, SiO_4 -ის ყოველ ტეტრაედრში

შეიძლება შეკავშირებულ იქნას 1, 2, 3 ან ყველა ოთხი წვერო. ამის შედეგად სილიკატებში მიიღება Si_2O ფარდობათა დიდი მრავალფეროვნება.



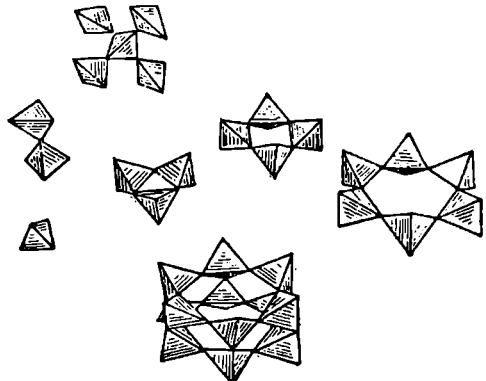
ნახ. 277. სასრულჯანზომილებიანი სილიციუმგანბადლოვანი მოტივების აგებულება

ურთიერთშეკავშირებული SiO_4 ის ტეტრაედრების შეხამების ნაირგვარ ფორმებს სტრუქტურის სილიციუმგანბადლოვანი მოტივი ეწოდება.

ქ ნგზადის ყველა ატომი აუცილებლად არ შედის სილიკატში სილიციუმგანბადლოვან მოტივში. მათი ნაწილი შეიძლება ღარჩეს ამ მოტივის გარეშე. ესენი ე. წ. ჟანგბადის თავისუფალი იონებია. ასეთი აგებულების სილიკატები განსაკუთრებით იხსნება ჟანგბადის

გეულებს. რომლებშიც ჟანგბადის ყველა იონი ერთვალენტური იონები OH^- , F^- და ნეიტრალური ნაწილაკები, მაგალითად H_2O , არასოდეს არ შედიან სილიციუმგანბადლოვან მოტივში.

Al და სხვა ზოგიერთ ელემენტს შეუძლია სილიციუმგანბადლოვან მოტივში Si ატომების ნაწილის ჩანაცვლება. ამ დროს წარმოიშობა ალუმინსილიციუმგანბადლოვანი მოტივი. სილიკატების აგებულების სირთულე იმით განისაზღვრება, რომ სილიკატებში Al ყოველთვის მთლიანად არ გავს სილიციუმს. ყოველ კონკრეტულ შემთხვევაში საჭირო ხდება მისი როლის გამოკვლევა.



ნახ. 278. სასრულჯანზომილებიანი სილიციუმგანბადლოვანი მოტივების გამოსახვა ტეტრაედრებით

სილიციუმგანბადლოვანი და ალუმინსილიციუმგანბადლოვანი მოტივები—რადიკალები ყოველთვის არ არის სასრული ჟანზომილების, როგორც ეს დამახასიათებელია სხვა ჟანგბადოვანი მკავების მარილებისათვის. ისინი ხშირად წარმოქმნიან უსასრულო ღეწკეებს, ფურცლებს ან სამგანზომილებიან კარკასებს. ასეთი სილიკატების სტრუქტურების შესწავლა შეუძლებელია ჩვეულებრივი ქიმიური მეთოდებით, რადგან სხვა აგრეგატულ მდგომარეობაში

რეობაში გადაყვანისას გარდუვალია უსასრულოდ გაგრძელებული რადიკალე-
ბის და ლა. სილიკატების თანამედროვე სისტემატიკა ეყრდნობა სილიციუმ-
ქანბადროვანი რადიკალების თვისებებს. სილიკატები ორ დიდ ჯგუფად იყო-
ფა; ესენია:

- ა) სილიციუმქანბადროვანი რადიკალების სასრული განზომილებით და
- ბ) უსაარულო განზომილებით.

4. სილიკატების აგებულება სახრული განზომილების Si—O რადიკალე-
ბით. სასრული განზომილებით სილიციუმქანბადროვანი მოტივების აგებულება
ნაჩვენებია 277 და 278 ნახაზებზე.

სილიციუმქანბადროვანი მოტივის ყოველ ტიპს შეესაბამება სტრუქტურ-
ული ტიპების ჯგუფები, რომლებიც შეკრებილია 39 ცხრილში.

ცხრილი 39

სილიკატების კლასიფიკაცია სახრული განზომილების Si—O მოტივებით

რადიკალის ფორმა	რადიკალის ქი- მიური შედგევი- ლობა	რადი- კლის მუხტი	მუხტი Si-ის 1 ატომ- ზე	სილიკატები დამატე- ბითი ანიონების გარეშე	სილიკატები დამატე- ბითი ანიონებით ან ნეიტრალური ნ. ქილაკებით
ტეტრაედრი	[SiO ₄]	-4	-4	MgFe[SiO ₄] ოლივინი Al ₂ Ca ₂ [SiO ₄] ₂ გრან.ტი	Al ₂ [SiO ₄ (OH, F) ₂] ტოპაზი
ორმაგი ტეტრაედრი	[Si ₂ O ₇]	-6	-3	Sc ₂ [Si ₂ O ₇] ტორტუვიტი	III II CaFeFe ₂ [Si ₂ O ₇]OOH ილკაიტი
5 შეწვერებული ტეტრაედრი	[Si ₅ O ₁₀]	-12	-2 $\frac{2}{5}$		**Al ₃ Si ₅ O ₁₀ (OH, F) ₁₈ Cl ზენიტი
სამწვერიანი რგოლი	[Si ₃ O ₉]	-6	-2	BaTi[Si ₃ O ₉] ბენოტიტი	
ოთხწვერიანი რგოლი	[Si ₄ O ₁₂]	-8	-2	*	*
ექვსწვერიანი რგოლი	[Si ₆ O ₁₈]	-12	-2	Be ₂ Al ₂ [Si ₆ O ₁₈] ბერილი	Cu ₆ [Si ₆ O ₁₈]·6H ₂ O დ. ოპაზი
ორმაგი ექვსწვერია- ნი რგოლი	[Si ₁₂ O ₃₆]	-12	-1	KCa ₂ Be ₂ Al[Si ₁₂ O ₃₆] ბილარიტი	

* სილიკატების სარწმუნო მაგალითები ჯერჯერობით ცნობილი არ არის. მოტივი დადგენილია AlPO₃=Al₂[P₂O₇] შედგენილობის ფთაუტისათვის.

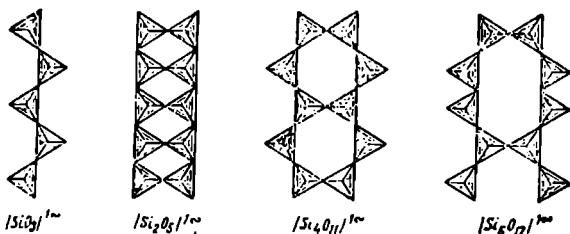
** სტრუქტურაში დამახასიათებელია ენკელისებრი ჯგუფები [Si₅O₁₀], რომლებიც შედგენილია ცენტრალურ ტეტრაედროსთან 4 სხვა ტეტრაედრის შეერთებით. ალუმინის ყველა ატომი იმყოფება ოქტაედრში. სტრუქტურა კუბურია.

ალუმინით სილიციუმის იზომორფული ჩანაცვლება სილიკატებში, რომელთაც აქვთ სასრულგანზომილებიანი რადიკალები, დამახასიათებელი არ არის. ის დამახასიათებელია უფრო რთული აგებულების სილიციუმქანბადროვანი რადიკალების მქონე სილიკატებისათვის.

განხილული ჯგუფის სილიკატებში კი ალუმინით Si ატომების ნაწილის

ჩანაცვლება ხდება მხოლოდ ძლიერ დიდ რგოლებიან სილიკატებში—ექვსწევი-რიანში და გაორმაგებულ ექვსწევირიანში. პირველის მაგალითად შეიძლება გამოდგეს ვორობიევიტი $CsBc_3Al_3[Si_3AlO_{18}]$, მეორისა — ტურმალინი $Na(Fe, Mg)_3Al_3[B_3Al_3Si_6O_{27}(OH)_3]$, სადაც ბორი ასრულებს ალუმინის ანალოგიურ როლს, რომელიც სილიციუმს ჰგავს.

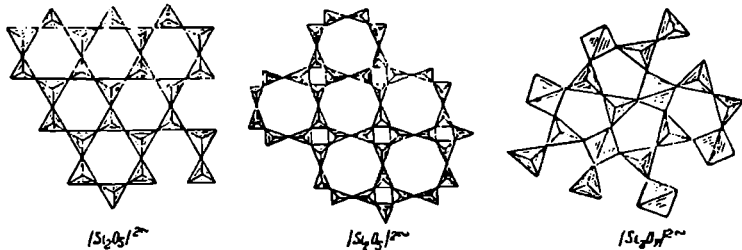
6. სილიკატების აგებულება უსასრულო განზომილების Si—O რადიკალებით. სილიციუმთანგაბადოვანი ძეწკეებისა და ფურცლების აგებულება ნაჩვენებია 279 და 280 ნახაზებზე. ძეწკეოვანი ნაერთების ჯგუფში ალუმინსილი-



ნახ. 279. სილიციუმთანგაბადოვანი ძეწკეების ტიპები

კატები გაცილებით უფრო ფართოდაა გავრცელებული, ვიდრე რგოლურში. რქალყურაში Al ით Si-ის ჩანაცვლება 25% აღწევს.

გაორმაგებული ძეწკეი (ბაბთა) ოთხწევირა რგოლებისაგან $[Si_2O_6]^{2-}$ ჯერ-ჯერობით ნაპოვნია მხოლოდ ალუმინსილიკატებში—სილიმანიტსა და მულიტში. $[Si_6O_{17}]^{10-}$ მოტივი პირველად აღმოჩენილ იქნა ნ. ვ. ბელოვისა და



ნახ. 280. სილიციუმთანგაბადოვანი შრების ტიპები

ხ. ს. შამედოვის მიერ 1955 წელს. უსასრულო ძეწკეისებრი რადიკალებიანი ნაერთების მაგალითები შეკრებილია 40 ცხრილში.

თუ განვიხილავთ ბაბთური სილიკატების რიგს რგოლის გარეთულების მიხედვით: 4 წევრიანს, 6-წევრიანს და ა. შ. (Si_2O_6 , Si_4O_{11} , Si_6O_{17} და ა. შ.), აღვიღოთ შეეპჩნეთ, რომ ზღვარში ასეთი ბაბთა გაიყოფა SiO_2 შედგენილობის ორ ძეწკეად. ამრიგად პიროქსენული მოტივი წარმოადგენს ამ რიგის უკანასკნელ წევრს.

აწვევ ცხრილში მოტანილია სტრუქტურები ფურცლოვანი სილიციუმ-თანგაბადოვანი მოტივებით. არსებობს ძალიან ბევრი სილიკატი ექვსწევირიანი რგოლებით. ესენია მრავალრიცხოვანი ქარსები, პიროფილიტი

სილიკატების კლასიფიკაცია უხარვეზო განზომილების Si-O მოტივებით

0 ხ რ ი ლ ი 40

რადიკალს დონორული	რადიკალის კომპლექსი	რადიკალის Si-ის მდებარეობა	სილიკატების დაჯგუფების ტიპი	სილიკატების დაჯგუფების ტიპი	სილიკატების დაჯგუფების ტიპი	სილიკატების დაჯგუფების ტიპი
რადიკალს დონორული	[SiO ₃] ²⁻	-2	MgCa[SiO ₃] ₂ დოპსილი	Na ₂ Ti ₂ [SiO ₃] ₂ O ₃ რ. მზიანი	Ca ₂ Mg ₂ [Si ₂ O ₇] ²⁻ (OH) ₂ ტოფოლითი	Al(B, Be)-სილიკატები და-მატებითი ანიონების გარეშე
ბაორმაგებელი ძეგ-კი 6 წყლიანი რგოლებით	[Si ₂ O ₇] ²⁻	-1			Na ₂ Ca ₂ Ni ₂ [Si ₂ O ₇] ²⁻ OOH ბაზალური რქაფუ.რა	Al(B, Be)-სილიკატები და-მატებითი ანიონებით
ბაორმაგებელი ძეგ-კი 6 წყლიანი რგოლებით	[Si ₃ O ₁₁] ²⁻	-1 1/2				50% Ca ₂ (Mg, Fe) ₂ [Si ₂ O ₇] ²⁻ (OH, F) ₂ +50% Na ₂ Ca ₂ (Mg, Fe) ₂ (F, OH) ₂ [AlSi ₂ O ₇] ²⁻ (O, OH, F) ₂ რქაფუ.რა
ბაორმაგებელი ძეგ-კი 6 წყლიანი რგოლებით	[Si ₂ O ₇] ²⁻	-1 2/3			Ca ₂ [Si ₂ O ₇] ²⁻ (OH) ₂ კუნძოლითი	
ფურცელი 6-წეფიანი რგოლებით	[Si ₃ O ₁₀] ⁴⁻	-1			Al ₂ [Si ₂ O ₇] ²⁻ (OH) ₂ კალინიტი	KAl ₂ [AlSi ₂ O ₇] ²⁻ (OH) ₂ მე-კალიტი
ფურცელი 4- და 6-წეფიანი რგოლებით	[Si ₅ O ₁₄] ⁶⁻	-1			KCa ₄ [Si ₅ O ₁₄] ⁶⁻ F·8H ₂ O აბოფ.ლიტი	
ფურცელი 5-წეფიანი რგოლებით	[Si ₇ O ₂₁] ¹⁰⁻	-2 2/3				Ca ₂ [Al ₂ Si ₅ O ₂₁] ¹⁰⁻ მალნიტი

$Al_2[Si_4O_{10}](OH)_2$, ტაქი $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, ქლორიტი— $AlMg_6[AlSi_4O_{20}](OH)_2$ და სხვ. ოთხ- და რვაწევრიანი რგოლებით ფურცლოვანი სილიკატების საგალითი ცნობილია მხოლოდ ერთი—აპოფილიტი.

ბევრი ფურცლოვანი სილიკატისათვის ძლიერ დამახასიათებელია Si-ის ჩანაცვლება Al-ით, რაც ზოგჯერ 50% და მეტსაც კი აღწევს (იხ., მაგალითად, ქარსების ჯგუფი). მუსკოვიტში ეს ჩანაცვლება 25% აღწევს, მარგარიტში — $CaAl_2[Al_2Si_2O_{10}]^{2+}(OH)_4$ — 50%, ხოლო ქსანტოფილიტში, $Ca_2Mg_6Al[Al_6Si_3O_{20}]^{2+}(OH)_4$, Al-ის რაოდენობა აღუძინსილიციუმგანგაბადოვან შრეში აქარბებს კიდევ 50%.

4 და 5 პუნქტებში აღნიშნულიდან გამომდინარეობს, რომ ასეთი ჩანაცვლება მით უფრო ადვილდება, რაც უფრო რთულდება სილიციუმგანგაბადოვანი რადიკალი.

სილიკატებში განსაკუთრებული ადგილი უკავია მელილიტის ჯგუფის სილიკატებს. მათ აღუძინსილიციუმგანგაბადოვან შრეს აქვს ხუთწევრიანი რგოლები (ნახ. 280). მოტივის სიმეტრია ტეტრაეგონალურია. ამ მოტივის მქონე ყველა მინერალი ტეჩაღია (001) გასწვრივ, რითაც ისინი ქარსებს ენსაკვებებიან. წმინდა სილიციუმთან მოტივს ენებოდა $[Si_2O_7]^{2-}$ შედგენილობა, მაგრამ ამ ჯგუფში Si-ის ორი ატომი სამიდან ჩანაცვლებულია Al-ით. ასეთი მოტივი გვხვდება კერძოდ გელენიტის $Ca_2[Al_2SiO_7]^{2-}$ სტრუქტურაში.

ასეთი მოტივის მქონე სილიკატები უკვე შრეულიდან კარკასულში რამდენადმე გარდაშავალს წარმოადგენენ. ტიპიურ შრეულ მოტივში ყოველ SiO_4 ტეტრაედრში ოთხიდან სამი წვერო საერთოა სილიციუმის ორი ატომისათვის. კარკასულ სილიკატებში ყოველი ოთხა წვერო განაწილებულია სილიციუმის ორ ატომს შორის. $[Si_2O_7]^{2-}$ მოტივში ტეტრაედრების ერთ მესამედს აქვს საერთო 4 წვერო, ხოლო $2/3$ -ს სამი წვერო ოთხიდან.

ტეტრაედრებში ყველა საერთო წვეროთი Al შეიძლება იზომორფულად ჩანაცვლებულ იქნეს Mg-ით, მაშინ Al-ის მეორე ატომი ვალენტობის კომპენსაციისათვის Si-ით ჩანაცვლდება. ბოლომდე ეს პროცესი შეიძლება დაყვანილ იქნეს ხელოვნურ მინერალში აკერმანიტში $Ca_2MgSi_2O_7$, რომელიც უკვე დიორთოსილიკატს წარმოადგენს. ბუნებრივი მინერალი მელილიტი წარმოადგენს ცვალებადი შედგენილობის ფაზას გელენიტისა და აკერმანიტის საფუძველზე.

6. კარკასული სილიკატების აგებულება. კარკასულ სილიკატებში Al-ის მონაწილეობა აუცილებელია, რადგან წმინდა სილიციუმის კარკასში Si-ის ვალენტობა მთლიანად კომპენსირებულია O-ს ვალენტობით და ასეთი კარკასი ვალენტურად ნეიტრალური ხდება. ამ შემთხვევაში მიიღება SiO_2 -ის სხვადასხვა მოდიფიკაციის სტრუქტურები. ეს სტრუქტურები, როგორც ცნობილია, არ ემორჩილება უმჭიდროესი წყობის წესებს. მაშასადამე, კარკასული სტრუქტურები არის „ფხვიერი“ ან „აეურიული“ სტრუქტურები. მათ აქვთ დიდი სიციარილეები, რომლებშიაც განაწილებულია დიდი ზომის და მცირე მუხტის კათიონები; ამ კათიონებს უნარი აქვთ შეავსონ სიციარილეების მოცულობა და კომპენსაცია მოახდინონ კარკასის მუხტისა, რომელიც ითილება Si-ის ატომების ნაწილის Al-ით ან Si-ის შეძველებელი სხვა ელემენტებით (მაგალითად B ან Be) ჩანაცვლებით.

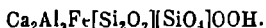
კარკასული სილიკატების კლასიფიკაცია მარყუეების ხასიათის მიხედვით ხდება. ჩვეულებრივ განასხვავებენ 3 ჯგუფს:

ა) კარკასის მარყუეებს აქვთ მხოლოდ ექვსკუთხოვანი ფორმა, როგორც SiO_2 -ის მოდიფიკაციებს—ტრიდიმიტსა და ქრისტობალიტს. როგორც ჩანს, ტრიდიმიტის სტრუქტურის ანალოგიურია ნეფელინის $\text{Na}[\text{AlSiO}_4]_n$ სტრუქტურა. ჩქალოვითის $\text{Na}_2[\text{BeSi}_2\text{O}_6]_n$ სტრუქტურა წარმოადგენს მაღალტემპერატურული ქრისტობალიტის ნაწარმს. მისი უჯრედი მიიღება β ქრისტობალიტში a და b წიბოების გასაშვავებით. Na^+ იონები განლაგებულია დიდ სიციხელებში, რომლებიც კარკასში არის.

ბ) იგივე ჯგუფში მარყუეები კარკასებში ოთხ- და ექვსკუთხოვანია. უმთავრეს წარმომადგენლად ითვლება სოდალითი $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6\text{Cl}_2$. მასვე, როგორც ჩანს, მიეკუთვნება ულტრამარინიცი (Na, Ca) $_{4-8}[\text{AlSiO}_4]_6(\text{SO}_4, \text{Cl}, \text{S})$.

გ) უჩანასკნელ ჯგუფში შედიან სილიკატები, რომელთა კარკასის მარყუეებს აქვთ ოთხკუთხოვანი და რვაკუთხოვანი ფორმები. ეს ჯგუფი უმნიშვნელოვანესია, რადგან მას მიეკუთვნება ყველა მიხდგრის შპატი და ავრეთვე ზოგიერთი ბოროსილიკატი, მაგალითად, დანბურიტი $\text{Ca}[\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_8]_n$.

7. სილიკატების სტრუქტურული ფორმულები. წინა პუნქტებში განვიხილეთ ძირითადი სილიციუტენგბადოვანი მოტივები, რომლებიც გვხვდება სილიკატების სტრუქტურებში. ზოგიერთი ნივთიერების სტრუქტურაში, რა თქმა უნდა, შესაძლებელია რამდენიმე მოტივის ერთდროული არსებობა. ასეთი შემთხვევა შეაინიეს, მაგალითად მ. ვ. ბელოვმა და ი. მ. რომანოვამ ეპიდოტის— $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{FeSi}_2\text{O}_{12}\text{OH}$ სტრუქტურაში. გამოირკვა, რომ ამ სტრუქტურაში ერთდროულად არსებობს როგორც ორთოსილიკატური რადიკალები, ისე დიორთოსილიკატურიც. რენტგენოსტრუქტურული გამოკვლევის საფუძველზე ეპიდოტის ფორმულა უნდა დაიწეროს ასე:



სილიკატის და საერთოდ ნებისმიერი რთული ნივთიერების სრული რენტგენული გამოკვლევა საშუალებას გვაძლევს ცალსახად დაწეროთ მისი სტრუქტურული ფორმულა და, გარდა ამისა, ხშირად დავაზუსტოთ კიდევ მისი შედგენილობა. მაგალითად, ქიმიკოსები ათეული წლების მანძილზე კამათობდნენ კალამინის ქიმიურ ბუნების შესახებ, რომელსაც აქვს შედგენილობა $\text{H}_2\text{Zn}_2\text{SiO}_5$. ერთი ნაწილი მას თვლიდა ორთოსილიკატად და მის ფორმულას წერდა როგორც $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, მეორე ნაწილი ამ მიწერალებს თვლიდა მეტასილიციუმის მქავას ფუძე მარილად და შესაბამისად წერდა მის ფორმულას— $\text{ZnSiO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$. თავიანთი მოსაზრების დასამტკიცებლად ყველას მოჰქონდა სხვადასხვა საბუთი. რენტგენოსტრუქტურულმა გამოკვლევამ უჩვენა, რომ ამ სტრუქტურაში სილიციუმგანგბადოვანი მოტივია $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ და ნივთიერების ფორმულა უნდა დაიწეროს ასე: $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. სრულიად არ არის აუცილებელი, რომ $\text{Si}:\text{O}=1:4$ ფარდობის დროს ნივთიერება იყოს ორთოსილიკატი. მაგალითად, რამზაიტი, რომელსაც აქვს შედგენილობა $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, ე. ი. ფარდობა $\text{O}:\text{Si}>4$, აღმოჩნდა არა ორთოსილიკატი, არამედ ტუტე მეტასილიკატი, რომლის სტრუქტურული ფორმულაა $\text{Na}_2\text{Ti}_2[\text{SiO}_3]_2\text{O}_3$ (ნ. ვ. ბელოვი და ლ. მ. ბელიაევი).

ნ. ვ. ბელოვისა და რ. ი. სმირნოვის შრომამდე კუსპიდინის ფორმულა

მიღებული იყო როგორც $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 3\text{Ca}(\text{F}, \text{OH})_2$ და ის მიეკუთვნებოდა რკო-
ლური ჯგუფის სილიკატებს. ამ შრომის საფუძველზე გამოიკვია, რომ მისი
სტრუქტურული ფორმულა არის $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{F}_2$. ამ ნივთიერებაში, როგორც
ჩანს, არ არის იზომორფული ჩანაცვლება F-ისა OH-ით, რაც სხვა სილიკა-
ტებში ხშირად გვხვდება. ორივე ფორმულა ერთიმეორის მსგავსია, რაც
შეიძლება შეინიშნულ იქნეს, თუ პირველ მათგანს დაწვერთ როგორც
 $\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot \text{Ca}_2(\text{F}, \text{OH})_2$, მაგრამ სრულებით არ არის ერთი და იგივე.

უქანასკნელი მაგალითის სახით შეიძლება მოვიტანოთ ქსონოტლიტის
ფორმულა, რომელსაც სხვადასხვა ავტორი წერდა როგორც $3\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
ან $5\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. ის კი აღმოჩნდა $6\text{CaSiO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ან, უფრო ზუსტად,
 $\text{Ca}_6[\text{Si}_6\text{O}_{17}](\text{OH})_2$.

8. ელემენტები, რომლებიც სილიკატებში სილიციუმს ბაძავენ. აქამდე
ვიხილავდით უმთავრესად სილიციუმქანბადოვან მოტივებს, მაგრამ თითქმის
არ შევხებივართ საკითხს სხვა ელემენტების შესახებ, რომლებიც სილიკატე-
ბისთვის არის დამახასიათებელი. სილიკატებში ძლიერ ხშირად გვხვდება შემ-
დეგი ელემენტები: Li, Na, K, Be, Mg, Ca, Ti, Zr, Mn, Fe, Zn, B, Al,
Si, O, H, F.

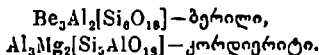
ყველაზე უფრო სილიკატების სტრუქტურების მსგავსია გერმანატების
და ფოსფატების სტრუქტურები. მაგრამ P და Ge ან თითქმის არ გვხვდება
სილიკატებში. ან გვხვდება ძლიერ მცირე მინარევების სახით და აბიტო-
მატ რაიმე მნიშვნელოვან როლს არ ასრულებენ.

სილიკატებისათვის უმნიშვნელოვანესი ქიმიური ელემენტების ზემოჩა-
მოთვლილი სიიდან ზოგიერთს აქვს უნარი მიბაძოს სილიციუმს. ესენია უპირ-
ველეს ყოვლისა Al, B და Be. მიბაძვა იქამდე მიდის, რომ ამ ელემენტებს,
როგორც სილიციუმს, აქვთ ენგზადის ატომების მიმართ კოორდინაციული
რიცხვი 4 და კოორდინაციული მრავალწახნაგა—ტეტრაედრი. ამ ტეტრაედრ-
რების ზომები ავტოთვე მსგავსია სილიციუმქანბადოვანი ტეტრაედრებისა.
სილიციუმის მსგავსი ამ სამი ელემენტიდან ზონებით ყველაზე უფრო ახლოა
B და Be. ამიტომ მათსა და Si შორის ანალოგია უფრო სრულია. ორივე
ელემენტს, ისე როგორც სილიციუმს სილიკატებში, ყოველთვის აქვთ კოორ-
დინაციული რიცხვი 4 და კოორდინაციული მრავალწახნაგა—ტეტრაედრი.
არსებობს აზრი, რომ B სილიკატებში ზოგჯერ აქვს კოორდინაციული რიცხვი
3. ამ აზრის საფუძველია ის, რომ ბორის შეყავს და სხვა ბორატების სტრუქ-
ტურებში ბორს ნამდვილად აქვს ასეთი კოორდინაციული რიცხვი. მაგრამ,
სილიკატებში ჯერჯერობით არ არის არცერთი საწმუნოდ განსაზღვრული
სტრუქტურა, რომელშიც B ჰქონდეს კოორდინაციული რიცხვი 3.

Al ატომი (იონი) უფრო დიდია Si ატომზე, ამიტომ Al სილიკატებში
გვხვდება როგორც ტეტრაედრებში, ისე ოქტაედრებში. პირველ შემთხვევაში
ნივთიერებებს ეწოდება ალუმინსილიკატები, მეორე შემთხვევაში კი ალუმინის
სილიკატები. ტეტრაედრული Al იზომორფულად ანაცვლებს სილიციუმს და
შესაძლებელია ბორსაც; ოქტაედრული—ანალოგიურია Fe, Mg და სხვა მე-
ტალებისა. ზოგიერთ სილიკატში, როგორც მაგალითად მუსკოვიტში, Al
ერთდროულად ორივე როლს ასრულებს; ასეთ სილიკატებს უწოდებენ ალუ-
მინის (და სხვა მეტალების, რომლებიც სილიკატებში გვხვდება) ალუმინსი-
ლიკატებს.

ჩა დიდი მნიშვნელობაც არ უნდა ჰქონდეს გეომეტრიულ ნიშანს სილიკატების ალუმინსილიკატებად და ალუმინის სილიკატებად დაყოფისათვის. ეს არ შეიძლება პრეტენზია ჰქონდეს დიდ სიზუსტეზე და არსებული ორკოფულაობა ალუმინ-, ბორ-, ბერილიუმსილიკატების სტრუქტურების განხილვისას თვით ამ ნივთიერებების ბუნებაში ძვეს.

ზოგიერთ შემთხვევაში ზემოაღწერილ კოორდინაციულ კრიტერიუმებს არ შეუძლიათ სტრუქტურის ტიპის განსაზღვრაში გადამწყვეტი როლის შესრულება. ასეთ შემთხვევას ვხვდებით მაგალითად კორდიერიტში, რომელიც წარმოადგენს ბერილის სრულ სტრუქტურულ ანალოგს:

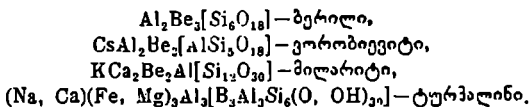


ბერილს არასდროს არ შეიძლება ეწოდოს ალუმინსილიკატი, რადგან Al ამ სტრუქტურაში უკავია პოზიცია 6 კოორდინაციული რიცხვით. კორდიერტში კი ალუმინს უკავია პოზიცია, რომელიც Be ანალოგიურია ბერილში, ე. ი. აქვს კოორდინაციული რიცხვი 4 და კოორდინაციული სრავალწახნაგა—ტეტრაედრი. ამ შემთხვევაში კოორდინაცია Al სამი ატომისა, რომლებიც სრლიკოუზნაბადოვანი შოტივის გარეშე არიან, არაფრით არ განსხვავდება Al ამ ატომის კოორდინაციისაგან, რომელიც შედის ექვსწევრიან რგოლში. თუ განვიხილავთ Al ყველა ატომს Si-თან ერთად, მაშინ კორდიერტისათვის რგოლოვანი სტრუქტურული ტიპის ნაცელად მივიღებთ კარკასულ ტიპს. პირველი მიდგომით კორდიერტს უნდა ვეწოდოთ მაგნიუმის და ალუმინის რგოლოვანი ალუმინსილიკატი, ხოლო მეორე მიდგომით—მაგნიუმის კარკასული ალუმინსილიკატი.

ბერილიუმი როგორც ელემენტი, რომელსაც სილიკატებში აქვს კოორდინაციული რიცხვი 4 და კოორდინაციული სრავალწახნაგა ტეტრაედრი, აგრეთვე სილიციუმის მსგავსია. ამ მიზეზის გამო თვითონ ბერილს შეიძლება ვეწოდოთ ბერილიუმის და ალუმინის რგოლოვანი სილიკატი ან კიდევ ალუმინის ბერილსილიკატი კარკასული სტრუქტურით.

რაც Al-ის შესახებ ითქვა, შეიძლება გავაერცელოთ B-ზეც. B და Al შორის კრისტალოქიმიური განსხვავება ისაა, რომ Al სილიკატებში აქვს კოორდინაციული რიცხვები 6 და 4, ხოლო ბორს—მხოლოდ 4. ბორი, ისევე როგორც Al, ბაძავეს სილიციუმს. იხ., მაგალითად, ანორთიტი $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{100}$ და დანბურიტი $\text{Ca}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{100}$, რომელთაც აქვთ ძლიერ მსგავსი სტრუქტურები. მართალია შესაძლებელია დანბურიტის სტრუქტურის სხვაგვარად გაგებაც— $\text{CaB}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]\text{O}$.

მეორე ძლიერ კარგი მაგალითია ტურმალინი:



ტურმალინშიც არის ისეთივე რ.რსართულიანი ექვსწევრიანი რგოლები, როგორც მილარიტში, მაგრამ ერთ-ერთი სართული, ნ. ე. ბელოვის მიხედვით, უკავია იზომორფულად ურთიერთჩამნაცვლებელ Al და B, რომლებიც სილიციუმს ბაძავენ.

იმ შემთხვევაში, როდესაც რადიკალში ატომების ნაწილი დაკავებულია სამვალენტიანი (B, Al) ან ორვალენტიანი (Be) ელემენტებით, შეიძლება იზხდეს ჟანგბადის ატომთა ნაწილის ჰიდროქსილით ან ფლუორით ჩანაცვლება (იხ. ტურმალინი და სხვ.), რაც წმინდა სილიციუმის რადიკალებში არასდროს არ შეიმჩნევა.

Al (B, Be)-სილიკატებს შორის ყველაზე დიდ ჯგუფს ჰქმნიან კარკასული სილიკატები. მაგრამ მათ კარკასში არადროს არ შედის OH^- და F^- იონები. ორთო- და დიორთო-რადიკალების ანალოგები, Al, B, Be-სილიკატებს შორის, რომლებიც შეიცავენ $[\text{AlO}_4]^{3-}$ და $[\text{Al}_2\text{O}_7]^{4-}$ ტიპის იზოლირებულ იონებს, ცნობილი არ არის.

კლასიფიკაციას რა კრიტერიუმი უნდა დაეფუძვას საფუძვლად, რომ Al-(B, Be)-სილიკატები ცალსახად განსაზღვრულ ჯგუფს მივაკუთვნოთ? ვ. ს. სობოლევმა ასეთი კრიტერიუმად თვლის ალუმინისილიკატის სტრუქტურის მსგავსებას შესაბამისი სილიკატთან. მაგალითად, დანბურიტი უნდა ჩავთვალოთ ბორსილიკატად იმიტომ, რომ მისი ბორსილიციუმგანადგომიანი მოტივი ანორთიტის მოტივის ანალოგიურია.

ამაზე დათანხმება არ შეიძლება. ეს კრიტერიუმი გვაძლევდა დანბურიტი შორის სილიკატად ჩაგვეთვალა, სანამ ანორთიტის სტრუქტურა შესწავლილი არ იყო, ხოლო ბორსილიკატად—ანორთიტის სტრუქტურის განსაზღვრის შემდეგ.

ჩვენ კრიტერიუმად ვიძლევიტ შემდეგს: თუ ჟანგბადის ყველა იონი სილიკატის სტრუქტურაში შეიძლება გაერთიანებული იყოს მოტივში, რომელიც შეიცავს მხოლოდ სილიციუმს, მაშინ სილიციუმის ელემენტი-იმიტატორები რჩება ამ მოტივის გარეთ; ასეთი მინერალები უნდა მივაკუთვნოთ ალუმინის, ბორის, ბერილიუმის სილიკატების ჯგუფს. ხოლო თუ სილიციუმის ყველა ატომის ზანოყენების შემდეგ რჩება ე-ნგბადის თავისუფალი (გამოლუყენებული) იონები, ზოგჯერ კი OH^- ან F^- -ც, მაგრამ მათ შეუძლიათ შევიდნენ Al-(B, Be)-სილიციუმის ნოტივში, მაშინ ესენია Al-(B, Be) სილიკატები.

ასე, მაგალითად, ბერილი Be და Al სილიკატია, ხოლო კორდიერიტი—Al და Mg ალუმინისილიკატია, დანბურიტი Ca ბორსილიკატია, მილარიტი K, Ca, Be, Al სილიკატია, ხოლო ტურმალინი ალუმინბორსილიკატია ორმაგი ექვსწევრიანი რგოლით და არა სილიკატი მარტივი ექვსწევრიანი რგოლით და ა. შ.

9. უმნიშვნელოვანესი კათიონები, რომლებიც გვხვდება სილიკატებში. ტეტრაედრული კოორდინაცია სილიკატებში გვხვდება აგრეთვე Ti, Fe და Zn სათვს. მაგრამ, ასეთი ტეტრაედრების ზომები ვაცილებით დიდია სილიციუმგანადგომიანი ტეტრაედრების ზომებზე. ზოგი ავტორი ფიქრობს, რომ Ti-ს შეუძლია მცირე რაოდენობით იზომორფულად ჩანაცვლოს Si.

სილიკატებში პერალების უმრავლესობის კოორდინაციულ რიცხვს ჩვეულებრივ წარმოადგენს 6 და კოორდინაციულ მრავალწახნაგას—ოქტაედრი. ასეთი კოორდინაცია აქვთ: Li, Mg, Ca, Ti, Zr, Mn, Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al. ყველა ეს ელემენტი ამა თუ იმ რაოდენობით იზომორფულად ანაცვლებს ერთმანეთს.

Ca დიდია Mg-ზე, ამიტომ ის იძლევა კოორდინაციულ მრავალწახნაგას, რომელიც გარდამავალია ოქტაედრიდან (კ. რ. 6) ტომსონის კუბში ან სხვა

ფორმებში კოორდინაციული რიცხვით 8. კოორდინაციული რიცხვი 8 გვხვდება აგრეთვე Zr^{4+} და იშვიათად F^{2+} .

დიდ ერთვალენტური კათიონებს Na^+ და K^+ აქვთ 8 და უფრო მაღალი კოორდინაციული რიცხვი. ისინი გვხვდებიან კარკასულ სილიკატებში, მაგალითად, მინდვრის შპატებში ან ცეოლითებში, სადაც არის ფართო არხები ან და განლაგდებიან შრეებს შორის შრეულ სილიკატებში. მაგალითად, ქარსებში მცირე ზომის იონს Li^+ აქვს კოორდინაციული რიცხვი 6. ის ანაცვლებს ქარსებში Mg^{2+} , Fe^{2+} , F^{2+} , Al^{3+} , ხოლო K^+ —არასოდეს.

ზემოთ განვიხილეთ კათიონების როლი სილიკატების სტრუქტურებში; ახლა შევჩერდებით უმთავრესი ანიონების როლზე.

10. უმთავრესი დამატებითი ანიონები სილიკატებში. როგორც აღვნიშნეთ, უმთავრეს ანიონურ ნაწილს წარმოადგენენ სილიციუმგანგებადლოვანი მოტივები. ამ მოტივების გარეთ შეიძლება დარჩნენ ქარბი ანიონები O^{2-} , $(OH)^-$ და F^- , რომელთაც აქვთ ერთიმეორის მსგავსი ზომები და ერთმანეთს იზომარფულად ანაცვლებენ. თავისუფალი O^{2-} რიცხვი (რომელიც არ შედის სილიციუმგანგებადლოვან მოტივში) უშუალოდ არ განისაზღვრება ქიმიური ფორმულით. როგორც ზემოთ აღვნიშნეთ, რამზაიტი $Na_2Ti_2SiO_6$ არ წარმოადგენს ორთოსილიკატს ერთი თავისუფალი ეანგბადის იონით, არამედ ის არის მტკასილიკატი სამი თავისუფალი O^{2-} იონით. ასეთი ტიპის ნივთიერებებს ვუწოდებთ ორთოსილიკატებს. ჰიდროქსილის და ფლუორის იონები ყოველთვის იმყოფებიან სილიციუმგანგებადლოვანი მოტივის გარეთ, მაგრამ მათ შეუძლიათ შევიდნენ ალუმინის-(B, Be)-სილიკატურ მოტივში.

სილიკატებში გვხვდება ზოგიერთი ეანგბადლოვანი მკავას ანიონები: CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} და, შედარებით იშვიათად, MnO_4^{2-} და AsO_4^{3-} . კიდევ უფრო იშვიათად შეიჩნევა უეანგბადლო ანიონები S_2^{2-} , Cl^- და სხვ. ნეიტრალური ნაწილაკებიდან სილიკატებში უფრო ხშირად გვხვდება წყლის მოლეკულები, მაგალითად ნატროლიტში $Na_6(Al_2Si_2O_7) \cdot 2H_2O$.

ყველა შემთხვევაში, სადაც სილიკატის ფორმულაში არის სხვა ცალკე არაორგანული ნაწილაკი, მაგალითად $NaCl$, $CaSO_4$ და ა. შ. (იხ. $3NaAlSiO_4 \cdot NaCl$ —სოდალითი ან $3NaAlSiO_4 \cdot CaSiF_6$ —ჰაიენი), სინამდვილეში ასეთი ცალკეული ნაწილაკები არ გვხვდება. ამ მინერალების სწორად დაწერილი სტრუქტურული ფორმულები იქნება: $Na_6[AlSiO_4]_3 Cl$ და $Na_3Ca[AlSiO_4]_3 SO_4$.

რთულ სილიკატებში, რომელთა შედგენილობაში შედის რამდენიმე ტიპის კათიონი სხვადასხვა ვალენტობით, რამდენიმე ტიპის ანიონი სხვადასხვა ვალენტობით და ნეიტრალური ნაწილაკები, შეიჩნევა შემდეგი კანონზომიერება.

უფრო მრავალვალენტური კათიონები სტრუქტურაში გარემოცულია მკაქსიმალური ვალენტობის ანიონებით. ერთვალენტური კათიონები კი ისწრაფვიან შემოიფარგლონ ნეიტრალური ნაწილაკებით, თუ ასეთები არსებობენ. მაგალითად, ამოფილიტის— $KCa_2Si_8O_{20}F \cdot 8H_2O$ სტრუქტურაში სილიციუმის კათიონები გარემოცულია ოთხი ეანგბადის ატომით, ხოლო K —წყლის 8 მოლეკულით, Ca აქვს კ. რ. $7-40+1F+2H_2O$.

ამ წესის კერძო მაგალითს წარმოადგენს კარგად ცნობილი ის გარემოე-

ბა, რომ ერთვალენტიანი ანიონები OH^- ან F^- თითქმის არასოდეს არ შედის სილიციუმეანგბადოვან მოტივში.

თუ კი სტრუქტურაში ნეიტრალური ნაწილაკები არ არის, მაშინ ერთვალენტიანი კათიონები ჩვეულებრივ გარემოცული არიან სილიციუმეანგბადოვანი მოტივის თანგბადის იმ ატომებით, რომლებიც ნაწილებიან სილიციუმის ორ ატომს შორის ან (Si, Al), ე. ი. რომელთა ვალენტობა უკვე თითქმის მთლიანად გაჯერებულია. მაგალითისათვის გამოდგება K^+ მუსკოვიტის სტრუქტურაში. კათიონის კოორდინაციული რიცხვის გაზრდა ვალენტობის შემცირების ეკვივალენტურია. მაგალითად, თუ სტრუქტურაში არის ტოლი ვალენტობის ორი კათიონი, მაგრამ განსხვავებული კოორდინაციული რიცხვებით, მაშინ მცირე კოორდინაციული რიცხვის მქონე კათიონი შეკავშირებული იქნება თანგბადის ატომებთან, ხოლო დიდი კოორდინაციული რიცხვის მქონე კათიონს კოორდინაციულ სფეროში შეიძლება ჰქონდეს ერთვალენტიანი ანიონებიც. იხ., მაგალითად, ორი ხარისხის Al ქარსების სტრუქტურაში. ეს კანონზომიერება, რა თქმა უნდა, მართებულია არა მარტო სილიკატებისათვის, არამედ სხვა რთული ანაორგანული ნივთიერებებისთვისაც.

11. უმჭიდროესი წყობა სილიკატებში. ძლიერ გავრცელებულია აზრი, რომ სილიკატების სტრუქტურებისადმი განუსაზღვრელად გამოსადეგია სფეროების უმჭიდროესი წყობის პრინციპები. სინამდვილეში ეს სრულიადაც არ არის ასე.

უმჭიდროესი წყობაში, როგორც ცნობილია, არის ორი ტიპის სიციარიელი: ოქტაედრული და ტეტრაედრული, რომელთა კოორდინაციული რიცხვი შესაბამისად არის 6 და 4. აქედან გამომდინარეობს, რომ სტრუქტურები, რომლებშიც კათიონებს აქვთ სხვა კოორდინაციული რიცხვი, უკვე არ დაემორჩილებიან უმჭიდროესი წყობის პრინციპებს. კათიონები, რომელთაც აქვთ კოორდინაციული რიცხვი 4 და 6, ჩვეულებრივ მეტია, ვიდრე სიციარიელები. ამიტომ ისინი განზიდავენ წყობის სფეროებს და არსებითად არ არღვევენ წყობის სფეროების ურთიერთგანლაგებას. თვით უმჭიდროესი წყობის სფეროებს აქვთ კ. რ. 12, ამიტომ დიდ კათიონებს შეუძლიათ ზოგჯერ დაიკავონ წყობის სფეროს ადგილი. ამ შემთხვევაში შეიძლება წარმოიქმნას ერთიანი ანიონ-კათიონური წყობა.

სილიკატებში უმჭიდროესი წყობების შეადგენენ თანგბადის იონები, ჰიდროქსილის იონები ან მათი იზომორფულად ჩამნაცვლებელი ფლუორის იონები.

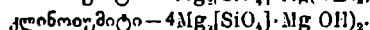
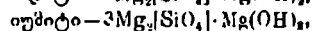
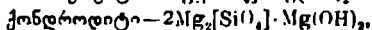
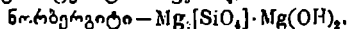
სილიკატების ყველა სტრუქტურა უმჭიდროესი წყობის თეორიის თვალსაზრისით შეიძლება დაეყოს ოთხ ჯგუფად:

- 1) სტრუქტურები ემორჩილებიან უმჭიდროესი წყობას,
- 2) სტრუქტურები, რომლებშიც უმჭიდროესი წყობა მოიცავს სილიკატის არა ყველა ანიონს (O^{2-} , OH^- და F^-). მათი ნაწილი განლაგებულია უმჭიდროესი წყობის სფეროებს შორის. ეს ის სტრუქტურებია, რომლებიც წარმოადგენენ უმჭიდროესი წყობებს დამატებითი ანიონის სფეროებით.
- 3) სტრუქტურები, რომლებშიც ანიონები განლაგებულია უმჭიდროესი სფერული წყობის ადგილებში, მაგრამ არ იკავებენ ყველა იმ ადგილებს, ე. ი. ასეთ სტრუქტურებში არის დიდი სიციარიელები, რომლებიც წყობის სფეროების ზომების თანაზომადია. ამ სიციარიელებში შეიძლება მოხდეს მსხვი-

ლი კათიონები, მსხვილი ანიონები—ერთატომიანი ან კომპლექსური, და ნეიტრალური ნაწილაკები, მაგალითად, წყლის მ.ლ.ეკულები.

4) სტრუქტურები მთლიანად არ ემორჩილებიან უმქიდროესი წყობის კანონებს. ამ სტრუქტურების შორის ზოგჯერ შეიძლება გამოვეყოთ ადგილი, მაგალითად შ-ე, რომელშიც უმქიდროესი ანიონური წყობა შენარჩუნებულია.

პირველ ჯგუფში გვხვდება სტრუქტურები, რომელთა საფუძველია წყობის სხვადასხვა ტიპი, მაგალითად, ჰექსაგონალური უმქიდროესი წყობით ხასიათდებიან ფორსტერიტ—კლინოიზგრეტის ჯგუფის მინერალები:



დისტენის $\text{Al}_2[\text{SiO}_4]\text{O}$ სტრუქტურის საფუძველია კუბური უმქიდროესი წყობა. ასეთივე წყობით ხასიათდებიან ამფიბოლები: $\text{Ca}_2\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2^{\text{OH}}(\text{OH})_2$ —ტრენოლიტი, $\text{NaCa}_2\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2^{\text{OH}}$ —ბაზალტური რქატყუარა. პიროქსენების სტრუქტურებშიც აგრეთვე კუბური უმქიდროესი წყობაა, მაგრამ Ca იონებს კოორდინაციული მრავალწახნაგა უფე ძლიერ დამახინჯებული ოქტაედრია, რომელიც ფორმით უახლოვდება ტომსონის კუბს, ე. ი. მრავალწახნაგას, რომელიც დამაასიათებელია კოორდინაციული რიცხვისათვის 8, იხ., მაგალითად, დიოპსიდი $\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2^{\text{OH}}$. ეანგბადის და ჰიდროქსილის ყველა იონი სტავროლითის— $\text{FeAl}_4[\text{SiO}_4]_2\text{O}_2(\text{OH})_2$ სტრუქტურაში ასევე განლაგებულია კუბური უმქიდროესი წყობის ადგილებში.

ოთხშრიანი წყობით ხასიათდება ტოპაზის $\text{Al}_2[\text{SiO}_4](\text{OH})_2$ სტრუქტურა, ექვსშრიანით (ABCACB)—რამზიტის $\text{Na}_2\text{Ti}_2[\text{SiO}_4]_2^{\text{OH}}\text{O}_3$ სტრუქტურა.

მეორე ჯგუფს ეკუთვნის, მაგალითად, სილიმანიტის $\text{Al}[\text{AlSiO}_6]^{\text{OH}}$ და ტორტვეიტიტის $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ სტრუქტურები. სილიმანიტის სტრუქტურა გავს რუტილის TiO_2 სტრუქტურას, რომლის საფუძველს წარმოადგენს ჰექსაგონალური უ-ქიდროესი წყობა. რუტილისაგან განსხვავებით, სილიმანიტის სტრუქტურაში ეანგბადის „ზედმეტი“ ატომი, რომელიც ორ ტეტრაედრს აერთებს, განლაგებულია ოქტაედრულ სიციარილეებში, რომლებიც რუტილში დეუკაეებელია. ასეთივე ხასიათისაა ტორტვეიტიტის სტრუქტურაც. $[\text{Si}_2\text{O}_7]$ ჯგუფის ეანგბადის შემაკავშირებელ ატომს უქირავს ოქტაედრის ცენტრი.

მესამე ჯგუფის შემადგენელი სილიკატები, რომელთა სტრუქტურებში ანიონებს არ უკავიათ უმქიდროესი სფერული წყობის ყველა ადგილი, საკმაოდ ბევრია. ჰექსაგონალური უმქიდროესი წყობის მაგალითად, რომელშიც გამოტოვებულია სფეროების $\frac{1}{4}$, შეიძლება გამოვლავს ჰემიმორფიტი $\text{Zn}_4[\text{Si}_2\text{O}_7](\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ამავე კატეგორიაში ხვდება კარკასული სილიკატების დიდი ჯგუფი, მაგალითად. ქრისტობალიტის სტრუქტურიდან წარმოებულნი.

სოდალითის $\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]^{\text{OH}}\text{Cl}$ და ჰაიუნის $\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]^{\text{OH}}\text{SO}_4$ სტრუქტურებში არის დიდი სიციარილეები, რომლებიც შეესაბამება უმქიდროესი წყობის ოთხ სფეროს. სოდალითის სტრუქტურაში ეს სიციარილე და-

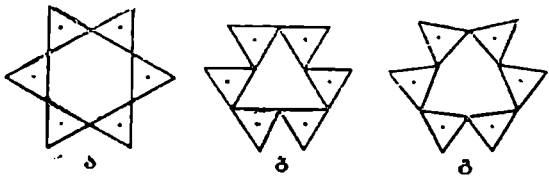
კავებულა Na ოთხი იონით, რომელთა ცენტრებში განლაგებულია Cl იონები. ამრიგად, წყობის 4 ადგილი დაკავებულია ხუთი ატომით.

ტურმალინის სტრუქტურა შეიძლება წარმოვიდგინოთ ალაგ-ალაგ გამოტოვებული, ძლიერ დამახინჯებული კუბური უმჭიდროესი წყობის სახით.

სილიკატების სტრუქტურების უმრავლესობა არ ემორჩილება უმჭიდროესი წყობის კანონებს იმ შესწორებებითაც კი, რომლებიც შეტანილია ორ წინაჯგუფში.

ამავე კატეგორიისათვის შეიძლება მივუყვებოდეთ ტურმალინიც, რადგან რგოლოვანი სილიკატები, საერთოდ, ამ კანონზომიერებას არ ემორჩილებიან (იხ. მაგალითად, ბერილი $\text{Be}_3\text{Al}_2[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$, ბენიტოიტი $\text{BaTi}[\text{Si}_2\text{O}_7]$).

შრეული სილიკატებიც შეიძლება წარმოვადგინოთ იქნეს როგორც უმჭიდროესი წყობა, მხოლოდ დიდი შეზღუდვით. მაგალითად, მუსკოვიტში $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^{\text{H}_2\text{O}}(\text{OH})_2$ და სხვა ქარსებში პაქეტები შეიძლება წარმოვადგინოთ იქნეს ძლიერ დამახინჯებული $ABCA$ ტიპის წყობის სახით. კალიუმის იონებს აქვთ კოორდინაციული რიცხვი 12. ისინი აკავშირებენ ორ პაქეტს და ამიტომ წყობაში შესვლა არ შეუძლიათ. მათ კოორდინაციული რიცხვი 6 შეიძლება მხოლოდ, იმ შემთხვევაში მიეწეროს, თუ შრეებში ცარიელ რგოლებს ექნებათ არა ჰექსაგონალური ფორმა (ნახ. 281, ა), არამედ ტრიგონალური (ნახ. 281, ბ). მოსალოდნელია, რომ სინამდვილეში რეალიზდება შუალედური



ნახ. 281. ექვსწევრიანი რგოლების სამი შუაძლო ფორმა

შემთხვევა და ასეთი რგოლი იღებს დიტრიგონალურ ფორმას (ნახ. 281, გ); მაგრამ დიტრიგონი გაცილებით ახლოა ჰექსაგონთან, ვიდრე ტრიგონთან.

სხვა შრეულ სილიკატებში არ არის შუალედური იონები, როგორც K იონებია ქარსებში, ხოლო თვით პაქეტებს, როგორც ჩანს, აქვთ თითქმის ზუსტად ჰექსაგონალური ფორმის რგოლები. ასეთებია, მაგალითად: ტალკი $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{\text{H}_2\text{O}}(\text{OH})_2$, პიროფილიტი $\text{Al}_2[\text{Si}_4\text{O}_{10}]^{\text{H}_2\text{O}}(\text{OH})_2$, კაოლინიტი $\text{Al}_2[\text{Si}_2\text{O}_6]^{\text{H}_2\text{O}}(\text{OH})_2$, ქლორიტი $\text{AlMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]^{\text{H}_2\text{O}}(\text{OH})_2$ და სხვ.

ხშირად დიდი კათიონები Ca^{2+} , Zr^{4+} , K^+ და სხვ. არღვევენ უმჭიდროეს წყობას; ისინი არ თავსდებიან O^{2-} იონებისაგან წარმოქმნილი წყობის ოქტაედრულ სიციხეებში, განაცალკევებენ მათ და წარმოქმნიან 8 და უფრო მეტი წევროს მქონე კოორდინაციულ მრავალწახნაგებს. ამ ჯგუფს უნდა მიაკუთვნოთ ცირკონიუმი $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$, გრანატი $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$, კუსპიდინი $\text{Ca}_4[\text{Si}_2\text{O}_7]_2\text{F}_2$ და კარკასული სილიკატები, კერძოდ, მინდვრის შპატები, მაგალითად ორთოქლაზი $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]^{\text{H}_2\text{O}}$ და სტრუქტურით მათი მსგავსი დანბურირიტი $\text{Ca}[\text{B}_2\text{Si}_2\text{O}_8]^{\text{H}_2\text{O}}$ და სხვ.

თვით კარკასების აგებულება კარკასულ სილიკატებში, როგორც უკვე აღვნიშნეთ, მსგავსია SiO_2 სხვადასხვა მოდიფიკაციისა. ეს უკანასკნელები კი,

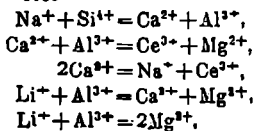
როგორც ცნობილია, არ ემორჩილებიან უმჟიდროესი წყობის წესს. ზოგ მათ განში (მაგალითად, ქრისტობალითში) განგზადის ატომებს უმჟიდროესი წყობის სხოლოდ $\frac{1}{2}$ უკავიათ. რა თქმა უნდა, უმჟიდროეს წყობაშიც შეიძლება დაკავებული იყოს ტეტრაედრული სიციარიელებების $\frac{1}{4}$ ისე, რომ შევსებულ ტეტრაედრებში ორ ეზობელ შევსებულ ტეტრაედრს ყოველი წვერო საერთო ჰქონდეს. ამ დროს წარმოიქმნება კარკასი უმჟიდროესი წყობით. ასეთი განლაგება, მაგალითად, დამახასიათებელია $CaSi_4$ -ტეტრაედრებისათვის ქალკოპირიტის სტრუქტურაში. მაგრამ ასეთი განლაგება SiO_2 -ტეტრაედრებში დაკავშირებული იქნება Si ორი ატომის დიდ განზიდვასთან მეზობელ ტეტრაედრებში. განგზადის სავალენტო კუთხე გაიზრდება 109° -დან ზღვრამდე -180° . ამასთან, ატომები, რომელთაც თავდაპირველად დაკავებული აქვთ ადგილები უმჟიდროეს წყობაში, გადაადგილდებიან, სტრუქტურის მოცულობა მკვეთრად გაიზრდება და უმჟიდროესი წყობა დაირღვევა. სფეროებს მათში დაკავებული იქნებათ უმჟიდროესი წყობის მაოლოდ ნახევარი.

ქალკოპირიტში ანიონების ასეთი „გადაადგილების“ პროცესი არ მიმდინარეობს, ჯერ ერთი, სპილენძის ორ მეზობელ ატომს შორის გაცილებით სუსტი ურთიერთგანზიდვის, ვიდრე სილიციუმის ორ ატომს შორის, უმციურესი მუხტისა და $Cu-S$ შორის დიდი მანძილის გამო $Si-O$ -სთან შედარებით და, მეორე მხრივ, იმის გამო, რომ ქალკოპირიტში S ყოველ ატომს აქვს ტეტრაედრული კოორდინაცია $-2Cu+2Fe$, ხოლო განგზადის ატომებს SiO_2 ში-ჰანტელი $-2Si$.

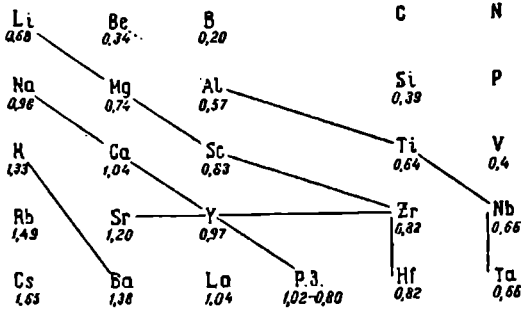
12. იზომორფიზმი სილიკატების კლასში. დასკვნით ნაწილში გვსურს კიდევ დაუბრუნდეთ ერთ საკითხს, რომელსაც ამ პარაგრაფის დასაწყისში შევხებთ, კერძოდ, სილიკატების წმინდა ქიმიური მეთოდებით შესწავლის შეუძლებლობის მიზეზების გარკვევას. როგორც უკვე აღინიშნა, ერთ-ერთი მიზეზია ამ კლასის ნაერთების შედგენილობის უაღრესი სირთულე, რაც დაკავშირებულია სილიკატებში როგორც იზოვალენტურ, ისე ჰეტეროვალენტურ იზომორფულ ჩანაცვლებასთან. უკანასკნელისათვის ა. ე. ფერსმანმა შემოიღო ქიმიურ ელემენტთა პერიოდულ სისტემაში „დიაგონალური რიგების“ წესი, რაც დაკავშირებულია იმასთან, რომ მეზობელი ჰორიზონტალური და ვერტიკალური ელემენტების იონების ზომები უფრო მეტად განსხვავდება, ვიდრე დიაგონალურის. 41 ცხრილი წარმოადგენს მენდელეევის პერიოდული ცხრილის ნაწილს სილიკატებისთვის შედარებით მნიშვნელოვანი ელემენტებისა, რომელთაც აღნიშნულია ე. ს. სობოლვეის მიხედვით სილიკატებში ჰეტეროვალენტური იზომორფიზმისათვის დამახასიათებელი დიაგონალური რიგები.

იმისათვის, რომ მოხდეს ერთი ქიმიური ელემენტის შეცვლა განსხვავებული ვალენტობის მეორე ქიმიური ელემენტით, საჭიროა მუხტის კომპენსაცია.

ქვემოთ შეკრებილია სილიკატებში ურთიერთჩამნაცვლებელ ქიმიურ ელემენტთა უმთავრესი შემთხვევები:



იზომორფულად ჩანაცვლებელ ელემენტთა რიგები



იზომორფული ჩანაცვლების ცოდნა საშუალებას გვაძლევს სწორად შევადგინოთ სილიკატების სტრუქტურული ფორმულები ქიმიური ანალიზის შედეგების მიხედვით.

მოვიტანოთ სილიკატის ანალიზის გაანგარიშებისა და მისი სწორი სტრუქტურული ქიმიური ფორმულის გამოყენების მაგალითს. ანალიზის ცხრილი სოტანილია ვ. ს. სობოლევის მიხედვით, მცირედი შესწორებით.

42 ცხრილის პირველ ორ სვეტში მოტანილია ქიმიური ანალიზის შედეგები.

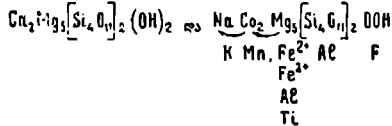
რქატყუარას ანალიზის მონაცემები

შედეგნილობა	წონითი %	ფარდობითი მოლული რაოდენ.*	ქანჯრადის ატომების რაოდ.	ქანჯ. ატომ. რაოდ. გაანგ. 24-ზე**	კათიონების ატომების რაოდ.	კათიონების ატომების რაოდ.
SiO ₂	40.26	670	1340	11.9	670	5.95
TiO ₂	3.77	47	94	0.8	47	0.4
Al ₂ O ₃	13.24	129	317	3.44	268	2.40
Fe ₂ O ₃	7.19	45	135	1.2	90	0.8
Fe	6.48	90	90	0.77	90	0.77
MnO	0.18	3	3	0.03	3	0.13
MgO	13.18	327	327	2.9	327	2.9
CaO	12.20	218	214	1.5	218	1.95
Na ₂ O	1.74	28	28	0.25	56	0.5
K ₂ O	0.56	11	6	0.15	12	0.1
F	0.09	4	4	0.05		
H ₂ O	1.25	70	70	0.65	140	1.3
შესწორება	100.12		2702	24.025		
F ₂ =0-ზე	0.14		2	0.025		
	100.18		2700	24.000		

* მამრავლი $\frac{1000}{M}$.

** საერთო გამოყენი 2702:24—112,6.

სწორი სტრუქტურული ფორმულის დაწერა უპირველეს ყოვლისა იმი-
ტომაა შესაძლებელი, რადგან კრისტალოგრაფიული მონაცემების მიხედვით
ცნობილია, რომ გაანალიზებულ იქნა რქატყუარა. მისი ატომური სტრუქტუ-
რა გვიჩვენებს, რომ ანიონური ნაწილი შედგება სილიციუმთანგაბადოვანი მო-
ტივისაგან $[Si_4O_{11}]^{4-}$ და იზოლირებული ჰიდროქსილისა და ეანგბადის იო-
ნებისაგან. კათიონები იყოფა ორ ჯგუფად ფარდობით 2:5 ან სამად (ბაზალ-
ტური რქატყუარას შემთხვევაში) ფარდობით 1:2:5. იდეალური ფორმულები
ამ შემთხვევისათვის შესაბამისად იქნება:



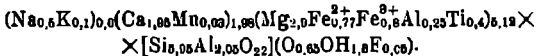
მესამე სვეტში გამოთვლილია ეანგეულების შედარებითი მოლური რაო-
დენობები. მამრავლად აღებულია ფარდობა $\frac{1000}{M}$. მეოთხეში—ნაპოვნია ეანგ-
ბადის ფარდობითი ატომური რაოდენობა. პირველი და მესამე სვეტის შეჯა-
მებისას საკიროა შესწორება შევიტანოთ ფლუორზე, რომელიც, როგორც
ცნობილია, სილიკატებში ანაცვლებს ჰიდროქსილს. შესწორების შესატანად
F-ის 2 ატომს „ვეცლით“ ანალიზში O-ს ერთი ატომით.

შემდგომი გაანგარიშება შეუძლებელი იქნებოდა, თუ არ იქნებოდა ცნო-
ბილი, რომ რქატყუარას ანალიზი ტარდება და რომ მის სტრუქტურაში არის
24 ატომი O. რამდენადაც რქატყუარას სტრუქტურა ემორჩილება უმკიდროესი
წყობის წესებს, ამდენად ჩვენ ვთვლით, რომ ეანგბადის ყველა 24 ატომი
არის და რომ ამ სილიკატის ანიონურ ნაწილში დეფექტები არ არის.

ეანგბადის ატომების რიცხვის (5 სვეტი) გასაგებად მოვძებნით საერთო
გამყოფს $2702:24=112,6$.

კათიონების ატომური რაოდენობის მონაცემებიდან ვპოულობთ კათიონ-
თა ატომების შესაბამის რიცხვს (7 სვეტი). ამ რიცხვების მიხედვით შეიძლე-
ბა შევადგინოთ გაანალიზებული სილიკატის სტრუქტურული ფორმულა შე-
საძლო იზომორფულ ჩანაცვლებათა გათვალისწინებით. ამასთან უპირველეს
ყოვლისა საკიროა გაითვალისწინოთ ზოგიერთი მცირე იზომორფული ჩა-
ნაცვლების შესაძლებლობა მაგნიუმით—კალციუმისა და კალციუმით—ნატ-
რიუმისა, რაც ნაჩვენებია უკანასკნელ ფორმულაში მოხრილი ისრებით. ამ
ფორმულის ქვემოთ ნაჩვენებია შედარებით უფრო მოსალოდნელი იზომორ-
ფული ჩანაცვლებები იმ ელემენტებისა, რომლებიც აღმოჩენილია ანალიზის
შედეგად.

ამ მონაცემების და ცხრილის მონაცემების მიხედვით შეიძლება შევად-
გინოთ გაანალიზებული სილიკატის სწორი ქიმიური ფორმულა:



მთელი Si მოთავსებულია სილიციუმთანგაბადოვან მოტივში. არასაკმარი-
სი რაოდენობა შეივსება Al-ით, რომლის კარბი რაოდენობა, ალბათ, იზო-
მორფულად ანაცვლებს Mg-ს.

მოტანილი ფორმულიდან ჩანს, რომ მერვე კათიონური ადგილი ბაზალტური რქატყუარას სტრუქტურაში მთლიანად არ ივსება (0,6). შესაბამისად, „თავისუფალი“ ტანგბადის რაოდენობა აგრეთვე ერთზე ნაკლებია, ხოლო ჰიდროქსილისა - ეოთზე მეტი.

Mg (0,12) ჩანაცვლებელი კათიონების რამდენადმე სიქარბე შეიძლება განპირობებული იყოს იმით, რომ Mg ატომების ნაწილი, როგორც ცნობილია, შეიძლება ჩანაცვლებულ იქნეს Ca-ით, ხოლო უკანასკნელს შეუძლია სტრუქტურაში მერვე კათიონური ადგილის დაჭერაც, ე. ი. Na-ის იზომორფულად ჩანაცვლება. ეს მცირე სიქარბე შეიძლება უბრალოდ აიხსნას ანალიზის (ცდომილებით. რადგან მაგალითად აღებულია შინგერალის კონკრეტული რეალური ანალიზი. როგორც ვხედავთ განხილული მაგალითიდან, მხოლოდ ქიმიური ანალიზის მონაცემებით, სერიოზული კრისტალოქიმიური ანალიზის გარეშე. შეუძლებელია რთული ნივთიერების სწორი სტრუქტურული ფორმულის პოვნა.

§ 7. სილიკატების ფიზიკური თვისებების დამოკიდებულება მათ სტრუქტურაზე

ქიმიური ფორმულების მსგავსება ყოველთვის არ განპირობებს თვისებების მსგავსებას. მხოლოდ ატომური სტრუქტურების და, შესაბამისად, სწორი სტრუქტურული ფორმულების ცოდნა გვაძლევს შესაძლებლობას გაეგოთ ფიზიკური თვისებების მსგავსება და განსხვავება. სამაგალითოდ განვიხილოთ ორი წყვილი ნაერთი, რომლებიც ერთმანეთისაგან განსხვავდებიან იმით, რომ ერთ მათგანში ნატრიუმში ჩანაცვლებულია კალიუმით (ცხრ. 43). პირველ წყვილში ფიზიკური თვისებები თითქმის ერთნაირია, მეორეში მკვეთრად განსხვავდება. ეს აიხსნება იმით, რომ პირველ წყვილს აქვს კარკასული ტიპის მსგავსი სტრუქტურები, მეორე წყვილი კი ხასიათდება მკვეთრად განსხვავებული სტრუქტურული ტიპებით. სწორად დაწერილი მათი სტრუქტურული ფორმულები შესაბამისად იქნება



სილიკატების კრისტალოქიმიის არის ქიმიური ნაერთების ერთ-ერთი მნიშვნელოვანი უბანი ქიმიის განვითარებაში თანამედროვე ეტაპის მაგალითი. ასეა მად ჩვენ მოწმენი ვართ იმისა, თუ ბორწყალბადების სტრუქტურების ახალი ექსპერიმენტული განსაზღვრების საფუძველზე როგორ ძირეულად იმსჯერევა მათი აგებულების ის ქიმიური სქემები, რომლებსაც ვარაუდობდნენ წმინდა ქიმიური გამოკვლევების საფუძველზე. სტრუქტურების განსაზღვრასთან ერთად ბორწყალბადების კრისტალოქიმიის გვადიძლევს ახლებურად განვიხილოთ ქიმიის ისეთი ძველი პრობლემები, როგორიცაა, მაგალითად, ვალენტობის პრობლემა. ექვე არაა, რომ კრისტალოქიმიური შეთოდები სხვა კლასის ნაერთებისათვისაც ისევე ნაყოფიერი იქნება, როგორც სილიკატებისათვის, ბორწყალბადებისათვის და ა. შ. ქიმიის განვითარების თანამედროვე ეტაპი ბევრად არის დაეალებული კრისტალოქიმიისაგან და ექვი არ არის, რომ კრისტალოქიმიური წარმოდგენები უახლოეს წლებში კიდევ უფრო ფართოდ დაინერგება ქიმიისში.

სილიკატების თვისებების დამოკიდებულება სტრუქტურაზე

სილიკატის ფორმულა	ფიზიკური მუდმივები		სინგონია
$\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ალბიტრ	$N_g=1,536$ $N_m=1,529$ $N_p=1,525$ $N_g-N_p=0,011$	სიმაგრე 6-6,5 ტყვ. (001) და (010) სრუ- ლი $\rho=2,61$ ლ. $\rho^2=1100-1250$	ტრიკლინური
KAlSi_3O_8 მიკოკლინი	$N_g=1,526$ $N_m=1,524$ $N_p=1,519$ $N_g-N_p=0,007$	სიმაგრე 6-6,5 ტყვ. (001) და (010) სრუ- ლი $\rho=2,57$ ლ. $\rho^2=1170$	ტრიკლინური
$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$ ცადეიტი	$N_g=1,667$ $N_m=1,659$ $N_p=1,654$ $N_g-N_p=0,013$	სიმაგრე 6,5-7 ტყვ. (110) საშუალო $\rho=3,4-3,4$	მონოკლინური
KAlSi_2O_6 ლეუციტი	$N_g=1,509$ $N_m=$ $N_p=1,509^*$ $N_g-N_p=0,001$	სიმაგრე 5-6 ტყვ. ალ აქეს $\rho=2,45-2,50$	კუბური

* ლეიციტის კრისტალში შეიმჩნევა ანომალიური ორმაგი გარდატეხა.

**ორგანული ნაერთებისა და მათი ანალოგების
ქარისტალოქიმია**

**§ 1. არამეტალური ელემენტების კოვალენტური და ვანდერვაალსური
„რადიუსები“**

არამეტალური ელემენტების მარტივ ნივთიერებათა და მათი ნაერთების სტრუქტურები, ჩვეულებრივ, ჰეტეროდენსმურებია. ასეთ სტრუქტურებში ატომთშორისი მანძილების დახასიათება გვიხდება ორი სიდიდით: ჰაინც-კოვალენტური და ვანდერვაალსური „რადიუსებით“. ტერმინი „რადიუსი“ გეომეტრიული თვალსაზრისით არ შეიძლება გამართლებულ იქნას კოვალენტური ბმისათვის და ნბოლოდ გამოიყენება მეტალურ და იონურ რადიუსებთან ანალოგიით. ამ ტერმინით იგულისხმება ატომთშორისი მანძილში ის წილი, რომელიც შოდის ამა თუ იმ ელემენტზე, რომელთა ატომები სხვებთან დაკავშირებული არიან კოვალენტური ბმით. თვით ატომი კი ამ შემთხვევაში სფეროს ფორმას კარგავს.

44 ცხრილში შეკრებილია ყველა არამეტალური ელემენტის ვანდერვაალსური და კოვალენტური „რადიუსების“ სიდიდეები. ბმის სიდიდის გაზრდით „რადიუსის“ სიდიდე მცირდება.

მნიშვნელობათა სიზუსტეა 0,02—0,05.

**§ 2. წინასწარი შენიშვნები მოლეკულური სტრუქტურების
შესახებ**

ელემენტ-ორგანოგენების, ე. ი. იმ ელემენტების მარტივ ნივთიერებათა სტრუქტურები, რომლებიც განლაგებულია დ. ი. მენდელეევის პერიოდულ სისტემაში დიაგონალური საზღვრიდან მარჯვნივ და ზემოთ, უმთავრესად მოლეკულურებია. ასეთივეა ამ ელემენტების ურთიერთნაერთების უმრავლესობის სტრუქტურებიც. მოლეკულური ნაერთები იმით ხასიათდებიან, რომ მოლეკულაში ატომებს შორის ზოქმედებენ კოვალენტური ბმები, ხოლო მოლეკულებს შორის—ნარჩენი ბმები. ამიტომაც ყოველი მოლეკულური სტრუქტურა უნდა დაეახასიათოთ სიდიდეთა ორი სისტემით: შიგამოლეკულური (კოვალენტური) და მოლეკულათშორისი (ვანდერვაალსური) მანძილებით. ნარჩენი ძალები არამიმართული ძალებია და ამიტომაც მოლეკულები ცდილობენ სტრუქტურაში უმჭიდროესად განლაგებას. თუ მოლეკულები „ერთატომიანებია“, როგორც კეთილშობილ გაზებში, ანდა ბრუნავენ როგორც წყალბადის

არამეტალური ელემენტების კოვალენტური და ვინდერვაალური რადიუსების
ხიდიდებო

H				
ერთმაგი 0,23				
მოლექულთაშ. 1,17*				
B	C	N	O	F
ერთმაგი 0,39	ერთმაგი 0,77	ერთმაგი 0,70	ერთმაგი 0,66	ერთმაგი 0,64
	ერთნ ხვეარი 0,72	ერთნახვეარი 0,67	ერთნახვეარი 0,61	
ორმაგი 0,80	ორმაგი 0,60	ორმაგი 0,63	ორმაგი 0,59	
	სანმაგი 0,64	სანმაგი 0,55		
	მოლექულთაშ. 1,7-1,8	მოლექულთაშ. 1,7	მოლექულთაშ. 1,4	მოლექულთაშ. 1,6
	Si	P	S	Cl
	ერთმაგი 1,17	ერთმაგი 1,10	ერთმაგი 1,04	ერთმაგი 0,99
			ორმაგი 0,94	
		მოლექულთაშ. 1,9	მოლექულთაშ. 1,3-1,4	მოლექულთაშ. 1,8
	Ge	As	Se	Br
	ერთმაგი 1,22	ერთმაგი 1,21	ერთმაგი 1,17	ერთმაგი 1,14
		მოლექულთაშ. 1,6	მოლექულთაშ. 1,3	მოლექულთაშ. 1,5
	Sn	Sb	Te	J
	ერთმაგი 1,40	ერთმაგი 1,41	ერთმაგი 1,37	ერთმაგი 1,33
		მოლექულთაშ. 1,7	მოლექულთაშ. 1,9-2,0	მოლექულთაშ. 2,2
	Pb	Bi		
	ერთმაგი 1,48	ერთმაგი 1,51		
		მოლექულთაშ. 1,61		

* ა. . ი. კიტაიგოროდსკის მონაცემების მიხედვით.

კრისტალურ სტრუქტურაში ან აზოტის მაღალტემპერატურულ მოდიფიკაციაში, მაშინ სტრუქტურები მიიღება იდეალური უმჭიდროესი სფერული წყობის სახით. თუ მოლეკულები ნაკლებ სიმეტრიულებია, მაშინ სტრუქტურებსაც ჩვეულებრივ დაბალი სიმეტრია აქვთ.

მოლეკულების ფორმისა და მათში ატომთშორისი მანძილების ცოდნა კიმიისათვის უფრო მნიშვნელოვანია, ვიდრე კრისტალში მოლეკულების წყობის ცოდნა. ამიტომ იოლეკულურ ნაერთებთან მუშაობის დროს გვიხდება სარგებლობა მოლეკულურ აგებულების შესახებ მონაცემებით, რომლებიც მიღებულია არა მარტო რენტგენოსტრუქტურული მეთოდით, არამედ სხვა მეთოდებითაც (სპექტრულით, ელექტრონოგრაფიულით და სხვ.), მით უმეტეს, რომ მოლეკულური ნაერთების სტრუქტურის განსაზღვრა გართულეული იმით, რომ ჩვეულებრივ ტემპერატურაზე ეს ნაერთები გაზობრივი ან თხევადია. მუშაობა დაბალ ტემპერატურაზე კი წარმოადგენს გარკვეულ ექსპერიმენტულ სიძნელეს. ამასთან, უნდა გვახსოვდეს, რომ თუ მოლეკულები არსებობენ ორთქლის წდგომარეობაში, ბდნარში ან სხნარში, ეს ჯერ კიდევ არ ნიშნავს იმას, რომ ისინი აუცილებლად არსებობენ კრისტალებშიც. მაგალითად, NaCl და NaBr კრისტალებში არაერთიანი მოლეკულები არ არის. ატომთშორისი მანძილები ამ ნივთიერებათა სტრუქტურებში (2,81 და 2,98 შესაბამისად) ძლიერ განსხვავდებიან შესაბამისი ატომთშორისი მანძილებისაგან ორთქლის მოლეკულებში (2,51 და 2,64).

მოლეკულების კონფიგურაცია გაზობრივ და კრისტალურ მდგომარეობაში აგრეთვე შეიძლება ძლიერ განსხვავებული იყოს. მაგალითად, გოგირდის ორთქლისათვის დამახასიათებელია წრფივი S₂ მოლეკულები მანძილებით 1,92, მაშინ, როცა კრისტალებში არის S₂ რგოლოვანი იოლეკულები მანძილებით 2,10. PCl₅ ორთქლის ტრიგონალურ-პირამიდული მოლეკულა ხასიათდება მანძილით P—Cl=2,10 და 2,25. კრისტალებში კი არსებობენ [PCl₄]⁺ ტეტრაედრული კათიონები და [PCl₆]⁻ ოქტაედრული ანიონები.

იმ შემთხვევაშიც კი, როდესაც მოლეკულის ფორმა არ იცვლება ნივთიერების აგრეგატული მდგომარეობის შეცვლით, სხვადასხვა მეთოდით განსაზღვრული ატომთშორისი მანძილები რაშდენადმე განსხვავებული მიიღება. ეს აიხსნება აგრეთვე იმით, რომ განსაზღვრა ტარდება სხვადასხვა ტემპერატურაზე. ბრომისა და იოდის ორთქლისათვის ნაპოვნია ატომთშორისი მანძილები შესაბამისად 2,28 და 2,66. იგივე მანძილები, განსაზღვრული კრისტალებში, აღმოჩნდა 2,27 და 2,70.

§ 3. უმატრინვისი მოლეკულებისა და კოვალენტური იონების ფორმები

სხვადასხვა ნივთიერების ორატომიანი მოლეკულები შეიძლება ერთიმეორისაგან განსხვავდებოდნენ ნხოლოდ ატომების სიდიდით, ე. ი. ატომთშორისი მანძილებით.

სამატომიანი მოლეკულები კი შეიძლება იყოს ან წრფივი, მაგალითად CO₂, ან მოხრილები (კუთხოვანები), მაგალითად F₂O, Cl₂O, H₂O, H₂S და სხვ.

ოთხატომიანი მოლეკულები XY₄ შეიძლება იყოს ბრტყელი, მაგალითად BF₃, BCl₃, ან პირამიდული—NH₃, PH₃, PCl₃ და სხვ.

XY_4 შედგენილობის მოლეკულები ჩვეულებრივ ტეტრაედრულდება — CH_4 , CCl_4 , $SiCl_4$ და ა. შ., ხოლო XY_6 შედგენილობის მოლეკულები — ოქტაედრულები, მაგალითად SF_6 , SeF_6 .

XY_6 მოლეკულებს, როგორც ზემოთ აღენიშნეთ, გაზობრივ მდგომარეობაში ხშირად აქვთ ტრიგონალური დიპირამიდის ფორმა შედგენილობით PCl_6 , PF_6 და სხვ. მაგრამ, მოლეკულის კრისტალიზაციის დროს იშლებიან იონებად: $PCl_6^- - PCl_4^+$ და PCl_6^- , $PBr_6^- - PBr_4^+$ და Br^- .

ელემენტი-ორგანოგენები ძალიან ხშირად გვაძლევენ ისეთი ფორმის მდგრად მრავალატომიან იონებს, როგორსაც ზემოაღნიშნული ფორმის მოლეკულები. მაგალითად, ფართოდაა გავრცელებული წრფივი იონები OH^- , CN^- , S^- , N_3^- , SCN^- და ა. შ.; მოხრილი იონები NH_2^- , NO_2^- და სხვ.; ბრტყეული სამკუთხოვანი იონები NO_3^- , CO_3^{2-} და სხვ.; პირამიდულები SO_3^{2-} , JO_3^- და სხვ.; ტეტრაედრულები — NH_4^+ , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , ClO_4^- და სხვ. ესენი და მათი მსგავსი კოამპლექსური იონები ჩვეულებრივ შედიან დამოუკიდებელ სტრუქტურულ ერთეულებად სამმაგი და უფრო რთული არაორგანული ნაერთების სტრუქტურებში. ასეთია, კერძოდ, ყანგბადოვან მეთათა ყველა მარილი.

§ 4. სავალენტო კუთხეები

VI-ბ ქვეჯგუფის ელემენტთა ატომები ორი კოვალენტური ბმისა და V-ბ ქვეჯგუფის ელემენტთა ატომები სამი კოვალენტური ბმის წარმოქმნისას VII-ბ ქვეჯგუფის ელემენტთა ატომებთან იძლევიან დაახლოებით 90° სავალენტო კუთხეებს. მაგრამ ერთმანეთთან ვალენტურად შეუკავშირებელი ატომების განზიდვამ შეიძლება: არსებითად შეცვალოს ეს მნიშვნელობა, როგორც ჩანს, განზიდვა შესამჩნევი იქნება, თუ X_V ან X_{VI} ატომების ზომათა სიდიდე არ იქნება საკმარისი იმისათვის, რომ 90° სავალენტო კუთხის შენარჩუნებისას წინააღმდეგობა გაუწიოს X_{VII} ატომებს თავიანთი ვანდერვაალსური სფეროებთან ურთიერთშეხების დროს. თუ Y ატომების ასეთი შეხება ხდება, მაშინ სავალენტო კუთხე ირღვევა. სავალენტო კუთხის ცვლილება მოლეკულაში შემავალი ატომების სიდიდის შესაბამისად ნაჩვენებია 45 ცხრილში.

ცხრილი 45

სავალენტო კუთხის ცვლილება ატომებს ხიდილის შესაბამისად

ნიუთიერება	მანძილი $Y-X$	მანძილი $Y-Y$	სიდიდე Zr_Y	სავალენტო კუთხე გრადუსებით
H_2O	0,37	1,51	2,34	105
H_2S	1,35	1,99	2,14	92
H_2Se	—	—	2,31	90
Cl_2O	1,65	2,53	3,62	115

ტეტრაედრულ მოლეკულებში და იონებში, მაგალითად CH_4 და NH_4^+ , სავალენტო კუთხეები $109,5^\circ$ ტოლია.

საინტერესოა აღინიშნოს, რომ სხვადასხვა ელემენტის ატომების სავალენტო კუთხეები დაახლოებით ერთნაირად განიცდიან დეფორმაციას. ეს პირველად ჩვენს მიერ შემჩნეულია PCl_5 სტრუქტურაზე. მიუხედავად ორივე

ელემენტის ელექტრონული აგებულების და სივრცობრივი კონფიგურაციის შვეთორი განსხვავებისა (ცენტრადრული გოგირდისათვის და კვადრატული--პლატინისაჲვის) და სავალენტო კუთხეების სიდიდისა, მათი დეფორმაცია დაახლოებით ერთნაირია. მით უმეტეს მოსალოდნელია ელემენტ-ორგანოგენების ერთნაირი უნარი სავალენტო კუთხეების დეფორმაციისადმი. ამით აიხსნება 109° კუთხის შენარუნება ნახშირბადის ერთმაგ ბმებს შორის ყველა ალიფატურ ნაერთში.

ორმაგ და მარტივ ბმებს შორის სავალენტო კუთხე უდრის 120° როგორც ალიფატურ, ის არომატულ ნაერთებში. ორ ორმაგ ბმას შორის კუთხე უდრის 180°, ე. ი. CO_2 მოლეკულა წრფივია. ასეთივეა კუთხე მარტივ და სამმაგ ბმებს შორის.

კოვალენტური და ვანდერვაალსური „რადიუსების“ და სავალენტო კუთხეების ცხრილების დახმარებით შეიძლება საკმაოდ ზუსტად აიგოს მოლეკულის მოდელი. ასეთი აგებისას საჭიროა მხოლოდ გავითვალისწინოთ ერთმანეთთან ვალენტურად შეუკავშირებელი ატომების გავლენა.

§ 5. მოლექულური ხტრუძტრუძების კლასიფიკაცია

მოლექულური სტრუქტურების უმრავლესობა გამოირჩევა იმ თავისებურებებით, რომ მოლექულები ხათში ლაგდებიან ერთი წესიერი სისტემის წერტილებში. ეს ექსპერიმენტული ფაქტი, ჩვენი აზრით, შეიძლება კლასიფიკაციის საფუძვლად მივიღოთ. კლასიფიკაციის პირველ სტადიაზე მოლექულა უნდა მივიღოთ წერტილად (კონკრეტულობისათვის შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ ეს იქნება მოლექულების სიმძიმის ცენტრები) და შევისწავლოთ მათი განაწილება სივრცეში. რადგან ზოგიერთ უმარტივეს წესიერ სისტემაში წერტილები ლაგდებიან მესრის კვანძებში, ამიტომ ამ შემთხვევაში ჩვენ მივიღებთ სტრუქტურულ ტიპებს, რომლებიც მარტივ ნივთიერებათა სტრუქტურული ტიპების მსგავსია. მაშასადამე, კლასიფიკაციის ამ სტადიაზე ჩვენ ჯერ კიდევ უარს ვამბობთ სტრუქტურული ტიპების გამიჯვნაზე მოლექულების ფორმისა და სიმეტრიის მიხედვით ან მოლექულაში შემავალი ატომების რაოდენობის მიხედვით.

იმ სტრუქტურებში, რომელთა კრისტალურებში დამტკიცებულია მოლექულების ბრუნვა და ან რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდის სპეციფიკური თავისებურებების გამო მსუბუქი ატომების მდებარეობა განსაზღვრული არ არის (უმთავრესად წყალბადის), კლასიფიკაციის პირველი სტადია საბოლოო იქნება. ყველა მოლექულური სტრუქტურის დაყოფით მიღებული ჯგუფების რაოდენობა ამ სტადიაზე არც ისე დიდი იქნება. ჩამოთვლილთ მათგან უმთავრესს:

1. მოლექულების სიმძიმის ცენტრები ლაგდებიან კუბური უმკიდროვის წყობის წერტილებზე ($\beta\text{-HCl}$, H_2S , CH_4 , CO_2 და სხვ.).
2. მოლექულები ლაგდებიან კუბური დაცენტრალი მესრის კვანძებში (SiF_4).
3. მოლექულები ლაგდებიან აღმასის სტრუქტურაში ნახშირბადის ატომების ადგილზე (As_2O_3 , $\alpha\text{-H}_2O$ თხევადი გაზის ტემპერატურაზე, და სხვ.).
4. მოლექულები ლაგდებიან Zn და S ატომების ადგილებზე ვურტი-

ტის სტრუქტურაში, რომელიც აღმასის სტრუქტურის ჰექსაგონალური ანალოგია ($\beta\text{-H}_2\text{O}$ —ჩვეულებრივი ყინული და სხვ.).

5. მოლეკულები ლაგდებიან ჰექსაგონალური უმქიდროესი წყობის წერტილებში (H_2 , N_2 , β CO და სხვ.).

შემდგომი დანაწილება შეიძლება მოხდეს კრისტალების სიმეტრიის მიხედვით. მაგალითად, H_2 ($e/a=1,08$) ტეტრაგონალური სტრუქტურა შეიძლება განვიხილოთ β HCl კუბური სტრუქტურის შემდეგ; ტეტრაგონალური სტრუქტურების შემდეგ შეიძლება განვიხილოთ რომბულები, მაგალითად $\alpha\text{-HCl}$ ($a:b:c=0,94:1:1,07$), და ა. შ.

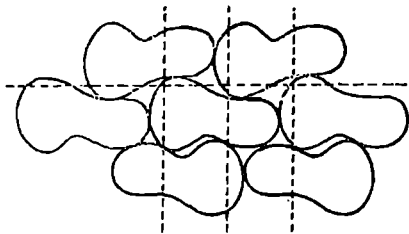
კლასიფიკაციის მეორე სტადია უნდა ითვალისწინებდეს ბრავეს მესრის ნაშვდილ ტიპს და ფედოროვის ჯგუფს. მაგალითად, CO_2 სტრუქტურაში მოლეკულების სიმძიმის ცენტრები ემთხვევა კუბური წახნაგდაცენტრილი მესრის კვანძებს, მაგრამ ამ სტრუქტურის ნაშვდილი ბრავეს მესერი პრიმიტიულია, ფედოროვის ჯგუფია $P2_3$. $\alpha\text{-CO}$ და NH_3 სტრუქტურებში მოლეკულების სიმძიმის ცენტრები მხოლოდ დაახლოებით ემთხვევა წახნაგდაცენტრილი მესრის კვანძებს. მათი ფედოროვის ჯგუფია $P2_3$. მხოლოდ ფედოროვის ჯგუფებად დაყოფის შემდეგაა მიზანშეწონილი სტრუქტურების დაყოფა მოლეკულების ფორმისა და სიმეტრიის და მათში შემავალი ატომების რაოდენობის მიხედვით. ეს ფაქტორები პოულობენ თავის გამოხატულებას სტრუქტურაში, მის სიმეტრიაში და იმაში, თუ ფედოროვის რომელ სივრცობრივ ჯგუფს მიეკუთვნება სტრუქტურა.

§ 6. უმქიდროესი წყობის პრინციპების გამოყენება მოლეკულური კრისტალების მიმართ

ჩადგან ვანდერვაალსური ძალები წარმოადგენენ არამიმართულ ძალებს, ამიტომ შეიძლება აპრიორი, რომ მოლეკულები კრისტალებში ისწრაფვიან გარემოცვას მეზობელი მოლეკულების მაქსიმალური რაოდენობით, რის შედეგადაც წყობა ალბად ეცდება გახდეს უმქიდროესი. ის ფაქტი, რომ კრისტალური სტრუქტურები კო-

თილშობილი გაზებისა, ე. ი. ნივთიერებების, რომლებიც აგებულია „ერთატომიანი მოლეკულებისაგან“, წარმოადგენენ უმქიდროეს წყობებს (ჰელიუმისა—ჰექსაგონალურს, დანარჩენების—კუბურს), ადასტურებენ ზემოთ გამოთქმულ ვარაუდს.

ორგანული ნაერთების კრისტალებში მოლეკულათა მქიდრო წყობის იდეის გამოყენების პირველი ცდები ეკუთვნის ფედოროვის მოწაფეს პროფესორ ბ. პ. ორელკინს. ტრიფენილბენზოლის კრისტალური სტრუქტურისადმი მიძღვნილ თავის ნაშრომში (1929—1930 წწ.), მან გვიჩვენა, რომ კრისტალში მო-



ნახ. 2B2. ორგანულ კრისტალში მოლეკულების უმქიდროესი წყობის ბერბი. კოორდინაციული რიცხვია 6

ლექულები ჩაწყობილია ძლიერ მჭიდროდ და რომ შეუძლებელია წარმოვიდგინოთ ორგანული ჰერისტალის აგებულება, თუ ყოველ ატომს სფეროდ ჩავთვლით. მოლეკულების წყობის დროს ერთ-ერთი მათგანის ამოზნექილი ნაწილი აუცილებლად მეორის ჩაზნექილ ნაწილში ხვდება.

ეს იდეები უკანასკნელ წლებში ფართოდ განავითარა ა. ი. კიტაიგოროდსკიმ. მან გვიჩვენა, რომ ორგანული სტრუქტურების უმრავლესობაში მოლეკულებს აქვთ კოორდინაციული რიცხვი 12, ხოლო ფენაში—6 (ნახ. 282).

მოლეკულა კოორდინაციულ სფეროში შესულად ითვლება, თუ ის ცენტრალურ მოლეკულას ეხება. ყოველ მოლეკულასთან შეხების წერტილთა რიცხვს მნიშვნელობა არ აქვს. 282 ნახაზზე ცენტრალური მოლეკულა ხუთ მოლეკულას ეხება ერთ წერტილში, ხოლო ერთს (ზედას)—ორ წერტილში.

მოლეკულის ფორმისა და ზომის, აგრეთვე ელემენტარული უჯრედის მოცულობის განსაზღვრის შედეგად აღვიღად შეიძლება გამოითვალოს მათ მიერ კრისტალის უჯრედში სივრცის შევსების პროცენტი. ეს სიდიდე მერყეობს 60-დან 80%-მდე. თუ გავიხსენებთ, რომ უმჭიდროეს სფერულ წყობაში სფეროებით შევსებულია 74,05%, მაშინ ნათელი გახდება, რომ მოლეკულური კრისტალებისათვის უმჭიდროესი წყობის პრინციპი საერთოდ მართლდება.

ნებისმიერი ფორმის ფიგურებისათვის უმჭიდროესი წყობის თეორიიდან გამომდინარე და ამ ფიგურების საკუთარი სიმეტრიის გათვალისწინებით ა. ი. კიტაიგოროდსკიმ მონახა ყველაზე უფრო შესაძლებელი ფედოროვის ჯგუფები ორგანული ნაერთების კრისტალებისათვის (ცხრ. 46).

განგარიშება გვიჩვენებს, რომ ასეთი ფედოროვის ჯგუფი არის 12.

ცხრილი 46

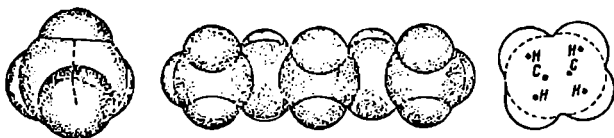
ყველაზე მეტად შესაძლებელი ფედოროვის სიმეტრიის ჯგუფების ცხრილი ორგანული ნაერთების კრისტალებისათვის

მოლეკულის საკუთარი სიმეტრია	1, 2, 3, 4, 6, 12		1, 2, 3, 4, 6, 12		mm				222	
	1		1		2		m		2	
	ფედორ. ჯგ.	n	ფედორ. ჯგ.	n	ფედორ. ჯგ.	n	ფედორ. ჯგ.	n	ფედორ. ჯგ.	n
ფედოროვის ჯგუფი და მოლეკულის მიერ დაკავებული n-მდგომარეობის ჯერადობა	$\bar{P}1$	2, 4	$\bar{P}1$	1, 2	$C2/c$	4	Pmc	4	$C2/c$	4
	$P2_1$	2, 1	$P2_1/c$	2, 1	$P2_12_12$	2, 4	Cmc	4	$P'2_12$	2, 4
	$P2_1/c$	4	$C2'c$	4	$Pbnc$	4	$Pnna$	4	$Pbnc$	4
	Pc_1	4	$Pbca$	4						
	Pna	4								
	$P2_12_12$	4								

§ 7. ნახშირწყალბადის აგებულება

უმარტივესი ნახშირწყალბადის მაგალითად განვიხილოთ მეთანის სტრუქტურა. 283 ნახაზზე ნაჩვენებია CH_4 მოლეკულა. მოლეკულის მაღალი სიმეტრია განაპირობებს მეთანის სტრუქტურის კუბურ სიმეტრიას. ფედოროვის ჯგუფია $Fm\bar{3}m, n=4, a=5,89$ ($-180^{\circ}C$). მოლეკულათა ცენტრები განლაგებულია

ლია წახანგდაცენტრილი მესრის კვანძებში. მანძილი C—H არ არის განსაზღვრული. უნდა ვიგულისხმობთ, რომ კრისტალებში მოლეკულები ბრუნავენ.



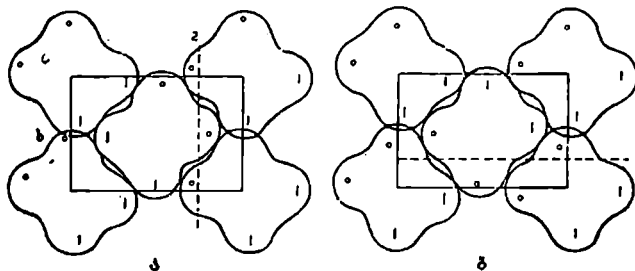
ნახ. 283. CH₄ მოლეკულა

ნახ. 284. C ატომებისაგან აგებული ძეწკვის ფორმა ალიფატურ ნაერთებში

ნახ. 285. ალიფატური ნაერთის პროექცია მისი ლერძის გასწვრივ

ყველა ალიფატურ ნაერთში, მაგალითად პარაფინებში, ნახშირბადის ატომები განლაგებულია ზიგზაგისებური ძეწკვის სახით C—C მანძილით, რომელიც დაახლოებით უდრის 1,54, და C—C—C კუთხით, რომელიც დაახლოებით ტეტრაედრულ კუთხეს—109¹/₂° უდრის. ძეწკვის ფორმა ნაჩვენებია 284 ნახაზზე, ხოლო მისი პროექცია ლერძის გასწვრივ 285 ნახაზზე. ალიფატური ძეწკვები იწყობიან ლერძის გასწვრივ ორი ხერხით (ნახ. 286).

დეტალურად შესწავლილ იქნა პარაფინი C₂₅H₅₀. მის რომბულ უჯრედს აქვს ზომები: a=7,45; b=4,95; c=77,2. ფედოროვის ჯგუფია P₆m.

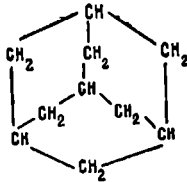


ნახ. 286. ალიფატური ძეწკვების წყობა ძეწკვის ლერძის გასწვრივ პროექციაში: ა—ზრანთა ლერძი მიმართულია უჯრედის პერიოდის მოკლე ლერძის გასწვრივ; ბ—ზოანთა ლერძი მიმართულია უჯრედის პერიოდის გრძელი ლერძის გასწვრივ

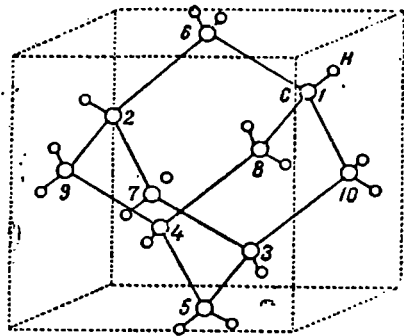
1951 წელს ბ. კ. ვაინშტეინმა და ზ. გ. პინსკერმა ელექტრონოგრაფიული მეთოდით განსაზღვრეს პარაფინის სტრუქტურა: a=7,41, b=4,96 და კვებერიოდი c'=2,54. მოლეკულაში მანძილი C—C 1,52 ტოლი აღმოჩნდა, C—H=1,17, კუთხეები C—C—C=110° და H—C—H=105°. მოლეკულებს შორის მანძილი C—C 4,18 და 4,20. უმოკლესი მანძილი H—H=2,49.

ალიფატური ნაერთების მოლეკულები c ლერძის ირგვლივ ასრულებენ სითბურ ჩხევას. ლღობის ტემპერატურის ახლოს შეიძლება განხორციელდეს მოლეკულების ბრუნვა. ზაშინ კრისტალების სიმეტრია რომბულის ნაცვლად პექსაგონალური ხდება.

ალიციკლური ნაერთებიდან შეეჩერდებით ადამანტანის $C_{10}H_{16}$ სტრუქტურაზე, რომლის სტრუქტურული ფორმულა ქიმიური მეთოდებით ვერ დადგინდა. როგორც გამოიჩვენა, კრისტალების მაღალმა სიმეტრიამ, რომელიც წარმოადგენს მოლეკულების მაღალი სიმეტრიის შედეგს, შესაძლებელი გახდა სტრუქტურის განსაზღვრა რენტგენოსტრუქტურული ანალიზით.



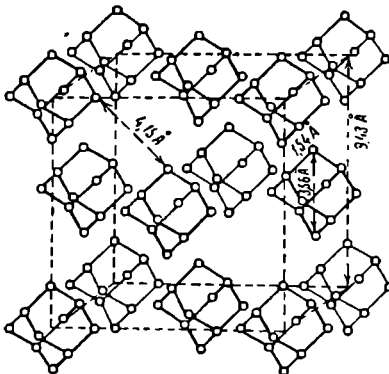
ნახ. 287. ადამანტანის სტრუქტურული ფორმულა გეგმილში



ნახ. 288. ადამანტანის მოლეკულა

ზის შედარებით ადრე სტადიაზე. კუბურ უჯრედს აქვს $a=9,426$, $n=4$ და ფედოროვის ჯგუფია $F\bar{4}3m$.

287 და 288 ნახაზებზე ნაჩვენებია ადამანტანის მოლეკულა სიბრტყეზე და სივრცეში, ხოლო 289 ნახაზზე—მისი კრისტალური სტრუქტურა წყალბადის ატომების გარეშე. მანძილები $C-C=1,54$. სტრუქტურის განსაზღვრამ



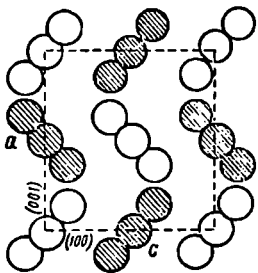
ნახ. 289. ადამანტანის სტრუქტურა (წყალბადის ატომების გარეშე)

შესაძლებელი გახდა ადამანტანისათვის მიეცათ რაციონალური სახელწოდება—ტრიციკლოდეკანი.

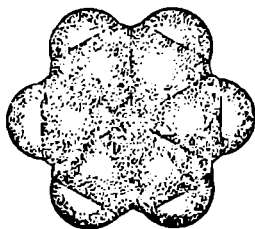
არომატულ ნაერთთა სტრუქტურები უკეთაა შესწავლილი, ვიდრე ორჯანული ნაერთების სხვა კლასებისა, ხოლო თვით ბენზოლის სტრუქტურა განსაზღვრულ იქნა მხოლოდ 1954 წელს კოკისა და სმისის მიერ. თუმცა, ადრეული ნაშრომებიდან ცნობილი იყო უჯრედის პარამეტრები, ფედოროვის ჯგუფი და ამ სტრუქტურის ის თავისებურება, რომ მოლეკულები მდებარეობენ სიმეტრიის ცენტრებში. ეს უკანასკნელი გარემოება ნახშირბადის ყველა ატომს შორის მშებნის ტოლ-

ფასიანობის დამამტკიცებელი იყო. 290 ნახაზზე ნაჩვენებია ბენზოლის სტრუქტურის გეგმილი, ხოლო 291 ნახაზზე—მოლეკულა. ამ სტრუქტურის გეომეტ-

რიული კონსტანტები — 3°C -ის დროს შემდეგია: $n=7,460$, $b=9,656$, $c=7.034\text{Å}$, ფედოროვის ჯგუფია $Fc2/a$. მანძილები $C_1-C_2=1.377$; $C_2-C_3=1.382$; $C_3-C_4=1.374$; საშუალო 1,378. კუთხეები $C_2C_1C_2=119^{\circ}28'$; $C_1C_2C_3=120^{\circ}49'$; $C_2C_3C_4=119^{\circ}42'$. ნახშირბადის ყველა ატომი მდებარეობს ერთ სიბრტყეში. მანძილების და კუთხეების არასრული დამთხვევა შეიძლება აიხსნას ეფექტით, რომელიც დააოკიდებულია კრისტალში მოლეკულების ურთიერთქმედებაზე,



ნახ. 290. ბენზოლის სტრუქტურის გეგმილი

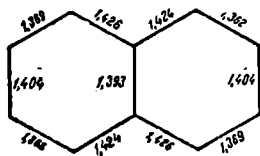


ნახ. 291. ბენზოლის მოლეკულა

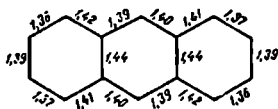
აგრეთვე ექსპერიმენტის ცდომილებებით. $C-H$ მანძილები განსაზღვრული არ არის.

აღრე განისაზღვრა დიფენილის, დიფენილ-ბენზოლის, $n, n' =$ ბის (ფენილი)-დიფენილისა და სიმეტრიული ტრიფენილ-ბენზოლის სტრუქტურები. ყველა შემთხვევაში აღმოჩნდა მოლეკულის ბრტყელი ფორმა $C-C$ მანძილებით რგოლში 1,39—1,42, ხოლო რგოლებს შორის 1,47—1,48.

თუ შევადარებთ დიბენზილის, სტილბენისა და ტოლანის მოლეკულებში ბენზოლის რგოლების შემაერთებელ ნახშირბადის ორ ატომს შორის მან-



ნახ. 292. $C-C$ ბმათა სიგრძეები ნაფთალინის მოლეკულაში



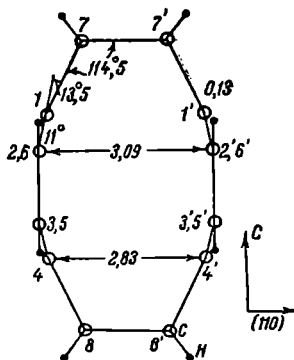
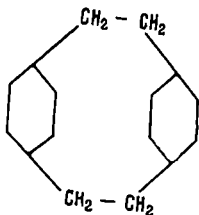
ნახ. 293. $C-C$ ბმათა სიგრძეები ანტრაცენის მოლეკულაში

ძილებს, მივიღებთ შესაბამის მნიშვნელობებს: $C-C$ 1,58; $C=C$ 1,33 და $C\equiv C$ 1,19.

ნაფთალინის და ანტრაცენის სტრუქტურები ბოლომდე განსაზღვრული ექნა რობერტსონის მიერ. $C-C$ ბმათა სიგრძეები ამ მოლეკულებში ნაჩვენებია 292 და 293 ნახაზებზე.

არომატული კონდენსირებული ნაერთების ყველა სტრუქტურაში აგრეთვე დადგენილია მოლეკულების ბრტყელი ფორმა. იხ., მაგალითად, ქრი-

ზენის, პირენის, ტრიფენილენის, 1, 2, 5, 6-დიბენზანტრაქენის, ბენზპერილენის, კორონენის, ოვალენის და სხვათა სტრუქტურები; გამონაკლისს წარმოადგენს მხოლოდ დი-*n*-ქსილილენის მოლეკულა, რომლის სტრუქტურული ფორმულა განსაზღვრულია რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მონაცემების მიხედვით.

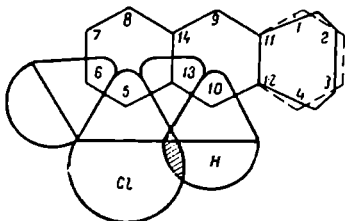


ნ.ხ. 294. ბენზოლის ბირთვის დეფორმაციის ილუსტრაცია. დი-*n*-ქსილილენის მოლეკულა

მოლეკულის გვერდითი გეგმით ნოცემულია 294 ნახაზზე. ერთმაგი მბმებით შეკავშირებული 1-7-7' და 4-8-8' ნახშირბადის ატომების მისწრაფება განლაგდნენ $\sim 109^\circ$ ტეტრაედრული კუთხით, იწვევს ბენზოლის რგოლის დეფორმაციას ისე, რომ 1, 4 ნახშირბადის ატომები გადაადგილდებიან ბენზოლის რგოლის სიბრტყიდან.

§ 8. უფრო რთული ორგანული ნაერთების აგებულება

ორგანული ნაერთები, რომლებიც C და H გარდა ქლორგენებს, ეანგბადს, აზოტს და სხვა ელემენტ-ორგანოგენებს შეიცავენ, ძირითადად აგებულია ისევე, როგორც ნახშირწყლები.

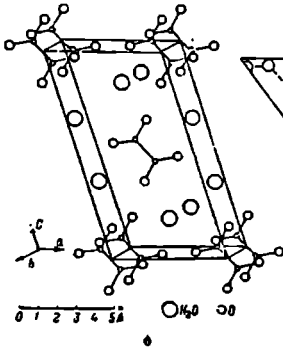


ნახ. 295. წყალბადის ერთ-ერთი ატომის დეფორმაცია ქლორის ატომით 1,5-დიქლორნაფთალინის სტრუქტურაში

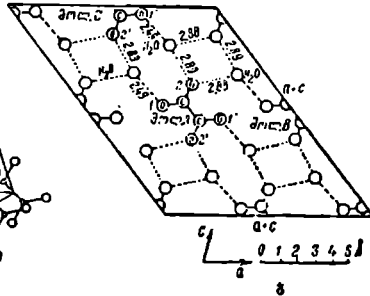
მაგალითად, ალიფატური მჟავები როგორც მაძლარი, ისე ამინომჟავები, სპირტები, კეტონები და სხვა ნივთიერებები, რომელთაც გრძელი ძეწკვები აქვთ, აგებულია ზიგზაგისებური ფორმის მოლეკულებისაგან. ეს მოლეკულები კრისტალებში ისე ეწყობიან, რომ მათი გრძელი ღერძები განლაგებულია ურთიერთპარალელურად. ამ მხრივ მათი სტრუქტურები მსგავსი იქნება პარაფინების სტრუქტურებისა, რომლებიც განხილულია წინა პარაგრაფში. იმ ატომთა ზომა, რომლებიც წყალბადს ჩაანაცვლებენ ნახშირწყალბადებში, არსებით როლს ასრულებს უფრო რთული შედგე-

356

ნილობის ნივთიერებათა მოლეკულების წყობაში. ეს განსაკუთრებით არსებითია Cl-, Br-, J-წარმოებულებისათვის, რადგან ამ ელემენტების ატომების ზომები გაცილებით დიდია, ვიდრე სხვა ელემენტ-ორგანოგენებისა. იხ., მაგალითად, მოლეკულათა ფორმები ნაფთალინისა და 1,5-დიქლორნაფთალინის, რომლის სტრუქტურა განსაზღვრულ იქნა ა. ი. კიტაგოროდსკისა და ს. ს. კაბალკინას მიერ. თუ ავაგებთ ამ მოლეკულის გეგმის (ნახ. 295), ვნა-



ნახ. 296. შეუნიშევას დიჰიდრატის $(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ სტრუქტურა



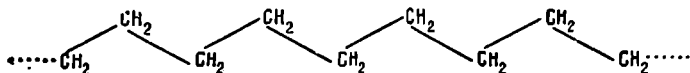
ნახ. 297. წყალბადური ბმების განაწილება შეუნიშევას სტრუქტურაში

ხავთ, რომ Cl ატომი, არ თავსდება რა წყალბადის ატომებს შორის, ძლიერ უცვლის ფორმას ერთ-ერთ მათგანს. ამის შედეგად დიქლორნაფთალინის მოლეკულის ფორმა განსხვავდება ნაფთალინის მოლეკულის ფორმისაგან. მეორე ფაქტორს, რომელიც განსაკუთრებულ გავლენას ახდენს ორგანული ნერთების კრისტალურ სტრუქტურაზე, წარმოადგენს ელექტროუარყოფითობა.

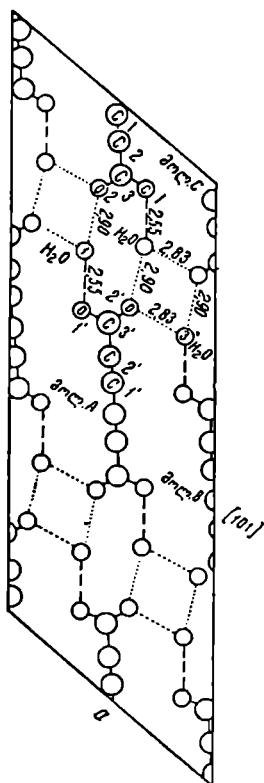
თუ ნივთიერების შედგენილობაში არის ჰიდროქსილის იონები ან წყლის მოლეკულები და აგრეთვე უფრო ელექტროუარყოფითი ელემენტები—F, O და N, მაშინ, როგორც წესი, სტრუქტურაში წარმოიქმნება წყალბადური ბმის სისტემა. წყალბადური ბმები კი ძლიერ ცვლიან ნივთიერებათა ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებს, რის შესახებ ვაღმოცემულია წიგნის III თავში. მაგალითის სახით იხ. შეუნიშევას დიჰიდრატის სტრუქტურა (ნახ. 296) და მასში წყალბადური ბმების განაწილება (ნახ. 297). ანალოგიურია წყალბადური ბმების განაწილება დიაცეტილენდიკარბონის შეყვის დიჰიდრატის სტრუქტურაში $\text{HOOC}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{COOH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (ნახ. 298).

აქამდე ვლაპარაკობდით იმ მოლეკულური სტრუქტურების შესახებ, რომლებითაც ნამდვილად ხასიათდება ორგანული ნერთების უმრავლესობა. მაგრამ, როგორც უკანასკნელ ხანებში გამოიჩინა, მოლეკულური წარმოდგენების უმრავლესობა არ მართლდება ქიმიის ამ დარგშიც კი. არსებობენ ორგანულ ნივთიერებათა მთელი ჯგუფები, რომლებშიც ატომები ერთმანეთს უერთდებიან და უსასრულო ძეწყვებს წარმოქმნიან. როგორც ჩანს, ასეთი აგებულება დამახასიათებელია ყველა ბოქვოვანი ნივთიერებისათვის, ისეთებისათვის, რო-

გორიყვა აბრეშუმი, კაროტინი და სხვ. ყველა ამგვარი სტრუქტურის პირ-
ველსახეა პოლიეთილენი (პოლიენი):



რომლის სტრუქტურა პარაფინების ანალოგიურია, სადაც (CH₂) უსასრულო
ძეწვეი გაკომპლექტებულია c ღერძის გასწვრივ. პოლიენი კრისტალდება რომ-
ბულ სინგონიაში (a=7,40, b=4,93 და c=2,534). ფედოროვის ჯგუფია Pnam, n=4 (CH₂).



არსებობენ ორგანული ნაერთების
სტრუქტურები უსასრულო შრეებით და უსას-
რულო სამგანზომილებიანი კარკასებით, რომ-
ლებშიც ატომები შეკავშირებულია კოვალენ-
ტური ძალებით. ამ გაგებით ასეთი სტრუქ-
ტურები ანალოგიურია სილიკატების სტრუქ-
ტურებისა, როდელთა შესახებაც ვილაპარა-
კეთ წინა თავში. ექვს გარეშეა, რომ არამო-
ლეკულური აგებულების ორგანული ნაერთე-
ბი ძლიერ ბევრია. მათი ფართო შესწავლა,
როგოც ჩანს, ყოფიანდობდა ობიექტების სირ-
თულისა და სხვა ისეთი მეთოდების გამოყე-
ნების აუცილებლობის გამო, რომლებიც განსხ-
ვავდება პრეპარატიულ ორგანულ ქიმიაში
ჩვეულებრივ გამოსაყენებელი მეთოდებისაგან.

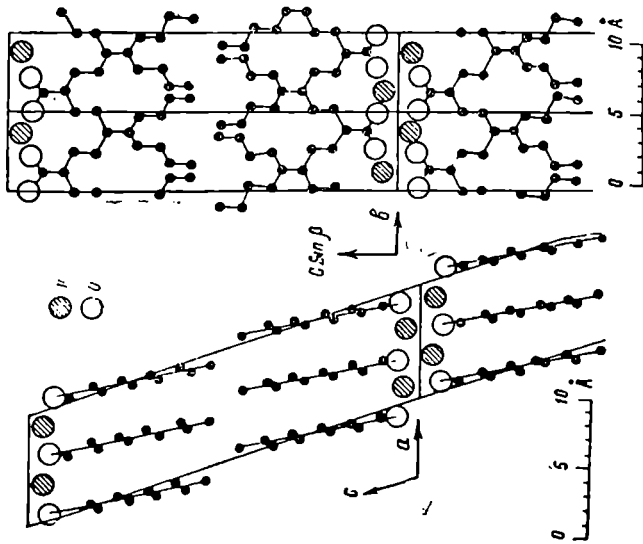
**§ 9. ელემენტ-ორგანოგენეზის ნაბითა
იონური სტრუქტურები**

ზემოთ ვილაპარაკეთ იმის შესახებ, რომ
ელემენტ ორგანოგენების ზიერ კომპლექსური
იონების წარმოქმნის შემთხვევაში მათი სამ-
მაგი ნაერთები ბინარული ნაერთების ძლიერ
მსგავსი ხდება. მაგალითად, NH₄Cl თავისი
თვისებებით ძლიერ მსგავსია KCl-ის, ხოლო
184°C ზევით იმავე სტრუქტურულ ტიპს
მიეკუთვნება.

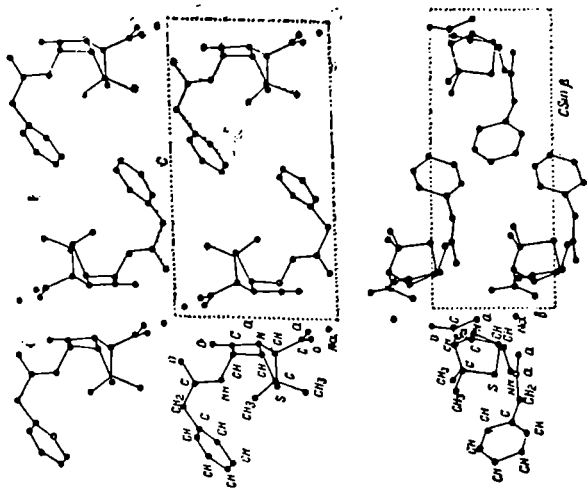
ასეთი კომპლექსური იონები დამაქა-
სიათებელია სხვა ელემენტ-ორგანოგენების-
თვისაც. ზემოთ ვლაპარაკობდით PCl₅ და
PBr₅ სტრუქტურების შესახებ, რომლე-
ბიც აგრეთვე იონური სტრუქტურებია:

ნახ. 298. წყალბადური ბმების გა-
ნაწილება დიაცეტოლენ-დიკარბო-
ნის შვეკას დიჰიდრატში
(C₂COOH)₂ · 2H₂O

[PCl₄]⁺[PCl₆]⁻ და [PBr₄]⁺Br⁻. N₂O₅ კრისტალური სტრუქტურა აგებულია
NO₂⁺ წრფივი კათიონებისა და NO₃⁻ სამკუთხა ანიონისაგან. N(CH₃)₄ClO₄
აქვს NaCl ტიპის სტრუქტურა: [N(CH₃)₄]⁺[ClO₄]⁻.



ნახ. 299. კალუმის H -კალინატი სტრუქტურა აგებულია $(CH_3(CH_2)_6CO_2)^-$ ანიონისა და K^+ კაიონებისაგან

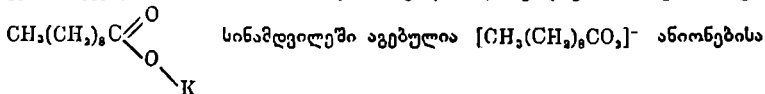


ნახ. 300. β -ბერბერინის სტრუქტურა აგებულია

მრავალი ორგანული ნიეთიერება, რომელთაც ჩვეულებრივ მიეწერება მოლეკულური აგებულება, სინამდვილეში აგებულია იონებისაგან. მაგალითად, ანილინის ჰიდროქლორიდის სტრუქტურული ფორმულა ჩვეულებრივ ასე გამოისახება: $\langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$. ასეთი გამოსახვა გვაძლევს დაუშვათ, რომ

ამ ნიეთიერების სტრუქტურაში არსებობს $\langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \text{NH}_2$ და HCl მოლეკულები.

მაგრამ ეს ასე არ არის. სტრუქტურა აგებულია $[\langle \text{C}_6\text{H}_5 \rangle \text{NH}_3]^+$ კათიონებისა და Cl^- ანიონებისაგან. ანალოგიური აგებულება აქვს ორგანული მჟავების ყველა Na - და K -მარილს. მაგალითად, კალიუმის H -კაპრინატი



და K^+ კათიონებისაგან (ნახ. 299). K^+ იონი გარემოცულია ტენზადის ექვსი ატომით. $\text{C}—\text{O}$ მანძილები კარბოქსილურ ჯგუფში ერთნაირია და, შაშასდასმე, ბმები ერთნახევრებია.

იგივე შემთხვევა გვხვდება კალიუმის ბენზილპენიცილიდის სტრუქტურაში, რომლისაგან განსაზღვრულ იქნა პენიცილინის აგებულება. როგორც ცნობილია, შეუძლებელი იყო პენიცილინის სტრუქტურული ფორმულას დადგენა ცალსახად წმინდა ქიმიური მეთოდებით, მიუხედავად იმისა, რომ მის განსაზღვრაზე შუშაობდნენ სახელოვანი ქიმიკოსები, რომლებმაც დიდი ძალ-ღონე და დრო დახარჯეს. 300 ნახაზზე მოცემულია პენიცილინის ანიონის ორი გეგმილი დ. ხოჩინის და მისი თანაშრომლების ბონაეცემების მიხედვით.

§ 10. ბმის ხასიათის დამოკიდებულება ატომთშორის მანძილზე

ორგანულ ნაერთთა სტრუქტურული ფორმულების საკითხის პირდაპირი მეთოდით გადაჭრის გარდა, რენტგენოსტრუქტურულ ანალიზს შეუძლია მოგვეცეს ცნობები ქიმიური ბმის ბუნებისა და ატომთა ურთიერთგავლენის შესახებ.

ცნობილია, რომ ბმის ყოველ ტიპს დაახლოებით შეესაბამება განსაზღვრული ატომთშორისი მანძილი. მაგალითად, თუ განვსაზღვრავთ ალიფატური ნაერთების მრავალ სტრუქტურაში $\text{C}—\text{C}$ მანძილს, მაშინ ყოველთვის მივიღებთ 1,54 მიახლოებულ სიდიდეს. ხოლო, თუ მარტივი ბმა იქნება ჯერადებს შორის, მაშინ მისი სიდიდე შეიძლება გაცილებით შემცირდეს. არამატულ ნაერთებში მარტივი ბმის სიგრძე, ჩვეულებრივ, 1,45—1,46 სიდიდეს არ აღემატება. მარტივი ბმის გაცილებით მკვეთრი დამოკლება შეიმჩნევა დიაცეტილენლიკარბონის მთავას დიჰიდრატის სტრუქტურაში, სადაც მანძილი ნახშირბადის $\equiv\text{C}—\text{C}\equiv$ ტიპის ატომებს შორის უდრის 1,33. ის ნაკლებიც კია ჩვეულებრივ $\text{C}—\text{C}\approx 1,35$ მანძილზე. ეს მაგალითი გვიჩვენებს, რომ ბმის სიგრძე არ არის ყოველთვის მისი ჯერადობის ცალსახად დამახასიათებელი. რასაკვირველია, ბმის ხასიათიც არცებითად იცვლება, თუ შენარჩუნებულია მისი ჯერადობა, მაგრამ მკვეთრად შეიცვლება სიგრძე. ზოგიერთ შემთხვევაში სიგრძით ტოლ ბმებს უნდა მივაწეროთ სხვადასხვა ჯერადობა, მაგალითად, ატომთ-

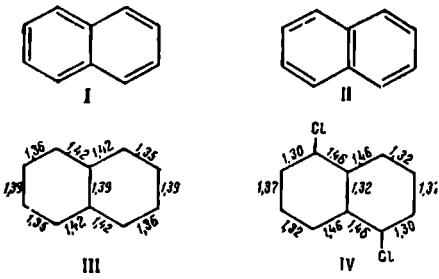
შორის მანძილს ~1,4.1 შეიძლება შეესაბამებოდეს როგორც ორმაგი, ისე მარტივი ბმაც, ხოლო ზოგიერთ შემთხვევაში უაზრო არ იქნება, რომ ნაკლები სიგრძის ბმას შეესაბამებოდეს ნაკლები ჯერადობა. ეს, რასაკვირველია, გამონაკლისი შემთხვევაა. ზოგად შემთხვევაში კი, სხვა თანაბარი პირობების დროს, უფრო მოკლე ატომთშორის მანძილს ბმის დიდი ჯერადობა შეესაბამება.

ორგანული ნაერთების მოლეკულების ატომთშორისი მანძილების შესახებ არსებული ექსპერიმენტული მასალის შესათანხმებლად ბუტლეროვის აგებულების თეორიასთან საკიროა გავიხსენოთ ერთი მრავალჯერ გამოაქმული და ადრე მიღებული აზრი იმის შესახებ, რომ შესაძლებელია არამატულ ნაერთებში არა მხოლოდ ერთ- და ორმაგი ბმების არსებობა, არამედ მულედურისაც — ერთნახევრისაც, როდელიც ქვემოთ მოტანილ სქემებში აღნიშნულია ნიშნით π . არ ვილაპარაკებთ ამ ბმის ხასიათის შესახებ, შევეცდებით მხოლოდ გიჩვენოთ ატომთა ფორთერთგაყენა და ნებისმიერი მოლეკულის ერთადერთი სტრუქტურული ფორმულით გამოსახვის შესაძლებლობა. უქანასკნელი, რასაკვირველია, შესაძლებელია მხოლოდ იმ შემთხვევაში, თუ გვაქვს საკმაო სიზუსტით განსაზღვრული ექსპერიმენტული მონაცემები ატომთშორისი მანძილების შესახებ. არამატული ნაერთების სტრუქტურული ფორმულების გამოსახვისათვის საკმარისია ვისარგებლოთ სამი ტიპის ბნით: მარტივით, ორმაგით და ერთნახევრით. სხვა თანაბარ პირობებში ამ უქანასკნელი ბმით შეკავშირებული ატომები, როგორც ჩანს, განლაგდებიან მანძილებზე, რომლებიც შუალედურია მარტივი და ორნაგი ბმების დროს მიღებულ მანძილებს შორის.

კეკულეს ჰიპოთეზა არამატული ნაერთების ნახშირბადის ატომებს შორის ითვლისწინებდა მხოლოდ ერთი ტიპის $C=C$ ატომების არსებობას. მას დავარქვათ A ტიპი. ზემოთ გამოთქმული ჰიპოთეზა ითვლისწინებს A ტიპის ატომების გარდა მეორე ტიპის ატომების $C-\pi$ არსებობას. მას B

ტიპი დავარქვათ. ექსპერიმენტული მასალის შემოწმებისას დავეყრდნობით იდეას მოლეკულის განსაზღვრული სიმეტრიის შენარჩუნების შესახებ.

რთული იონებისა და კომპლექსური ნაერთების მოლეკულების სიმეტრიის შესწავლამ შესაძლებელი გახადა იმ დასკვნის გაკეთება, რომ კრისტალში შესვლისას მრავალატომიანი სტრუქტურული ერთეულები კარგავენ თავიანთ სიმეტრიას ვარკვეული თანმიმდევრობით: ყველაზე ადვილად იკარგება მაღალი რიგის ლერძები, შემდეგ სიბრტყეები და ბოლოს სიმეტრიის ცენტრი. თუ ის არის კომპლექსური იონში ან მოლეკულაში, მაშინ ის ჩვეულებრივ რჩება, კრისტალში იონის



ნახ. 301. სტრუქტურული ფორმულები და ატომთშორისი მანძილები ნაფთალინისა და 1,5-დიქლორნაფთალინში

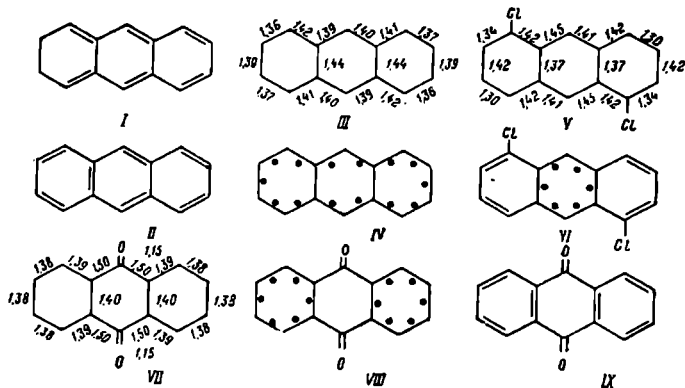
შესვლის დროსაც კი. მით უმეტეს ამ წესმა თავისი მნიშვნელობა უნდა შეინარჩუნოს ნაერთებშიც, რადგან მოლეკულათშორისი ძალები (რომელთა გამო უმთავრესად ხდება მოლეკულების სიმეტრიის დაკარგვა კრისტალებში მათი შესვლის დროს) ორგანულ ნაერთებში მნიშვნელოვნად უფრო სუსტია, ვიდრე არაორგანულში.

ზემოაღნიშნულის პოზიციიდან განვიხილოთ ნაფთალინის მოლეკულის სტრუქტურა. მისთვის ქიმიკოს-ორგანიკოსები დიდი ხნის განმავლობაში გთავაზობდნენ ორ I და II „ტოლფასოვან“ სტრუქტურულ ფორმულას ორმაგი ბმების სხვადასხვა ლოკალიზაციით (ნახ. 301). მართალია, უკანასკნელ წლებში ზოგიერთი მოსაზრების საფუძველზე უკვე დაიწყეს ნაფთალინის სიმეტრიული სტრუქტურული ფორმულის შემოღება. ამასთან, ატომთშორისი მანძილები და სიმეტრიის ცენტრის არსებობა ნაფთალინის მოლეკულაში III უშუალოდ პასუხს გვაძლევს ამ კითხვაზე—II სტრუქტურული ფორმულის უპირატესობის შესახებ I-თან შედარებით. მანძილებში განსხვავება ნახშირბადის ატომებს შორის, რომლებიც შეკავშირებულია ერთნაირი ბმებით

...C=C...=1,37Å ± 0,02 და ...C—C...=1,41Å ± 0,02, თითქმის ცდის ცდობილების ფარგლებშია. ცენტრალური ორმაგი ბმა რამდენადმე გრძელია ორმაგი ბმის საშუალო მნიშვნელობაზე, გვერდითი ერთმაგები—რამდენადმე მოკლეა ჩვეულებრივზე. ამით განისაზღვრება მათი სიგრძეების ტოლობა.

1,5-დიქლორანაფთალინის მოლეკულის სტრუქტურა (კიტაიგოროლსკი და კაბალკინა) უკეთ, ვიდრე ნაფთალინის მოლეკულის სტრუქტურა, ადასტურებს ორმაგი ბმების იმავე ლოკალიზაციას.

გადაულახავი სიძნელეები გვხვდება, როცა ვცდილობთ გავანაწილოთ ორმაგი ბმები ანტრაცენის მოლეკულაში, თუ ვისარგებლებთ ბენზოლის ბირ-

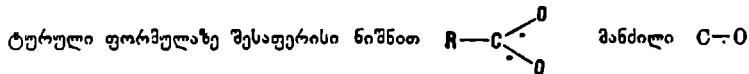


ნახ. 302. სტრუქტურული ფორმულები და ატომთშორისი მანძილები ანტრაცენსა და მის წარმოებულებში

თვის აგებულებისათვის კეკულეს ფორმულით. I და II ვარიანტიდან (ნახ. 302) არც ერთი არ შეეთანხმება ანტრაცენის მოლეკულაში სიმეტრიის ცენტრის არსებობას (III), რომელზედაც გარკვეულად მიუთითებს სინკლერის, რო-382

ბერტონისა და მატისონის რენტგენოსტრუქტურული გამოკვლევები. მაგრამ, იგივე მონაცემები კარგად ეთანხმება IV სტრუქტურულ ფორმულას, რომელიც აგებულია B ტიპის ნახშირბადის ატომებისაგან. ერთნახევარი ბმით შეკავშირებულ ატომებს შორის მანძილები უდრის $1,39 \pm 0,03 \text{ \AA}$. წყალბადის ორი ატომის ჩანაცვლება ქლორის ატომებით 1, 5 მდგომარეობაში უნარჩუნებს სიმეტრიის ცენტრს V მოლეკულას, მხოლოდ ახდენს ბმების გადაჯგუფებას (VI). ცენტრალურ ექვსკუთხედში ორი მანძილის C—C (V) გაზრდა $1,45 \text{ \AA}$ მდე დაკავშირებულია ქლორის ატომებისაგან წყალბადის ატომების განზიდვასთან.

ბმების სხვაგვარი გადაჯგუფება შეიძლება ანტრაცენის მოლეკულაში ორი მდგომარეობის—9 და 10—ქანგბადით ჩანაცვლებისას. სენის მონაცემების მიხედვით, ატომთშორისი მანძილები ანტრაქინონის მოლეკულაში ნაჩვენებია VII ფიგურაზე. ბმების განაწილება მოცემულია VIII ფიგურაზე. აქ ქანგბადის ატომები დაკავშირებულია ორმაგი ბმებით. მანძილი $\dots C=O \dots$ უდრის $1,15 \text{ \AA}$. კაბოქსილურ ჯგუფებში კი ბმა ქანგბადისა ნახშირბადთან ერთნაირია და, როგორც ჩანს, ერთნახევარია, რაც უნდა გვეჩვენებინა სტრუქ-



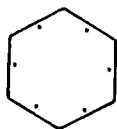
უდრის $1,25 \text{ \AA}$. მარტივი ბმის დროს მანძილი C—O იზრდება $1,4 \text{ \AA}$ მდე და მეტად.

გუბრუნდებით ანტრაცენისა და მისი წარმოებულების სტრუქტურებს და შეიძლება აღვნიშნოთ, რომ ჩამნაცვლებლის ტიპისა და მდებარეობის შესაბამისად ნახშირბადის A და B ტიპის ატომების რაოდენობა შეიძლება არსებითად იცლებოდეს. მაგალითად, ანტრაცენში ნახშირბადის ყველა ატომი B ტიპისაა (ფიგ. IV). 1,5-დიქლორანტრაცენში ნახშირბადის 8 ატომი A ტიპის და 6—B ტიპისაა. ანტრაქინონში ნახშირბადის 12 ატომი B ტიპისა და მხოლოდ 2—A ტიპისა. ამ მოლეკულისათვის შეიძლება მოგვეცა ბმების განაწილება კექულეს მიხედვით (ფიგ. IX), შევათანხმებდით რა მას მოლეკულის ფსევდოსიმეტრიასთანაც კი. მაგრამ ბმების ასეთი განაწილება შეიძლება მკვეთრ წინააღმდეგობაში იყოს ატომთშორისი მანძილებთან.

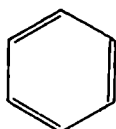
ყოველივე ზემოთქმულიდან გამომდინარეობს, რომ არმატული ნაერთების ბენზოლის რგოლებში ორმაგი ბმების ლოკალიზაცია მკაცრად მუდმივი არ არის. სხვადასხვა ჩამნაცვლებლის გავლენით სავალენტო ელემენტებს შეუძლიათ გადაჯგუფდნენ, რაც იწვევს რ-ბმების სხვა ლოკალიზაციას ან მთლიან დელოკალიზაციას ბენზოლის ცალკეულ რგოლებში (VI, VIII) ანდა მთელ მოლეკულაში (IV).

ამ პარაგრაფში დ 7 პარაგრაფში გადმოცემულიდან გამომდინარეობს, რომ თვით ბენზოლის ფორმულა უნდა დაიწეროს ისე, როგორც ის მოცემულია 303, ა ნახაზე. ძლიერ მრავალრიცხოვანი ქიმიური მონაცემები, და აგრეთვე კრისტალოქიმიურიც, ამტკიცებენ ბენზოლის მოლეკულაში ყველა ბმის ტოლფასოვნებას. მაგრამ, აქედან არ გამომდინარეობს, რომ ბენზოლის ყველა წარმოებულს გამოწკლისის გარეშე ყველა ბმა აუცილებლად ერთნაირი ექნება. ანტრაცენის მაგალითზე დავინახეთ, რომ ჩამნაცვლებლის ბუნებაზე და-

ძოკიდებული ბმის ესა თუ ის განლაგება ანტრაცენის ბირთვში და აჰიტომ შეიძლება რომელიმე შემთხვევაში ბენზოლის ბირთვმა მიიღოს (ბ) ფორმა.

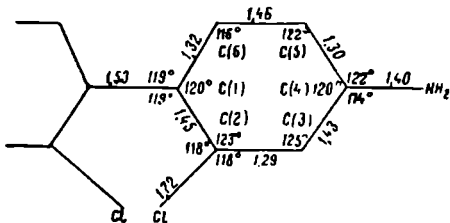


ა



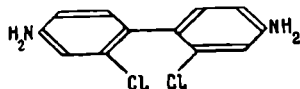
ბ

ნახ. 303. ბენზოლის სტრუქტურული ფორმულა



ნახ. 304. 2,2'-ქლორბენზიდინის სტრუქტურაში ატომთშორისი მანძილები მოცემულია 304 ნახაზზე

ერთ შემთხვევაში ბენზოლის ბირთვის ასეთი ტიპი, როგორც ჩანს, აღმოჩენილია. მხედველობაში გვაქვს 2,2'-დიქლორბენზიდინის სტრუქტურა



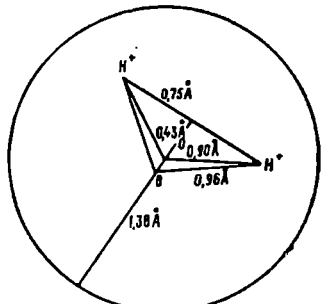
(დ. ლ. სმეირი, 1948 წ). ატომთშორისი მანძილები მოცემულია 304 ნახაზზე. განსხვავება მანძილებში $C=C$ (1,29; 1,30 და 1,32) და $C-C$ (1,43, 1,45 და 1,46) მნიშვნელოვნად აღემატება გაზომვის ცდომილებას (0,03).

რუსული ჰიმნიური ნაერთების: კრისტალქილრატების, კოვალენტური, მბტალოკრატული და კლატრატული ნაერთების კრისტალქიმიია

§ 1. კრისტალქილრატების აგებულება

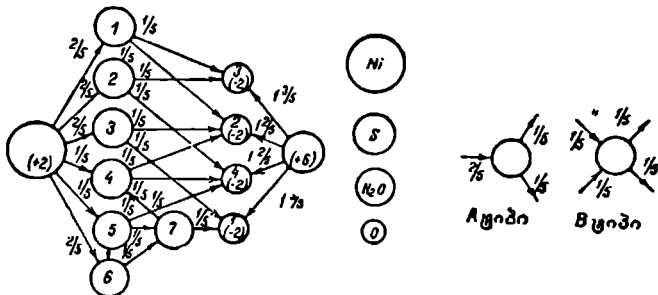
ზემოთ, XII თავში უკვე აღვნიშნეთ, რომ წყლის მოლეკულაში მუხტები განლაგებულია ტეტრაედრულად. ორ წვეროს აქვს დადებითი მუხტი, ორს — უარყოფითი. 305 ნახაზზე ნაჩვენებია წყლის აგებულება ბერნალისა და ფაულერის მიხედვით, რომელთაც იგი მიიღეს სპექტროსკოპიის, დიპოლურ მომენტზე დაკვირვებებისა და სხვა ფიზიკური თვისებების შესწავლის მონაცემებიდან. პროტონები ღრმადია შეჭრილი ეანვბადის იონში, რომლის ბირთვი ამის გამო O ცენტრიდან \bar{O} -ში გადაადგილდა. ყველა მანძილი ნაჩვენებია ნახაზზე.

წყლის მოლეკულები მუხტების ტეტრაედრულ განლაგებას, ჩვეულებრივ, კრისტალქილრატებშიც ინარჩუნებენ. ამ შემთხვევაში წყლის ყოველი მოლეკულის „ტეტრაედრის“ ორი წვეროს მიმართულია დადებითი დამუხტული სტრუქტურული ერთეულებისაკენ, სხვა ორი — უარყოფითად დამუხტულისაკენ. ამ დროს ხშირად შეიმჩნევა ორი მოლეკულა წყლის კონტაქტი ერთმანეთთან. ამ შემთხვევაში, ისევე როგორც ყინულის სტრუქტურაში, ერთი მოლეკულის დადებითი უბანი აუცილებლად ეხება მეორის უარყოფით უბანს. თუ კათიონი, რომლის გარშემო განლაგებულია წყლის მოლეკულები, მრავალვალენტია, მაშინ ასეთ შემთხვევაში ხშირად წყლის მოლეკულის ორივე უარყოფითი მუხტი („ტეტრაედრის“ ორი წვეროს) გაერთიანდება და მუხტების განაწილება ტეტრაედრულის ნაცვლად სამკუთხოვანი ხდება. „სამკუთხედის“ ორი წვეროს ატარებს დადებით მუხტებს (პროტონები), მესამე — მათ მაკომპენსირებელ უარყოფით მუხტს.



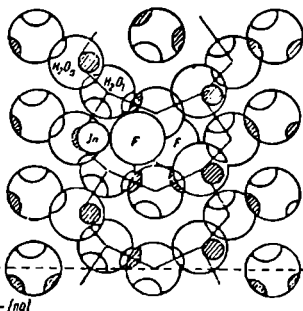
ნახ. 305. წყლის აგებულება (ბერნალისა და ფაულერის მიხედვით)

ყოველი კრისტალიზირატი შეიძლება გამოისახოს სქემით, რომელიც გვიჩვენებს მუხტების განაწილებას სტრუქტურულ ერთეულებზე. მაგალითად, 306 ნახაზზე ნაჩვენებია ასეთი სქემა $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -სათვის ბივერსისა და შვარცის მიხედვით (1935 წ.). Ni ყოველი ატომი გარემოცულია წყლის 6 მოლე-



ნახ. 306. მუხტების განაწილების სქემა $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ -თვის (ბივერსისა და შვარცის მიხედვით)

კულით, ამასთან 4-ს აქვს სამკუთხოვანი კოორდინაცია (A ტიპი), ხოლო 2-ს — ტეტრაედრული (B ტიპი). თუ ნიკელის ატომის ორის ტოლ მუხტს გავუყოფთ წყლის ექვს მოლეკულას ისე, რომ „სამკუთხოვანები“ მიიღებენ ორჯერ მეტს, ვიდრე „ტეტრაედრულიები“, მაშინ წყლის 4 მოლეკულა მიიღებს ორ-ორ ნაწილს, ხოლო 2 — თითოს. სხვაგვარად, მუხტის იმ ნაწილის გან-



ნახ. 307. H_2O მოლეკულების შერევაში $\text{InF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ სტრუქტურაში (ჭრილი AB პარალელურად ნახ. 308, ა). პატარა თეთრი წრე შეესაბამება (+) მუხტს, დაშტრიბული — (-) მუხტს

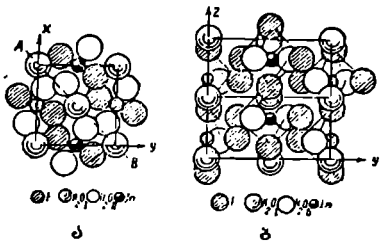
საზღვრისათვის, რომელიც შოდის ბმის ერთ წილზე, საჭიროა Ni ატომის მუხტი 10 ნაწილად დავეყოთ.

შესაბამისად წყლის მოლეკულების დადებითი უბნები მიიღებენ ბმის ძალვას, რომელიც უდრის მუხტის $\frac{1}{3}$ და $\frac{2}{3}$. სქემაზე ნაჩვენებია ისრების მიმართულება დადებითი მუხტიდან უარყოფითისაკენ. წყლის პირველ, მეორე, მესამე და მეექვსე მოლეკულისათვის ისრების მიმართულება სხვა ორი მოლეკულისკენ ცალსახად განისაზღვრება მათი

„სამკუთხოვანი“ ფორმის გამო. შესაბამისად განისაზღვრება მიმართულება მეხუთე, მეშვიდე და ბოლოს მეოთხე მოლეკულისთვის. წყლის მოლეკულების დადებითი ბოლოები მიმართულია ეანგბადის ატომებისაკენ სულფატ იონიდან. ორი მათგანი წყლის მოლეკულისაგან იღებს მუხტის $\frac{2}{3}$ და $2 - \frac{1}{3}$ თეი-

თელი. დანარჩენი ნაწილი კომპენსირდება გოგირდის ვალენტობით: $1\frac{1}{2}$, პირველი ორისათვის და $1\frac{2}{3}$ დანარჩენი ორისათვის.

კრისტალიდრატების დაჯგუფება ყველაზე უმჯობესია სტრუქტურებში მოლეკულების ურთიერთგანლაგების ნიშნის მიხედვით: ა) წყლის მოლეკულები იზოლირებულია ერთმანეთისაგან; ბ) წყლის მოლეკულები შეადგენენ განკერძოებულ ჯგუფებს; გ) წყლის მოლეკულები წარმოქმნიან ძეწყვებს; დ) — შრეებს; ე) სამგანზომილებიან კარკასებს.



სწორედ რომ მოვინახოთ კრისტალიდრატში წყლის მოლეკულების ურთიერთგანლაგების ტიპები, აუცილებლად საჭიროა გავითვალისწინოთ მანძილები. ყველაზე უფრო მტკიცე წაალბადური ბმის დროს მანძილი $O...H...O$ არ არის $2,52$ -ზე მოკლე; ყინულის სტრუქტურაში ის უდრის $2,76$. როცა მანძილი აღწევს ან აღემატება 3Å , კონტაქტების არსებობა შეუძლებელია.

კრისტალიდრატებში ა და ბ შემთხვევები ჩვეულებრივ გამოირჩევა კრისტალიზაციური წყლის მცირე რაოდენობით, ე და დ შემთხვევები — დიდი რაოდენობით.

წყლის იზოლირებულ მოლეკულებიანი კრისტალიდრატების მაგალითები განხილული იქნება შემდეგ პარაგრაფში, რომელიც მიძღვნილია კომპლექსური ნაერთების აგებულებისადმი. იზოლირებული ჯგუფით ექვსწევრიანი რგოლის სახით ნ. ვ. ბელოვმა, ვ. ა. ბუტუხოვმა და ნ. ი. გოლოვასტიკოვმა აღნიშნეს დიორტაზის $Cu_6[Si_6O_{18}] \cdot 6H_2O$ სტრუქტურაში.

იმ კრისტალიდრატის სტრუქტურის მაგალითად, რომელშიც წყლის მოლეკულები დაკვიცილ ფურცელს წარმოქმნიან, გამოდგება $InF_3 \cdot 3H_2O$ (ნახ. 307, გ. ბ. ბოკი და ტ. ს. ხოლაშვილი, 1956 წ.). სტრუქტურა აგებულია ოქტაედრების $InF_3 \cdot 3H_2O$ ძეწყვისაგან. ფლუორის ერთი ატომი საერთოა ორა ოქტაედრისათვის. H_2O მესამე მოლეკულა In -ს არ ეხება (ნახ. 308).

ორგანული ნაერთების კრისტალიდრატების აგებულება არსებითად არაფრით განსხვავდება არაორგანულთა აგებულებისაგან. მათში შესაძლოა უფრო ხშირად იყოს წყალბადური ბმების სისტემა, რაზეც ზემოთ უკვე მივუთითეთ, როცა ლაპარაკი იყო მეთენმეთანსა და აცეტონდიაკარბონმეთანს დიორტატების შესახებ.

§ 2. კომპლექსური ნაერთების აგებულება

დღემდე არ არის ერთიანი აზრი იმის შესახებ, თუ როგორ ნაერთებს უნდა ეწოდოს კომპლექსური. ჩვენ კომპლექსურს დავარქმევთ ისეთ ნაერთებს, რომლებიც შემდეგ მოთხოვნებს აკმაყოფილებენ:

ა) ყოველთვის არსებობს ატომთა ჯგუფი, რომელთა შორის კავ-

შირი უფრო მტკიცეა, ვიდრე სხვა ატომებს შორის; ეს ჯგუფი სტრუქტურულ ფორმულებში, ჩვეულებრივ, კვადრატულ ფრჩხილებში ისმება და მას კომპლექსი ეწოდება.

ბ) კომპლექსში ატომები ჯგუფდებიან ერთის გარშემო, რომელსაც ცენტრალური ანუ კომპლექსწარმოქმნელი ატომი ეწოდება.

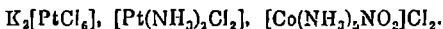
გ) ცენტრალური ატომი მეტალურ ატომს წარმოადგენს.

დ) ცენტრალური ატომის კოორდინაციული რიცხვი მის ვალენტობაზე მეტია.

ქიმიკოს-სინთეტიკოსები აუცილებლად თვლიან, რომ კომპლექსი მდგრადი იყოს წყალხსნარში. კრისტალოქიმიისათვის ეს პირობა სრულიად არაა აუცილებელი. ერთ პირობებში, ერთ გამხსნელში ნივთიერება შეიძლება იყოს მდგრადი, მეორეში — არა.

კომპლექსს შეიძლება ჰქონდეს როგორც დადებითი, ის უარყოფითი მუხტი. ის შეიძლება იყოს ნეიტრალურიც. ამ შემთხვევაში სტრუქტურა მოლეკულური იქნება.

ქვემოთ ამოწერილია კომპლექსური ნაერთების რამდენიმე ფორმულა, რომლებიც აქმაყოფილებენ ზემოთ ჩამოთვლილ მოთხოვნებს:



თუ ნაერთი არ აქმაყოფილებს ერთ ან რამდენიმე ზემოჩამოთვლილ პირობას, მაშინ არ ჩავთვლით მას კომპლექსურად.

კომპლექსური ნაერთები უპირველეს ყოვლისა უნდა გავარჩიოთ კომპლექსების რაოდენობით, რომლებიც მოდის ერთ ფორმულურ ერთეულზე. ზემოთ ამოწერილი იყო სამი კომპლექსური ნაერთი. ყოველი მათგანი ხასიათდება ფორმულურ ერთეულში ერთი კომპლექსის არსებობით. კარგადაა ცნობილი კომპლექსური ნაერთები ფორმულურ ერთეულში ორი კომპლექსით, მაგალითად $[Fe(CN)_6][Cr(H_2O)_6]$. ცნობილია აგრეთვე ანალოგიური ნაერთები სამი კომპლექსით და ა. შ.

ასეთი ტიპის კომპლექსური ნაერთებისაგან უნდა განვასხვავოთ ორბირთვიანი, სამბირთვიანი და ა. შ. კომპლექსური ნაერთები, რომლებიც ხასიათდებიან იმით, რომ ორივე კომპლექსი შეერთებულია ერთმანეთთან, სხვათა ადნდით, რომელსაც ამ შემთხვევაში ხიდი ეწოდება. იხ. მაგალითად, $[(NH_3)_5CoNH_2Cr(NH_3)_6]Cl_6$.

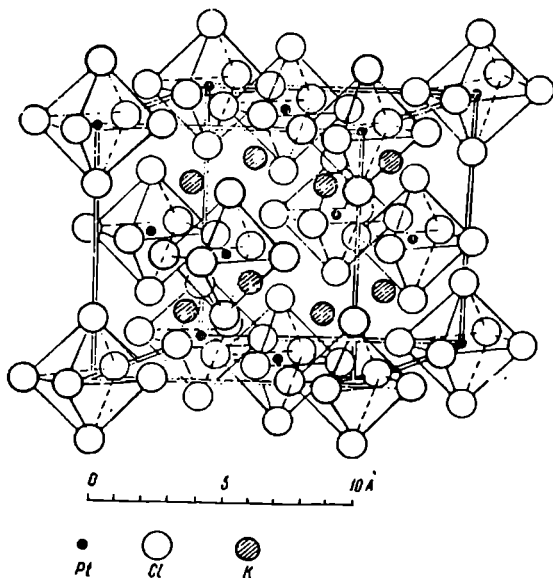
ამ უნებლიედ მოკლე მიმოხილვაში შეგჩერდებით მხოლოდ უმარტივეს შემთხვევებზე, ნაერთებს დაჯგუფებთ უპირველეს ყოვლისა კომპლექსის ტიპის მიხედვით, ე. ი. მისი კოორდინაციული რიცხვისა და ფორმის მიხედვით.

ყველაზე გავრცელებულია კოორდინაციული რიცხვი 6 და კოორდინაციული მრავალკუთხედი — ოქტაედრი. ამგვარი სტრუქტურის მაგალითად განვიხილოთ K_2PtCl_6 სტრუქტურა (ნახ. 309). კომპლექსური იონში სამაურთიერთმართობული მიმართულებით Pt-დან ტოლ მანძილზე განლაგებულია ქლორის 6 ატომი. ეს გვიჩვენებს, რომ მთავარ და „თანაურ“ ვალენტობას შორის არაერთიანი განსხვავება არ არის. წყალხსნარში ეს ნივთიერება, როგორც ცნობილია, დისოცირდება სამ იონად: $2K^+$ და $[PtCl_6]^{2-}$. ეს შეიძლება გამოდგეს იმის დამამტკიცებლად, რომ ბმა Pt და Cl შორის კომპლექსში კოვალენტურია, ხოლო $[PtCl_6]^{2-}$ და K^+ შორის

რის—იონური. ამასვე მეტყველებენ ატომთშორისი მანძილებიც, მანძილი $Pt-Cl=2,33\text{\AA}$ თითქმის ემთხვევა კოვალენტური რადიუსების ჯამს $1,31+0,99=2,30$ და ძლიერ განსხვავდება იონურთა ჯამისაგან $0,64+1,81=2,45$.

ამრიგად, კრისტალოქიმიურმა მონაცემებმა დაადასტურეს სტერეოქიმიის ძირითადი იდეა კომპლექსური ნაერთების აგებულების შესახებ და ამასთან საშუალება მოგვცეს არსებითად შეგვეესო იგი თვისობრივ სტერეოქიმიურ სქემაში რაოდენობრივი ელემენტის—ატომთშორისი მანძილის სიდიდის შეტანით.

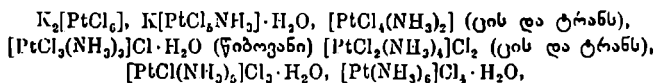
სტერეოქიმიიაში დიდი როლი შეასრულეს კომპლექსური იონის შედგენილობის შესაბამისად კომპლექსური ნაერთების იონური დაშლის ხასიათის



ნახ. 309. K_2PtCl_6 სტრუქტურა

გამოკვლევებმა. ვერნერმა და ბიოლატიმ შესძლეს დაემტკიცებინათ სტრუქტურული ფორმულების დაწერის მართებულობა ოთხვალენტიანი და ორვალენტიანი პლათინის და სამვალენტიანი კობალტის ქლორაამიაქური გარდამავალი რიგებისათვის, როგორც კომპლექსური ნაერთებისა, და არა ორმაგი მარილების სახით, როგორც მათ არაერთგზის წერდნენ წინათ. ამ შრომებამდე კალიუმის ქლორპლათინატის სტრუქტურა, მაგალითად, ასე იწერებოდა $PtCl_4 \cdot 2KCl$. ასეთი დაწერიდან შესაძლო იყო არასწორი დასკვნის გაკეთება ამ ნაერთში ქლორის ატომების არატოლფასოვნების შესახებ ან უფრო მცდარი დასკვნის გაკეთებაც კი იმის შესახებ, რომ ასეთი ნაერთი შედგება

$PtCl_4$ და KCl მოლეკულებისაგან. გ. ბ. ბოკიმ, ნ. ა. პორაი-კოშიცმა, გ. ა. კუკინამ და ლ. ა. პოპოვამ შეისწავლეს ოთხეალენტიანი პლატინის ქლორაზია-კური გარდამავალი რიგის შრავალი ნაერთი და სრულიად დაადასტურეს სამართლიანობა ვერნერისა და მიოლატის დასკვნებისა. მათი აგებულების შესახებ. გარდა ამისა, თუ გადავხედავთ ამ რიგს



აღვივალად დაგინახავთ, რომ იმ შემთხვევაში, როცა გარე სფეროში ერთი იონია, მაშინ აუცილებლად მონაწილეობს კიდევ კრისტალიზაციური წყლის მოლეკულა (იხ. მონოამინი და ტრიაამინი). ეს გარემოება ქიმიკოსებს მხედველობიდან გამორჩათ. ამ წყლის როლი ნათელი გახდება, თუ მივმართავთ ამ ნაერთების სტრუქტურებს. რიგის ორივე წევრის კრისტალები ეკუთვნის ტრიკლინურ სინგონიას, მაგრამ ფსევდოკუბურებია და სტრუქტურით ძლიერ მსგავსია კალიუმის ქლოროპლატინატისა. K_2PtCl_6 სტრუქტურა წარმოადგენს K და Cl ერთიან უმჭიდროეს კუბურ წყობას. K იონები შეიძლება ჩანაცვლებულ იქნას Rb , Cs , NH_4 , Tl -ით; Cl ნაცვლად შესაძლოა იყოს Br და J , ხოლო ზოგიერთი ცენტრალური მეტალის ატომისათვის— F . ყველა ეს ნივთიერება ჰქმნის ღილ იზოსტრუქტურულ ჯგუფს. კათიონების ზომა ძლიერ ღილია, ეს ყველაზე მსხვილი კათიონებია. თავიანთი ზომით ისინი ანიონების თანაზომადია. სწორედ ამ მიზეზით წარმოქმნიან ისინი ერთიან უმჭიდროეს წყობას ანიონებთან. თუ წყობის რომელიმე ნაწილს დაუკავებელს დავტოვებთ, მაშინ მთელი სტრუქტურა არამდგრადი გახდება და მხოლოდ წყლის ერთი მოლეკულის შესვლა სტრუქტურაში მას მდგრადს გახდის. ამ წყლის როლია შეავსოს ადგილი უმჭიდროეს წყობაში.

ამ შემთხვევაში წყლის მოლეკულა გარეთა სფეროში რჩება. ზოგიერთ კომპლექსში კი ის შეიძლება ადენდიც იყოს. იხ. მაგალითად, $[Co(NH_3)_6H_2O]Cl_2$. კომპლექსური ნაერთების ბევრი სტრუქტურა შეიძლება განვიხილოთ როგორც ბინარული ნაერთების სტრუქტურები. ამისათვის მხოლოდ ისაა საჭირო, რომ მთელი კომპლექსი ჩავთვალოთ ერთ სტრუქტურულ ერთეულად. ამ შემთხვევაში კალიუმის ქლოროპლატინატის სტრუქტურა და მისი ანალოგები მიეკუთვნებიან ანტიფლუორიტის სტრუქტურულ ტიპს. მასში კომპლექსური იონები ჰქმნიან უმჭიდროეს კუბურ წყობას, ხოლო გარეთა სფეროს იონები იკავებენ ამ წყობის ტეტრაედრულ სიციარიელებს. კომპლექსურ იონებს არ აქვთ სფერული ფორმა. ამიტომ ასეთ წყობაში ტეტრაედრული სიციარიელები მეტი ოქტაედრულეზებე.

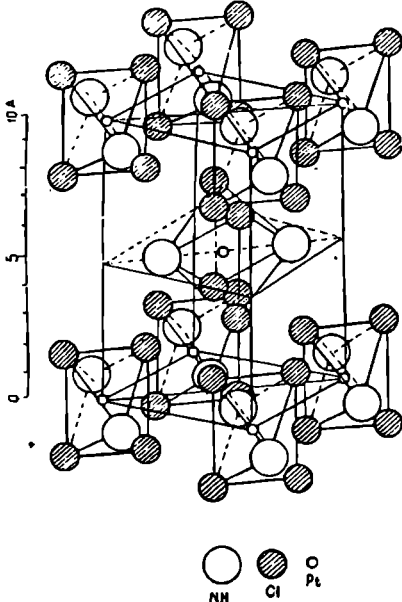
კობალტის ჰექსამინს $[Co(NH_3)_6]Cl_2$ აქვს ანალოგიური სტრუქტურა. Cl იონები $[Co(NH_3)_6]^{2+}$ კუბურ წყობაში იკავებენ ყველა ტეტრაედრულ და ოქტაედრულ სიციარიელს. ანალოგიურია $K_3[Co(NO_2)_6]$ სტრუქტურაც. მასშიც ოქტაედრული სიციარიელე რამდენადმე მცირეა ტეტრაედრულზე. გ. ბ. ბოკიმ და ლ. ა. პოპოვამ დაამტკიცეს $(NH_4)_2Na[Rh(NO_3)_6]$ ნაერთის იზოსტრუქტურულობა ზემოაღნიშნულ კობალტის ნაერთთან და ახსნეს $Na_2(NH_4)[Rh(NO_3)_6]$ ნაერთის სინთეზის შეუძლებლობის მიზეზი. ასეთი ნაერთი რომ არსებობდეს, მაშინ მცირე იონები უნდა განლაგებულიყო ღილ სიციარიელებში, ხოლო დი-

დები—მცირეში, ასეთი ნაერთის სტრუქტურა ძლიერ არამდგრადი უნდა ყოფილიყო.

უმკიდროესი წყობის წესებს ემორჩილებიან დიამინების — $[PtCl_4(NH_3)_2]$ მოლეკულური სტრუქტურებიც. ცის-იზომერი კრისტალდება უმკიდროეს ჰექსაგონალურ წყობაში (ნახ. 310), ტრანს-იზომერი — კუბურში. (ნახ. 311).

ჩუგაევის პენტამინის $[Pt(NH_3)_5Cl]Cl_2 \cdot H_2O$ (ნახ. 312) სტრუქტურა უმკიდროესი წყობის წესებს არ ემორჩილება.

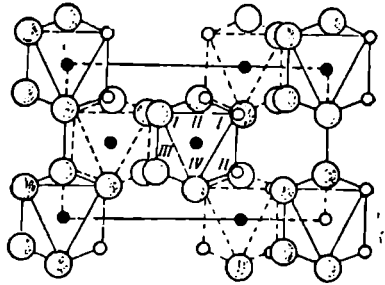
ორი ახალი მოვლენა შენიშნეს გ. ბ. ბოკიმ და მ. ა. პარაი-კოშიცმა (1948 წ.). ტეტრამინის $[Pt(NH_3)_4Cl_2]Cl_2$ (ნახ. 313) ტრანს-იზომერის სტრუქტურის შესწავლისას აღმოჩნდა, ხოლო შემდგომ დაზუსტდა ე. მ. რომანოვის მიერ $Cl \dots Cl$ ატომთშორისი მანძილების მკვეთრი შემცირება სხვადასხვა კომპლექსში; 3,62 ნორმალურის ნაცვლად—3,48 Å. მიღებული სიდიდე ერთხელ კიდევ ამტკიცებს Pt—Cl ბმის კოვალენტურ ხასიათს, რაც იწვევს Cl ზომის შემცირებას ბმის ხაზის მიმართულებით.



ნახ. 311. $[PtCl_2(NH_3)_4]$ -ტრანს სტრუქტურა

ტული მიმართულებით. ეს ავტოიზომორფიზმის თავისებური შემთხვევაა.

აქამდე განვიხილავდით უმთავრესად კომპლექსურ ნაერთებს ერთატომ-

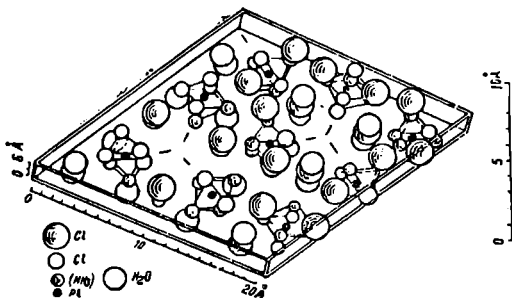


ნახ. 310. $[PtCl_2(NH_3)_4]$ -ცის სტრუქტურა

არის ნაცვლად—3,48 Å. მიღებული სიდიდე ერთხელ კიდევ ამტკიცებს Pt—Cl ბმის კოვალენტურ ხასიათს, რაც იწვევს Cl ზომის შემცირებას ბმის ხაზის მიმართულებით.

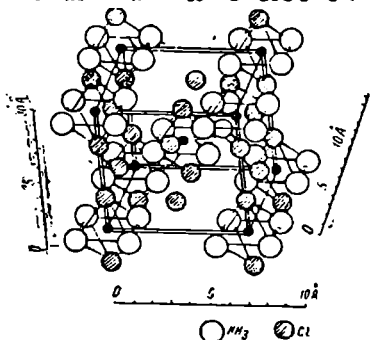
ა. ე. ბაბაევას მიერ სინთეზირებული ტრანს- $K_2[PtCl_4Br_2]$ სტრუქტურის შესწავლისას აღმოჩნდა, რომ კრისტალები ეკუთვნის კუბურ სინგონიას და მათი ელემენტარული უჯრედის ზომას აქვს შუალედური შინაშენლობა $K_2[PtCl_6]$ და $K_2[PtBr_6]$ შორის. ამ ფაქტების ახსნა შეიძლება მხოლოდ იმით, რომ ლერძი $Br-Pt-Br$ კრისტალში სტატისტიკურადაა განაწილებული სამივე კოორდინატ-

შიანი ადენდებით (ამიაკის შემთხვევაში რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის მეთოდით საშუალება გვეძლევა განვსაზღვროთ მხოლოდ N კოორდინატები), რომლებიც გარეთა სფეროში 2 იონს შეიცავენ (CaF_2 ტიპი). არის ანალოგიები სხვა მარტივი სტრუქტურებისა. მაგალითად, $\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ აქვს NaCl



ნახ. 312. ჩუგავეის პენტამინის $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ სტრუქტურა

სტრუქტურული ტიპი, $\text{Ba}[\text{SiF}_6]$ სტრუქტურა წარმოადგენს ტრიგონალურ დამახინჯებულ CsCl სტრუქტურულ ტიპს. ორკომპლექსიანი ნაერთი $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6][\text{SnCl}_6]$ იმავე სტრუქტურულ ტიპში კრისტალდება.



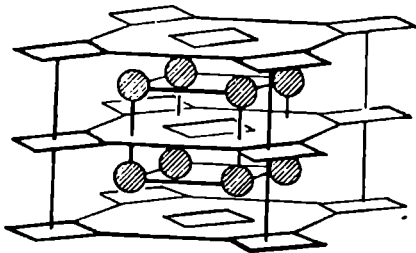
ნახ. 313. გროს მარილის $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ სტრუქტურა

გ. ს. ედანოვმა და ზ. ვ. ზვონკოვამ შეისწავლეს როდანიდების რიგის სტრუქტურები. მათ, კერძოდ, გვიჩვენებს, რომ არ არსებობს $\text{S}-\text{C}\equiv\text{N}$ ტიპის იზოროდანიდ-იონი, ხოლო როდანოჯგუფს ყოველთვის აქვს აგებული $\text{S}=\text{C}=\text{N}$ მანძილებით $\text{S}-\text{C}=\text{N}$ $= 1,58 \text{ \AA}$, $\text{C}-\text{N}=1,24 \text{ \AA}$. ეს ჯგუფი პლატინას უერთდება გოგირდის ბოლოთი, კობალტს — აზოტით.

ძლიერ საინტერესო შედეგი მიიღეს მატისონმა, მელორმა და სტეფენსონმა (1952წ.) $\text{K}_2\text{Ru}_4\text{Cl}_{10}\text{OH}$ სტრუქტურის შესწავლისას, რომელსაც კიმიკოსები კალიუმის ქლორპლატინატის ანალოგიურ ფორმას მიაწერდნენ. აღმოჩნდა, რომ მასში ჰიდროქსილის ჯგუფები არ არის, ხოლო არის ორბირთვიანი კომპლექსი ჟანგბადის ხიდი და კრისტალიზაციური წყლის ერთი მოლეკულა. მისი სტრუქტურული ფორმულაა $\text{K}_4[\text{Cl}_2\text{RuORuCl}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

ხშირად კომპლექსურ ნაერთებს აქვთ კოორდინაციული რიცხვი 4. ამ დროს შესაძლებელია კომპლექსის ტეტრაედრული ან კვადრატული კონფიგურაცია.

ე. ვერნერმა და ლ. ა. ჩუგაევმა მრავალრიცხოვანი შრომებით, რომლებიც უმთავრესად იზომერიასთანაა დაკავშირებული, დაამტკიცეს, რომ ორვალენტური პლატინის აქვს კვადრატული კოორდინაცია. შემდეგში ეს დადასტურებულ იქნა რენტგენოსტრუქტურული ანალიზითაც. იხ. სტრუქტურა K_2PtCl_4 (ნახ. 314). ტეტრაედრული კოორდინაცია აქვს ორვალენტიანი კობალტის ზოგიერთ კომპლექსურ ნაერთს.



0 1 2 3 4 5 Å

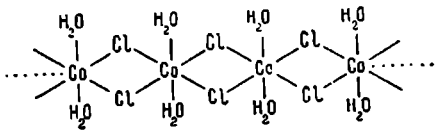


$PtCl_4$

ნახ. 314. K_2PtCl_4 სტრუქტურა

ორვალენტიანი კობალტის $CoCl_2 \cdot 2a$ ტიპის ნაერთებისათვის, სადაც a — ამინია, ცნობილია ორ-ორი ფორმა (α — ლურჯი, β — იისფერი). ბევრი ავტორი კობალტს ამ ნაერთებში კვადრატულ კოორდინაციას მიაწერდა და ამ ფორმებს ცის- და ტრანს-იზომერებად თვლიდა. ანალოგიური α - და β -ფორმები აქვთ აგრეთვე ნაერთებს პარატოლუიდინის ორი მოლეკულით.

გ. ბ. ბოკიმ, ტ. ი. მალინოვსკიმ და ა. ე. აბლოვმა შეისწავლეს $CoCl_2 \cdot 2C_2H_5N$ ფორმის სტრუქტურა. ის აღმოჩნდა მოლეკულური, კობალტის ტეტრაედრული კოორდინაციით. რადგან ტეტრაედრული აგებულება გამოირიყვას ცის- და ტრანს-იზომერების შესაძლებლობას, β -ფორმებს ექნებათ სხვაგვარი აგებულება. ადრე ბ. ა. ვინშტეინმა გამოიკვლია $CoCl_2 \cdot 2H_2O$ სტრუქტურა, რომელიც ძეწკოვანი აღმოჩნდა:

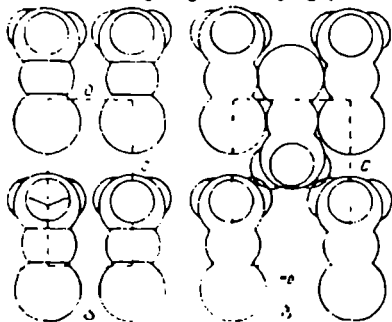


შეიძლება ვიფიქროთ, რომ β -ფორმებსაც აქვთ დიპიდრატის ანალოგიური ძეწკოვანი აგებულება. უკანასკნელ შემთხვევაში კობალტის ატომს აქვს კოორდინაციული რიცხვი 6 და ნაერთი არ არის კომპლექსური, რადგან არ მონაწილეობენ იზოლირებული კომპლექსები. როგორც ჩანს, სწორედ ამით განსხვავდებიან ორვალენტიანი კობალტის დიამინების α - და β -ფორმები.

სხვა კოორდინაციული რიცხვები კომპლექსურ ნაერთებში გაცილებით იშვიათად გვხვდება. მათგან შესაძლოა ღირდეს მოვიხსენიოთ ვერცხლის კოორდინაციული რიცხვი 2 (მაგალითად, $K[Ag(CN)_2]$ სტრუქტურა). ანალოგიური სტრუქტურა აქვს ვერცხლისწყლის ზოგიერთ ნაერთს. მაგალითად, ნაერთი $Hg(NH_3)_2Cl_2$ შეიცავს $[H_3N-Hg-NH_3]^{2+}$ სწორხაზოვან კომპლექსურ კათიონებს და გარე სფეროში — Cl^- ანიონებს.

§ 3. მეტალორგანული ნაერთების აბაზულეაბ

წინა პარაგრაფში განხილული იყო კომპლექსური ნაერთების სტრუქტურები. მათი შიგასფერული ადენდები შეიძლება იყოს რადიკალები ან მოლეკულები როგორც არაორგანული, ისე ორგანული. თუ უკანასკნელ შემთხვევაში ადენდის მიერთება ცენტრალურ ატომთან ნახშირბადის ატომით ხდება, მაშინ ასეთი ნაერთი მეტალორგანული იქნება (იხ., მაგალითად, კომპლექსური ციანიდები). ამგვარად, არ არის არსებითი განსხვავება კომპლექსურ და მეტალორგანულ ნაერთებს შორის. როგორც ერთ, ისე მეორე შემთხვევაში ბმა მეტალურ ატომსა და ადენდებს შორის კოვალენტურია.



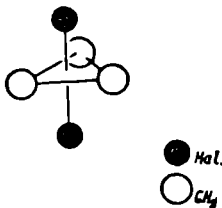
ნახ. 315. მეთილმერკურკლორიდის $HgC-Hg-Cl$ სტრუქტურა:

ა—გემილი ან წახნაგზე; ბ—გემილი დიაგონალურ სიბრტყეზე

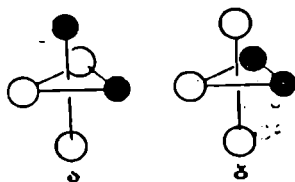
მა შენარჩუნებული აქვს მეთილმერკურკლორიდის $HgC-Hg-Cl$ (ნახ. 315), ეთილმერკურკლორიდისა და ბრომიდის, მეთილ- და პროპილმერკურკლორიდის მოლეკულებსაც, რომლებიც შესწავლილია ა. ი. კიტაიგოროდსკისა და გრდენიჩის მიერ.

ძლიერ საინტერესოა სტიბინების სტრუქტურები.

ტრიმეთილდიქლორსტიბინს, აგრეთვე ტრიმეთილდიბრომ- და დიიოდსტიბინებს აქვთ მოლეკულური სტრუქტურები, რომლებშიც Sb ატომებისათვის კოორდინაციული რიცხვი 5 ხორციელდება ტრიგონალური დიპირამიდის ფორმით (ნახ. 316). ჰალოგენის ატომები განლაგებულია პოლუსებზე,



ნახ. 316. სტიბინების სტრუქტურების მოტივი

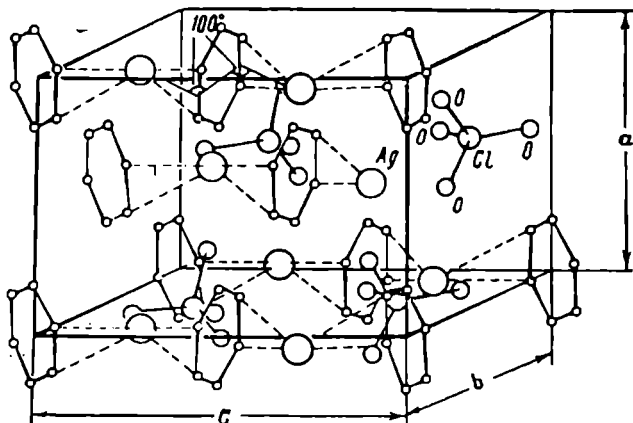


ნახ. 317. სტიბინების შესაძლო იზომერები

ხოლო მეთილის ჯგუფები—ეკვატორულ სიბრტყეში. მოსალოდნელია აგრეთვე ორი სხვა იზომერი (ნახ. 317, ა, ბ).

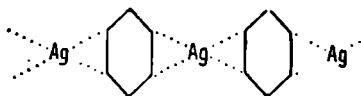
ცნობილია ანალოგური ნაერთები ფენილის ჯგუფებთან აღნდების სახით, რომელთათვის შეიძლება ვივარაუდოთ იგივე იზომერები.

მეტალორგანული ნაერთების განხილულ მაგალითებში მეტალის ატომი შეკავშირებული იყო ორგანულ რადიკალში ნახშირბადის ერთ ატომთან. ეს აუცილებელი არ არის. უკანასკნელ წლებში შესწავლილ იქნა ნაერთები, რომლებშიც მეტალის ატომები შეკავშირებულია ქიმიური ბმის განსაკუთრებული ტიპით ნახშირბადის რამდენიმე ატომთან, რომლებიც წარმოქმნიან განსაზღვ-



ნახ. 318. $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ სტრუქტურა

რულ ციკლს. მაგალითად, 318 ნახაზზე ნაჩვენებია $\text{AgClO}_4 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ ნაერთის სტრუქტურა. ვერცხლის ყოველ ატომს მეზობლად აქვს ნახშირბადის 4 ატომი 2,6 Å მანძილზე (ორ-ორი ბენზოლის ორი რგოლიდან) და O ატომი $[\text{ClO}_4]^-$ ანიონიდან. იზოლირებული კომპლექსები სტრუქტურაში არ არის, რადგან ბენზოლის ორი მოლეკულა ორ-ორ წყვილ ასეთ ბმას ქმნის ორ Ag ატომთან.

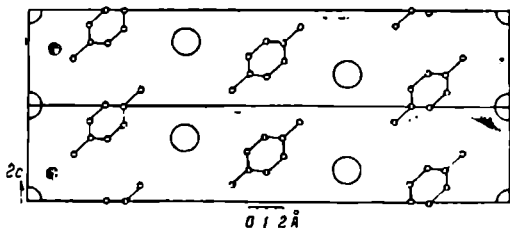


იზოლირებული ჯგუფები—მოლეკულები გამოვლინებულ იქნა პფაფის და ფიშერის მიერ (1953 წ.) ბის-ციკლოპენტადიენილის ორვალენტთან რკინასთან, კობალტთან და ნიკელთან ნაერთების (ფეროცენები) რენტგენოსტრუქტურული შესწავლის შედეგად. აღმოჩნდა, რომ მეტალის ატომები განლაგებულია სიმეტრიის ცენტრებში, ხოლო მთელ მოლეკულას აქვს მეზუოე რივის სიმეტრიის ღერძი. ორი ხუთწევრიანი რგოლი განლაგებულია მეტალის ორივე მხრიდან, ურთიერთპარალელურად. მანძილი $\text{Fe}-\text{C} = 2,0 \text{ \AA}$, რაც ზუსტად შეესაბამება კოვალენტური რადიუსების ჯამს.

§ 4. კლატრატული და სხვა ძირითადი ნაერთები

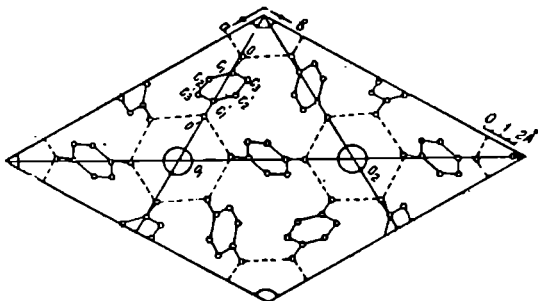
ტერმინი „კლატრატული ნაერთი“ გულისხმობს ორი ან მეტი მოლეკულური ნაერთის შენაერთს, რომლებშიც ერთი მოლეკულა დიდია, ხოლო მეორე მოლეკულა მცირე. მაგალითად, $3C_6H_4(OH)_2 \cdot M$, სადაც $M=SO_2, H_2S, HCN, HCl, HBr, HCOOH, CH_3CN$ და სხვ.

მსგავს ნაერთებში მოლეკულების ორივე ტიპი შენარჩუნებულია (ნახ. 319). ერთი მათგანი წყალბადური ბმების სისტემის შედეგად წარმოქმნის კარკასს.



ნახ. 319. ორი ტიპის მოლეკულების არსებობა კლატრატულ ნაერთებში

მაგალითად, 320 ნახაზზე ნათლად ჩანს ჰიდროქინონის ჰიდროქსილის მოლეკულების წყალბადური ბმით წარმოქმნილი „ექვსკუთხედები“. 321 ნახაზზე ნაჩვენებია ერთ-ერთი სიციარიელე კარკასში, რომელიც წარმოქმნილია წყალბა-



ნახ. 320. „ექვსკუთხედების“ წარმოქმნა ჰიდროქინონის ჰიდროქსილის მოლეკულების წყალბადური ბმებით

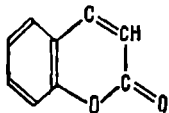
დური ბმების სისტემით. სწორედ ამ სიციარიელეებში ხედებიან მთლიანად მეორე ნივთიერების მოლეკულები.

ამ მხრივ კლატრატული ნაერთები მსგავსია კრისტალჰიდრატებისა, განსაკუთრებით იმათი, რომლებშიც წყლის მოლეკულა ავსებს სიციარიელეს უმკიდროეს წყობაში.

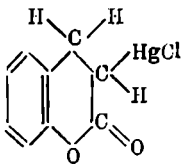
ზემოთ განხილულ მაგალითში ორივე საწყისი ნივთიერება, მაგალითად ჰიდროქინონი და გოგირდწყალბადი, მოლეკულურია, ამიტომ საბოლოო პროდუქტისათვის შეიძლება დაგვეჩქვა დიმოლეკულური, ტრიმოლეკულური და ა. შ. ამ შემთხვევაში მსგავსი კლატრატული ნაერთები შეიადგენენ ერთ

გვეყვანს შარდოვანას დიზოლექულური ნაერთებისას პარაფინთან. მაგრამ, სრულიად არ არის აუცილებელი, რომ ყოველ საწყის ნივთიერებას ჰქონდეს მონოლექულური აგებულება. სამგანზომილებიანი კარკასი ან შრე შეიძლება შედგენილი იყოს არა მარტო დიპოლური ან წყალბადური ბმებით, არამედ კოვალენტურით და იონურითაც. ასეთი სახის ნაერთის მაგალითად გამოვსახებთ $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ სტრუქტურა (ნახ. 322).

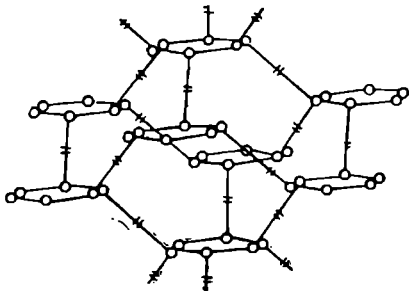
იმ შემთხვევაშიც კი, როცა საწყისი ნივთიერებები შედგება მოლეკულურისაგან, მოლეკულებმა შეიძლება განიცადონ მკვეთრი ცვლილება მათ მიერ ნაერთების წარმოქმნისას. მაგალითად, კუმარინის და სულემის



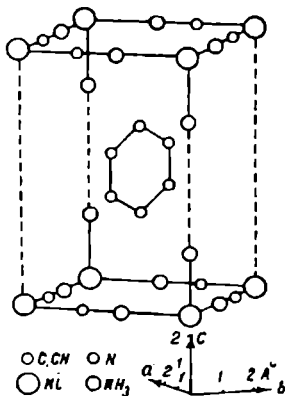
$HgCl_2$ ნაერთს ქიმიკოსები მიაწერდნენ ფორმულას



ი. ტ. სტრუჩკოვის მიერ ჩატარებულ რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის საფუძველზე აღმოჩნდა, რომ სულემის მოლეკულა მასში ინარჩუნებს თავის ინდივიდუალობას, მაგრამ ბმა $Hg-Cl$ მასში საგრძნობლად სუსტდება, უფრო იონური ხდება. ამაზე შეიძლება მსჯელობა $Hg-Cl=2,33$ ვაზრდილი მანძილის (თვით



ნახ. 321. კარკასში სიციარილეების წარმოქმნა წყალბადური ბმის ზეგავლენით



ნახ. 322. $Ni(CN)_2 \cdot NH_3 \cdot C_6H_6$ სტრუქტურა

სულემის სტრუქტურაში ეს მანძილი უდრის 2,21) და $Cl-Hg-Cl$ სწორხაზოვნობის 171° -მდე დარღვევის მიხედვით. ვერცხლის წყლის ატომის უფრო იონური ხასიათი, ვიდრე სულემში, საშუალებას იძლევა განხორციელდეს თითქმის იონური ბმა კუმარინის მოლეკულის კეტო-ჯგუფთან: მანძილი $Hg...O=2,38 \text{ \AA}$. ამრიგად, შეიძლება ჩაითვალოს, რომ ამ ნივთიერებას აქვს შუალედური ხასიათი დიზოლექულურსა და კომპლექსურს შორის, რომელშიც ვერცხლის წყლისათვის ხორციელდება კოორდინაციული რიცხვი 3.

საბანთა საქმიანობა

ავტოიზომორფული ნივთიერებები 242	ინვერსიული ლერძი 21
ავტომორფოროპია 234	იონთა დაეკრანების ეფექტი 261
ანიზოტროპია 6	იონიზაციის პოტენციალი 197
ანტიიზომორფიზმი 233	იონური ბმა 197
არამეტალური ელემენტების კოვალენტური და ვანდერვალსური „რადიუსები“ 346	იონური რადიუსი 166
ატომური რადიუსი 166	კანონზომიერი შანაზარდები 50
ატომური ფაქტორი 135	კარკასული სილიკატები 332
აქტივნიდური შეკუმშვა 171	კარკასული სტრუქტურა 245
ბადე 64	კატეგორია 40
ბრავეს კანონი 75	— დაბალი 85
ბრავეს მესერი 71	— მაღალი 121
ბრილიენის ზონები 208	— საშუალო 85
ბრუნვის მეთოდი 128	კერძო ფორმა 42
გადატანის ქვეფი 66	კოვალენტური. ანუ პოპოლარული ბმა 216
გოლდშმიდტის წესი 181	კომპლექსი 368
დაბალი კატეგორია 85	კომპლექსური ნაერთების აგებულება 367
დეფექტური სტრუქტურა 240	კოორდინაციული მრავალწახნაგა 150
დიპოლი 175	კოორდინაციული რიცხვი 150
დისპერსიული ეფექტი 214	კოორდინაციული სტრუქტურა 245
ელემენტარული უჯრედი 72, 74	კრისტალის დაყენება 60
ელექტრონთან სწრაფვის ენერგია 197	კრისტალიზაციის დრო 6
ელექტროსტატიკური ვალენტობის წესი 317.	კრისტალური აგრეგატი 8
ელექტრონული კონცენტრაცია 295	კრისტალური მესერი 64
ერთგვაროვანი სხეულები 6	კრისტალოგრაფიული ზღვრების კანონი 76
ერთეული წახნაგი 55	კრისტალოქიმიური ანალიზი 75
ევგარდის წესი 293	კრისტალოქიმიური ელექტროდარყოფითობა 203, 322
ეულფის ბადე 15	კრისტალიზირების აგებულება 365
ეულფის კოსინუსების თეორემა 59	კუთხეების მუდმივობის კანონი 18
ზოგადი ფორმა 42	კუნძულისებრი სტრუქტურა 245
ზონა 50	ლანთანიდური შეკუმშვა 171
ზონის ლერძი 50	ლაუეს მეთოდი 127
თანდათანობითი შიახლოების მეთოდი 140	ლდობის ტემპერატურა 259
თერმული გაფარობების კოეფიციენტი 257	მარტივი ფორმა 42
თვითშემოფარგვის უნარი 6	მესრის ენერგია 198
იზომორფიზმი 223	მესრის მარყუჭი 63
იზომორფიზმი იზოვალენტური და ქეტეროვალენტური 236	მესრის პარამეტრი 71, 129
— სრული და არასრული 225	მესრის უჯრედი 63
ინდუქციური, ანუ მიმართებითი ეფექტი 213	მეტალური ბმა 207
	მექანიკური შეკუმშვის კოეფიციენტი 257
	მოლეკულური სტრუქტურა 155, 350

- მონოკრისტალი 8
 მონოტროპული და ენანტიოტროპული გარ-
 დაქმნები 226
 მორფოტროპია 233
 მრჩობლი 50
 მყარი ხსნარები პირველი გვარის 237
 — — მეორე გვარის 238
 — — გამოძევების 240
 — — შინაგანი 242
 მწყრივის პარამეტრი 63
 მწყრივი 63
 ნარჩენი, ანუ ეანდერვალსური ბმა 212
 ნახშირწყალბადების აგებულება 352
 ნახშირწყალბადების აგებულება 352
 ორიენტაციული ეფექტი 213
 ოქტაედრული სიციარეილები 184
 პარალელოდრი 77
 პარამეტრების შეფარდების რაციონალურო-
 ბის კანონი 54
 პარამეტრიანი და უპარამეტრო სტრუქტუ-
 რები 157
 პატერსონის პროექცია 138
 პირველი გვარის მყარი ხსნარები 237
 პოლიმორფიზმი 223, 229
 პოლინგვის წესები იონური კრისტალების
 სტრუქტურებისათვის 317
 პოლისინთეზური მრჩობლი 51
 რეტიკულარული სიმპიდროვი 75
 საელენტო კუთხეები 349
 საკისებრ-მომბრუნების ღერძი 21
 სარტყელი 50
 სიერციითი მესერი 63
 სილიკატები სასრული განზომილების Si-O
 რადიკალებით 329
 სილიკატები უსასრულო განზომილების Si-O
 რადიკალებით 330
 სილიკატების აღნაგობა 322
 სიმპაგე 259
 სიმეტრია 7
 სიმეტრიის მრჩობლური ელემენტები 50
 სიმეტრიის სახე 25
 სიმეტრიის სიმბრტყე 19
 სიმეტრიის სიერციობრივი ჯგუფები 80
 სიმეტრიის ღერძი 20
 სიმეტრიის ცენტრი 21
 სიმეტრიული გარდაქმნა 19
 სიმეტრიული ფიგურა 19
 სრიალა არეკლის სიმბრტყე 81
 სინგონია 41
 სტერეოგრაფიული პროექცია 15
 სტრუქტურა 144
 სტრუქტურები ელემენტარულ უჯრედში
 ატომების წილადი რაოდენობით 241
 სტრუქტურული აპლიტუდა 136
 სტრუქტურული ტიპი 145
 სტრუქტურების მდგრადობის ზღვრები 172
 სფეროების განლაგების სიმეტრია 186
 სფეროების უმკიდროესი წყობა 182
 — — კუბური წყობა 182
 — — შრავალურიანი წყობა 185
 — — ჰექსაგონალური წყობა 182
 ტეჩალოდა 256
 ტრანსლატია 65, 81
 ტრანსლაციის ღერძი 65
 ტრანსლაციის ჯგუფი 66
 ფედოროვის სიმეტრიის ჯგუფები 84
 ფორმულური ერთეული 147
 ფხნილის მეთოდი 132
 ქანაობის მეთოდი 129
 ქიმიური ბმა 197
 შესაძლებელი წახნაგი 49, 50
 შექრის სტრუქტურა 237
 შრეებრივი (შრეული) სტრუქტურა 146.
 178, 245
 შრის ხაზი 129
 ჩაქრობა 132
 ძეწყვერი სტრუქტურა 245
 წახნაგის სიმბოლო 58
 წახნაგის სიმბოლოს ინდექსი 58
 წახნაგთა სკელეტურა 17
 წერტილთა წესიერი სისტემა 82
 წერტილთა წესიერი სისტემის ქერადობა 83
 წყალბადური ბმა 218
 კვადრატობა 255
 ხსნადობა 262
 პეტროლოგემური სტრუქტურები 165
 პოპოლარული ნივთიერებები 254
 პოპოლარული სტრუქტურები 165

ՀՈՅՆՆԵՐՆԵՐ ԵՐՈՅ

1. Zeitschrift f. Kristallographie. Strukturbericht v. I—VII, 1913—1939.
2. Гассель О. Кристаллохимия. ОНТИ, 1936.
3. Сб. «Основные идеи геохимии», вып. III, работы по структуре
- Ф. Махачки, В. Л. Брегга, Э. Шинбольда и В. Тейлора. ОНТИ, 1937.
4. Юн-Розери В. Структура металлов и сплавов. М., 1938.
5. Stillwell C. W. Crystal chemistry. New York, 1938.
6. Stuart H., Klemm W., Schmitz-Dumont O., Stackelberg M., Nowotny H. Naturforschung und Medizin in Deutschland 1939—1946, Band 26, Teil 4, 1—111.
7. Белов П. В. Структура ионных кристаллов и металлических фаз. Изд. АН СССР, 1947.
8. Structur Reports, v. VIII—XV, 1947—1957.
9. Wyckoff R. W. G. Crystal Structures, 1948.
10. Эванс Р. Введение в кристаллохимию. Госхимиздат, 1948.
11. Уэллс А. Ф. Строение неорганических веществ. ИЛ, 1948.
12. Соболев В. С. Введение в минералогию силикатов. Львов, 1949.
13. Уманский Я. С., Финкельштейн Б. Н., Блантер М. Е. Физические основы металловедения, 1949.
14. Ормонт В. Ф. Структуры неорганических веществ. Техтеориздат, 1950.
15. Winkler H. G. F. Struktur und Eigenschaften der Kristalle. Berlin-Heidelberg, 1950.
16. Новые работы по кристаллографии и кристаллохимии, вып. III и IV, под редакцией Г. Б. Бокня, 1951.
17. Бокня Г. Б. Введение в кристаллохимию. Изд. МГУ, 1951.
18. Китайгородский А. И. Органическая кристаллохимия. Изд. АН СССР, 1951.
19. Acta Crystallographica, v. I—X, 1948—1957.

შ ი ნ ა ა რ ს ი

ქართული გამოცემის წინასიტყვა

პ ი რ ვ ე ლ ი ნ ა წ ი ლ ი . გეომეტრიული კრისტალოგრაფიის კანონები

I. კრისტალის კრისტალური ნეოთიერებისა და კრისტალოგრაფიის ცნება
 § 1. კრისტალური ნეოთიერება (5). § 2. კრისტალის ძირითადი თვისებები (6). § 3. კრისტალი და კრისტალური ნეოთიერება (7). § 4. კრისტალოგრაფია (8). § 5. კრისტალური ნეოთიერების გავრცელება (9). § 6. კრისტალიზაცია. მონოკრისტალების შერეწელობა (10).

თ ა ე ი II. კრისტალებში ორწახნაგა ეუთხეების მდგმოების კანონი 11
 § 1. კრისტალების გარეგანი ფორმების შესწავლისადმი მამდენილ პირველი შრომები (11). § 2. კრისტალთა გაზომვის ეუთოდები (12). § 3. კრისტალთა გამოთვლის მეთოდები (14). § 4. გადახეები ეუთხეთა მდგმოების კანონიდან (16).

ო ა ე ი III. კრისტალთა სიმეტრია
 § 1. სიმეტრიის ცნება (19). § 2. სიმეტრიის ელემენტები (20). § 3. სიმეტრიის ელემენტების შეკრება. სიმეტრიის სახეები (24). § 4. სიმეტრიის 32 სახის გამოყანის აქება (27). § 5. სიმეტრიის სახეთა სისტემატიკა (34).

თ ა ე ი IV. კრისტალური მრავალწახნაგების ფორმა 42
 § 1. მარტივი ფორმის ცნება (42). § 2. დაბალი სინგონიების მარტივი ფორმები (44). § 3. საშუალო სინგონიების მარტივი ფორმები (45). § 4. ეუბური სინგონიის მარტივი ფორმები (47). § 5. შესაძლებელი წახნაგები (47). § 6. მრჩობლები და კანონზომიერი შენასარდება (50).

თ ა ე ი V. მთელი რიცხვების კანონი და კრისტალური მრავალწახნაგების კლასის ანალიზური მეთოდები 52.
 § 1. მთელი რიცხვების კანონის აღმოჩენა კრისტალოგრაფიაში (52). § 2. კრისტალოგრაფიული სიმბოლოები 57. § 3. წახნაგის სიმბოლოს მათემატიკური განსაზღვრა (59). § 4. კრისტალის დაჯენება (60).

მ ე ო რ ე ნ ა წ ი ლ ი . კრისტალის სტრუქტურის გეომეტრიული თეორია

VI კრისტალური მესერი 63
 § 1. კრისტალური მესრის ცნება (63). § 2. კრისტალური მრავალწახნაგა და კრისტალური მესერი (64). § 3. ტრანსლაცია (65). § 4. მესრის ბრტყელი ბადეები (69). § 5. ბრტყელი 14 მესერი 71. § 6. კრისტალური მესერი ანალიზის ცნება (75).

VII. ე. ს. ფედლოვის კრისტალთა სტრუქტურის თეორია
 § 1. მოკლე ცნობები თეორიის შესახებ 80. § 2. ფედლოვის სიმეტრიის ჯგუფები (84).

VIII. კრისტალთა გეომეტრიული ჯგირის ექსპერიმენტული შემოწმება. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზი . . .

§ 1. კრისტალთა ატომური სტრუქტურების პირველი განსაზღვრები რენტგენის სხივების დახმარებით (123). § 2. კრისტალი როგორც დიფრაქციული მესერი (126). § 3. მესრის პარამეტრებისა და ტიპის განსაზღვრის მეთოდოლოგია (128). § 4. სიმეტრიის სივრცითი ქვეყნების განსაზღვრის მეთოდოლოგია (132). § 5. კრისტალურ მესერში ატომთა მდებარეობის განსაზღვრა (134). § 6. რენტგენოსტრუქტურული ანალიზის პარამონული მეთოდი (136).

მ ე ს ა მ ე ნ ა წ ი ლ ი. კრისტალოქიმიის ძირითადი ცნებები

IX. კრისტალთა პირველი რენტგენოსტრუქტურული კვლევის შედეგები

§ 1. ხალასი მებტლების სამი უმარტივესი კრისტალური სტრუქტურა (141). § 2. ატომთა რაოდენობა, რომელიც შოლის სტრუქტურის ერთ უჯრედზე (143). § 3. წერტილების წესიერი სისტემების რაოდენობა სტრუქტურაში (144). § 4. კრისტალის სტრუქტურა და სტრუქტურული ტიპი (144). § 5. ალმასის და გრაფიტის სტრუქტურები (145). § 6. AX ტიპის ნაერთთა უმარტივესი სტრუქტურები (146). § 7. კოორდინაციული რიცხვი და კოორდინაციული შრავალწახნავა (150). § 8. AX₂ და A₂X ტიპის უმარტივესი სტრუქტურები (153). § 9. სტრუქტურების კლასიფიკაცია კოორდინაციული რიცხვების მიხედვით (156). § 10. პარამეტრიანი და უპარამეტრო სტრუქტურები (157). § 11. ატომთორის მანძილების და სავალენტო კუთხეების გამოთვლა სტრუქტურებში (158). § 12. კრისტალის სტრუქტურა, კრისტალური მესერი და წერტილების წესიერი სისტემა (159). § 13. ძირითადი დასკვნები, მიღებული კრისტალთა სტრუქტურების პირველი განსაზღვრის საფუძველზე (161).

X. კრისტალთა სტრუქტურების განმსაზღვრელი ფაქტორები

§ 1. ქიმიური ბმის სხვადასხვა ტიპის დადგენა (163). § 2. პეტროლდესმური და პომოდესმური სტრუქტურები (165). § 3. იონთა ეფექტური რადიუსები (165). § 4. იონური და ატომური რადიუსების განსაზღვრა (166). § 5. ქიმიურ ელემენტთა იონური რადიუსები (167). § 6. სხვადასხვა ზომის სფეროებით კრისტალური სტრუქტურების გამოსახვის მეთოდი (171). § 7. სხვადასხვა კოორდინაციულ რიცხვებთან სტრუქტურების მდგრადობის გეომეტრიული ზღვრები (172). § 8. იონთა პოლარიზაცია (175). § 9. ატომების და იონების ზომების დამოკიდებულება კოორდინაციულ რიცხვზე. პეროვსკიტის სტრუქტურული ტიპი (176). § 10. შრეებრივი სტრუქტურები (178). § 11. პოლარიზაციის გავლენა კრისტალთა სტრუქტურაზე (180). § 12. კრისტალთა სტრუქტურის განმსაზღვრელი ფაქტორები (გოლდშმიდტის წესი) (181).

XI. სფეროების უმკიდროესი წყობის თეორია

§ 1. სფეროების უმკიდროესი პექსავონალური და კუბური წყობა (182). § 2. სივრცული ტიპები სფერულ წყობაში (183). § 3. მრავალშრიანი წყობები. სფეროების უმკიდროესი წყობის აღნიშვნის საშუალებანი (185). § 4. წინასწარი შენიშვნება სფეროების განლაგების სიმეტრიის შესახებ. სფეროების კუბური უმკიდროესი წყობა (186). § 5. სფეროების პექსავონალური წყობის ფეოროესი სიმეტრიის ქვეყნები (187). § 6. სფეროების უმკიდროესი წყობის სიმეტრიის ელემენტები (188). § 7. სფეროების უმკიდროესი წყობაში წერტილების წესიერი სისტემები (189). § 8. სფეროების წყობის თეორიის მნიშვნელობა კრისტალოქიმიისათვის (190). § 9. მრავალწახნაგების დახმარებით სტრუქტურული ტიპების გამოსახვის მეთოდი. ტეტრაედრებისა და ოქტაედრებისაგან აგებული

სტრუქტურები (192). § 10. სტრუქტურები ჩრდილი კორდინაციული მრავალწახნაგებით (194).

თ ა ე ი X II. ქიმიური ბმის ტიპები კრისტალებში 197

§ 1. იონური ბმა (197). § 2. მეტალური ბმა (207). § 3. ნარჩენი ბმა (212). § 4. კოვალენტური ბმა (216). § 5. წყალბადური ბმა (218). § 6. ქიმიური ბმის ტიპის მიხედვით ნივთიერებათა კლასიფიკაციის შესახებ (221).

თ ა ე ი X III. იზომორფიზმი და პოლიმორფიზმი 223

§ 1. აღმოჩენის ისტორია (223). § 2. რენტგენული ანალიზის წინა პერიოდის შრომები იზომორფიზმის შესახებ (224). § 3. რენტგენული ანალიზის წინა პერიოდის შრომები პოლიმორფიზმის შესახებ (226). § 4. იზომორფული ნივთიერებების პირველი რენტგენოსტრუქტურული გამოკვლევები (227). § 5. პოლიმორფიზმის ტიპების სტრუქტურული კლასიფიკაცია (229). § 6. იზომორფიზმის წარმოქმნისათვის აუცილებელი პირობები (231). § 7. იზომორფული ჩანაცვლებადობის ზღვარი. კომფორტროპია და პოლიმორფიზმი (233). § 8. იზოტოპური შედგენილობის გავლენა კრისტალურ სტრუქტურაზე (234). § 9. იზოვალენტური და ჰეტეროვალენტური იზომორფიზმი (236). § 10. იზომორფიზმი სივრცის შევსებით (237). § 11. მეორე გვირის მყარი ხსნარები. შეკრის სტრუქტურები (237). § 12. გამოქვების მყარი ხსნარები. დეფექტური სტრუქტურები (240). § 13. სტრუქტურები ელემენტარულ უჯრედში ატომების წილადი რაოდენობით (241). § 14. შინაგანი მყარი ხსნარები (ავტოზოლიმორფული ნივთიერებები) (242).

თ ა ე ი X IV. სტრუქტურული ტიპების კლასიფიკაცია 244

§ 1. წინასწარი შენიშვნები სტრუქტურული ტიპების კლასიფიკაციის შესახებ (244). § 2. სტრუქტურული ტიპების „იონური“ და „მოლეკულური“ ჯგუფები (246). § 3. სტრუქტურული ტიპების მიღებული კლასიფიკაციის გამოყენების ზღვრები (247). § 4. სტრუქტურული ტიპების ფორმულებით გამოსახვის მეთოდი (249). § 5. სტრუქტურული ქიმიური ფორმულები (250).

თ ა ე ი X V. მყარ ნივთიერებათა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების დამოკიდებულება კრისტალთა აგებულებაზე 252

§ 1. მყარ ნივთიერებათა ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების დამოკიდებულება კრისტალებში ქიმიური ბმის ტიპზე (252). § 2. ელემენტარული თვისებები (253). § 3. აბტიური თვისებები (254). § 4. მეტალთა კვადრობა (255). § 5. ტექნოლოგია (256). § 6. მექანიკური შეუქმნისა და თერმული გაფართოების კოეფიციენტები (257). § 7. სიმკვრივე და ლობია ტემპერატურა (259). § 8. წყალბადური ბმის გავლენა ნივთიერებათა ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებებზე (260). § 9. იონთა და ელექტონების ეფექტი (261). § 10. ხსნადობა (262).

მ ე ო თ ხ ე ნ ა წ ი ლ ი. მარტივი ნივთიერებათა და ქიმიურ ნერთთა კრისტალოგრაფია

თ ა ე ი X VI. კრისტალოგიური კანონზომიერებანი და მენდელეევის ელემენტთა პერიოდულ სისტემაში 265

§ 1. წინასწარი შენიშვნები (266). § 2. კემარიტ მეტალთა კრისტალური სტრუქტურები (268). § 3. α -Mn, Hg და Zn სტრუქტურული ტიპების თავისებურებანი (269). § 4. ს-ქვეჯგუფების ელემენტთა კრისტალური სტრუქტურები (271). § 5. თავისებურება III -ს და IV-ს ქვეჯგუფების ელემენტებისა, რომელთაც აქვთ ტრიკლინიკური სტრუქტურები, (274). § 6. ელემენტების ქვეჯგუფებად დანაწილება პერიოდულ სისტემაში კრისტალოგიური მონაცემების საფუძველზე (275). § 7. ქ-

ნიერ წაერთთა კლასიფიკაციის შესახებ (277). § 2. ორმაგი (ბინარული) და უფრო რთული ქიმიური ნაერთების კლასიფიკაცია (279).

XVII. ინტერმეტალური ნაერთების კრისტალოქიმია

287

§ 1. ატომთა „მეტალური“ რადიუსების სისტემა (283). § 2. ორმაგ სისტემაში მეტალური ატომების ურთიერთქმედების ტიპები (283). § 4. მეტალთა სისტემები, რომლებიც ორ ახვევად ფენას ან ეტექტიკას წარმოქმნიან (285). § 4. მყარი ხსნარებისა და ინტერმეტალური ნაერთების სტრუქტურული დახასიათება (286). § 5. ორმაგი პეტალური სისტემები მყარ მდგომარეობაში კომპონენტთა შეუზღუდავი ურთიერთხსნალობით (287). § 6. მეტალთა პოლიმორფიზმის გავლენა მყარი ხსნარების დოპირების ტიპზე. რკინის მყარი ხსნარები სხვა მეტალებთან (290). § 7. მყარი ხსნარების მესხის მუდმივების შეცვლა (293). § 8. შეზღუდული მყარი ხსნარები (293). § 9. შენადნობების „დაძველების“ მოვლენა (296). § 10. გამოძვეების მყარი ხსნარები (297). § 11. ორმაგი მეტალური სისტემები საში და მეტი მყარი ფაზით (298). § 12. ინტერმეტალური ნაერთების აგებულების თვისებურებანი. დამოკიდებულება ინტერმეტალურ ნაერთებსა და მყარ ხსნარებს შორის (300). § 13. მოწესრიგების პროცესი ინტერმეტალურ ფაზებში (302). § 14. ბინარულ ინტერმეტალურ ნაერთთა უმნიშვნელოვანესი სტრუქტურული ტიპები (304). § 15. ინტერმეტალური ნაერთების ბუნება (308).

ო ა ვ ი

XVIII. არაორგანული ნაერთების კრისტალოქიმია

312

§ 1. ბინარული ნაერთების კლასიფიკაციის შესახებ (312). § 2. სამმაგი და უფრო რთული არაორგანული ნაერთები (313). § 3. პოლინგის წესები იონური კრისტალების სტრუქტურებისათვის (317) § 4. ტეტრაედრული კოვალენტური რადიუსები (319). § 1. ქიმიური ელემენტების ელექტროუარყოფითობის ცნება (320). § 6. სილიკატების კრისტალოქიმია (322). § 7. სილიკატების ფიზიკური თვისებების დამოკიდებულება მათ სტრუქტურაზე (344).

ო ა ვ ი

XIX. ორგანული ნაერთებისა და მათი ანალოგების კრისტალოქიმია (346). § 2. წინასწარი შენიშვნები მოლეკულური სტრუქტურების შესახებ. (346). § 3. უმარტივესი მოლეკულებისა და კომპლექსური იონების ფორმები (348). § 4. სეკალენტო კუთხეები (349). § 5. მოლეკულური სტრუქტურების კლასიფიკაცია (350). § 6. უმვიდროესი წყობის პრინციპების გამოყენება მოლეკულური კრისტალების მიმართ (351). § 7. ნახშირწყალბადების აგებულება (352). § 8. უფრო რთული ორგანული ნაერთების აგებულება (356). § 9. ელემენტ-ორგანოგენების ნაერთთა იონური სტრუქტურები (358). § 10. ბმის ხასიათის დამოკიდებულება ატომთშორის მანძილებზე (360).

XX. რთული ქიმიური ნაერთების: კრისტალბრატების, კომპლექსური, მეტალორგანული და კლატრატული ნაერთების კრისტალოქიმია

365

§ 1. კრისტალბრატების აგებულება. (365). § 2. კომპლექსური ნაერთების აგებულება (367). § 3. მეტალორგანული ნაერთების აგებულება (374). § 4. კლატრატული და სხვა ქიმიური ნაერთები (376).

ს ა გ ა ნ თ ა ს ა ძ ი ე ბ ე ლ ი
ს ტ რ უ კ ტ უ რ ი ს ს ი ა

379
380