

MƏHƏRRƏMOV A.M., ÇİRAQOV M.I.
RƏHİMOV K.Q., ŞİRİNOVA A.F.

KRISTALLOQRAFIYA
və
KRISTALLOKİMYA

MƏHƏRRƏMOV A.M., ÇİRAQOV M.I.
RƏHİMOV K.Q., ŞİRİNOVA A.F.

KRISTALLOQRAFIYA
VƏ
KRISTALLOKİMYA

Ali məktəblər üçün dərslik

Bakı Universiteti nəşriyyatı
2008

UOT 548.3

*AMEA-nın akademiki A.M.Məhərrəmov
və RTEA-nın akademiki M.I.Çıraqovun redaktorluğu ilə*

RƏYÇİLƏR:

- **Salahov M.S.**, AMEA-nın müxbir üzvü, k.e.d., professor
(*AMEA-nın Polimer materialları institutu*);
- **Əmirov S.T.**, kimya elmləri doktoru, professor
(*Azərbaycan Texniki Universiteti*);
- **Nuriyev H.R.**, fizika-riyaziyyat elmləri doktoru, professor (*AMEA-nın Fizika Institutu*)

Məhərrəmov A.M., Çıraqov M.I., Rəhimov K.Q., Şirinova A.F. Kristalloqrafiya və kristallokimya. *Ali məktəblər üçün dərslik. Bakı, «Bakı Universiteti» nəşriyyatı, 2008, 534 s.*

Kitabda müasir kristalloqrafiya və kristallokimya elminin nəzəri və təcrübi məsələlərinə aydınlıq gətirilmiş və dərsliyin uyğun fəsilləri müəlliflərin elmi tədqiqatlarının nəticələri ilə zənginləşdirilmişdir.

Dərslik geologiya, kimya, fizika, materialşünaslıq ixtisasları üzrə bakalavriyat və magistratura təhsil pillələrində təhsil alan tələbələr və bu sahələrdə çalışan elmi işçilər üçün nəzərdə tutulur.

MÜNDƏRICAT

| | |
|--|----|
| Ön söz | 7 |
| Giriş | 9 |
| I fəsil. Kristallik maddələr, fəza qəfəsi, kristal quruluşu anlayışı | 16 |
| 1.1. Kristallik maddələr | 16 |
| 1.2. Fəza qəfəsi, kristal quruluşu anlayışı..... | 21 |
| II fəsil. Kristalların əmələ gəlməsi və göyərdilməsi | 28 |
| 2.1. Kristallaşma | 28 |
| 2.2. Kristalların göyərdilmə üsulları..... | 34 |
| III fəsil. Bucaqların sabitliyi qanunu və stereoqrafik proyeksiya üsulu | 38 |
| 3.1. Bucaqların sabitliyi qanunu | 38 |
| 3.2. Stereoqrafik proyeksiya | 40 |
| IV fəsil. Kristallik maddələrin simmetriyası | 43 |
| 4.1. Qapalı simmetriya əməliyyatları | 43 |
| 4.2. 32-nöqtəvi (simmetriya növü, simmetriya sinfi) simmetriya qrupu | 52 |
| 4.3. 32-nöqtəvi simmetriya qrupunun təsnifatı..... | 56 |
| 4.4. Ekvivalent vəziyyətlər sistemi | 60 |
| 4.5. Simmetriya elementlərinin və qruplarının işarələnməsi | 63 |
| <i>Məsələlər</i> | 66 |
| V fəsil. Kristalların formaları (izoedr) | 69 |
| 5.1. Aşağı kateqoriyanın bəsit formaları | 74 |
| 5.2. Orta kateqoriyanın bəsit formaları..... | 76 |
| 5.3. Ali kateqoriyanın bəsit formaları..... | 81 |
| <i>Məsələlər</i> | 85 |
| VI fəsil. Kristalloqrafik simvollar | 87 |
| 6.1. Parametrlər nisbətinin sabitliyi qanunu | 87 |

| | | |
|--------------------|---|-----|
| 6.2. | Kristalloqrafik oxların seçilməsi | 95 |
| 6.3. | Kristal üzünün və tilinin simvollarının təyini. Veys qanunu | 99 |
| | <i>Məsələlər</i> | 105 |
| VII fəsil. | Kristallik maddələrin real formaları | 107 |
| 7.1. | Formaların kristalloqrafik müxtəlifliyi | 107 |
| 7.2. | Kristal ikiləşmələri | 112 |
| 7.3. | Antisimmetriya və epitaksiya | 115 |
| VIII fəsil. | 14 Brave qəfəsi | 118 |
| | <i>Məsələlər</i> | 124 |
| IX fəsil. | Kristal quruluşunun simmetriyası | 127 |
| 9.1. | Köçürmə komponentli simmetriya elementləri | 127 |
| 9.2. | Fəza qrupu | 133 |
| 9.3. | Ekvivalent vəziyyətlər sistemi | 139 |
| | <i>Məsələlər</i> | 141 |
| X fəsil. | Kristallokimyanın eksperimental üsulları | 143 |
| 10.1. | Rentgen quruluş təhlili anlayışı | 143 |
| 10.2. | Kristal difraksiya şəbəkəsi kimi | 148 |
| 10.3. | Faza problemi – rentgen quruluş təhlilinin əsas problemidir | 160 |
| 10.4. | Quruluşun təyin üsulları | 167 |
| 10.5. | Elektronografiya | 170 |
| | Kristallokimyanın eksperimental üsullarına dair tipik məsələlər və onların həlli | 173 |
| | <i>Məsələlər</i> | 175 |
| XI fəsil. | Kristal quruluşunun təsviri | 176 |
| 11.1. | Sıx yerləşmə prinsipi | 176 |
| 11.2. | Koordinasion çoxüzlülərlə quruluşun təsviri | 186 |
| 11.3. | Bir elementar qəfəsin kimyəvi tərkibi | 188 |
| | <i>Məsələlər</i> | 190 |
| XII fəsil. | Quruluşu təyin edən əsas faktorlar | 193 |
| 12.1. | Ionların effektiv radiusları | 193 |
| 12.2. | Atomların metallik radiusları | 201 |
| 12.3. | Atomların kovalent radiusları | 204 |

| | | |
|--------------------|---|-----|
| 12.4. | Atomların Van-der-Vaals radiusları | 207 |
| 12.5. | Müxtəlif koordinasiya ədədləri üçün quruluşun həndəsi davamlılıq sərhədləri | 209 |
| 12.6. | Ionların polyarlaşması | 212 |
| 12.7. | Ion tipli quruluşlar üçün Polinq qaydası..... | 215 |
| | <i>Məsələlər</i> | 220 |
| XIII fəsil. | Kristal quruluşlarında kimyəvi rabitə tipləri | 222 |
| 13.1. | Atomun elektron quruluşu | 222 |
| 13.2. | Ion rabitəsi | 228 |
| 13.3. | Kovalent rabitə | 231 |
| 13.4. | Metallik rabitə | 237 |
| 13.5. | Van-der-Vaals rabitəsi..... | 238 |
| 13.6. | Kristallarda keçid rabitələr | 239 |
| | <i>Məsələlər</i> | 243 |
| XIV fəsil. | Izomorfizm, polimorfizm və polisomatizm | 244 |
| 14.1. | Izomorfizm | 244 |
| 14.1.1. | Birinci növ bərk məhlul..... | 247 |
| 14.1.2. | İkinci növ bərk məhlul..... | 258 |
| 14.1.3. | Defektli quruluşlar..... | 262 |
| 14.2. | Polimorfizm | 267 |
| 14.2.1. | Polimorf çevrilmənin quruluşa görə təsnifatı | 275 |
| 14.3. | Politipizm | 284 |
| 14.4. | Kalsium və nadir torpaq elementlərinin silikatlarında polimorfizm və politipiya | 285 |
| 14.5. | Polisomatizm | 293 |
| XV fəsil. | Real kristalların quruluşu və quruluş defektləri | 303 |
| 15.1. | Kristal quruluşlarında nöqtəvi defektlər | 304 |
| 15.2. | Kristal quruluşlarında dislokasiya | 307 |
| XVI fəsil. | Kristallik maddələrin fiziki-kimyəvi xassələrinin quruluştan asılılığı | 312 |
| 16.1. | Kristalların sərtliyi və ərimə temperaturu..... | 313 |
| 16.2. | Kristallarda ayrılma qabiliyyəti | 315 |
| 16.3. | Kristalların rəngi və optik xassələri..... | 317 |
| 16.4. | Kristalların elektrik xassələri..... | 320 |
| 16.5. | Kristalların maqnit xassələri..... | 322 |

| | | |
|---------------------|---|------------|
| 16.6. | Kristalların həll olması | 324 |
| 16.7. | Kristal quruluşunun enerjisi | 327 |
| XVII fəsil. | Qeyri-üzvi birləşmələrin kristalokimyası | 334 |
| 17.1. | Quruluş tiplərinin kristalokimyəvi təsnifatı..... | 334 |
| 17.2. | Sadəətərkibli birləşmələrin kristalokimyası | 342 |
| 17.2.1. | Elementlərin quruluşu və dövrü sistemin kristalokimyəvi qanunauyğunluqları | 343 |
| 17.3. | Intermetallik birləşmələrin kristalokimyası..... | 354 |
| 17.4. | Binar və üçkomponentli birləşmələrin kristalokimyası ... | 365 |
| | A. Binar birləşmələrin kristalokimyası..... | 366 |
| | B. Üçkomponentli birləşmələrin kristalokimyası..... | 382 |
| 17.5. | Mürəkkəbtərkibli oksidlərin kristalokimyası..... | 395 |
| 17.6. | Boratların kristalokimyası | 428 |
| 17.7. | Sulfidlərin və sulfoduzların kristalokimyası..... | 431 |
| XVIII fəsil. | Üzvi və kompleks birləşmələrin kristalokimyası | 440 |
| 18.1. | Üzvi birləşmələrin kristalokimyası..... | 440 |
| 18.1.1. | Molekulların ölçüləri və formaları. Rabitənin uzunluğu .. | 442 |
| 18.1.2. | Molekulların simmetriyası..... | 455 |
| 18.1.3. | Molekullarda ekvivalent vəziyyətlər sistemi | 461 |
| 18.1.4. | Üzvi kristalların quruluşunda sıxyerləşmə | 465 |
| 18.1.5. | Molekulyar kristal quruluşlarının təsviri | 472 |
| 18.1.6. | Üzvi kristallarda izomorfizm..... | 495 |
| 18.1.7. | Üzvi kristalların quruluşunda homotipiya | 498 |
| 18.1.8. | Üzvi kristallarda polimorfizm | 500 |
| 18.2. | Kompleks birləşmələrin kristalokimyası | 502 |
| XIX fəsil. | Təbiətdə simmetriya | 509 |
| | Ədəbiyyat | 517 |
| | Əlavələr | 520 |

ÖN SÖZ

Kitabın yazılmasında məqsəd tarixi inkişaf yolu keçmiş kristalloqrafiya və XX əsrin 30-cu illərində yaranmış kristallokimya elmlərinin hadisə və qanunları, elmi nailiyyətləri ilə geniş oxucu kütləsini məlumatlandırmaqdır. Görkəmli təbiətşünas alimlərin ifadəsi ilə desək, 1912-ci ildə rentgen şüalarının kristallardan difraksiyasının kəşfi, 50-ci illərdə yeni kristalların alınması və texnikanın müxtəlif sahələrində tətbiq olunması XX əsri kristallar əsri adlandırmağa imkan verir.

Son illərdə kristalloqrafiya və kristallokimya elminin əhəmiyyəti daha da yüksəlmişdir. Hazırda müasir elm və texnologiyanın elə bir sahəsi yoxdur ki, orada kristallik maddələrdən istifadə olunmasın. Kristallar nanotexnologiya, ifratkeçirici, yarımkəçirici, lazerlər, dərman maddələri və s. kimi xüsusi əhəmiyyət kəsb edən sahələrdə istifadə olunur. Müasir tələbatlara cavab verən cihazların hazırlanmasını kristallarsız təsəvvür etmək olmaz.

Dərslərdə kristallik maddələrin mahiyyəti açılır, onun əsas xassələrinə aydınlıq gətirilir. Ta qədimdən insanlara məlum olan simmetriya anlayışı kristal formalarında, molekulda və quruluşda simmetriya kimi aşkarlanır. Burada kristal formaları (izodrlər) və onların həndəsi təsviri araşdırılır, elmi tədqiqat üsulları barədə məlumatlara geniş yer verilir. Kitabda həmçinin quruluşun təsviri, hissəciklərin ölçüləri haqda məlumatlar, bunların quruluş və xassələri ilə əlaqəsi göstərilir. İzomorfizm, bərk məhlul, polimorf çevrilmə, polisomatizm hadisələrinin izahı müəlliflərin elmi işlərinin nəticələri ilə zənginləşdirilir. Maddələrin kristallokim-

yəvi sistemləşdirilməsində quruluş haqqında yeni məlumatlardan geniş istifadə olunmuşdur. Kitabda qeyri-üzvi, üzvi və kompleks birləşmələrin kristallokimyasına xüsusi yer ayrılır, həmçinin təbiətdə simmetriya haqda yığcam şəkildə məlumatlar verilir.

Tərkib-quruluş-xassə və tərkib-quruluş-əmələgəlmə şəraiti arasında kristallokimyəvi əlaqə yaratmaqla kristallik maddələrin məqsədli sintezi problemi müxtəlif fəsillərdə ətraflı araşdırılır.

XX əsrin ortalarında kristalloqrafiya və kristallokimya fundamental elmlər sahəsinə daxil olmuşdur. Bu elmlərin bazasında molekulyar biologiya elminin yaranması böyük tarixi hadisədir. Kristalloqrafiya və kristallokimya sahəsində 19 nəfər alim Nobel mükafatına layiq görülmüşdür.

Müəlliflər

GIRIŞ

Elmin tarixi – elə elmin özüdür. Təbiətdə öz gözəllikləri - xarici forma və rəngləri ilə asanlıqla aşkarlanan müxtəlif mineral nümunələri qədim dövrdən insanların diqqətini cəlb etmişdir. İnsanlar daşlardan müxtəlif bəzək və ya məişət əşyalarının hazırlanmasında geniş istifadə etməklə daşlar (kristallar) haqqında ilk primitiv «elmi» araşdırmalarını aparmışlar. Öyrənmənin əsas prinsipi daşlaşmış gözəllik aləmində ümumi və fərqli cəhətləri müəyyən edib, onlar arasında qanunauyğunluqları təyin etmək olmuşdur.

Hələ 1825-ci ildə alman filosofu K.Marks «Kristalloqrafiyanın tarixi» əsərində yazırdı: «istedadlı yunanlar tərəfindən araşdırılan çoxlu miqdarda fənlər sırasında kristallar haqqında təlimə rast gəlinmir. Ancaq qədim yunanlara müasir kristalloqrafiya elminin əsasını təşkil edən «simmetriya» anlayışına görə minnətdarıq. Qədim yunan heykəltəraşı Pifaqor (eramızdan əvvəl V əsr) təbiət və incəsənətdə «simmetriyanı» gözəllik və harmoniya ilə əlaqələndirirdi. Beləliklə, qədim zamanlarda istənilən sistemlərdə harmoniya – uyğunluq yaratmaq üçün simmetriya anlayışı meydana gəlir. Simmetriya əşyanın gözəlliyini, baxımlılığını təmin edən vasitə kimi yaranır. Görkəmli alim K.Veyl göstərirdi ki, simmetriya – insanın yüz illərlə qayda-qanunu, gözəlliyi, nizamlılığı, mükəmməlliyi anlamaq və yaratmaq yolları axtarışında arxalandığı ideyadır.

Türk ornament sənətkarlığında «simmetriya» anlayışı geniş əksini tapmışdır. Azərbaycan kristallokimya məktəbinin əsasını qoyan görkəmli alim Xudu Surxay oğlu Məmmədov (1927-1988) «Naxışların yaddaşı» (Bakı, 1988 il) əsərində ornamentlərin simmetriyasını geniş araşdırır və naxışların bu xüsusiyyətlərinə görə türkçülüyn izlənməsini öndəmə gətirir. Əsərdə təsvir olunmuş bir sıra naxışlar tarixi qədimlik baxımından diqqəti cəlb edir. Eramızdan əvvəl ikinci minilliyin sonu və birinci minilliyin əvvəlinə təsadüf edən, Azərbaycanın Qazax rayonunun Sarıtəpə qədim yaşayış sahəsindən tapılmış dairəvi gil möhürlər – iki, üç və dörd

tərtibli simmetriya oxlarına malikdir. Şərq ornament yaradıcılığında ən çox istifadə olunan element – «allah» sözü ilə Bərdə (XIII əsr), Şeyx Səfi (Ərdəbil, XVI əsr) türbələrinin səthləri simmetriya qanununa əsaslanaraq örtülmüşdür. Bu naxışlar «allah» sözlərinin dördtərtibli simmetriya elementi ilə bağlılığından yaranır. Sultaniyyə (Təbriz yaxınlığında), Ulcaytu mavzoleyinin (1307-1313 illər) səthi «Məhəmməd» və «Əli» sözləri ilə sıx yerləşmə prinsipinə əsaslanaraq örtülür, naxışın müstəvi simmetriya qrupu P6-ya uyğun olur. Şirvanşahlar sarayının (Bakı, XVI-XV əsrlər) medalyonlardan biri «Əli» sözünün üç dəfə qabarıq və üç dəfə çökəklik fırlanmasının nəticəsidir. Bu medalyonun simmetriyasının altıtərtibli aynalı ox simmetriyasına tabe olduğunu göstərir.

Kristallik maddələrin quruluşlarının öyrənilməsindən yüzllərlə il əvvəl, bir sıra memarlıq abidələrində rast gələn naxışlar, quruluş öyrənildikdən sonra real kristal quruluşlarında öz əkslərini tapmışlar. XIII əsr Bərdə və Türkiyənin Mərdin şəhərlərinin memarlıq abidələrinin naxışlarında, silisium-oksigen tetraedr torlarından birinə rast gəlinir. Naxış, müstəvinin fasiləsiz və periodik olaraq altıbucaqlı, dördbucaqlı və üçbucaqlarla doldurulmasının ən simmetrik hallarından biridir. Belə naxışın müstəvi simmetriya qrupu $6/m$ olur. Bərdə (XIII əsr) mavzoleylərində təsvir olunan naxış SiO_2 -nin modifikasiyalarından birinin quruluşu ilə eynidir.

Orta əsr Şərq ornamentlərində ən çox yayılmış naxışlardan biri də 1,3,5-trifenilbenzol birləşməsinin kristal quruluşunda molekulların sıx yerləşməsinə uyğun olan naxışdır.

Avropadan bir neçə əsr əvvəl Şərqdə minerallar və kristallar (qiymətli daşlar) haqqında olan elm inkişaf tapmışdır. Bu sahədə ilk tədqiqatlar Xorazmlı məşhur alim-ensiklopediyaçı Əbu-Reyhən-Məhəmməd-ibn-Əhməd Əl-Biruninin (973-1048) adı ilə bağlıdır. Onun əsərlərində mineralların rəngi və formaları haqqında dövr üçün dəyərli məlumatlar verilir. O, dövrün görkəmli filosof-həkim və təbiətşünas alimi Əbu-Əli İbn-Sina (Avisenna, 980-1037) ilk dəfə mineral maddələrin təsnifatını

vermişdir. Kristallar haqqında elmin inkişafında onun böyük rolu olmuşdur.

1611-ci ildə görkəmli alman astronomu İoqan Keplerin «Yeni il hədiyyəsi və ya altıbucaqlı qar dənələri haqqında» kitabı nəşr olunmuşdur. İsveçrə alimi M.A.Kapeller (1685-1769) bu kitabdan çox sonra «kristalloqrafiya» anlayışını yaratsa da, göstərilən əsəri kristalloqrafiya sahəsində ilk tədqiqat adlandırmaq olar. Kitabda Kepler kral məsləhətçisinə hədiyyə verməyə gedərkən yol boyu düşüncələrini orijinal və yumorlu formada qələmə almışdır. Kitab kristalların quruluşu haqqında düşüncələrlə zəngindir. Keplerin diqqətini ilk növbədə qar dənələrinin yalnız altıbucaqlı formada düşməsi, nə üçün beş və ya yeddi bucaqlı formada olmaması cəlb etmişdir. Keplerin düşüncələrini müasir elmi dillə aşağıdakı kimi ifadə etmək olar: nə üçün cansız təbiətdə beş və altı tərtibliyə yuxarı simmetriya oxları olmur? Bu məsələ 240 il sonra görkəmli fransız kristalloqrafı Oqyust Brave tərəfindən ümumi şəkildə həllini tapmışdır. Bravenin əsərində hissəciklərin sıx yerləşmə əmələ gətirmə prinsipləri barədə məlumat verilir, qar dənəciklərində ayrı-ayrı şüalar arasında bucağın 60° olduğu göstərilir.

1669-cı ildə Danimarka alimi Nils Stenon (1638-1686; anatom, geoloq, katolik episkopu) kristallarda bucaqların sabitliyi qanununu kəşf etmişdir. Kristalloqrafiyada bu kəşf, hadisəni qanun şəklində dəqiqləşdirən (1783) fransız kristalloqrafı Жан Batist Lui Rome-de-Lilin (1736-1790) adı ilə bağlıdır.

Kristalloqrafiya sahəsində kəşflərdən biri də fransız alimi Rene Жyуист Hayuinin (1743-1822) tam ədədlər qanunudur. Hayuinin qanununa görə, fəza koordinat sistemində kristalın ixtiyarı üzünün vəziyyəti üç tam ədədlə ifadə oluna bilər.

Bu qanun atom nəzəriyyəsinin əsasını qoyan görkəmli ingilis alimi Жон Dalton (1788-1844) tərəfindən kimyada tam ədədlər nisbəti qanununun kəşf edilməsinə böyük təsir göstərmişdir. Müəyyən dövr Dalton Parisdə olmuş və Hayuinin mühazirələrini dinləmişdir. Dalton hesab edirdi ki, kimyəvi birləşmələrdə atomlar simmetrik yerləşir. Bu dövrə qədər simmetriya dedikdə

yalnız simmetriya müstəvisi nəzərdə tutulurdu. 1809-cı ildə alman alimi X.S.Veys (1780-1856) simmetriya əməliyyatlarına simmetriya oxlarını da daxil etmişdir.

1815-ci ildə Veys kristallik sistemlər – sinqoniyalar anlayışını yaradır. Bu kristallik maddələrin simmetriya əsasında təsnifatının başlanğıcı idi.

1820-ci ildə Almaniyada nəşr olunan «Fizika lüğəti» jurnalında I.H.Hesselin (1796-1872) «Kristal» adlı qısa həcmli məqaləsi çap edilmişdir. Bu tədqiqat əsərində ilk dəfə həndəsi fiqurların bu və ya digər nöqtəvi simmetriya qruplarına uyğun olmasının təsnifatı verilir. Hesseli yalnız kristal çoxüzlülər deyil, ümumi həndəsi çoxüzlülər maraqlandırdığından, onun işi ümumi həndəsi mahiyyət kəsb edir. O göstərirdi ki, kristal çoxüzlülərdə 32 simmetriya sinfi mümkündür, yəni bütün kristalları 32 nöqtəvi simmetriya qrupu üzrə paylamaq olar. Təəsüf ki, Hesselin bu kəşfi öz dəyərini ölümündən çox sonralar ala bilməmişdir.

1835-ci ildə M.L.Frankenqeym (1801-1869) və 1848-ci ildə O.Brave (1811-1863), kristalların şəbəkəli quruluşa malik olmasını və müasir quruluş kristalloqrafiyasının əsasını təşkil edən 14 qəfəs tipinin mümkünlüyünü göstərirlər.

1890-1891-ci illərdə alman riyaziyyatçısı A.Şenflis (1853-1928) qrup nəzəriyyəsi əsasında 230 fəza simmetriya qrupunu çıxarmışdır. Bu kəşfdən bir qədər sonra rus kristalloqrafı E.S.Fyodorov həndəsi üsulla 230 fəza simmetriya qrupunun mümkünlüyünü göstərmişdir. Beləliklə, XIX əsrin sonlarında simmetriya haqqında təlimlər kristallar haqqında elmə böyük töhfələrini vermişdir.

Müasir kristalloqrafiya və kristallokimya ilk növbədə simmetriya haqqında təlimlə başlayır. Bu təlim təbiətşünaslıq elmləri – geologiya, kimya, fizika, biologiya, riyaziyyat sahəsində forma, quruluş, sistemlər arasında oxşar və fərqli cəhətləri aşkarlamaq üçün ümumi qanunauyğunluqların müəyyənləşdirilməsində geniş istifadə olunur.

XX əsrdə kristalloqrafiya sahəsində iki mühüm elmi kəşf diqqəti cəlb edir: birincisi, rentgen şüalarının kristallardan

difraksiyası (Laue, 1912-ci il); ikincisi, texniki əhəmiyyətli monokristalların alınması (1950-ci ilin sonu - 1960-cı ilin əvvəlləri). Birinci əsasında yeni fundamental elmi istiqamət - kristallik maddələri atom və molekul səviyyəsində öyrənən rentgen quruluş təhlili kimi eksperimental bazaya malik kristallokimya istiqaməti yarandı. Dəyərli fiziki-kimyəvi xassələrə malik monokristalların elm və texnikanın müxtəlif sahələrində tətbiq olunması, XX əsri monokristallar əsri adlandırmağa imkan verir.

1920-ci illərin axırlarında quruluş haqqında müəyyən məlumatlar toplusu yarandıqdan sonra, kristallik maddələrin quruluşu ilə kimyəvi tərkibi arasında əlaqə yaratmaq məqsədi ilə kristallokimya meydana gəlmişdir. Kristallarda atomların yerləşməsi ilə onların kimyəvi tərkibi və xüsusiyyətləri arasındakı asılılığa əsaslanan kristallokimyəvi qanunauyğunluqlar keçən əsrin 20-ci illərindən başlayaraq U.Q.Breqq, U.L.Breqq, V.Qoldşmidt və L.Polinqin əsərlərində öz əksini tapmışdır. Bu qanunauyğunluqlar əsasən sadə qeyri-üzvi birləşmələrin kristal quruluşlarının təyinatına əsaslanırdı. Mineralların, ilk növbədə silikatların kristal quruluşlarının xüsusiyyətləri daha ətraflı araşdırılırdı. Bu ilk növbədə həmin birləşmələrin rentgenquruluş tədqiqat üçün tələb olunan mükəmməl monokristallarının olması ilə bağlı idi. Mineralogiyanın problemləri bərk cisimlər kimyasının qanunauyğunluqlarının öyrənilməsi ilə bağlı olduğundan, mineralların kristal quruluşunun müəyyən edilməsi təbii birləşmələr kimyası – mineralogiyanın ən vacib məsələsi idi.

Az sonra mineralların quruluşunda aşkar edilmiş qanunauyğunluqlar kimyanın bütün sahələrinə nüfuz etdi. Bərk cisimlər fizikası və kimyası ilə yanaşı kristallokimya müstəqil elm sahəsi kimi inkişaf etməyə başladı.

Kristallokimya kimyəvi rabitələrin təbiətini araşdıraraq müəyyən stabil anion qrupları-quruluş vahidlərinin ayrılması əsasında mineral əmələgəlmə proseslərini və quruluş tiplərini proqnozlaşdırmağa imkan verir. Kimyəvi sistemlərin kristallokimyəvi təhlili materialşünaslıqda sistemin başlanğıc

komponentlərinin quruluşunu bilməklə sistemdə mövcud ola biləcək birləşmələr haqqında dəqiq mülahizələr etməyə (polisomatizm) imkan verir ki, bu da kimyəvi birləşmələrin məqsədli sintezinin əsasını təşkil edir.

Kristallokimyanın əsas problemlərindən biri də maddələrin fiziki-kimyəvi xassələri ilə onların tərkibi və quruluşu arasında həmçinin, tərkib – quruluş – əmələgəlmə şəraiti arasında əlaqə yaratmaqdır. Bu problemlərin nəzəri işlənməsi birləşmələrin xassələri haqqında əvvəlcədən fikir söyləməyə, tələb olunan xassəli (yüksək odadavamlı, mexaniki bərkliyi olan birləşmələr, yarımkeçirici, ifratkeçirici, ionkeçirici materiallar və s.) maddələrin sintezinə zəmin yaradar. Kristallokimya qeyri-üzvi kimyanın, yarımkeçiricilər fizikasının, mineralogiyanın, geokimyanın, fiziki-kimyanın, bərk cisimlər fizikasının bir sıra problemlərinin (məsələn: maddələrin xassələrinə təsir edən «real quruluşlar» problemi, müxtəlif tip quruluş defektləri və s.) aydınlaşdırılmasında həlledici rol oynamışdır.

Kristalloqrafiya və kristallokimyanın inkişafı nəinki yeni elmi istiqamətlərin, hətta yeni fundamental elm sahələrinin inkişafına və meydana çıxmasına zəmin yaratmışdır. Akademik N.V.Belov göstərirdi ki, «uzun müddət yer qabığının 95%-ni təşkil edən silikatlar haqdakı təsəvvürlərimiz dumanlı olmuşdur. Yalnız XX əsrdə kristalloqrafiya və kristallokimya vasitəsilə silikatların dəyərli təbiəti barədə məlumatlara bildik». Məşhur alim Ж.Бernal molekulyar biologiyanın yaranmasına əsaslanaraq göstərdi ki, «biz kristalloqraflar üçün o fakt əhəmiyyət kəsb edir ki, molekulyar biologiya sahəsindəki böyük elmi nailiyyət bizim fənnin tətbiqinə əsaslanaraq inkişaf tapmışdır». Bioloji aktiv maddələrin quruluşunun rentgen quruluş təhlili üsulu ilə öyrənilməsi molekulyar biologiya kimi fundamental elmi istiqamətin əsasını qoydu.

Kristalloqrafiya elminin Azərbaycanda zəngin və uğurlu inkişaf tarixi vardır. Ölkəmizin ilk kristalloqraf alimi A.Z.Vəzirzadə 1922-ci ildə Sarbonna Universitetini bitirəndən sonra Bakıda kristallomorfologiya sahəsində ilk elmi məktəb

yaratmışdır. Quruluş kristalloqrafiyası sahəsində elmi nailiyyətlər, 1956-cı ildə SSRI EA Kristalloqrafiya Institutunun aspiranturasını bitirmiş və yüksək uğurla dissertasiya müdafiə etmiş, X.S.Məmmədovun Bakıya qayıtdıqdan sonrakı elmi fəaliyyətilə bağlıdır. Həmin ildə Azərb.EA Kimya Institutunda «Kristallokimya» laboratoriyası fəaliyyətə başlayır. Bu dövr kristallik maddələrin quruluşlarının açılması üçün, eksperimental materiallar fotoqrafik üsullarla alınır və «Ştrips» vasitəsilə hesabatlar aparılırdı.

Bu çətinliklərə baxmayaraq, quruluş sahəsində dövrün problem məsələləri kimi duran ksonotlit, vollastonit, kanasit, delxayelit, lomontit və bir sıra digər mürəkkəb tərkibli mineralların quruluşları təyin edilmişdir. Bu işlər o zaman, artıq «Bakı kristalloqrafiya məktəbi» adı ilə tanınan laboratoriyaya dünya şöhrəti gətirmişdir.

1976-cı ildə bu məktəbin yeni yüksəliş dövrü başlamışdır. Həmin il quruluş analizi üçün son dərəcə müasir olan kompüterlə təchiz edilmiş, «Sintex P2₁» avtomatik difraktometri Bakıya gətirilmişdir. Moskvadan sonra ikinci cihazın Bakıya gətirilməsi X.Məmmədovun elmi işlərinə dövlətin yüksək qayğısının nəticəsi idi. Həmin illər onlarca mineralların, qeyri-üzvi, üzvi və kompleks birləşmələrin quruluşu uğurla həll edilmişdir.

Azərbaycanda üzvi kristallokimyanın inkişafında və bir elm kimi formalaşmasında akademik A.M.Məhərrəmovun rəhbərliyi ilə aparılan elmi tədqiqatların böyük rolu olmuşdur. Alimin üzvi kimyanın son illər geniş inkişaf edən iri ölçülü karboksikllərin, o cümlədən, on iki üzvlü, tsikli karbohidrogenlərin sintezi və quruluş sahəsindəki tədqiqatları mütəxəssislər tərəfindən yüksək qiymətləndirilmiş və ona dünya şöhrəti gətirmişdir. 2007-ci ildən etibarən Bakı Dövlət Universitetinin ən müasir APEX II avtodifraktometri fəaliyyət göstərir. Burada aparılan elmi tədqiqatların Azərbaycan alimlərinin dünya elminə yeni töhfələri olacağına əminik.

I FƏSİL

KRISTALLIK MADDƏLƏR, FƏZA QƏFƏSİ, KRISTAL QURULUŞU ANLAYIŞI

1.1. Kristallik maddələr

Təbii proseslər nəticəsində əmələ gələn və laboratoriya şəraitində alınan maddələrə müxtəlif aqreqat hallarının birində rast gəlinir. Maddələrin aqreqat halı iki enerji ilə müəyyən olunur. Bunlar hissəciklər arasındakı rabitə enerjisi və hissəciklərə ətraf mühit temperaturunun təsiri nəticəsində yaranan istilik hərəkəti enerjisidir. Bərk cisimlərdə hissəciklər arasındakı əlaqə güclü olduğundan bu maddələr fəzada öz formasını saxlaya bilər. İkinci tip enerjinin üstünlük təşkil etdiyi hallar üçün maddənin qaz halı daha səciyyəvidir. Göstərilən iki energetik vəziyyətin aralıq halı mayelərdə təsadüf olunur. Maye halda hissəciklər arasında əlaqə qüvvəsinin nisbətən yüksək olması istilik hərəkət enerjisini müəyyən qədər zəiflədir. Bunun nəticəsində mayələr xüsusi formaya malik olmasalar da, müvafiq şəraitdə tarazlıqlarını saxlaya bilər.

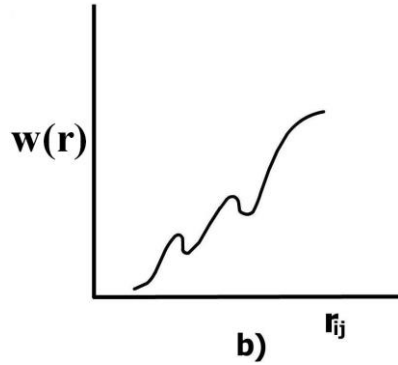
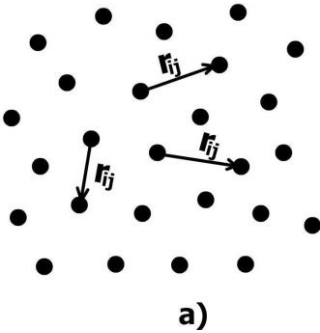
Göstərilənlərlə bərabər, ixtiyari kondensə olunmuş cisimlər, onları təşkil edən material hissəciklərin (molekul, atom və ionlar) özlərinə xas quruluş yaratmaları ilə səciyyələnir. Bu quruluşlarda hissəciklərin bir-birinə nəzərən yerləşməsi müəyyən nizamlılıq dərəcəsi ilə xarakterizə olunur. Nizamlılığın yaranması molekullararası (atomlararası, ionlararası) qarşılıqlı təsirin təbiətindən və hissəciklərin ölçülərindən asılıdır. Kondensə olunmuş sistemlərdə hissəciklərin nizamlılıq dərəcəsi üç faktorla təyin olunur: birincisi, «hissəciklərarası» qarşılıqlı təsirin gücü və xarakteri (kimyəvi rabitənin təbiəti), ikincisi, «hissəciyin» forma və ölçüsü (həndəsi faktor) və üçüncüsü, fiziki-kimyəvi şərait (termodinamiki faktor).

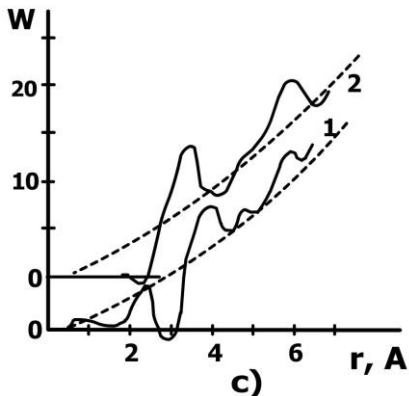
Hissəciklərin nizamlılıq dərəcəsindən asılı olaraq maddələr iki

qrupa ayrılır:

- hissəcikləri yüksək nizamlılığa malik olan maddələr, yəni kristallik maddələr;
- hissəcikləri aşağı nizamlılığa malik olan maddələr, yəni bərk amorf, maye və qaz halında olan maddələr.

Maye və amorf cisimlər yüksək nizamlılığa malik olmur, onların quruluşu statistik aşağı nizamlılıq dərəcəsi ilə səciyyələnir (şəkil 1.1a). Belə sistemlərdə ixtiyari atomlardan birini fiksə etsək, bu halda onun ətrafında yerləşən atomların vəziyyəti $W(r)$ radial paylanma funksiyası ilə təyin olunur (şəkil 1.1b). Bu funksiya verilən atomlardan r məsafədə yerləşən bu və ya digər növ atomların rast gəlmə ehtimalı, xüsusi halda isə yaxın atomların sayı və onlara qədər olan məsafə ilə təyin olunur. Yaxın və digər atomların statistik sayının tam ədəd olması mütləq deyildir; bu halda atomlararası məsafə ciddi fiksə olunmur, paylanma funksiyalarındakı maksimumlar atomların ən çox rast gəldiyi məsafələrə uyğun olur (şəkil 1.1b).





Şəkil 1.1. Radial paylanma funksiyasının təhlili: a) atomların iki ölçüdə paylanma sxemi; b) müəyyən atomlararası məsafənin dəyişmə tezliyi; c) maye qalay (1) və amorf selen (2) üçün $W(r)$ eksperimental əyrisi (qırıq xətlər-orta atom sıxlığının paylanmasına uyğun gəlir).

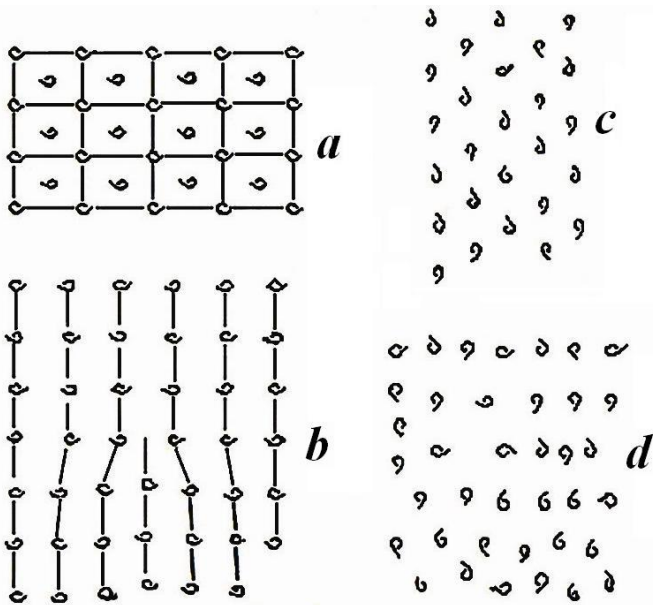
İriölçülü zəncir şəkilli molekullardan təşkil olunmuş polimer maddələr və maye kristallar, quruluşlarına görə kristallik və amorf maddələr arasında yerləşir. Polimer maddələrin molekulları davamlı, möhkəm kovalent rabitə ilə bağlı zəncirvari atom qruplaşmalardan – monomer hissələrdən təşkil olunur. Monomer hissələr eyni quruluşlu olduqda molekullar bir istiqamətdə ciddi dövrililiyə malik olur, quruluş eyni olmayan halda (məsələn: molekul yandan müxtəlif növ radikallar birləşdikdə) bir ölçüdə dövrilik şərti xarakter daşıyır. Polimer maddələrdə molekullar bir ölçüdə dövriliyə malik olduğundan quruluşda onların bir-birinə paralel yerləşməsi energetik cəhətdən daha əlverişlidir. Polimer molekullarının çox uzun olması, onların burulmasına, qatlanmasına, qırışmasına və s. imkan yaradır. Göstərilən əlamətlər polimer maddələrdə hissəciklərin nizamlılığının yüksəlməsini, yəni kristallaşmasını çətinləşdirir. Buna görə də polimer maddələrin quruluşunda müxtəlif tərtibli nizamlılıq müşahidə olunur. Belə maddələrdə nizamlılıq ideal kristallara nisbətən aşağı, mayelərə nisbətən isə yüksəkdir. Polimerlərin quruluşunda amorf maddələr və mayelərdən fərqli olaraq molekulların yerləşməsindəki paralellik onlarda anizotropluq xassəsi yaradır.

Quruluşda hissəciklərin nizamlılıq dərəcəsinə görə kristallar və mayelər arasında əmələ gələn və faza tarazlığının termodinamiki

prinsipləri tam ödənən hal-maye kristallarda da mövcuddur. Belə maddələr müəyyən temperatur intervalında stabil olur, daha yuxarı temperaturlarda maye, aşağı temperaturlarda isə kristal halına keçir. Maye kristalların xassələrini və quruluşunu səciyyələndirən əsas əlamət onları əmələ gətirən molekulların uzunsov formaya malik olmasıdır. Maye kristalların quruluşunda iki xarakterik nizamlılıq müşahidə olunur: nizamlılıq, molekulların paralel yerləşməsinin məhsuludur, ikinci halda isə molekulların qruplaşaraq lay əmələ gətirməsinin nəticəsidir.

Şəkil 1.2-də əsas kondensə olunmuş sistemlərin quruluşu sxematik olaraq göstərilir.

Kristallik maddələrin quruluşunda hissəciklərin yüksək nizamlı yerləşməsi üçölçülü, ikiölçülü (laylı quruluşlarda) və ya birölçülü (zəncirvari quruluşlarda) dövriliyə malik olur. Kristallarda yüksək nizamlılığı atomlar, ionlar və ya molekullar yaratdığından və onların ölçüləri anqstrom ($1\text{\AA}=10^{-8}\text{sm}$) tərtibində olduğundan, bu dövriliyi adi optik mikroskopla müşahidə etmək mümkün olmur. Ancaq yüksək ayırdetmə qabiliyyətinə malik olan elektron mikroskoplarında hissəciklərin nizamlılığı müəyyən qədər müşahidə edilə bilər. Kristallik maddələrin formaları olmadıqda, onları xarici görünüşünə görə digər bərk maddələrdən fərqləndirmək olmur.



Şəkil 1.2. Kondensə olunmuş sistemlərin əsas tipləri: a – kristal, b – polimer, c – maye kristal, d – maye və ya amorf maddələr.

Difraksiya üsulları quruluşun təyininə tətbiq olunduqdan sonra yüksək nizamlılıq, nəinki mineral, qeyri-üzvi və üzvi maddələrin hissəciklərinin yerləşməsində, hətta canlı aləm maddələrini (sümüklər, zülallar və s.) təşkil edən hissəciklərin yerləşməsində də müşahidə olunurdu. Göstərilənlərdən nəticə çıxararaq kristallara aşağıdakı kimi tərif vermək olar: kristallik maddələr – bərk, bircinsli, anizotrop və material hissəcikləri yüksək nizamlılığa malik olan, uyğun fiziki-kimyəvi şəraitdə həndəsi çoxüzlülər əmələ gətirən maddələrdir. Bu tip maddələr monokristal və polikristallara ayrılır.

Monokristallar müəyyən istiqamətlərdə nizamlı yerləşmiş anqstrem və ya mikron tərtibində olan kristallitlər və ya kristal bloklardan yaranır. Hər bir maddə quruluş xüsusiyyətlərindən asılı olaraq həndəsi çoxüzlülər əmələ gətirir. Belə kristal

formalarında çoxüzlünün həndəsi elementləri (üz, til və təpə) aydın müşahidə olunur. Monokristallar, izomorf qarışıq və ya quruluşun defektliyi nəzərə alınmazsa, bütün hallarda bircinsli olur. Kristallik maddələrin formaları olmadıqda, onları xarici görünüşünə görə digər bərk cisimlərdən fərqləndirmək olmur. Polikristalların görünən əlamətləri müşahidə olunmur, belə ki, polikristallar çoxlu miqdarda bir-birinə nəzərən nizamsız yerləşmiş ayrı-ayrı kristallitlərdən, kristal bloklardan və s. təşkil olunur. Polikristallarda ayrı-ayrı kristallitlər eynitərkibli (bir monokristalın toz halına salınması) və ya müxtəlif tərkibli ola bilərlər. Məsələn, bazalt suxurunun polikristalları çöl şpatları, avgit, olivin və maqnetit minerallarından təşkil olunmuşdur; evtektik ərintilər təmiz komponentlərin çox kiçik kristallarından və ya müxtəlif tərkibli bərk məhlullardan ibarət olur.

Kristallik maddələrin amorf maddələrə nəzərən geniş yayılması nizamlı halın energetik əlverişliliyi ilə izah olunur. Məlumdur ki, müəyyən sistem öz dayanıqlı halını yalnız daxili enerji və sərbəst enerjinin minimum halında ala bilər. Sərbəst enerjinin azalması isə sistemin tərkib bircinsliliyinə meyl etməsi ilə müşayiət olunur. Sistemin sərbəst enerjisi G , onun entalpiyası (H) və entropiya hissəsi TS (T – mütləq temperatur, S – entropiya) ilə təyin olunur, yəni $G=H - TS$.

Sistemin daxili enerjisinin (entalpiyasının) azalmasının başlıca səbəbi atomların qarşılıqlı təsiridir, yəni sistemin atomları arasında kimyəvi rabitə əlamətlərinin yaranmasıdır. Beləliklə, atomlar qüvvətli kimyəvi rabitə əmələ gətirərkən sistemin daxili enerjisi azalır.

Entropiya – sistemin nizamsızlıq ölçüsüdür. Deməli, sistem həmişə nizamsızlığın artmasına, yaxud da tərkib bircinsliyinə meyl edir. Formuldan görünür ki, sistemin sərbəst enerjisinin azalmasına entropiyanın artması, mütləq temperaturun artması və ya daxili enerjisinin azalması hesabına nail olmaq olar. Mütləq temperaturu artırıdığında sistemə verilən əlavə enerji iki halda özünü göstərə bilər: ya maddə parçalanır, ya da əlavə enerji sistem daxilində müəyyən işə çevrilir. Məsələn: NO_3 qrupunda bu iş

molekulun fırlanmasına səbəb olur, bu da simmetriyanın yüksəlməsilə nəticələnir.

Beləliklə, sərbəst enerjinin azalması simmetriya ilə düz mütənasib olur, yəni yüksək simmetriyalı birləşmələr, daha yüksək temperaturda parçalanmalıdır.

Yüksək istiliyə davamlı polimer almaq üçün çoxlu miqdarda təcrübələr aparılmışdır. Əvvəldən quruluşu bilməklə, polimerin müəyyən boşluqlarına elə molekul (və ya anion qrupları) daxil etmək olar ki, polimerə verilən enerji həmin molekulun rəqsi, ya da fırlanma hərəkətinə sərf olunsun, yəni sistem dağılmağa meyl göstərməsin və əlavə enerji müəyyən işə sərf olunsun.

Kitabın sonrakı fəsilərində kristallik maddələrin fiziki-kimyəvi xassələrinin quruluşla əlaqəsi barədə ətraflı məlumatlar veriləcəkdir.

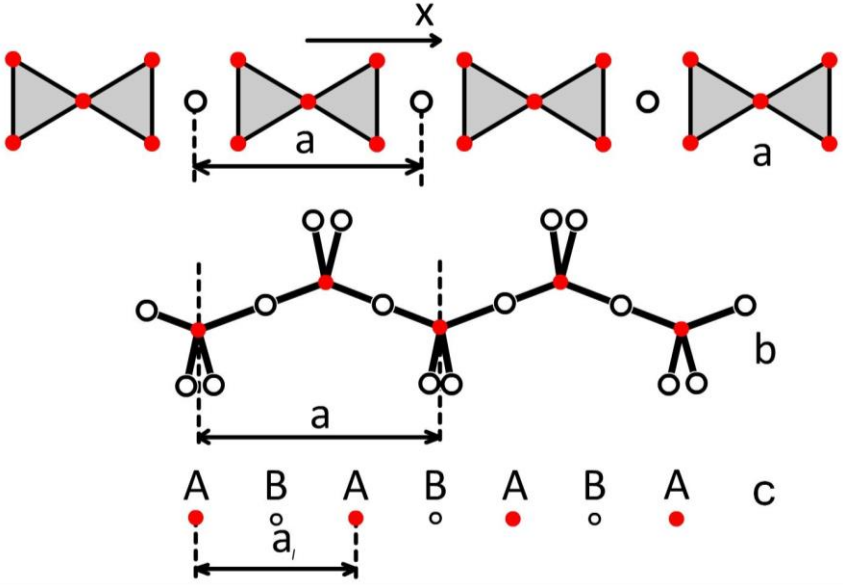
1.2. Fəza qəfəsi, kristal quruluşu anlayışı

Kondensə olunmuş sistemlərdə hissəciklərin nizamlılığının ən yüksək halı fəza qəfəsində əksini tapır və bununla kristallik halın bütün xüsusiyyətləri aydınlaşdırılır. Kristallik maddələri səciyyələndirən əsas əlamətlərdən biri onları təşkil edən material hissəciklərin (atom, ion, molekulların) bir-birinə nəzərən yüksək nizamlı yerləşməsi və bu nizamlıqda ixtiyari istiqamətdə dövriliyin müşahidə olunmasıdır. Bir və ya iki ölçüdə dövriliyə malik quruluşlar, ayrı-ayrı motivlər və ya qədim şərqlə ornamentləri üçün, üç ölçüdə dövrilik isə kristal quruluşları üçün səciyyəvidir.

Şəkil 1.3(a,b,c) bir ölçüdə dövriliyə malik sistemlər verilmişdir. Əgər bu motivlər X oxu istiqamətində yerləşərsə, ən yaxın eyni motiv arasındakı məsafə a ilə işarə olunur və *dövriliyin qiyməti* və ya *parametri* adlanır.

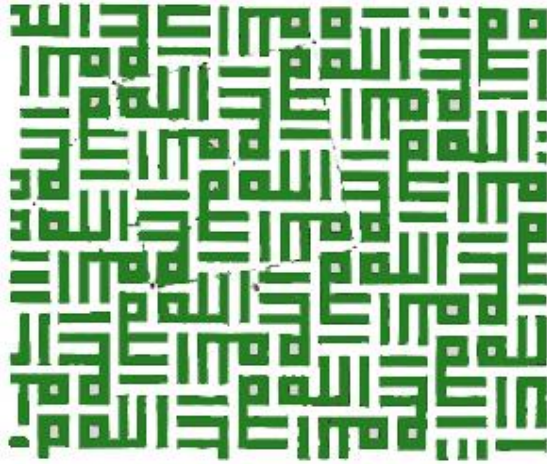
Şəkil 1.3a,b-də ornament və Si_2O_6 tərkibli Si-O radikalı əks olunmuşdur. Belə sistemlər parametrin qiyməti və a -parçasına daxil olan motivin forması və ya tərkibi ilə səciyyələnir. Köçürmənin qiyməti $T = u\bar{a}$ ilə təyin olunur, yəni u -nın ixtiyari

tam qiymətlərində bir ölçülü sistemdə eyni motivlər təkrar olunur.

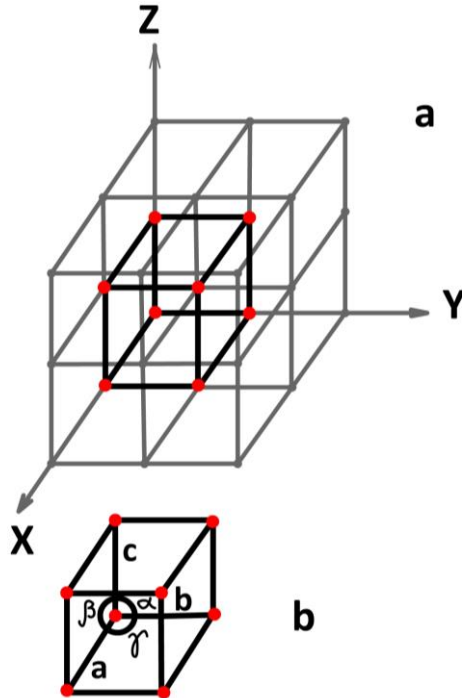


Şəkil 1.3. Bir ölçüdə dövriliyə malik sistemlər.

İkiölçülü dövriliyə, divar kağızlarının naxışlarında, süfrə və parçaların bəzəklərində rast gəlmək olar. Bu halda naxışlar eninə və uzununa müəyyən parçalardan təkrar olunurlar. Əgər belə naxışları koordinat sisteminə daxil etsək, X-oxu istiqamətində a-parçasından, Y-oxu istiqamətində b parçasından etibarən eyni motivlərin təkrarlanması müşahidə edilir, a və b-nin qiymətinə isə *dövriliyin qiyməti* və ya *parametri* deyilir. Şəkil 1.4-də a və b – parametrləri ilə hüdudlanmış çərçivə (paraleloqram) ayrılır, bu çərçivə şəklin istənilən hissəsinə öz-özünə paralel sürüşdürülsə eyni motivləri əhatə etmiş olacaqdır. Beləliklə, nizamlı düzülüşlü iki ölçüdə dövriliyə malik olan sistemlər üç parametrlə (a, b və $a^2 + b^2 = \gamma$) və bu parametrlərlə hüdudlanmış çərçivə daxilində motivin forması və ya tərkibi ilə səciyyələnir. Bu halda köçürmənin qiyməti $T = u\vec{a} + v\vec{b}$ ilə təyin olunur.



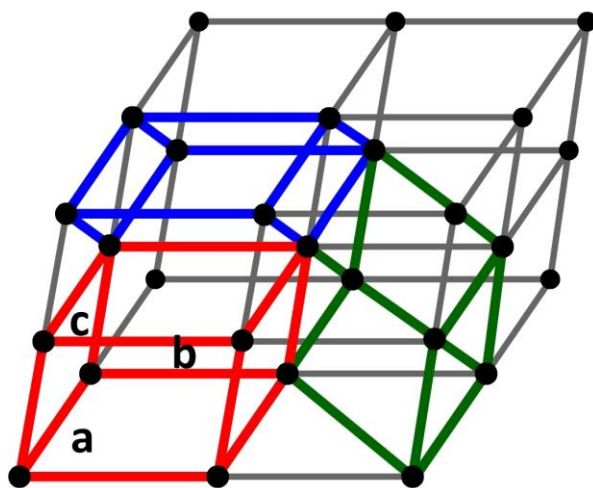
Şəkil 1.4. İki ölçüdə dövriliyə malik sistem. Şeyx Sədi türbəsi (Bərdə, XIII əsr) naxışlarından.



Şəkil 1.5. Fəza qəfəsi (a), elementar qəfəsi (b).

Fəza qəfəsi kristal quruluşunun abstrakt surəti olub, onu riyazi interpretasiya etmək üçün istifadə olunur. Qəfəs anlayışında nizamlı yerləşmiş nöqtələr, motivlər çoxluğu nəzərdə tutulur və bu əlamətlər elementar paralelopipedlə təyin olunur. Kristal quruluşu dedikdə, göstərilən nöqtələr, motivlər çoxluğu material hissəciklər – atom, ion, molekul çoxluğu ilə əvəz olunur, bu halda nizamlı sistem elementar qəfəslə təyin olunur.

Beləliklə, kristal quruluşu atomlardan təşkil olunmuş identik motivlər çoxluğu olub, müəyyən şəbəkə qanununa uyğun olaraq, fəzada üç ölçüdə dövriliyə malikdir, $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ -elementar qəfəsin parametrləridir. Hər bir kristallik maddənin elementar qəfəsi bu parametrlərin müəyyən qiymətləri ilə xarakterizə olunur; yəni parametrlərin təyini kristallik maddələri identifikasiya edən əsas əlamətlərdən biridir. Bir kristal quruluşu üçün elementar qəfəslərin hamısı biri-birinə identik olur və $T = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$ köçürmələri ilə biri digərini təkrarlayır. Ona görə də atomların vəziyyəti yalnız bir elementar qəfəsdə xyz koordinatları ilə təyin olunur. Belə ki, koordinat oxları elementar qəfəsin tillərinə uyğun gəlir və x, y, z koordinatlarının qiyməti elementar qəfəsin a, b, c parametrlərinin hissələri kimi verilir.



Şəkil 1.6. Eyni bir nizamlı sistemdə müxtəlif tip

elementar qəfəslərin seçilməsi.

Fəza qəfəsini təsvir etmək üçün eyni bir nizamlı sistemdə elementar paralelopipedləri müxtəlif variantlarda seçmək olar (şəkil 1.6). Belə ziddiyyətləri ləğv etmək üçün kristal quruluşu haqqında primitiv təsəvvür olduğu dövrdə, O.Brave (1848) şəbəkə anlayışından istifadə edərək, üç şərt göstərmişdir:

1. Elementar qəfəsin parametrləri arasındakı bucaq 90° və ya 90° -yə yaxın olmalıdır;

2. Müəyyən nizamlı sistem üçün elementar qəfəsin həcmi minimum olmalıdır;

3. Elementar qəfəsin simmetriyası maksimal olmalıdır; yəni mümkün olan qəfəslərdən ən yüksək simmetriyalısı qəbul olunmalıdır.

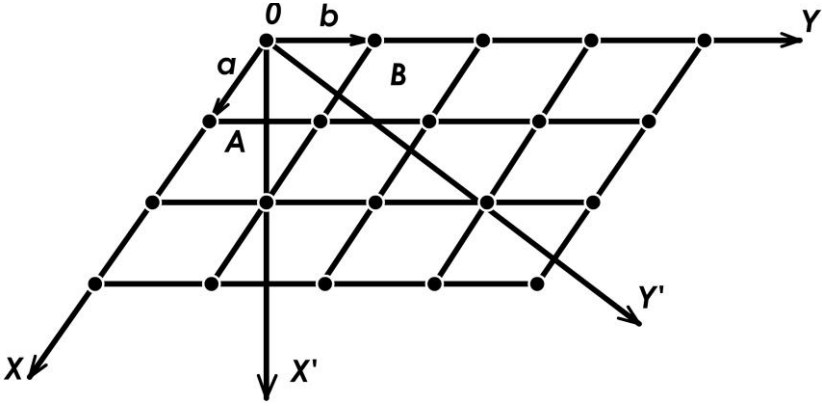
Müəyyən elementar qəfəsdən digərinə, yəni bir koordinat sistemindən başqasına keçmək üçün aşağıdakı sistem tənliklərdən istifadə olunur:

$$\vec{A} = u_{11}\vec{a} + u_{12}\vec{b} + u_{13}\vec{c}$$

$$\vec{B} = u_{21}\vec{a} + u_{22}\vec{b} + u_{23}\vec{c}$$

$$\vec{C} = u_{31}\vec{a} + u_{32}\vec{b} + u_{33}\vec{c}$$

İkiölçülü qəfəsdə (şəkil 1.7) bu çevirməyə nəzər salaq: a,b,c-ilkın qəfəsin parametrləri, A, B, C - yeni qəfəsin parametrləridir (ikiölçülü qəfəs olduğundan, hər iki halda C=0 olur).



Şəkil 1.7. Koordinat oxlarının çevrilməsi/

Şəkil 1.7-dən

$$\vec{A} = 2\vec{a} + \vec{b}; \quad \vec{B} = 2\vec{a} + 3\vec{b}$$

və ya

$$\vec{a} = \frac{3}{4}\vec{A} - \frac{1}{4}\vec{B}; \quad \vec{b} = -\frac{1}{2}\vec{A} + \frac{1}{2}\vec{B}$$

olur.

Ümumi şəkildə üçölçülü hal üçün:

$$\vec{A} = U_A \vec{a} + V_A \vec{b} + W_A \vec{c} \quad \vec{a} = U_a \vec{A} + V_a \vec{B} + W_a \vec{C}$$

$$\vec{B} = U_B \vec{a} + V_B \vec{b} + W_B \vec{c} \quad \text{və ya} \quad \vec{b} = U_b \vec{A} + V_b \vec{B} + W_b \vec{C}$$

$$\vec{C} = U_C \vec{a} + V_C \vec{b} + W_C \vec{c} \quad \vec{c} = U_c \vec{A} + V_c \vec{B} + W_c \vec{C}$$

Hər bir xüsusi çevirmənin xarakteri yalnız $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ və $\vec{A}, \vec{B}, \vec{C}$ -nin əmsalları ilə təyin olunur. Sistem tənlikləri qısaldılmış halda onların matrisaları kimi göstərmək olar:

$$(M) = \begin{pmatrix} U_A & V_A & W_A \\ U_B & V_B & W_B \\ U_C & V_C & W_C \end{pmatrix} \quad \text{və ya} \quad (M^{-1}) = \begin{pmatrix} U_a & V_a & W_a \\ U_b & V_b & W_b \\ U_c & V_c & W_c \end{pmatrix}$$

M-matrisası x,y,z koordinat sistemindən $x'y'z'$ koordinat sisteminə keçidi, tərs matrisa isə (M') x',y',z' - dən xyz koordinat sisteminə keçidi təyin edir. Belə tip çevrilmələr *kovariant çevrilmələr* adlanır.

Kristallik maddələrin quruluşu haqqında müəyyən təsəvvürlərə malik olduğdan sonra, onun bəzi xassələrini izah etmək olar. Kristalların ən mühüm xassələri: bircinslilik və anizotrop luqdur. Kristalların anizotrop luğu vektorial fiziki xassə olub, kristal daxilində müxtəlif istiqamətlərdə xassələrin müxtəlif olmasıdır. Bir xassəyə görə anizotrop olan kristallar, digər xassəyə görə izotrop ola bilər. Kubik sinqoniyanın kristalları, digər sinqoniyalardan fərqli olaraq, amorf cisimlər kimi sınma əmsalına görə izotropdurlar. Kristallik maddələr bircinslidir dedikdə onun ixtiyari hissəsinin, eyni həcmlərinin tərkibinin eyniliyi nəzərdə tutulur. Yəni bircinslilik elementar qəfəsin $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ parametrlərinin müəyyən qiymətlərinə uyğun seçilməsində qəfəsin paralel köçürülməsindən yaranan qəfəslərdə kimyəvi tərkibin saxlanması ilə izah olunur. Real kristallarda müxtəlif tip defektlər hesabına bircinslilik bəzi hallarda saxlanılmır.

Fəza qəfəsinin a,b,c parametrləri ilə XYZ koordinat oxları istiqaməti (şəkil 1.8) uyğun olan halda, koordinat oxlarından nöqtələrlə hüdudlanan parçalar, sistemin müvafiq oxlar üzrə parametrləri adlanır və $ma; nb; pc$ kimi qiymətləndirilir. Beləliklə, nöqtələrin və ya müstəvilərin koordinat oxlarına nəzərən vəziyyəti Veys indeksləri m,n,p ilə təyin olunur. Bu qiymətlər ümumi köçürmənin $T = m\vec{a} + n\vec{b} + p\vec{c}$ qiymətini təyin etməyə imkan verir. Şəkil 1.8-də hər bir düyünə (və ya nöqtəyə) uyğun m,n,p -lərin qiymətləri verilir. Məsələn: şəkil 1.8-də ayrılmış nöqtə üçün $T = 1\vec{a} + 2\vec{b} + 1\vec{c}$ olur.

II FƏSİL

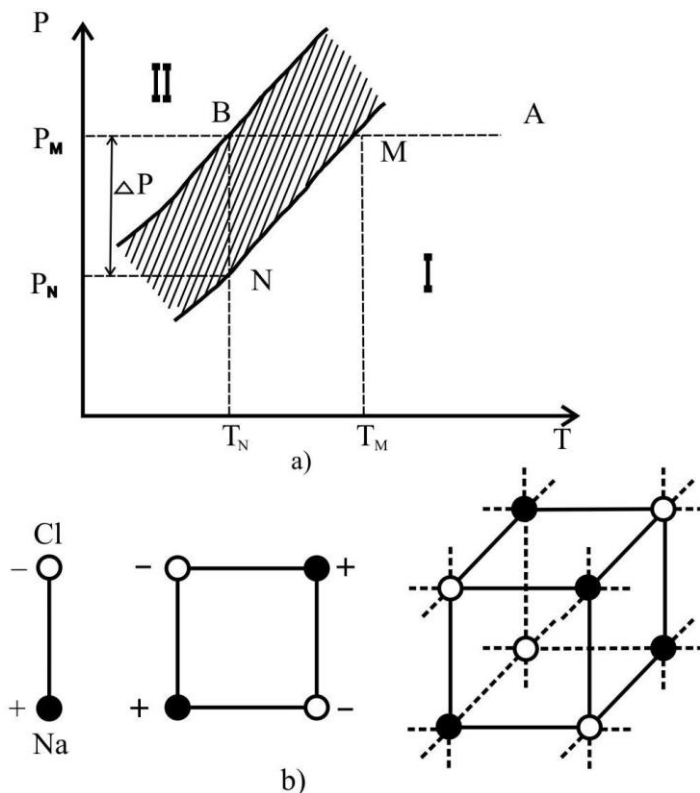
KRISTALLARIN ƏMƏLƏ GƏLMƏSİ VƏ GÖYƏRDİLMƏSİ

2.1.Kristallaşma

Kristallik maddələr material hissəciklərin ixtiyari nizamsız halından – buxar, məhlul, qaz, ərinti və amorf halından və ya digər kristallik fəzalardan yenidən kristallaşmaqla əmələ gəlir. Kristallik hala keçid kristallaşmanın müəyyən dəqiq temperaturunda baş verir. Kristallaşmanın qaz, maye və ya bərk fazada getməsindən asılı olmayaraq bu proses iki mərhələyə ayrılır. Birinci mərhələ kristallik rüşeymlərin əmələ gəlməsi; ikinci mərhələ isə bu rüşeymlərdən kristalın böyüməsi üçün müvafiq şəraitin yaranmasıdır. Sabit həcmdə T temperaturu və P təzyiqi arasındakı asılılığı araşdıraraq (şəkil 2.1a) I və II fazasını ayıran MN xətti buxarlanma əyrisidir, əyrinin ixtiyari nöqtəsində bu fazalar tarazlıqda olur.

Tutaq ki, buxarın temperaturu A -dan və M -ə qədər (iki fazanın tarazlıq nöqtəsinə qədər) azalır. Proses M -dən B -yə keçdikdə sistemdə rüşeymlər olarsa, kristal böyüməyə başlayır. B nöqtəsində ifrat doyma dərəcəsi, təzyiqlər fərqi $P_m - P_n = \Delta P$ ilə təyin olunur. Bu halda kristallik rüşeymlər olmasa qaz fazasında rüşeymlərin öz-özünə əmələ gəlməsi, ifrat doyma yalnız lazımı qədər olduqda mümkün olur, rüşeymin yaranması A -nöqtəsinə müvafiq T_m temperaturu və P_m təzyiqində yox, B nöqtəsinə uyğun T_n temperaturunda və təzyiqində baş verir. Kristallaşma doymuş məhlul olan sistemdə getdikdə qatılığın (C) temperaturdan asılılığı araşdırılır. Bu halda ordinat oxu üzərində təzyiq P əvəzində qatılıq C göstərilir. Kristallik fazaların əmələ gəlməsi üçün rüşeymlər yalnız məhlul ifratdoymuş olduqda yaranır, rüşeymlərin əmələ gəlmə prosesi, qatılıqlar fərqi üçün mövcudluğu

yəni $\Delta C=C_m-C_n$ ilə müşayiət olunur. Burada C_m – doymuş məhlulun qatılığı, C_n – ifrat doymuş məhlulun qatılığıdır. Metastabil fazada kristallaşmanın başlanması üçün rüşeymin yaranmasına sərf olunan iş, onun aktivləşmə enerjisinə bərabər olur və rüşeym yaradan material hissəciklərin (atom, ion və ya molekulların) miqdarı n ilə təyin olunur. N -nin müəyyən qiymətində rüşeym əmələ gəlir və sürətlə böyüyüb kristalı yaradır.



Şəkil 2.1. a) P-T diaqramı,
b) NaCl quruluşunda ionların yerləşməsi.

Rüşeymin əmələ gəlməsinə sərf olunan iş iki metastabil və stabil fazanın, səthlərini hüdudlayan enerjilərin fərqi ilə

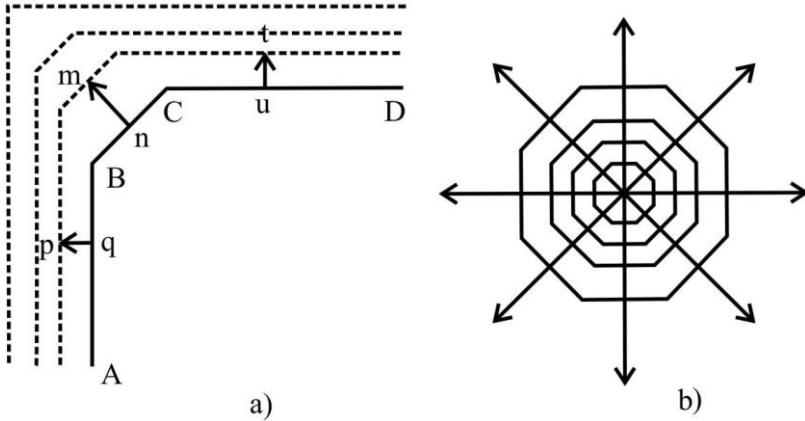
hesablanır. Sistemin sərbəst enerjisinin bir hissəsi rüşeymin əmələ gəlməsi üçün görülən işə, bir hissəsi rüşeymin səthinin formalaşmasına, digəri isə həcmi yaradan material hissəciklərin nizamlılığına sərf olunur. Vaxt kifayət qədər olmadıqda, yeni fazanın yaranma ehtimalı azalır, faktik kristallaşma başlamır, metastabil fazalar – şüşə və ya digər amorf fazalar əmələ gəlir. Müəyyən birləşmələrin iriölçülü kristallarını almaq üçün sistemə müvafiq kristal-rüşeymlər daxil edilir və bununla kristalların böyüməsi sürətlənir. Rüşeymlər kristallaşdırılan maddənin və ya ona izomorf olan maddənin kiçik kristalları ola bilər.

Sistemə müxtəlif formalı rüşeymlər daxil etməklə müvafiq formada kristallar göyərdilir. Kristallaşmada rüşeymlərin əmələ gəlməsini sadə kristal quruluşlu birləşmələrdə nümayiş etdirmək olar. Məlumdur ki, NaCl sulu məhlullarda Na^+ və Cl^- ionlarına ayrılır. İstilik hərəkəti prosesində əks-ışarəli ionlar rabitə yaradır (şəkil 2.1b). Zəif xarici təsirdən müxtəlif işarəli ionlar qruplaşmalar əmələ gətirir, yəni hər bir müsbət yüklü ion mənfi yüklü ionla və ya tərsinə əhatə olunur. Nəticədə hissəciklərin quruluşa uyğun yerləşməsi yaranır ki, bu da sistem üçün kristal-rüşeym rolunu oynayır.

Beləliklə, buxar, maye və ya bərk fazalardan kristalların əmələ gəlməsi üçün kristallaşma mərkəzləri yaranmalıdır. Əgər rüşeym varsa, müvafiq hissəciklər sürətlə məhluldan maddəyə rüşeymin üzərinə çökür və uyğun kristal formalarını əmələ gətirir. Kristalın üzlərinin böyüməsi bir-birinə nəzərən paralel inkişaf etmiş yeni layların böyümədə olan kristalın üzərinə çökməsi hesabına yaranır. Üzlərin bir-birinə nəzərən paralel inkişafı ilə böyüyən kristalın ixtiyari iki üzü arasındakı bucaq sabit qalır. Kristalın böyüməsini müşahidə edərkən asanlıqla təyin etmək olar ki, müəyyən üzlər ölçülərinə görə daha çox inkişaf edir və kristalın əsas üzü kimi yaranır, digəri isə tədricən kiçilir və nəhayət sıradan çıxır. Bunu izah etmək üçün kristalın inkişaf edən üç üzünə (AB, BC və CD) nəzər salaq (şəkil 2.2a). Əgər inkişaf edən BC üzünün böyümə sürəti AB və CD ($m_n > p_q$ və t_u) üzlərinin böyümə sürətindən çox olarsa, bu halda BC üzü tədricən kiçilir və nəhayət

yox olur, müvafiq olaraq AB və CD üzləri isə öz ölçülərini böyüdür.

Ümumiyyətlə, kristal üzlərinin əmələ gəlməsində və inkişafında retikulyar sıxlıq xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Müstəvi torun retikulyar sıxlığı – onun vahid sahəsinə düşən düyünlərin sayı ilə təyin olunur. Yəni kristalda atom toru daha sıx material hissəciklərlə örtülmüş üz üstünlük təşkil edir. Başqa sözlə, üzün az sürətlə inkişafı onun səthinin böyüməsinə gətirir. Bunu, hissəciklər sıx yerləşən üzdə tangensial qüvvələrin (üzdə yerləşən atomlararası qüvvə) üstünlük təşkil etməsi ilə izah etmək olar.



Şəkil 2.2. Kristalların yerdəyişməsində üzlərin inkişafı.

Ətraf məhluldan üzün normalı istiqamətində hissəciklər qəbul edən qüvvə tangensial qüvvəyə nəzərən zəif olur. Üzdə material hissəciklər az olduqda isə normal istiqamətdə təsir edən qüvvə, tangensial qüvvədən böyük olur, nəticədə üzün inkişaf sürəti böyüyür, belə üzlər kristalın böyüməsində yaranan «rəqabətdə» sıradan çıxır, yəni kristal üzü kimi əmələ gəlmir. Məlumdur ki, hər bir real kristalda müəyyən pozulmalar, müxtəlif tip defektlər və dislokasiyalar olur. Belə quruluş pozulmaları material hissəciklərin birləşməsi üçün energetik daha əlverişlidir. Vintvari dislokasiyaya hissəciklərin birləşmə ehtimalı daha yüksək olur, bu

da belə tip pozulmada kristal səthinə çıxışların pilləli xarakterə malik olması ilə izah olunur. Kristalların belə böyüməsi buxar, zəif ifrat doymuş məhlulda, ərintidə və bərk halda mümkün olur. Kristallaşmanın termodinamikası P.Gips və P.Küri tərəfindən verilmişdir. Onlar göstərir ki, kristalla onu əhatə edən mühit arasında tarazlıq olduqda, kristal verilmiş həcmdə minimum səth enerjisi ilə xarakterizə olunan kristal forması almağa meyl edir,

$$U = \sum S_i \sigma_i = \min (V = \text{const}, T = \text{const})$$

burada S_i – kristal çoxüzlünün i – üzünün sahəsi, δ_i – bu üzün xüsusi səth enerjisidir, V – kristalın həcmi, T – mütləq temperaturdur. Gibbs-Küri prinsipi ilə təyin olunan kristal forması, kristalın *tarazlıq forması* adlanır. Q.B.Vulf, Gibbs və Kürinin ideyasını inkişaf etdirərək belə nəticəyə gəlir ki, sistemin tarazlıq halında, müxtəlif üzlər üçün xüsusi səth enerjisi σ kristalın mərkəzindən müvafiq üz endirilən normalın r uzunluğu ilə mütənasibdir (şəkil 2.2b), yəni

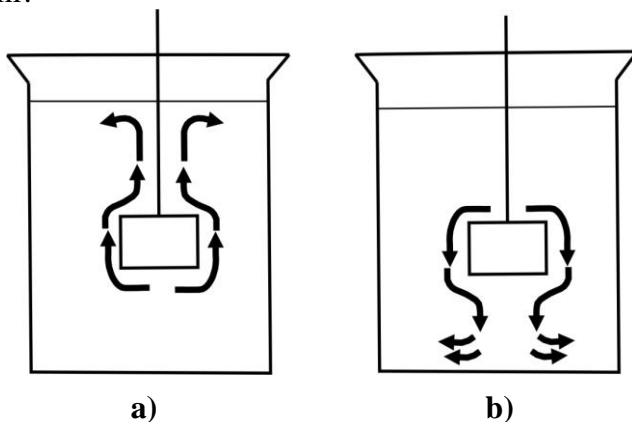
$$\frac{\sigma_1}{r_1} = \frac{\sigma_2}{r_2} = \frac{\sigma_3}{r_3} = \dots = \frac{\sigma_n}{r_n} = \text{const.}$$

Q.V.Vulf göstərir ki, kristalın böyüməsi tarazlığın müəyyən ardıcıl vəziyyəti ilə müşayiət olunur, yəni hər anda kristalın bütün səth enerjisi müvafiq həcmdə minimum olur. Üz formaları ilə üzün böyümə sürəti mütənasib olduğundan Gibbs-Küri-Vulf prinsipini aşağıdakı kimi göstərmək olar: kristal üzünün böyümə sürəti onun xüsusi səth enerjisi ilə mütənasib olur. Başqa sözlə, müəyyən həcmli çoxüzlünün səth enerjisi, üzlərin kristal daxilindən olan məsafələri, onların xüsusi səth enerjiləri ilə mütənasib olduqda minimum olur, yəni

$$r_1 : r_2 : r_3 : \dots = \sigma : \sigma : \sigma : \dots$$

Beləliklə, kristalların minimum səth enerjilərinə uyğun gələn

tarazlıq formaları belə ifadə olunur: ixtiyari 0-nöqtəsindən kristalın mümkün üzlərinə normallar endirilir (normal üzlərin xüsusi səth enerjisinə mütənəsb olur), normalların sonundakı üzlər kristalın xarici formasını təyin edir. Kristal tarazlıq formasına, yalnız tarazlıq şəraitində, çox kiçik sürətlə böyüməsi zamanı çatır. Real şəraitdə kristal formasının inkişafı tarazlıq halına nə qədər yaxın olarsa, kristalın böyüməsi də ideal formaya o qədər yaxın olar. Müxtəlif kristal üzlərinin böyümə sürətinə, ilk dəfə 1803-cü ildə rus akademiki T.E.Levis tərəfindən müşahidə olunmuş konsentrasiya cərəyanı xüsusi təsir edir. Konsentrasiya cərəyanı böyümədə olan kristalın ətrafında məhlulun qatılığının azalması hesabına yaranır. Beləliklə, tarazlıqda olan məhlulda qatılığı müxtəlif olan sahələr konsentrasiya cərəyanının yaranmasına səbəb olur. Ümumiyyətlə, kristallizatorun dibində, məhlulun qatılığı səthin qatılığından çox olur. Kristalın kristallizatorla təmasda olan üzündə böyümə olmur. Bu üzün məhlulla təmasda olan tilləri isə böyüməyə başlayır (şəkil 2.3a). Konsentrasiya cərəyanına münasibətdə ən əlverişli böyümə kristalın yan üzlərində baş verir. Əgər kristalın yuxarı üzü məhlulun səthi ilə təmasda olarsa, kristalın inkişafı üçün əlverişli şərait aşağı üzdə yaranır, ona görə də kristal iynəvari (uzunsov) forma alır.



Şəkil 2.3. Konsentrasiya cərəyanının kristalın böyüməsində (a), həll olmasında (b) yaranması.

Yaxşı hüdudlaşmış üzləri olan kristallar almaq üçün, böyüməkdə olan kristalı kristallizatorun ortasında yerləşdirmək və konsentrasiya cərəyanını yox etmək üçün onu müəyyən sürətlə fırlatmaq tələb olunur. Kristalın həll olmasında da konsentrasiya cərəyanı əmələ gəlir (şəkil 2.3). Bu halda kristal ətrafında qatılığın artması, cərəyanın istiqamətini kristal ətrafından məhlula doğru yönəldir. Konsentrasiya cərəyanı və kristalın xarici forması bilavasitə temperaturdan asılıdır. Temperaturun dəyişməsi məhlulun özlüyünü dəyişir, bu da konsentrasiya cərəyanının azalmasına və ya nəhayət yox olmasına gətirir, bu halda kristalın böyüməsi yalnız diffuziya hesabına olur.

2.2. Kristalların göyərilmə üsulları

Hazırda sənaye əhəmiyyətli iri kristallar almaq üçün kristalların göyərilməsində dinamik üsuldən istifadə olunur. Bu üsulun mahiyyəti kristalın məhlulə nəzərən yer dəyişməsindən ibarətdir. Kristal böyütmək üçün ən geniş yayılmış üsullar kristalların buxar halından, məhluldan, ərintilərdən göyərilməsidir.

Buxar halında kristalların göyərilməsindən əsasən epitaksial örtüklərin və iynəvarı kristalların alınmasında istifadə olunur. Qaz fazadan həmçinin tam mükəmməl, düzgün üzlərə malik çox da böyük olmayan kristallar da göyertmək olar. Sublimasiya üsulu maddənin öz buxarından kristallaşması olub, maye hala keçmədən asan sublimasiyaya məruz qalan maddələr üçün xarakterikdir (naftalin, yod, CdS). Bu halda kristalın böyüdülməsi bağlı qabda (şüşə və ya kvars boru) aparılır və qab müvafiq maddənin sublimasiya temperaturundan yuxarı və aşağı olan iki temperatur sahəsində saxlanılır, birincidə kristal buxar halına keçirilir, ikincidə isə qabın divarlarında kristallar əmələ gəlir.

Qaz fazadan kristallaşmada kimyəvi qaz daşıyıcı reaksiyalarından geniş istifadə olunur. Bu üsulun üstünlüyü ondan ibarətdir ki, kristallaşmanı sublimasiya temperaturundan aşağıda aparmaq olar. Qaz daşıyıcı reaksiya üsulunun mahiyyəti bundan ibarətdir ki, qızdırılma nəticəsində buxar halına keçmiş maddənin material hissəcikləri qaz axınına qarışib daşınmaqla kristallaşma zonalarında çökdürülür. Məsələn: CdS monokristal örtükləri, H₂S-in daimi qaz axınına qızdırılmış metallik kadmium üzərindən keçirdikdə alınır. Qaz fazadan kristallaşmada kristalların böyümə sürəti saatda bir neçə mikronmetr olur.

Məhlullardan kristalların alınmasının mahiyyəti temperaturun azalması və qatılığın artması ilə material hissəciklərin böyüyən kristala diffuziya olunmasına əsaslanır. Kristallaşma əsasən süni kristal rüşeymləri yaratmaqla gedir. Bu üsulla məhluldan mükəmməl kristal üzlərinə malik, daxili gərginliyi olmayan iri kristallar almaq mümkündür. Məhluldan əsasən suda həll olan maddələrin

kristalları alınır və bu halda kristallaşma sürəti çox kiçik olur (saatda millimetrin yüzdə biri qədər). Məhluldan soyutma ilə kristalların alınmasında kristallizator məhlulda temperaturlar fərqi azaltmaq üçün su ilə doldurulmuş qaba yerləşdirilir. Məhlulu xarici hava tozundan mühafizə etmək üçün (hər bir toz dənəsi özünü kristallaşma mərkəzi kimi aparır, bu da parazit kristalların əmələ gəlməsinə səbəb olur və əsas kristalların böyüməsinə imkan vermir) kristallizator müəyyən qabla örtülür. Başqa sadə hal, kristallizator eksikatora yerləşdirilir, eksikatorun dibində isə məhluldan ayrılan nəmliyi udmaq üçün xüsusi maddələr qoyulur ki, nəmliyin udulması nəticəsində məhlulda maddənin qatılığı artır. Bunlardan başqa məhlullardan kristalların böyüdülməsi üçün müxtəlif sadə və mürəkkəb üsullar mövcuddur.

Hidrotermal sintez – bu metoddan çətin həll olan sadə və mürəkkəb maddələrin yüksək təzyiq və temperatur şəraitində elektrolit məhlullarından (turşu, əsas, duz məhlullarından) kristallaşması üçün istifadə edilir. Təcrübələr korroziyaya uğramayan və məhlulla reaksiyaya girməyən materialdan hazırlanmış, yüksək təzyiqə davamlı xüsusi reaktorlarda – avtoklavlarda aparılır. Reaktorda yüksək təzyiq məhlulun buxarı nəticəsində yaranır. Hidrotermal sintezlə iriölçülü kristallar temperatur düşməsi üsulu ilə göyərdilir. Üsulun mahiyyəti budur ki, şixta (kristal) reaktorun aşağı (yuxarı temperaturlu) hissəsində həll olaraq məhlulu doymuş vəziyyətə gətirir. Reaktorun aşağı və yuxarı hissəsində temperatur fərqi olmasından yaranan konveksiya cərəyanı isti məhlulu soyuq zonaya hərəkət etdirir. Məhlul soyuyaraq doymuş haldan ifrat doymuş hala keçir və burada yerləşdirilmiş kristal özək üzlərinin böyüməsini təmin edərək yenidən isti zonaya qaydır. Proses ilkin şixta tamamilə həll olunana qədər davam edir. Məhlul həll olunan maddənin daşıyıcısı rolunu oynayır. Kristalların böyüməsi çox yavaş sürətlə (gün ərzində 0.1mm) getdiyi üçün təcrübələr uzunmüddətli olur.

Hidrotermal sintezdə izotermik üsuldan (reaktorun hər yerində temperaturun bərabər olması nəzərdə tutulur) çətin həll olunan qeyri-üzvi birləşmələrin alınması üçün istifadə olunur. Bu üsul

elektrolitlərin məhlullarının suyun böhran nöqtəsindən ($P_b=225.63$ atm, $T_b=374.15^\circ\text{C}$, $V_b=3.22$ q/sm³) yuxarı temperatur və təzyiqlərdə çox yüksək həlletmə qabiliyyətlərinə malik olmasına əsaslanır. Yüksək təzyiq və temperaturda çətin həll olunan birləşmələr məhlula keçərək tədricən aşağı sürətlə soyudulur və müxtəlif kristallar əmələ gətirirlər.

Hidrotermal üsul ilə kvars, sink oksidi, qranatlar, alümosilikatlar və volframatların sənaye əhəmiyyətli kristalları alınır.

Ərintidən kristalların göyərilməsi – bu üsuldan sənaye əhəmiyyətli kristallar alınmasında geniş istifadə olunur. Ərintidən kristal alınma üsulları istilik ayrılmasına görə aşağıdakı növlərə bölünür:

1. Hərəkət etməyən tigeldə temperaturun dəyişməsi;
2. Temperatur qradienti sahəsində kristalların yer dəyişməsi;
3. Temperatur qradienti sahəsində tigel və sobanın dəyişməsi;
4. Tigelsiz üsullar.

Ərintidən kristallaşmanın əsas üstünlükləri cihazların sadə, kristalın böyümə sürətinin yüksək olmasıdır. Bu üsulla alınan kristalların ölçüləri çox böyük (bir neçə on kiloqram) ola bilər. Alınan kristallar göyermə vaxtı, xüsusən soyuma zamanı temperatur gərginliyinə məruz qaldığından müəyyən defektlərə malik olur. Bu defektləri aradan qaldırmaq üçün kristal uzun müddət qızdırılır. Kristallaşma üsulları əsasən ilk tədqiqatçıların adı ilə adlandırılır.

I. Kiropulos üsulu. Məhlul tərpənməyən tigeldə yerləşdirilir. Böyüyən kristaldan fasiləsiz olaraq istilik alınır. Bunun üçün kristal özək soyuducuya bərkidilir və axar su ilə soyudulur. Kristalın böyüməsindən asılı olaraq soyuducuya birləşdirilmiş özək elə dardılır ki, məhlulla kristalın bütün hissəsi yox, yalnız böyüyən kiçik bir hissəsi təmasda olur. Kiropulos üsulundan qələvi-halogenidlərin optik kristalları alınır.

2. Çoxralski üsulu. Əsasən yarımkəçirici germanium, silisium, GaAs, InSb və s. birləşmələrin və metalların monokristallarını almaq üçün istifadə olunur. Kristalın göyərilməsi Kiropulos üsu-

lunda olduğu kimi, kristaldan ayrılan istilik hesabına olur. Kristal özək ərintiyə daxil edilərək, onunla isladılır və çox yavaş sürətlə ərintinin kristala birləşmiş hissələri ilə birgə dartılır. Soba elə qurulur ki, ərinti üzərində temperatur maddənin (kristal özəyin) ərimə temperaturundan bir qədər (20-30°C) aşağı olsun. Kristalın çəkilmə sürəti elə seçilir ki, maye və kristal sərhədində mayenin səthi bütün proses zamanı dəyişməsin. Kristal özəyi qaldıran mexanizm su ilə soyudulur. Kiropulos üsulunda kristallaşma ərintidə bu üsulda isə ərintinin səthində gedir. Monokristalın ərintidən çəkilmə sürəti kristallaşma sürətinə müvafiq olmalıdır. Kristallaşma sürəti kristallaşma cəbhəsində temperatur qradientindən asılıdır. Üsulun əsas üstünlüyü budur ki, böyüyən kristal qabın divarları ilə məhdudlanmır. Ona görə bu üsuldan soyuma (kristallaşma) vaxtı öz həcmi genişləndirən (məsələn: germanium kristallaşma vaxtı həcmi 5% artırır) birləşmələrin göyərilməsində istifadə etmək olar.

3. Bricmen-Stokbarger üsulu. Ağzı bağlı tigel sobaya daxil edilir. Sobada spiral elə sarınmışdır ki, sobanın orta hissəsində temperatur aşağı və yuxarı hissəyə nisbətən yüksəkdir. Maddə isti orta zonadan nisbətən soyuq zonaya hərəkət etdikcə kristallaşma başlayır. Tigelin endirilməsi sürətindən asılı olaraq tədricən böyüyən kristal tigeli dolduraraq onun formasını alır. Kristal tigelin divarları ilə sıxıldığından böyük gərginlik yarana bilər.

4. Verneyl üsulu. İlk sənaye əhəmiyyətli kristal almaq üsulu olub, rubin, şpinellər, qranatlar və müxtəlif oksid monokristallarının alınmasında geniş istifadə olunur. Bu tigelsiz üsulun mahiyyəti budur ki, çətin əriyən oksid tozları müəyyən sürətlə oksigen-hidrogen lampasında əridilir. Əridilmiş oksid damçısı müəyyən məsafədən alınmaqda olan monokristalın üzərinə düşərək kristallaşaraq stalaqmit formaları əmələ gətirir. Son zamanlar Verneyl cihazlarında oksigen – hidrogen lampaları əvəzinə plazma peçindən istifadə olunur. Bu üsulla ərimə temperaturu 220°C-dən yuxarı olan oksid monokristalları alınmışdır.

Müasir sənayedə və elmi tədqiqatlarda, kristal göyərilməsi üçün müxtəlif üsullardan istifadə olunur. Texnikada

monokristalların geniş tətbiq olunması, onların sintezi üçün yeni üsulların axtarılmasını və mövcud üsulların təkmilləşdirilməsini tələb edir.

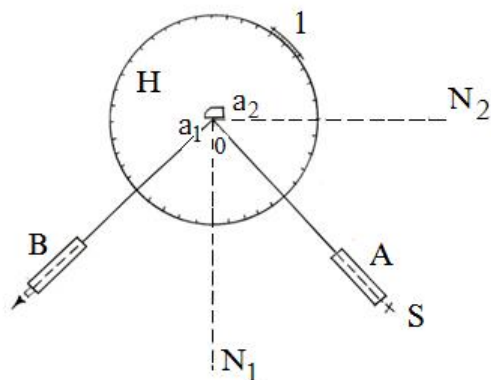
BUCAQLARIN SABITLIYI QANUNU VƏ STEREOQRAFİK PROYEKSIYA ÜSULU

3.1. Bucaqların sabitliyi qanunu

Kristallik maddələrdə aşkar olunmuş ilk qanunlardan biri bucaqların sabitliyi qanunudur. Bəzən bu hadisəyə kristallarda ikiqat *bucaqların sabitliyi qanunu* da deyilir. Digər qanunlardan fərqli olaraq, bu qanun müşahidə olunan dövrdən, qanun şəklində formalaşana qədər, iki əsrdən çox vaxt keçmişdir. Belə ki, 1615-ci ildə I.Kapler göstərir ki, qar dənələrinin ayrı-ayrı çıxıntıları arasındakı bucaq 60°C -dir. Məlumdur ki, təbii və laboratoriya şəraitində alınan kristallar, böyümə şəraitindən asılı olaraq üzlərinin formalarını dəyişə bilər. Ancaq kristalların real böyüməsi və ya deformasiya olunması onun eyni üzləri arasındakı bucaqları dəyişmir. Bu qanunauyğunluğu ilk dəfə 1669-cu ildə kvars (silisium-4 oksid) və hematit (dəmir-3 oksid) kristallarını tədqiq edən Danimarka alimi Nikolas Steno (1638-1686) göstərmişdir. Bir il sonra E.Bartomin həmin qanunauyğunluğu kalsit-(kalsium-karbonat), 1695-ci ildə Levençuk gips kristalında müşahidə etmişdir. 1763-cü ildə fransız kristalloqrafı Rome-de-Lil (1736-1790), çoxlu miqdarda kristalları tədqiq etməklə Stenonun müşahidələrini təsdiq etmiş və qanunu formulə etmişdir: müəyyən kristallik maddənin bir polimorf modifikasiyasına daxil olan kristallarında uyğun üzlər (tillər) arasındakı bucaq sabit olur. Kristallarda uyğun üzlər arasındakı bucaqları ölçmək üçün iki tip qoniometrədən (bucaqölçən) istifadə olunur: *təbii* və *optiki qoniometr*. İlk tədqiqatlarda təbii qoniometrədən istifadə olunmuşdur. Bu qoniometr 1780-cı ildə Koranjo tərəfindən təbii edilmiş və bucağı 0.5° dəqiqliklə təyin etməyə imkan vermişdir. Bu üsulla tədqiq olunan kristalların uyğun üzləri xətkəslə transportir arasına yerləşdirilir və müvafiq

bucaq transportirdən təyin edilir.

Optik qoniometr – kristal səthindən işıq şüasının əks olunması prinsipinə əsaslanmışdır. Şüa mənbəyindən (S) çıxan adi işıq şüası kollimatorun (A) keçməklə kristalın a_1 üzünə düşür (şəkil 3.1), həmin üzdən əks olunaraq müşahidə borusunda (B) qeyd olunur. Məlumdur ki, əks olunan şüanı, yalnız AON_1 və N_1OB bucaqları bərabər olduqda, yəni a_1 üzünün N_1 normalı AOB bucağının tənböləni olduqda müşahidə etmək olar. Müşahidə borusunun və kollimatorun vəziyyəti noniusda qeyd olunur, limblə (N) kristal O-oxu ətrafında a_2 üzünü a_1 üzünün vəziyyətini alana qədər fırladılır. Göstəricidən, birinci və ikinci bucaqların qiymətlərinin fərqi kristalın a_1 və a_2 üzləri arasındakı bucağın qiymətinə uyğun gəlir. İlk optiki qoniometri 1809-cu ildə Q.V.Vollaston hazırlamışdır.



Şəkil 3.1. Optiki qoniometrin sxemi.

Təkmilləşmiş optiki qoniometrlər alman alimləri Qrot və Qoldsmidt, rus kristalloqrafı E.S.Fyodorov və Z.Çatski tərəfindən təklif olunmuşdur. Bu qoniometrlər kristalların uyğun üzləri arasındakı bucaqları yüksək dəqiqliklə təyin etməyə imkan verir. Qoniometrlərin təkmilləşməsi müəyyən etmişdir ki, bu qanun təxmini xarakterlidir. Belə ki, bir kristalda eyni tip üzlər arasındakı bucaqlar biri-birindən fərqlənir. Məs.: şpinel –

$MgAl_2O_4$ oktaedr formalı kristallar əmələ gətirir. Bu çoxüzlüdə 12 ikiüzlü bucaqların qiyməti $70^{\circ}29'05''-70^{\circ}33'40''$ arasında dəyişir. Bir sıra kristallik maddələrdə ikiüzlü bucaqların qiyməti $10'-20'$ -dən bir dərəcəyədək dəyişir.

3.2. Stereoqrafik proyeksiya

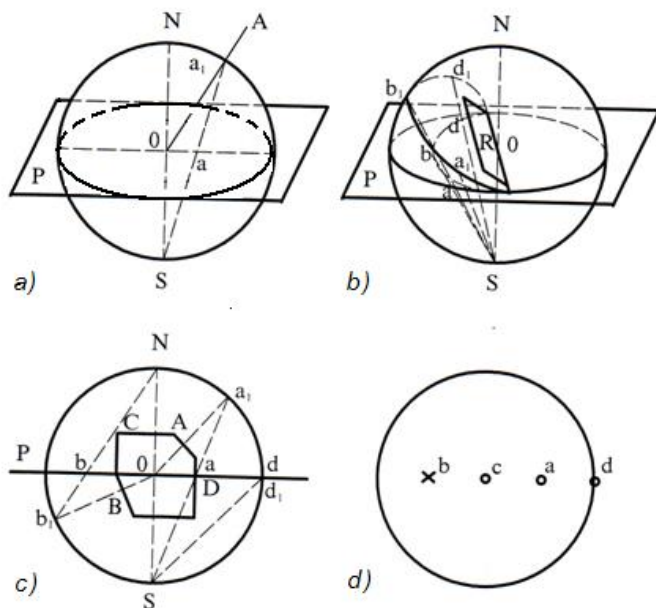
Kristallik formalarda uyğun üzlər arasındakı bucaqları təyin etdikdən sonra, onları necə təsvir etmək məsələsi qarşıya çıxır. Kristalloqrafiyada bunun üçün iki üsuldən istifadə olunur: qrafiki və ya proyeksiya üsulu, ikinci kristalın xarici formalarının təsviri. Sonuncu üsul kristal üzlərinin bir-birinə nəzərən yerləşməsi və forması haqqında təsəvvür yaradır. Birinci üsuldə isə kristal üzvlərinin koordinantlarını bilməklə müvafiq üzlər arasındakı bucaqlar təyin edilir.

Ən geniş istifadə olunan proyeksiya üsulu – stereoqrafik proyeksiya üsuludur (yunanca «*stereos*» – fəza deməkdir). Stereoqrafik proyeksiya qurmaq üçün O nöqtəsi ətrafında ixtiyari radiuslu kürə çəkilir və bu nöqtədən horizontal P-proyeksiya müstəvisi keçirilir. Sferik səthin müstəvi ilə kəsişməsi böyük dairə əmələ gətirir. Mərkəzi O nöqtəsində yerləşən kristal üzlərinin stereoqrafik proyeksiyası böyük dairə üzərində alınır. Şəkil 3.2-də kürənin böyük dairəyə perpendikulyar olan NS diametri proyeksiya oxu, N-yuxarı S-isə *aşağı baxış nöqtələri* adlanır.

Əgər müəyyən istiqamətin və ya müstəvinin stereoqrafik proyeksiyası alınarsa, onlar öz-özünə paralel O nöqtəsində köçürülür. Tutaq ki, OA istiqamətinin (şəkil 3.2a) proyeksiyasını almaq tələb olunur. Bunun üçün bu istiqaməti kürənin səthinə kəsənə qədər uzadıırıq, alınan a_1 nöqtəsinə OA istiqamətinin sferik proyeksiyası, a_1 nöqtəsinə aşağı baxış nöqtəsi ilə birləşdirdikdə a_1S xəttinin böyük dairəni kəsdiyi a nöqtəsinə isə OA istiqamətinin *stereoqrafik proyeksiyası* deyilir. Nöqtənin və ya müəyyən istiqamətin stereoqrafik proyeksiyası nöqtə olur.

Müstəvinin stereoqrafik proyeksiyasını (şəkil 3.2b) aldıqda, müstəvi öz-özünə paralel dairənin mərkəzinə köçürülür.

Müstəvinin ixtiyarı həndəsi elementinə O nöqtəsindən normal endirilir və kürənin səthini kəsənə qədər uzadılır, beləliklə, səthdə müstəvinin sferik proyeksiyası yarım çevrəyə uyğun gəlir. Yarım çevrənin ixtiyarı nöqtələrini aşağı baxış nöqtəsi ilə birləşdirsək, müstəvinin böyük dairə üzərində qövs şəklində alınır. Çevrənin stereoqrafik proyeksiyası da çevrə olur.

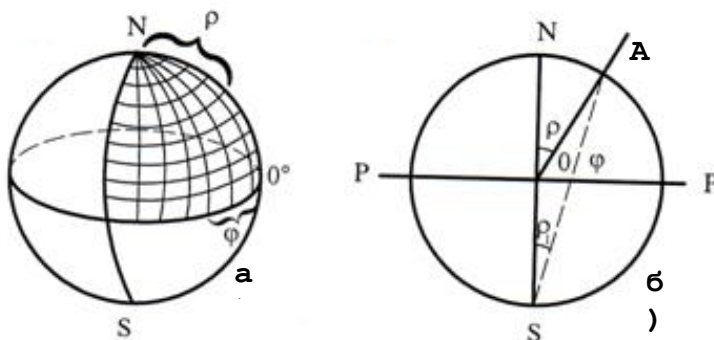


Şəkil 3.2. a) OA istiqamətinin, b) R istiqamətinin, c, d) A , B , C , D kristal üzlərinin stereoqrafik proyeksiyaları.

Tutaq ki, kristal çoxüzlünün üzlərinin stereoqrafik proyeksiyasını almaq tələb olunur (şəkil 3.2a). Kristal daxilində ixtiyari O nöqtəsi (ağırlıq və ya simmetriya mərkəzi) ətrafında müəyyən radiuslu kürə təsəvvür olunur (şəkil 3.2c), kürəni mərkəzdən keçən horizontal P -müstəvisi ilə kəsdikdə böyük dairə alırıq. Bu üsulda məqsəd üzlərin dairə üzərində proyeksiyasını almaqdır. Bunun üçün O nöqtəsindən müvafiq üzlərə normallar endirilir və bunlar kürənin səthini kəsənə qədər uzadılır, a , b , c , d

– nöqtələrinə A, B, C, D üzlərinin sferik proyeksiyası, uyğun baxış nöqtələri ilə birləşdikdə a_1S ; b_1N , c_1S , d_1N və ya d_1S – xətlərinin böyük dairəni kəsdiyi a , b , c , d – nöqtələrinə müvafiq üzlərin *stereoqrafik proyeksiyası* deyilir. Böyük dairəyə nəzərən üzün vəziyyətindən asılı olaraq, uyğun stereoqrafik proyeksiyalar dairə və xaçla işarə olunur. Beləliklə, üz böyük dairəyə paralel olduqda proyeksiyası dairənin mərkəzində, perpendikulyar olduqda dairə çevrəsi üzərində, dairə ilə müəyyən bucaq əmələ gətirdikdə isə dairə üzərində alınır. Uzun dairə ilə əmələ gətirdiyi bucaq böyük olduqca proyeksiyası dairə çevrəsinə, kiçik olduqca dairənin mərkəzinə yaxın olur.

Stereoqrafik proyeksiya üsulunda kristal üzlərinin normalı kürənin səthini kəsənə qədər uzadılır və nəticədə kürə səthində üzlərin sferik proyeksiyasını əks etdirən nöqtələr çoxluğu yaranır. Bu nöqtələrin vəziyyətini təyin etmək üçün sferik koordinatlardan, uzunluq və en dairəsindən istifadə edilir. Qlobusa müvafiq olaraq, kürənin səthində meridianlar və paralellər ayrılır (şəkil 3.3a) və hər bir nöqtə üçün iki koordinat ρ , φ təyin olunur. φ – bucağını ölçmək üçün meridianlardan biri sıfır qəbul olunur. Bu meridianla verilmiş nöqtə yerləşən meridian müstəqimindəki bucaq φ – gəlir.



Şəkil 3.3. A – üzünün sferik koordinatları ρ və φ

İkinci koordinat ρ – *polyar məsafə* adlanır və verilmiş nöqtə ilə

kürənin qütbü arasındakı məsafə (bucaqla) ilə təyin olunmur. Bu koordinatları təyin etmək üçün Vulf torundan istifadə edilir. Vulf torunu qurmaq üçün şəkil 3.3b-yə nəzər salaq, NOA arasındakı bucaq ρ -dursa, OSA bucağı $\rho/2$ olur, kürənin radiusunu r – qəbul etsək $OA = r\gamma \frac{\rho}{2}$ olar, r -in müəyyən qiyməti üçün (əsasən 10 sm) ρ -ya müxtəlif qiymətlər verməklə Vulf toru qurulur (2° -dən). Vulf toru kristalloqrafik tədqiqatlarda ilk dəfə 1897-ci ildə rus alimi Q.V.Vulf (1858-1925) tərəfindən tətbiq edilmişdir.

IV FƏSİL

KRISTALLIK MADDƏLƏRİN SIMMETRİYASI

4.1. Qapalı simmetriya əməliyyatları

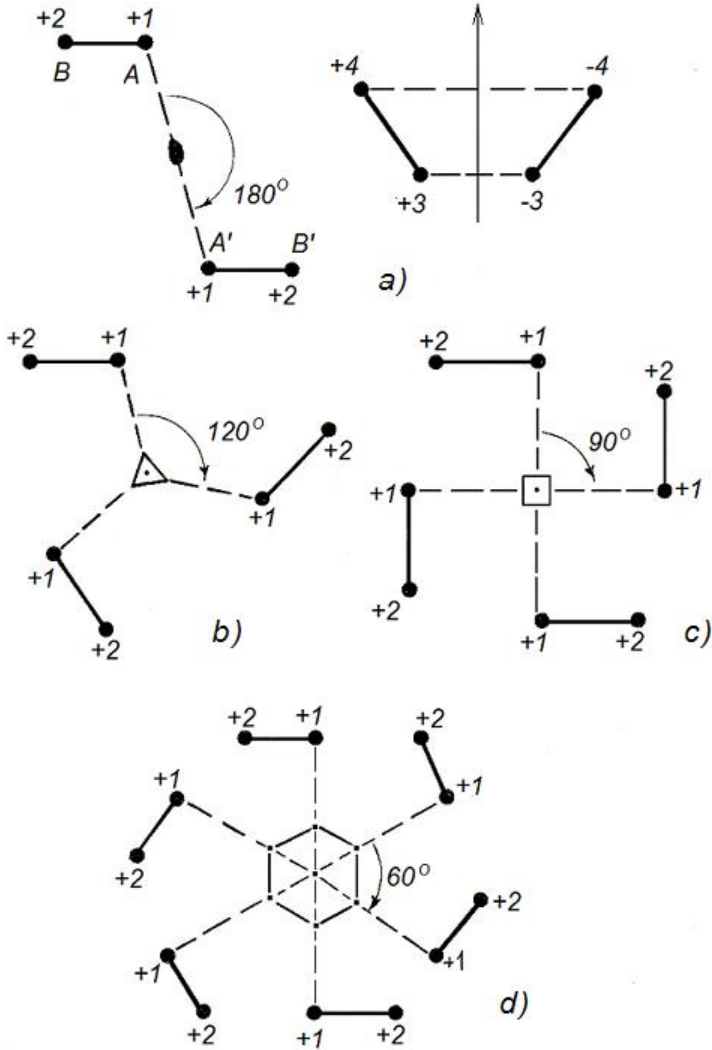
Kristallik maddələrin əsas xassələrindən biri də simmetriyadır. Sistem, kristal, molekul və bioloji obyektlər simmetrikdir dedikdə, onların ayrı-ayrı hissələrinin müəyyən əməliyyat nəticəsində qanunauyğun təkrarlanması nəzərdə tutulur. Bu əməliyyata *simmetriya əməliyyatı* deyilir, yəni bu əməliyyat nəticəsində sistemin aldığı vəziyyət ilkin haldan fərqlənmir. Yüksək nizamlığa malik sistemlər üç simmetriya əməliyyatı ilə səciiyələnilir: a) *fırlanma* – I növ simmetriya əməliyyatı; b) *əksetmə* – II növ simmetriya əməliyyatı; c) *köçürmə* və ya *translyasiya*.

Fırlanma əməliyyatı. Bu əməliyyat fiqurun bərabər hissələrini fırlanma ilə biri-biri ilə bağlayır. Fırlanma əməliyyatı nəticəsində simmetriya oxları yaranır. Simmetriya oxu fiqurun ağırlıq mərkəzindən keçən elə bir oxdur ki, onun ətrafında fiquru fırlatdıqda, fiqurun ilkin vəziyyəti bir neçə dəfə təkrar olunur. Ox ətrafında ilkin vəziyyəti təkrar edən ən kiçik bucaq (α) elementar fırlanma bucağı, tam (360°) fırlanmada təkrar olunan ekvivalent

vəziyyətlərin sayı simmetriya oxunun *tərtibi* (n) adlanır. Bu əlamətlər biri-birinə görə $n = \frac{360^\circ}{\alpha}$ asılılığı ilə təyin edilir.

Simmetriya oxu O.Braveyə görə mL_n -lə işarə olunur, burada n simmetriya oxunun tərtibi, m isə n tərtibli oxların sayıdır, yəni m sayda n tərtibli simmetriya oxu mL_n kimi göstərilir.

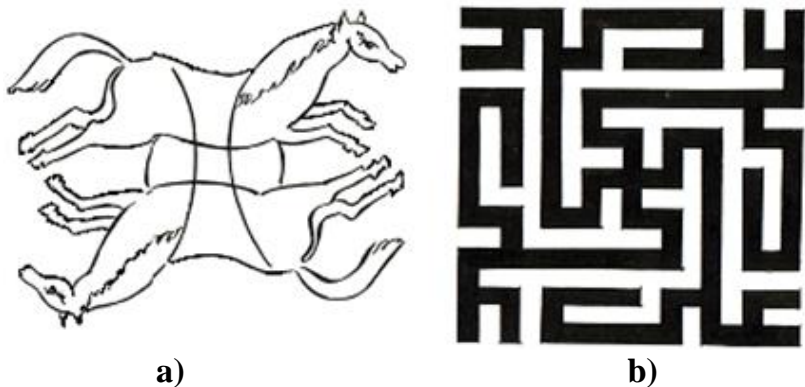
Silindr və ya konus L_∞ , kürə isə ∞L_∞ simmetriya oxuna malik olur, yəni ən simmetrik həndəsi cisim kürədir. Individual obyektlərdə o cümlədən molekularda və canlı orqanizmlərdə simmetriya oxu ixtiyari tərtibdə ola bilər, ancaq yüksək nizamlı sistemlərdə, o cümlədən kristallarda yalnız 1,2,3,4 və 6 tərtibli simmetriya oxları olur (şəkil 4.1 a, b, c, d).



Şəkil 4.1. İki (a), üç (b), dörd (c) və altı (d) tərtibli simmetriya oxlarının əməliyyatı.

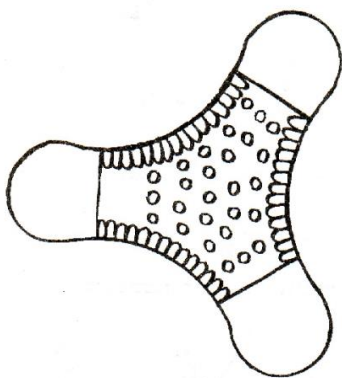
Şəkil 4.2a-da Rza Abbasın (1587-1628) çəkdiyi «dörd at» rəsmi verilmişdir. Atlar biri-biri ilə müvafiq olaraq şəkllə perpendikulyar olan ikitərtibli oxla bağlıdır. Bərdə türbəsində (1322-ci il) rast

gəlinən naxışların birində (şəkil 4.2b), naxışı şəklə perpendikulyar ox ətrafında 90° fırlatdıqda, şəkil ilkin vəziyyətini alır, 360° -fırlatdıqda isə eyni hissələr dörd dəfə təkrar olunur, yəni motivlər biri-biri ilə dördtərtibli simmetriya oxu ilə (L_4) bağlı olur.



Şəkil 4.2. İkitərtibli simmetriya oxu ilə bağlı «dörd at» rəsmi (Rza Abbas, 1587-1628)(a); dördtərtibli simmetriya oxuna malik sistem, Bərdə türbəsindəki (1322 il) naxışlardan biri (b).

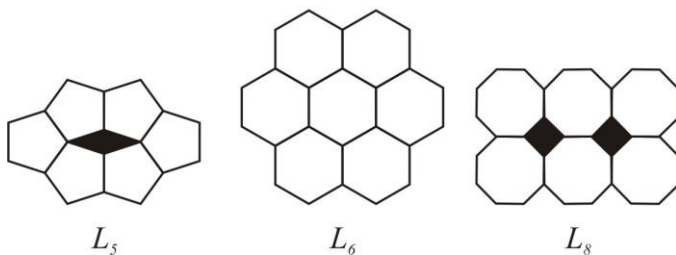
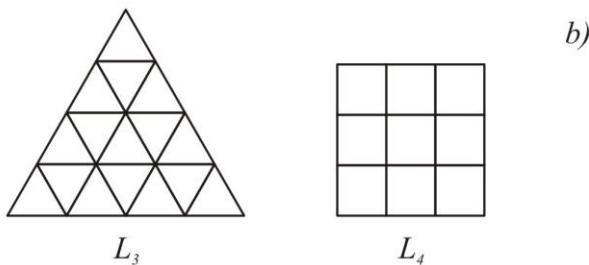
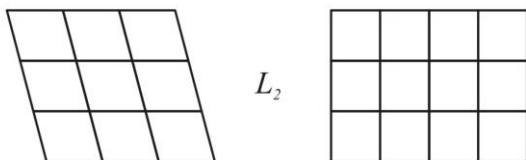
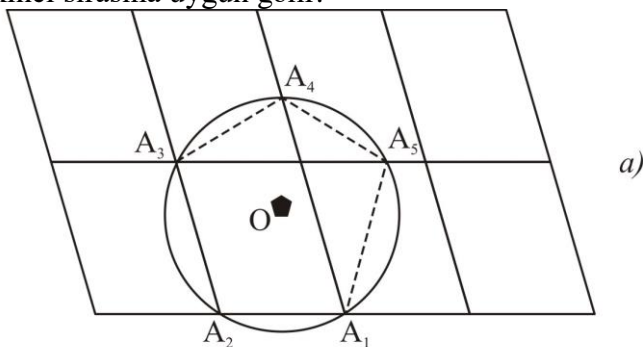
Şəkil 4.3-də Canlı orqanizm – *Triceratium trisulcum*, L_3 oxuna malikdir.



Şəkil 4.3. İbtidai sudayaşayan canlı, 800x böyüdülmüş, üç şüalı (üçtərtibli simmetriya oxu).

Individual fiqurlarda, molekullarda istənilən tərtibli simmetriya oxları olduğu halda kristallik maddələrdə yalnız L_1 , L_2 , L_3 , L_4 və L_6 tərtibli simmetriya oxları mümkündür, yəni kristallik maddələrdə L_5 və L_6 -dan yuxarı tərtibli simmetriya oxları mümkün deyil – bu kristalloqrafiyanın əsas qanunu *simmetriya qanunu* adlanır. Şəbəkəli sistemlərdə, həmçinin kristallarda beş və altıdan yuxarı tərtibli simmetriya oxlarının mümkün olmasına baxaq. Bu məhdudluq kristallik maddələri təşkil edən material hissəciklərin fəzada qanunauyğun təkrar olunması ilə müəyyən edilir. Fəzanı tamamlayan sonsuz sıralar, torlar və şəbəkələr (yalnız bir tip boşluqlu), 5,7 və daha yüksək simmetriya oxları ilə uyğunlaşa bilməz. Tutaq ki, iki ölçüdə dövriliyə malik sistem beş tərtibli simmetriya oxuna malikdir (şəkil 4.4a) və ox O nöqtəsindən keçir. A_1 oxa yaxın düyün olarsa, beş tərtibli ox ətrafında A_1 , A_2 , A_3 , A_4 , A_5 təkrar olunur – yəni bütün bu nöqtələr düzgün müstəvi torun düyünlərinə müvafiq olur. Belə olduqda A_1 düyünü meydana gəlir, $A_1A_2 = A_3A'_1$ və müvafiq olaraq $OA'_1 < OA_1$, ancaq bu mümkün hal olmur, belə ki, A_1 oxa yaxın nöqtə seçilmişdir, yəni torun ən kiçik parametri OA_1 ola bilər. Həmçinin şəkil 4.4b-də göstərilən eyni çoxbucaqlıdan təşkil olunmuş parket və mozaikalarda hansı tərtibli simmetriya oxlarının mümkünliyünü asanlıqla seçmək olar. Şəkildən görünür ki, L_2 , L_3 , L_4 , L_6 simmetriyalı qəfəslər müstəvi səthi simmetrik və fasiləsiz tamamlayır. Ancaq digər tip çoxbucaqlılarda (məs.: L_5 və L_8 olduqda) müstəvi səthi eyni tip həndəsi formalarda tamamlamaq mümkün olmur, boşluqları tamamlamaq üçün əlavə fiqurlardan (romb, kvadrat) istifadə edilir. Belə vəziyyət isə kristal quruluşlarını metastabil hala gətirir ki, stabil quruluşlar göstərilən simmetriyalarda yaranmır. Elementar riyazi üsulla kristalloqrafiyanın əsas qanunun isbat etmək olar. Tutaq ki, fəza qəfəsinin ixtiyari sırası verilmişdir. Bu sıranın ən yaxın A_1 və A_2 nöqtələrindən n-tərtibli simmetrik ox keçir və A_1A_2 məsafəsi köçürmənin qiyməti T-yə uyğun gəlir. A_1 düyünündən keçən ox ətrafında A_2 düyününü və ya A_2 -düyünündən keçən ox ətrafında A_1 -düyününü fırlatsaq müvafiq

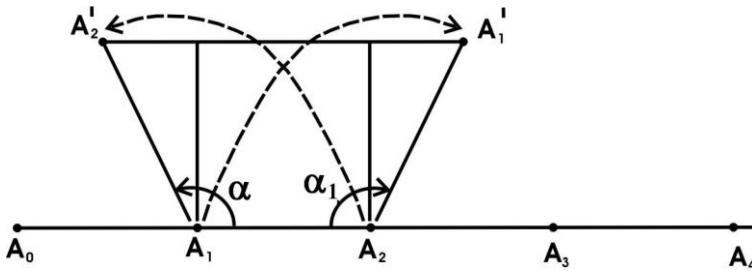
olaraq A'_2 və A'_1 vəziyyətini alır. Fırlanma bucağı (α) eyni və $A_1 A'_2 = A_2 A'_1$ olduğundan $A_1 A_2 \parallel A'_2 A'_1$ olur, yəni $A'_2 A'_1$ qəfəsin ikinci sırasına uyğun gəlir.



Şəkil 4.4. Kristallarda mümkün simmetriya

oxlarını təyin edən müstəvi torlar.

Şəkil 4.5-dən $A'_1A'_2 = A_1A_2(1 - 2\cos\alpha)$ göstərilən tənlik yalnız $A'_1A'_2 = nT$ olduqda düzgün olar, bunun üçün $2\cos\alpha$ tam ədədlərə malik olmalıdır. Bu da $\cos\alpha=0; \pm 1/2$ və ± 1 olduqda doğru ola bilər, bu qiymətlərə uyğun bucaqlar isə $60^\circ, 90^\circ, 120^\circ, 180^\circ$ və 360° olur, yəni kristallik maddələrdə yalnız altı, dörd, üç, iki və bir tərtibli simmetriya oxları mümkündür.



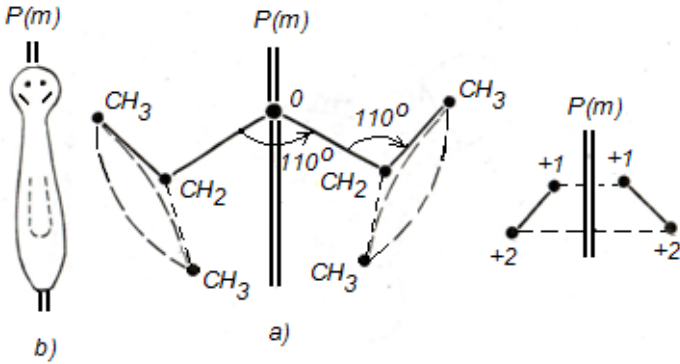
Şəkil 4.5. Kristallarda mümkün simmetriya oxlarının isbatı.

Əgər düzbucaqlı koordinat sistemində simmetriya oxları, məsələn: iki və ya dörd tərtibli oxlar z – istiqamətində yerləşərsə, bu elementlərlə bağlı olan motivlərin koordinantları: $L_2 - xyz, \bar{x}yz, L_4 - xyz, x\bar{y}z, \bar{x}yz, \bar{x}yz$ müvafiq olur.

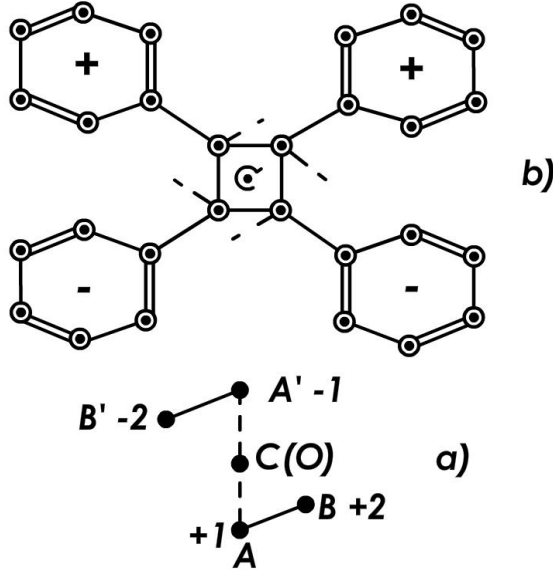
Əksetmə əməliyyatı. Bu əməliyyat nəticəsində iki simmetriya elementi-simmetriya müstəvisi (P) və simmetriya mərkəzi (və ya inversiya mərkəzi) (C) yaranır. Simmetriya müstəvisi fiquru və ya nizamlı sistemi aynada əksi olan iki bərabər hissəyə bölür. Məsələn: dietil efir molekulunda (şəkil 4.6a) oksigen atomu simmetriya müstəvisi üzərində yerləşir, CH_3 və CH_2 qrupları uyğun olaraq müstəvi ilə bağlı olur. Üzvi canlıda (şəkil 4.6b) simmetriya müstəvisi aydın müşahidə olunur. Ümumiyyətlə, simmetriya müstəvisi koordinat sisteminə daxil olarsa, ekvivalent nöqtələr (simmetriya müstəvisi ilə bağlı olan) yalnız müstəvinin perpendikulyar olduğu oxun işarəsinə görə fərqlənir, məsələn,

$P \perp z$ olduqda ekvivalent nöqtələrin koordinatı xyz və $xy\bar{z}$ olur.

Simmetriya mərkəzi-sistemdə (fiqurda) elə xəyali nöqtədir ki, bu nöqtədən əks istiqamətlərdə bərabər məsafədə identik vəziyyətlər yerləşir (şəkil 4.7a). Məsələn: tetrafenilsiklobutan molekulu (şəkil 4.7b) simmetriya mərkəzinə malikdir. Simmetriya mərkəzi koordinat başlanğıcı ilə üst-üstə düşürsə, mərkəzlə bağlı motivlərin koordinatları uyğun olaraq xyz , $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ olur. Təsvir olunan simmetriya elementlərinin hər biri yalnız bir əməliyyatın nəticəsi olduğundan *sadə simmetriya elementləri* adlanır.



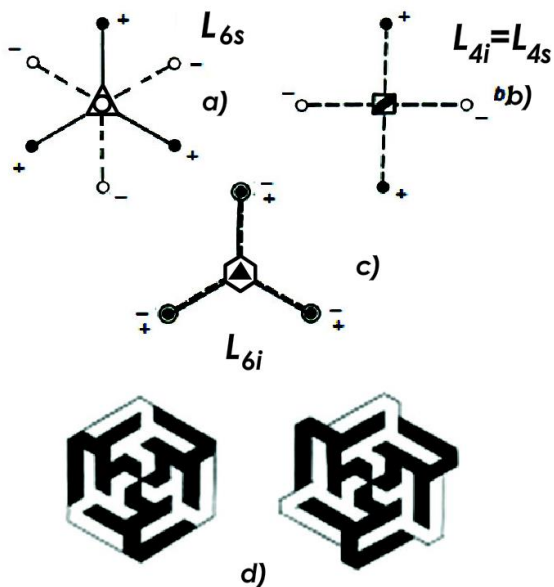
Şəkil 4.6. P-simmetriyalı dietilfir molekulu (a) və müstəvi qurd-planariyada (3x böyüdülmüş) (b).



Şəkil 4.7. Simmetriya mərkəzinə malik sistem (a); tetrafenilsiklobutan molekulu simmetriya mərkəzinə malikdir (b).

Beləliklə, kristallik maddələrdə yeddi sərbəst və ya sadə simmetriya elementi mövcuddur: L_1 , L_2 , L_3 , L_4 , L_6 , P, C.

Fırlanma və əks etmə əməliyyatlarının birgə təsirindən (L_n+P və L_n+C) mürəkkəb simmetriya elementləri yaranır. Əməliyyatlarına görə iki qrup ayrılır: fırlama+müstəvidən əks etmə (L_n+P) – aynalı (L_{ns}) və fırlama+simmetriya mərkəzindən əks etmə (L_n+C) – inversiya simmetriya oxları (L_{ni}). Hər bir kristalloqrafik simmetriya oxuna uyğun aynalı və inversiya simmetriya oxları mövcuddur. Ancaq bir sıra mürəkkəb simmetriya oxlarının əməliyyatını sadə simmetriya elementlərinin əməliyyatı ilə əvəz etmək mümkün olduğundan ($L_s=P$; $L_i=C$; $L_{2i}=P$ və s.), sərbəst simmetriya elementi kimi yalnız L_{4s} və L_{6s} saxlanılır (şəkil 4.8 a, b, c).



Şəkil 4.8. Inversiya və aynalı oxların əməliyyatları: 3-tərtibli (a), 4-tərtibli (b), 6-tərtibli (c), 6-tərtibli aynalı ox saxlayan fiqur – «Əli» medalyon (Bakı, İçərişəhər XIV-XV əsr)(d).


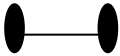

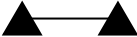

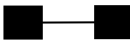

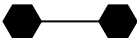

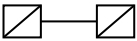


Altıtərtibli aynalı simmetriya oxuna (L_{6s}) xarakter misal Şirvanşahlar sarayındakı (Bakı XIV-XV əsr) medalyonlardan birini göstərmək olar (şəkil 4.8d). «Əli» sözü üç dəfə qabarıq, üç dəfə də çökəklik kimi təkrar olunur. Əgər şəkildəki «Əli» sözünü 60° fırladıb, müstəvidən əksətmə ilə çoxaltsaq (rəngin dəyişməsinə qabarma və çökəlmə kimi təsəvvür etsək) «Əli» medalyonunu almış olarıq (şəkil 4.8 d-də simmetriyanı saxlamaqla medalyonun iki variantı verilir).

Beləliklə, kristallik maddələri xarakterizə etmək üçün doqquz sərbəst simmetriya elementlərinin olduğu müəyyən olunur və onların işarələnməsi cədvəl 4.1-də göstərilir. Bu simmetriya elementləri məhdud sayda nöqtələri və ya motivləri bağladığına görə *qapalı simmetriya elementləri* adlanır. Bu tip simmetriya elementlərində və ya qruplarında bir vəziyyətə simmetriya

əmaliyyatı təsir etmədiyindən, yəni ekvivalent vəziyyətin misli bir olduğundan, bu simmetriya elementlərin qarşılıqlı təsirindən yaranan simmetriya qruplarına *nöqtəvi qrup* deyilir.

Cədvəl 4.1

Simmetriya elementləri və onların işarələnməsi

| Simmetriya elementləri | işarələnməsi | Müstəviyə nəzərən elementlərin təsviri | |
|---------------------------------------|--------------------|--|--|
| | | perpendikulyar | paralel |
| Simmetriya müstəvisi | $P(=m)$ | $\parallel=//$ | \odot |
| Simmetriya mərkəzi | $C(=\bar{1})$ | C_{∞} | C_{∞} |
| 1-tərtibli simmetriya oxu | $L_1(=1)$ | – | – |
| 2-tərtibli simmetriya oxu | $L_2(=2)$ |  |  |
| 3-tərtibli simmetriya oxu | $L_3(=3)$ |  |  |
| 4-tərtibli simmetriya oxu | $L_4(=4)$ |  |  |
| 6-tərtibli simmetriya oxu | $L_6(=6)$ |  |  |
| 4-tərtibli aynalı və ya inversiya oxu | $L_{4s}(=\bar{4})$ |  |  |
| 6-tərtibli aynalı ox | $L_{6s}(=\bar{6})$ |  |  |

4.2. 32-nöqtəvi (simmetriya növü, simmetriya sinfi) simmetriya qrupu

Simmetriya elementlərinin qarşılıqlı təsiri. Qapalı simmetriya elementlərinin məhdudluğu, bu elementlərin qarşılıqlı təsirindən də məhdud sayda simmetriya qrupu yaradır. Simmetrik çevrilmələr və ya simmetriya elementləri müəyyən riyazi obraz olduğundan, onların qarşılıqlı təsirində riyazi əməliyyatlardan istifadə etmək olar. Simmetriya elementlərinin toplanması onlarla eyni güclü simmetriya qruplarının yaranmasına səbəb olur. Göstərdik ki, individual kristallik fiqurlarda doqquz sərbəst simmetriya elementi – $L_1, L_2, L_3, L_4, L_6, P, C, L_{4s}, L_{6s}$ mövcuddur ki, bu simmetriya elementləri də daxil olmaqla onların qarşılıqlı təsirindən 32 nöqtəvi qrup yaranır. Digər 23 simmetriya qrupunu çıxarmaq üçün bir sıra teoremlərdən istifadə olunur.

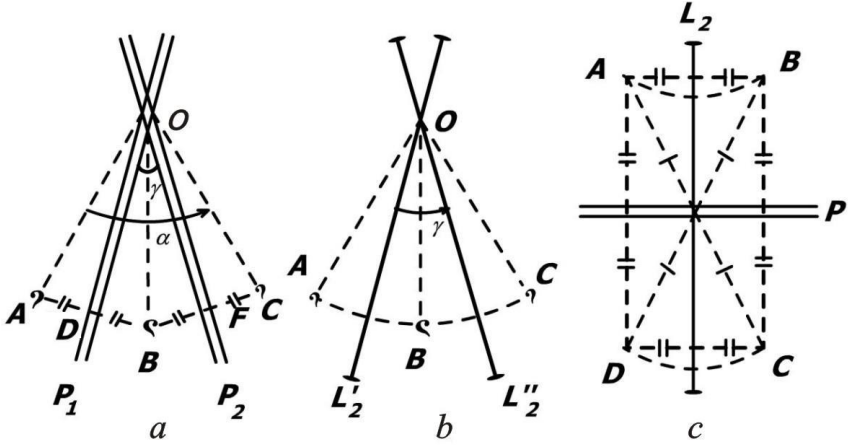
Teorem 1. İki simmetriya müstəvisi Υ bucaq altında kəsişərsə, onların kəsişməsindən elementar fırlanma bucağı $\alpha = 2\Upsilon$ olan simmetriya oxu keçir.

İsbati. γ bucağı altında kəsişən müstəvilər (P_1 və P_2) şəkil müstəvisinə perpendikulyar yerləşir (şəkil 4.9a). Tələb olunur ki, $2\gamma = \alpha$ (α , 0 nöqtəsindən şəkil müstəvisinə perpendikulyar keçən oxun elementar fırlanma bucağıdır). Məlumdur ki, A-motivi P_1 -də əks olunaraq B-motivini, bu da P_2 -də əks olunaraq C motivini yaradır. Şəkil 4.9a-dan AD-DB, OD kateti ümumi olduğundan ADO və BDO düzbucaqlı üçbucaqlarda $\angle DOA = \angle DOB$ -yə, yəni $OA = OB$ -yə; uyğun olaraq göstərmək olar ki, $\angle FOB = \angle FOC$ və $OB = OC$. Bununla da $OA = OB = OC$ olur. A motivini 0-dan keçən ox ətrafında fırlatsaq eyni vəziyyətli motiv yalnız C-dən təkrar olunur, yəni həmin oxun elementar fırlanma bucağı $\angle AOC = \alpha$ olur. Şəkil 4.9a $\angle DOB + \angle BOF = \gamma$ olduğundan və üçbucaqların oxşarlığına görə, $\angle DOA = \angle DOB$ və $\angle BOF = \angle FOC$, yəni $\alpha = \angle DOC = \angle DOA + \angle DOB + \angle BOF + \angle FOC = 2(\angle DOB + \angle BOF) = 2\gamma$, $\alpha = 2\gamma$.

Bu teorem nəticəsində aşağıdakı qruplar yaranır:

| | | | |
|-------------------|------------------|---------|------------------------|
| $\gamma^1 = 90^0$ | $\alpha = 180^0$ | L_2P | |
| $\gamma^2 = 60^0$ | $\alpha = 120^0$ | L_33P | |
| $\gamma^3 = 45^0$ | $\alpha = 90^0$ | L_44P | planal simmetriya növü |
| $\gamma^4 = 30^0$ | $\alpha = 60^0$ | L_66P | (sinifi). |

Nəticə: Əgər n tərtibli simmetriya oxundan keçən və ona paralel olan simmetriya müstəvisi varsa, onların miqdarı n olur.



Şəkil 4.9. Simmetriya elementlərinin qarşılıqlı təsiri

Teorem 2: İki ikitərtibli simmetriya oxu γ bucağı altında kəşirsə, onların kəsişməsindən ən azı bir iki tərtibli simmetriya oxu keçir (və ya elementar fırlanma bucağı $\alpha=2\gamma$ olan simmetriya oxu keçir) (Eylər teoremi).

Sferik triqonometriyadan istifadə edərək teoremin dəqiq isbatını vermək olar. Ancaq qrafiki olaraq (şəkil 4.9b) teorem 1-ə uyğun isbatı verilir. Şəkildən O nöqtəsindən keçən L_n oxu ətrafında A motivini fırlatsaq C motivində təkrar olunur, yəni L_n oxunun elementar fırlanma bucağı $\alpha=\angle AOC$ olur. Üçbucaqların oxşarlığından (teorem 1) olduğunu göstərmək olar. Bu teorem nəticəsində aşağıdakı simmetriya qrupları yaranır:

| | | |
|-----------------|------------------|------------------------------|
| $\gamma = 90^0$ | $\alpha = 180^0$ | $L_2 2L_2 (3L_2)$ |
| $\gamma = 60^0$ | $\alpha = 120^0$ | $L_3 3L_2$ |
| $\gamma = 45^0$ | $\alpha = 90^0$ | $L_4 4L_2$ aksial simmetriya |
| $\gamma = 30^0$ | $\alpha = 60^0$ | $L_4 6L_2$ qrupu |

Nəticə: Əgər n tərtibli oxla perpendikulyar ikitərtibli ox varsa, onun sayı n olur (nL_2).

Teorem 3: Cüt tərtibli simmetriya oxuna perpendikulyar simmetriya müstəvisi varsa, bu simmetriya elementlərinin kəsişməsində simmetriya mərkəzi yaranır, yəni $L_{2n}+P=C$. Bu teorem aşağıdakı hallarda da doğrudur: $P+C=L_{2n}$; $L_{2n}+C=P$. A, B və D, C motivləri ikitərtibli oxla, A, D və B, C motivləri isə simmetriya müstəvisi ilə bağlı olduğundan $AO = OC$ və $BO = OD$ olur, yəni A, C və B, D bir-biri (şəkil 4.9b) ilə simmetriya müstəvisi ilə bağlı olur. Bu teorem nəticəsində üç simmetriya qrupu yaranır: L_2PC , L_4PC , L_6PC hər bir mərkəzli simmetriya qrupu çevrilmə əməliyyatı motiv və ya nöqtələrin koordinatlarının dəyişilməsi ilə müşahidə olunduğundan, simmetriya qruplarının çıxarılmasında matrisadan istifadə etmək olar, belə ki, xyz nöqtəsini x'y'z' vəziyyətinə gətirən çevrilməni

$$\begin{pmatrix} U_{11} & U_{12} & U_{13} \\ U_{21} & U_{22} & U_{23} \\ U_{31} & U_{32} & U_{33} \end{pmatrix}$$

matrisası ilə vermək olar.

Aydındır ki, L_1 çevrilməsinin matrisası $\begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$ olur.

$$C = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}; L_2 \text{ (y olarsa)} \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix}; P(z) = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \text{ v\ae s.}$$

Məlumdur ki, fırlanma simmetriyasının matrisasının determinantı +1, əksətmə (inversiya da daxil olmaqla) isə -1 olur. Simmetriya elementlərinin qarşılıqlı təsirinə baxdıqda müvafiq matrisaların hasilinə baxmaq lazımdır, məsələn: $L_2 + P = C$.

$$L_2 P = \begin{pmatrix} \bar{1} & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \bar{1} & 0 \\ 0 & 0 & \bar{1} \end{pmatrix} = C$$

Teorem 3-də bu isbat olunmuşdur.

Əgər ikinci teorem nəticəsində yaranan qruplarda cüt tərtibli oxlara perpendikulyar simmetriya müstəviləri əlavə etsək planaksial simmetriya qruplarını: $3L_23PC$, $L_4 4L_25PC$, $L_6 L_27PC$ alarıq. Simmetriya müstəvisi üzərində yerləşən inversiya oxları L_{3i} , L_{4i} və L_{6i} inversion – planal simmetriya qruplarını yaradır $L_{3i}3L_23P = L_33L_23PC$, $L_{4i} 2L_22P$ və ya $3L_2P$. Göstərilən 27 simmetriya qrupunda simmetriya elementləri arasındakı bucaq – 90° , 60° , 45° və 30° olur, yüksək tərtibli simmetriya oxları bu qruplarda birdən artıq olmur. Simmetriya oxları arasındakı

bucaqların $L_3 \hat{L}_3 = 70^032' (180^0 - 109^028')$, $L_3 \hat{L}_2$ və ya $L_3 \hat{L}_4 = \frac{109^028'}{2} = 54^044'$ olması 5 simmetriya qrupu yaradır. Bu

qrupların əsas xüsusiyyəti dörd L_3 və üç bir-birinə perpendikulyar cüt tərtibli L_4 və ya L_2 simmetriya oxunun olmasıdır. Bu qruplardan ən sadəsi $3L_24L_3$ -dür, cüt tərtibli oxa perpendikulyar müstəvi əlavə etsək $3L_24L_3 3PC$ qrupu yaranır. İki tərtibli oxları müvafiq olaraq üç dörd tərtibli simmetriya oxları ilə əvəz etsək,

əlavə altı L_2 yaranır ki, qrup $3L_44L_36L_2$ olur. Əgər cüt tərtibli ox inversion olarsa – $3L_4i4L_36P$ (və ya $3L_24L_36P$) qrupu yaranır. Ən yüksək simmetriyaya malik olan qrup isə $3L_44L_36L_29PC$ olur.

Kristal çoxüzlüləri xarakterizə edən 32 simmetriya sinfini və ya 32 nöqtəvi (simmetriya əməliyyatı hər qrupda bir nöqtənin vəziyyətinə təsir etmədiyindən *nöqtəvi qrup* adlanır. Məsələn: L_n , P və ya C üzərində olan nöqtəyə) qrupu göstərmiş oluruq.

İlk dəfə Qessel və A.V.Qadolin riyazi yolla kristallarda 32 simmetriya sinfinin olduğunu göstərmişlər.

Simmetriya qruplarını təsvir etmək və araşdırmaq üçün stereoqrafik proyeksiya üsulundan istifadə olunur. Belə ki, müəyyən simmetriya qrupunun, müvafiq simmetriya elementlərinin müstəviyə proyeksiyası alınır.

4.3. 32-nöqtəvi simmetriya qrupunun təsnifatı

32-nöqtəvi simmetriya qrupu, simmetriya qruplarına və ya qəfəs parametrlərinin münasibətinə görə üç kateqoriya və yeddi sinqoniya üzrə təsnif olunur. Cədvəl 4.2-də bu təsnifatda həmçinin müvafiq qrupun simmetriya elementlərinin təsirinə məruz qalmayan vahid istiqamətlər də nəzərə alınır. Kristallik sistemdə simmetriya elementləri təsir etməyən, yəni bu elementlərlə təkrar olunmayan istiqamətlər *vahid istiqamətlər* adlanır. Məsələn: heksaedrdə hər bir istiqamət simmetriya elementləri ilə bir neçə dəfə təkrar olunur – üçtərtibli ox dörd dəfə ($4L_3$), dördtərtibli ox üç dəfə ($3L_4$) və s. Buna görə heksaedrdə vahid istiqamət olmur. Vahid istiqamətlər simmetriya elementlərinə nəzərən aşağıdakı vəziyyətlərdə yerləşən halda vahid istiqamətlər adlanır:

1. Simmetriya müstəvisindən keçən və ona parallel olan istiqamət;
2. Simmetriya müstəvisinə perpendikulyar olan istiqamət;
3. Vahid yüksəktərtibli oxun istiqaməti.

Cədvəl 4.2

32-nöqtəvi qrupun işarələnməsi və adlandırılması

| Sinqoniya | İşarələnməsi | | | | Simmetriya sinfinin adı |
|------------|-------------------------------|----------------|---------------|-----------------|--------------------------|
| | Beynəlxalq German-Moqenə görə | Şubnikova görə | Şenflisə görə | Braveyə görə | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Triklin | 1 | 1 | S_1 | L_1 | Monoedrik |
| | $\bar{1}$ | 2 | $C_1=S_2$ | C | Pinakoidal |
| Monoklin | 2 | 2 | S_2 | L_2 | Oxlu diedrik |
| | m | m | $C_{1h}=C_s$ | P | Oxsuz diedrik |
| | 2/m | 2:m | C_{2h} | L_2PC | Prizmatik |
| Rombik | 222 | 2:2 | $D_2=V$ | $3L_2$ | Rombik-tetraedrik |
| | mm2 | 2m | C_{2v} | L_22P | Rombik-piramidal |
| | mmm | m2:m | $D_{2h}=V_h$ | $3L_23PC$ | Rombik-dipiramidal |
| Tetraqonal | 4 | 4 | C_4 | L_4 | Tetraqonal-piramidal |
| | 422 | 4:2 | D_4 | L_4L_2 | Tetraqonal-trapesoedrik |
| | 4/m | 4:m | C_{4h} | $L_4 PC$ | Tetraqonal-dipiramidal |
| | 4mm | 4m | C_{4v} | L_44P | Ditetraqonal-piramidal |
| | 4/mmm | m4:m | D_{4h} | L_44L_25PC | Ditetraqonal-dipiramidal |
| | $\bar{4}$ | $\bar{4}$ | S_4 | L_{4s} | Tetraqonal-tetraedrik |
| | $\bar{4}2m$ | $\bar{4} m$ | $D_{2d}=V_d$ | $L_{4s}2L_22P$ | Tetraqonal-skalenoedrik |
| Triqonal | 3 | 3 | C_3 | L_3 | Triqonal-piramidal |
| | 32 | 3:2 | D_3 | L_33L_2 | Triqonal-trapesoedrik |
| | 3m | 3:m | C_{3v} | L_33P | Ditriqonal-piramida |
| | $\bar{3}$ | $\bar{6}$ | $C_{3i}=S_6$ | $L_{6s}C$ | Romboedrik |
| | $\bar{3} m$ | $\bar{6} m$ | D_{3d} | $L_{6s}3L_23PC$ | Ditriqonal-skalenoedrik |
| Heksaqonal | $\bar{6}$ | 3:m | C_{3h} | L_3P | Triqonal-dipiramidal |
| | $\bar{6}m2$ | m3:m | D_{3h} | L_33L_24P | Ditriqonal- |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|-------|--------------|-------------|----------|-------------------|--------------------------|
| | | | | | dipiramidal |
| | 6 | 6 | C_6 | L_6 | Heksaəonal-piramidal |
| | 622 | 6:2 | D_6 | L_6L_2 | Heksaəonal-trapesoedrik |
| | 6/m | 6:m | C_{6h} | L_6PC | Heksaəonal-dipiramidal |
| | 6mm | 6m | C_{6v} | L_66P | Diheksaəonal-piramidal |
| | 6/mmm | m6:m | D_{6h} | L_66L_27PC | Diheksaəonal-dipiramidal |
| Kubik | 23 | 3/2 | T | $3L_24L_3$ | Tetraedrik |
| | m3 | $\bar{6}/2$ | T_h | $3L_24L_33PC$ | Didodekaedrik |
| | $\bar{4} 3m$ | $3/\bar{4}$ | T_d | $3L_24L_36P$ | Heksatetraedrik |
| | 432 | 3/4 | O | $3L_44L_36L_2$ | Trioktaedrik |
| | m3m | $\bar{6}/4$ | O_h | $3L_44L_36L_29PC$ | Heksaoktaedrik |

Bir neçə vahid istiqaməti olan çoxüzlü fiqura misal kibrit qutusunu göstərmək olar. Kibrit qutusu biri-birinə perpendikulyar üç vahid istiqamətə malikdir (ikitetibli oxların istiqaməti).

Beləliklə, sinqoniya elə simmetriya növləri qrupudur ki, burada bir və ya bir neçə oxşar simmetriya elementləri və eyni sayda vahid istiqamətlər olur. Sinqoniyalar üç kateqoriyada – aşağı, orta və ali kateqoriyada qruplaşır. Bütün sinqoniyaların kristallarında I - kristalloqrafik ox müşahidəçiyə perpendikulyar, II – üfüqi, III – vertikal seçilir.

I. Aşağı kateqoriya. Aşağı kateqoriyanın kristallarında ikitetibli simmetriya oxlarından yüksək tərtibli simmetriya oxları olmur. Bir neçə vahid istiqamət (3-dən az olmayaraq) və qəfəs parametrlərinin münasibəti: $a \neq b \neq c$ olur.

1. Triklirik sinqoniya. Bütün istiqamətlər vahid istiqamətlərdir, birtərtibli simmetriya oxu (L_1) və ya simmetriya mərkəzi olur (C). Kristalloqrafik oxlar (qəfəsdə parametrlər) ən inkişaf etmiş üzlərə perpendikulyar seçilir, bir şərtlə ki, oxlar arasındakı bucaqlar mümkün qədər 90° -yə yaxın olsun. Qəfəs parametrlərinin münasibəti $a \neq b \neq c$, $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ olur.

2. Monoklinik sinqoniya. Çoxlu miqdarda vahid və simmetriya elementləri ilə bağlı (ekvivalent) istiqamətlər olur. Bu sinqoniyanın kristallarında L_2 , P və ya L_2 PC simmetriya qrupları olur. L_2 istiqamətində və ya simmetriya müstəvisinə (P) perpendikulyar II kristalloqrafik ox (b) yerləşir, I(a) və III(c) oxlar, II(b) oxa perpendikulyar müstəvi üzərində elə seçilir ki, aralarındakı bucaq 90° -yə yaxın olsun. Simmetriya elementlərinin belə yerləşməsində qəfəs parametrlərinin münasibəti $a \neq b \neq c$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$ olur.

3. Rombik sinqoniya. Simmetriya müstəvilərinin normalları və ya iki tərtibli oxlar istiqamətində yerləşən üç vahid istiqamətə malikdir. Bu istiqamətlərdə də kristalloqrafik oxlar seçilir. Simmetriya qrupları L_22P , $3L_2$, $3L_23PC$ olur. Qəfəs parametrlərinin münasibəti $a \neq b \neq c$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ olur.

II. Orta kateqoriya. Orta kateqoriyanın kristalları bir yüksək

tərtibli simmetriya oxunun və bu ox istiqamətində yeganə vahid istiqamətin olması ilə səciyyələnir, qəfəs parametrlərinin münasibəti: $a=b\neq c$ olur.

1. Tetraqonal sinqoniya. Yeganə vahid istiqamət L_4 və ya L_{4s} istiqamətinə uyğun olur, III kristalloqrafik ox (c) həmin simmetriya oxu istiqamətində yerləşir, qalan I və II kristalloqrafik oxlar, III oxa perpendikulyar müstəvi üzərində elə yerləşir ki, oxlar arasındakı bucaq 90° olur. Bu istiqamətlər ya ikitərtibli simmetriya oxlarının, ya da simmetriya müstəvilərinin normalları istiqamətinə uyğun gəlir. Qəfəs parametrlərinin münasibəti: $a=b\neq c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.

2. Triqonal sinqoniya. Yeganə vahid istiqamət L_3 istiqamətinə uyğun olur.

3. Heksaqonal sinqoniya. Yeganə vahid istiqamət L_6 və ya L_{6s} istiqamətinə uyğun olur. Sonuncu iki sinqoniyanı səciyyələndirən digər əlamətlər eyni olur. Bu sinqoniyalarda dörd kristalloqrafik ox seçilir. III(c) kristalloqrafik ox L_3 və ya $L_6(L_{6s})$ simmetriya oxları istiqamətində, digər kristalloqrafik oxlar, III oxa perpendikulyar müstəvi üzərində elə yerləşir ki, onların arasındakı bucaq 60° (və ya 120°) olur. Kristalloqrafik oxlar ikitərtibli simmetriya oxları və ya simmetriya müstəvisinin normalları istiqamətində yerləşir. Bu sinqoniyalarda qəfəs parametrlərinin münasibəti: $a=b\neq c, \alpha=\beta=90^\circ, \gamma=120^\circ (60^\circ)$.

Romboedrik aspektdə isə

$$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma\neq 90^\circ$$

olur.

III. Ali kateqoriya. Kubik sinqoniya. Vahid istiqamət yoxdur, bir neçə yüksək tərtibli simmetriya oxu olur, mütləq $4L_3$ - n olması ilə səciyyələnir. Bu sinqoniyada, istənilən simmetriya qrupunda    bir-birinə perpendikulyar ya dördtərtibli və ya ikitərtibli simmetriya oxları olur. Kristalloqrafik oxlar, həmin simmetriya oxları istiqamətində yerləşir. Qəfəs parametrlərinin münasibəti:

$$a=b=c, \alpha=\beta=\gamma=90^\circ.$$

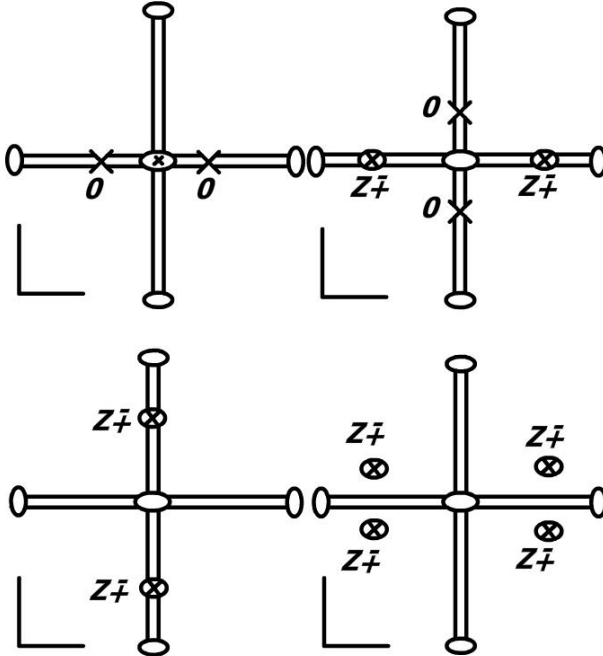
Hər bir sinqoniyanın ən yüksək simmetriya növü *haloedrik simmetriya növü* adlanır.

4.4. Ekvivalent vəziyyətlər sistemi

32-nöqtəvi simmetriya qrupunun hər biri müəyyən ekvivalent vəziyyətlər sisteminə malikdir. Müəyyən simmetriya qrupuna daxil olan simmetriya elementləri ilə bağlı olan nöqtələr çoxluğuna *ekvivalent vəziyyətlər sistemi* deyilir. Yəni bir ekvivalent vəziyyətə daxil olan nöqtələr və ya vəziyyətlər bir-biri ilə simmetriya elementləri ilə bağlı olur. Hər bir vəziyyət misli və koordinatları ilə digərindən fərqlənir. Əgər nöqtələr qapalı simmetriya elementləri üzərində yerləşərsə, onun vəziyyəti *xüsusi*, qəfəsdə və ya koordinat sistemində ixtiyari vəziyyətdə (*xyz*) olarsa *ümumi* adlanır. Xüsusi vəziyyətlər simmetriya elementlərinə nəzərən müxtəlif ola bilər: simmetriya müstəvisi, simmetriya oxları, simmetriya mərkəzi, inversiya (aynalı) oxlar üzərində və bu elementlərin kəsişməsində olan nöqtələrdə. Müxtəlif simmetriya qrupunda ekvivalent vəziyyətlər sistemini araşdırmaq üçün $3L_23PC$ qrupuna baxaq. Şəkil 4.10-da simmetriya qrupunun təsviri verilir. Ümumi vəziyyətdə (*xyz*) olan nöqtələrin misli 8 olur. Şəkil 4.10-da müxtəlif xüsusi vəziyyətlər verilir: nöqtə simmetriya müstəvisi üzərində olarsa misli 4, ikitərtibli ox üzərində olduqda misli 2, simmetriya mərkəzində isə bir olur. $3L_23PC$ qrupunun uyğun ekvivalent vəziyyətlərini misli və koordinatları ilə aşağıdakı kimi göstərmək olar:

| Koordinatları | Misli |
|---|--------------|
| 1. Ümumi vəziyyət: $xyz, xy\bar{z}, x\bar{y}z, x\bar{y}\bar{z}, \bar{x}yz, \bar{x}y\bar{z}, \bar{x}\bar{y}z, \bar{x}\bar{y}\bar{z}$ | 8 |
| 2. m_x müstəvisi üzərində: $oyz, oy\bar{z}, o\bar{y}z, o\bar{y}\bar{z}$ | 4 |
| 3. m_y müstəvisi üzərində: $xoz, xo\bar{z}, \bar{x}oz, \bar{x}o\bar{z}$ | 4 |

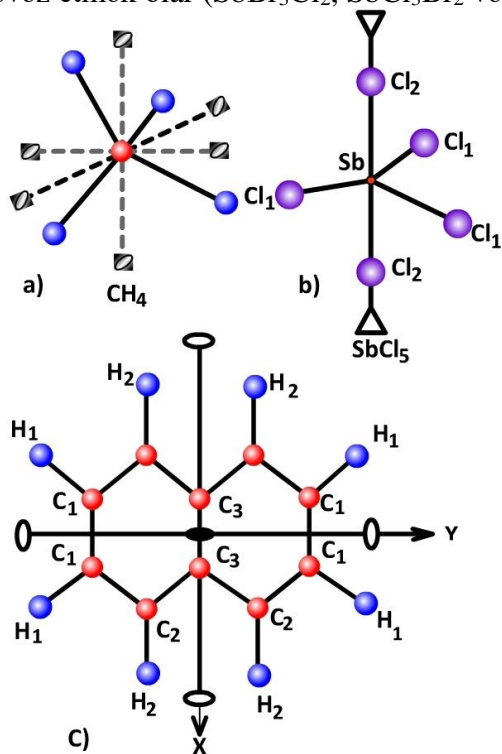
- | | |
|---|---|
| 4. m_z müstəvisi üzərində: $x\bar{y}o, \bar{x}yo, x\bar{y}o, \bar{x}\bar{y}o$ | 4 |
| 5. 2_x müstəvisi üzərində: $xoo, \bar{x}oo$ | 2 |
| 6. 2_y müstəvisi üzərində: $oyo, o\bar{y}o$ | 2 |
| 7. 2_z müstəvisi üzərində: $ooz, oo\bar{z}$ | 2 |
| 8. simmetriya mərkəzi: ooo | 1 |



Şəkil 4.10. $3L_23PC$ simmetriya qrupunda ekvivalent vəziyyətlər sistemi.

Beləliklə, $3L_23PC$ nöqtəvi qrupu 8 müxtəlif ekvivalent vəziyyət sisteminə malikdir. Müxtəlif molekularda ekvivalent vəziyyətlər sisteminə nəzər salaq. $SbCl_5$ molekulunun simmetriyası L_33L_24P uyğun gəlir (şəkil 4.11b). Bu nöqtəvi qrupun simmetriyasında Sb və Cl atomları xüsusi vəziyyətlərdə yerləşir. Üfüqi və vertikal simmetriya müstəvilərinin kəsişməsinə uyğun vəziyyətin misli 3 (Cl_1 atomun yerləşən vəziyyəti), üçtərtibli oxla vertikal simmetriya müstəvisinin kəsişməsinə

uyğun vəziyyətin misli 2(Cl₂-atomun vəziyyəti) və mövcud simmetriya elementlərinin kəsişməsinə uyğun vəziyyətin misli 1(Sb-atomun vəziyyəti). Beləliklə, ekvivalent vəziyyətlər sisteminə görə, molekulun kimyəvi tərkibi SbCl₃Cl₂ olur, yəni yalnız 2 və ya 3-xlor atomunu uyğun gələn atom və ya molekullarla əvəz etmək olar (SbBr₃Cl₂, SbCl₃Br₂ və s.).



Şəkil 4.11. CH₄(a), SbCl₅(b) və naftalin (c) molekullarında ekvivalent atomlar sistemi.

3L₂3PC-simmetriya qrupuna malik naftalin molekulunda da ekvivalent vəziyyətlər sistemini göstərmək olar. Bu molekulda (şəkil 4.11c) m_z müstəvisində iki müxtəlif vəziyyətlərdə yerləşən C₁ və C₂ atomlarının hər birinin misli – 4; 2_x oxu üzərində yerləşən C₃ atomunun misli – iki, m_z – müstəvisində yerləşən H₁

və H₂ atomlarının misli müvafiq olaraq – dörd olur. Beləliklə, karbon atomları üç (4;4;2), hidrogen atomları isə iki (4;4) müxtəlif ekvivalent vəziyyətlərdə yerləşir.

Nöqtəvi qrup və ekvivalent vəziyyətlər sistemi haqqında anlayış bu qrupa məxsus molekulun quruluşu haqqında tam təsəvvür yaradır. Həmçinin, hər bir qrup müəyyən sayda ekvivalent vəziyyətə malik olduğundan, vəziyyətlərin koordinatları əsasında qrupun simmetriyasını çıxarmaq mümkündür.

4.5. Simmetriya elementlərinin və qruplarının işarələnməsi

Məlumdur ki, simmetriya elementləri və simmetriya qrupları müəyyən formullarla ifadə olunur. Yuxarıda simmetriya qruplarının O.Brave işarələnməsi göstərilirdi. Kristal formaların, molekulların və kristal quruluşunun simmetriyası əsasən Şenflis və German-Mogen işarələnməsi ilə göstərilir.

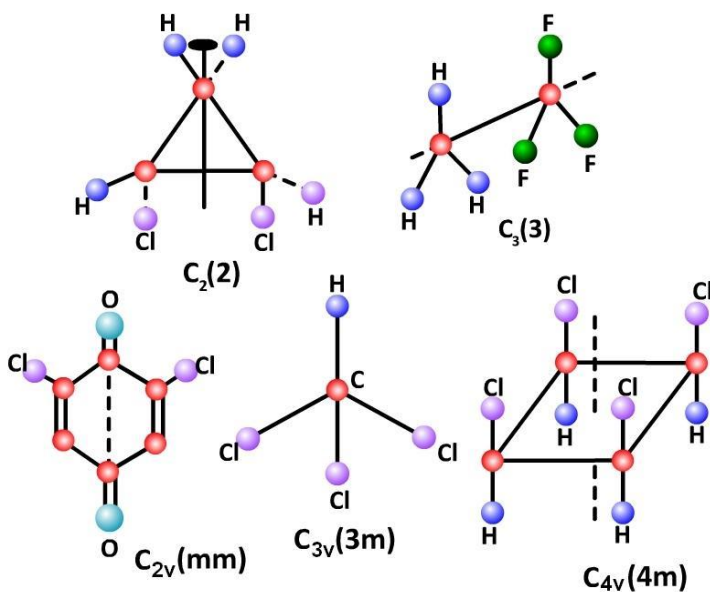
Şenflis işarələnməsi. Bu işarələnmədə simmetriya oxları iki qrupa ayrılır: polyar və bipolyar oxlar. Polyar ox saxlayan simmetriya qrupları C hərfi ilə işarə olunur. C-nin indeksində verilən ədədlər simmetriya oxunun tərtibinə uyğun olur: C₁, C₂, C₃, C₄ və C₆. Simmetriya oxuna paralel simmetriya müstəvisi olarsa, indekslərdəki ədədlərə v, perpendikulyar simmetriya müstəvisi olarsa, h əlavə olunur: C_{2v}, C_{3v}, C_{4v}, C_{6v} və ya C_{2h}, C_{3h}, C_{4h}, C_{6h}. Yalnız simmetriya müstəvisi və ya simmetriya mərkəzi olan qruplar, uyğun olaraq C_s=C_{ih} və ya C_i=S₂ ilə işarə olunur. Inversiya və aynalı oxlar S ilə işarə olunur, məsələn: S₄, S₆.

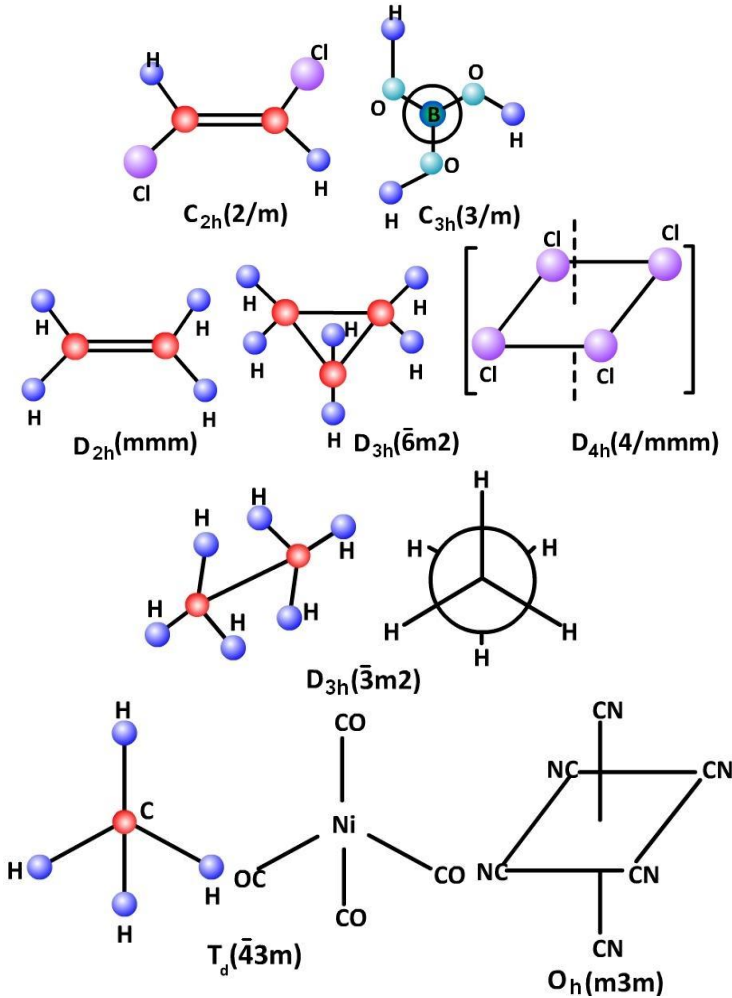
Bipolyar oxlar (belə ox saxlayan qruplarda bipolyar oxa perpendikulyar ikitərtibli simmetriya oxu olur və onların sayı bipolyar oxun tərtibinə bərabər olur) D (dioder) hərfi ilə işarə olunur: D₂, D₃, D₄, D₆, müvafiq olaraq Braveyə görə işarələnmədə L₂2L₂, L₃3L₂, L₄4L₄, L₆6L₂ qruplarına uyğun gəlir. Rombik sinqoniyada D hərfi əvəzinə bəzən V hərfi istifadə olunur. h-hərfi əlavə etməklə D_{2h}, D_{3h}, D_{4h}, D_{6h} -bipiramida

sinfinin simmetriya qrupunun işarələnməsi alınır (məs: $D_{6h}=L_6L_27PC$). Simmetriya müstəviləri ikitərtibli oxların tən bölünəndən keçərsə, məsələn: $D_{3d}=L_3L_23PC$ kimi işarə olunur (şəkil 4.12).

Kubik sinqoniyanın simmetriya qruplarının işarələnməsində T(tetraedr) = $3L_24L_3$ və O(oktaedr) = $3L_44L_36L_2$ hərflərindən istifadə olunur, bunlara h və d indeksləri əlavə etməklə $T_h=3L_24L_33PC$, $T_d=3L_24L_36P$, $O_h=3L_44L_36L_29PC$ didodekaedr, heksatetraedr, heksaoktaedr sinfinin simmetriya qrupunun işarələnməsi alınır (cədvəl 4.2). Şəkil 4.12-də müxtəlif forma və tərkibli molekulların Şenflisə görə işarələnməsi göstərilir.

German-Mogen işarələnməsi. Bu işarələnmədə simmetriya oxları tərtiblərinə uyğun ədədlərlə – 1, 2, 3, 4, 6; simmetriya müstəvisi m (*mirroir* – fransız sözü olub, «ayna» deməkdir), simmetriya mərkəzi isə $\bar{1}$ kimi işarə olunur. Inversiya və aynalı oxlar, məsələn: L_{4s} və L_{6s} müvafiq olaraq $\bar{4}$ və $\bar{6}$ kimi göstərilir.





Şəkil 4.12. Müxtəlif molekulların təsviri, Şenflis və German-Mogen işarələnməsi ilə simmetriya qrupu.

Simmetriya müstəvisi simmetriya oxuna perpendikulyar olarsa, məsələn: $L_2PC=2/m$ paralel olarsa, $L_2P=2mm$ (və ya $m2m$, $mm2$) kimi işarə olunur. Monoklinik sinqoniyanın simmetriya qruplarının işarələnməsində, yeganə vahid istiqaməti y və z oxları istiqamətində seçilməsindən asılı olaraq L_2PC qrupu $2/m11$,

12/m1 və ya 112/m (birlər vahid istiqamətə uyğun olmayan vəziyyətlərdir) kimi işarə olunur.

Bu işarələnmədə yalnız yaradıcı simmetriya elementləri verilir, yəni işarələnmədə törəmə simmetriya elementləri göstərilir. Rombik sinqoniyanın simmetriya qrupunun işarələnməsində, koordinat oxları xyz istiqamətində seçilmiş üç vahid istiqamət nəzərə alınır. Məsələn: $3L_2$ qrupu 222 kimi işarə olunur ki, birinci ikitərtibli ox x, ikinci y və z istiqamətində yerləşir və ya $3L_23PC$ qrupu $2/m\ 2/m\ 2/m=mmm$ kimi işarə olunur ki, birinci m x-oxuna perpendikulyar, ikinci və üçüncü isə müvafiq olaraq y və z-oxuna perpendikulyar olur, bu qrupda simmetriya müstəviləri yaradıcı, ikitərtibli simmetriya oxları və simmetriya mərkəzi isə *törəmə simmetriya elementləri* adlanır.

Orta kateqoriyaya daxil olan simmetriya qruplarının işarələnməsində bir vahid istiqamətdə yerləşən yüksəktərtibli simmetriya oxları birinci yerdə yerləşdirilir, məsələn:

$$L_44L_2=422, L_66P=6mm, L_33P=3m \text{ və s.}$$

Kubik sinqoniyanın simmetriya qruplarının işarələnməsində ikinci yerdə sinqoniyayı səciyyələndirən üçtərtibli simmetriya oxu, birinci yerdə isə koordinat oxlarının istiqamətinə uyğun gələn $4, \bar{4}$ və ya 2 oxlar yerləşir, məsələn:

$$\begin{aligned} 3L_44L_36L_2 &= 432; \\ 3L_2(L_{4s})4L_3 &= 23(\bar{4}3); \\ 3L_44L_36L_26L_29PC &= m3m. \end{aligned}$$

Bu işarələnmə əsasən kristal quruluşunun simmetriyasının təsvirində geniş istifadə olunur.

Rus alimi A.Şubnikov da simmetriya qrupunun işarələnməsini göstərmişdir (bax: cədvəl 4.2).

MƏSƏLƏLƏR

- 4.1. Müxtəlif tip həndəsi çoxüzlülərdə simmetriya qruplarını təyin etməli.

- 4.2.** BF_3 , metan, benzil, trans-sis-dixloretilen, H_2O , $\text{C}_3\text{H}_3\text{Cl}_3$, C_2Cl_2 , F_2H_2 , C_2H_4 , difenil, naftalin, antrasen və s. molekullarda simmetriya qrupunu təyin etməli. Brave, Şenflis, German-Mogen işarələnməsi ilə göstərib, ekvivalent atomları ayırmalı.
- 4.3.** Simmetriya elementlərinin qarşılıqlı təsirinə aid məsələlər:
- Simmetriya müstəvisi və ikitərtibli simmetriya oxu paralel və perpendikulyar olan halda.
 - dördtərtibli perpendikulyar müstəvi və ikitərtibli ox olan halda.
 - ikisimmetriya müstəvisi 30° , 60° , 45° , 90° bucaq altında kəsişdiyi halda.
 - İkitərtibli oxa perpendikulyar ikitərtibli ox və oxun biri ilə simmetriya müstəvisi 45° bucaq əmələ gətirdiyi halda.
 - Üçtərtibli oxa ikitərtibli oxa perpendikulyar və oxların kəsişməsində simmetriya mərkəzi olan halda.
Stereogramda simmetriya elementlərini təsvir edib, stereoqramı tamamlamalı, alınan simmetriya qrupunu Brave, Şenflis, German-Mogen işarələnməsi ilə göstərməli.
- 4.4.** Koordinatları verilmiş nöqtələr: a) xyz və $xy\bar{z}$; b) xyz və $x\bar{y}\bar{z}$; c) xyz və \overline{xyz} ; d) xyz və \overline{xyz} hansı simmetriya əməliyyatları ilə bağlıdır?
- 4.5.** xyz nöqtəsini $2/m$, mmm , $4/m$ simmetriya qrupları ilə çoxaltmalı və alınan nöqtələrin koordinatını və mislini təyin etməli.
- 4.6.** Naftalin molekulunun simmetriyasının mmm olduğunu bilərək, ekvivalent atomları ayıraraq, xüsusi və ümumi vəziyyətdə olan atomların mislini təyin etməli.
- 4.7.** Simmetriya qruplarını Şenflis və German-Mogen işarələnməsi ilə göstərməli, stereoqrafik proyeksiyasını qurmalı və kristal çoxüzlülər üçün mümkün olmayanları ayırmalı:
- L_44P , L_33L_2 , $3L_23PC$, L_55L_2 ;
 - L_33P , $3L_2$, L_2PC , L_66L_27PC ;
 - L_44L_2 , L_66P ; L_44L_25PC ;
 - L_55P , L_77P , L_88P ;
 - L_55L_26P , L_77L_28P ;

- f) $3L_24L_3$, $3L_44L_36L_29PC$.
- 4.8.** Şenflis və German-Mogen işarələnməsi ilə verilmiş simmetriya qruplarını Brave simvolları ilə göstərməli:
- a) $4/m$; 32 ; 23 ; $4m$; $m\bar{3}$; $6mm$;
b) D_4 ; D_2 , D_{2h} , D_{3d} , D_{4h} , C_{3h} , C_1 , C_{4v} , T_d , D_h ;
c) $7/mmm$; $\bar{9}m$; $1\bar{2}m2$; $1\bar{4}2m$;
d) D_3 , D_{nh} , C_{5h} , D_{12d} , D_{6d} .
- 4.9.** İki nöqtənin koordinatı verilmişdir, bu nöqtələr hansı simmetriya əməliyyatları ilə bağlıdır?
- a) xyz və $xy\bar{z}$;
b) xyz və $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$;
c) xyz və $\bar{x}yz$;
d) xyz və $y\bar{x}z$.
- 4.10.** Dördtərtibli inversiya oxu ilə xyz -nöqtəsini çoxaltmalı və alınan nöqtələrin koordinatını yazmalı.
- 4.11.** xyz -nöqtəsini $2/m$, mmm , $4/m$ simmetriya qrupları ilə çoxaltmalı və alınan nöqtələrin koordinatını yazmalı.
- 4.12.** Simmetriya mərkəzi olan nöqtəvi qrupları yazmalı.
- 4.13.** Yalnız fırlanma əməliyyatı olan nöqtəvi qrupları yazmalı.
- 4.14.** Aşağıdakı inversiya oxlarının eyniliyini ekvivalent nöqtələrin koordinatlarını yazmaqla isbat etməli:
- a) L_{2s} və C ; b) L_{2i} və P ; c) L_{3i} və L_{6s} ; d) L_{3s} və L_{6i} .
- 4.15.** Metan molekulunun simmetriya qrupunu yazmalı və müxtəlif işarələnmələrlə göstərməli.
- 4.16.** Benzol molekulunun simmetriya qrupunu yazmalı və ekvivalent atomları göstərməli.
- 4.17.** $SbCl_5$ molekulunun simmetriyası L_33L_24P olarsa molekulun formasını və ekvivalent atomları göstərməli.
- 4.18.** L_22P və L_44L_25PC simmetriya qruplarına müvafiq ümumi və xüsusi vəziyyətdə olan nöqtələrin koordinatlarını yazıb, mislini təyin etməli.
- 4.19.** Naftalin molekulunun simmetriya qrupu $3L_23PC$ olarsa,

ekvivalent karbon və hidrogen atomlarını göstərməli.

KRISTALLARIN FORMALARI (IZOEDR)

Kristal çoxüzlülərdə simmetriya elementlərinin təyinindən məlum olur ki, xarici formaları müxtəlif olan kristallar eyni simmetriya qrupuna malikdir. Məs. heksaedr, oktaedr, tetraheksaedr, rombo-dodekaedr və s. $3L_44L_36L_29PC$ simmetriyalıdır. Buna görə də simmetriya qrupu 32 olsa da, kristal formaları çox olur. Beləliklə, kristalları test edərkən yalnız simmetriya elementləri ilə kifayətlənmək olmaz, onların xarici formalarını da nəzərə almaq lazımdır.

Bəsit forma (izoedr) və kombinasiyalar. Kristal çoxüzlülər xarici formalarına görə iki qrupa ayrılır: kristal çoxüzlü müəyyən qrup simmetriya elementləri ilə bağlı olan üzlərdən ibarətdir – *bəsit forma* (izoedr), ikincisi kristal çoxüzlülər ölçüləri və formaları ilə fərqlənən, ancaq eyni üzləri müəyyən simmetriya qrupunun əməliyyatı ilə öz-özlüyündə bağlı olan formalar – *kombinasiyalar*. Yəni kombinasiyalar iki və ya çox bəsit formalardan ibarət olur. İdeal inkişaf etmiş kristallarda eyni bir bəsit formada üzlər fiziki-kimyəvi xassələrinə, forma və ölçülərinə görə eyni olur. Bəsit formaların həndəsi elementləri (təpə, til və üz) arasında aşağıdakı asılılıq mövcuddur: $m(\text{üz})+n(\text{təpə})=r(\text{til})+2$. Simmetriya elementlərinə nəzərən üzlər xüsusi və ümumi vəziyyətdə olur. Bir simmetriya qrupunda bir neçə xüsusi vəziyyət olduğu halda, yalnız bir ümumi vəziyyət olur, buna görə də simmetriya sinfinin adı sonuncu forma ilə göstərilir. Bəsit formalar açıq-prizma, piramidalar və qapalı-dipiramidalar, tetraedrlər, trapesoedrlər və kubik sinqoniyanın formaları olur.

Kristalloqrafiyada 32-nöqtəvi simmetriya qrupu əsasında çıxarılan 47 bəsit forma və ixtiyari sayda kombinasiyalar mövcuddur. Bəsit formaların çıxarılmasının mahiyyətini aydınlaşdırmaq üçün, monoklinik sinqoniyanın L_2PC simmetriya

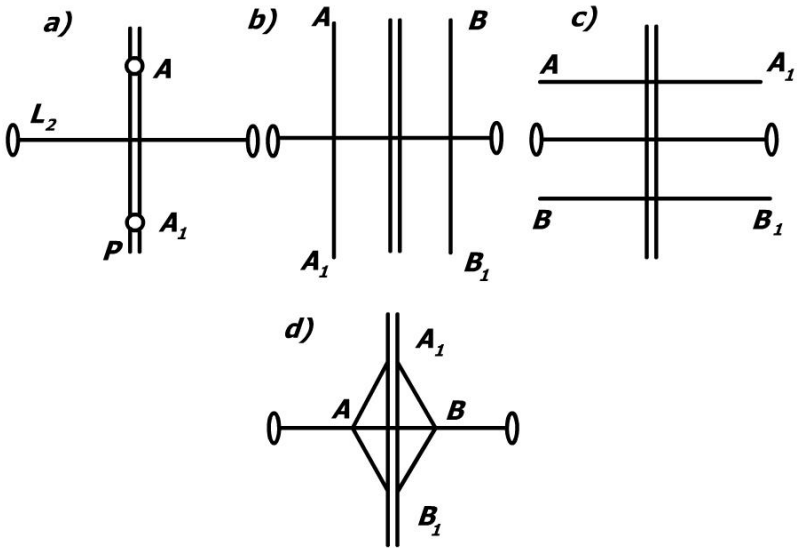
qrupuna baxaq. İlk üz simmetriya elementlərinə nəzərən üç vəziyyətdə ola bilər:

a) üz simmetriya müstəvisinə (P) paralel və L_2 oxuna perpendikulyardır (şəkil 5.1a,b);

b) üz L_2 oxuna paralel və simmetriya müstəvisinə (P) perpendikulyardır (şəkil 5.1c);

c) üz L_2 oxu və simmetriya müstəvisi ilə müəyyən bucaq əmələ gətirir (şəkil 5.1d).

Şəkil 5.1a-da L_2 şəkil müstəvisində yerləşir, simmetriya müstəvisi (P) və verilmiş AA_1 üzü, ona perpendikulyar olur, buna görə də yeni üz yaranmır. Şəkil 5.1b-də AA_1 üzü L_2 -yə perpendikulyar simmetriya müstəvisinə isə paralel olduğundan, ona ekvivalent BB_1 üzü yaranır. Şəkil 5.1d-də AA_1 üzü ümumi vəziyyətdə yerləşir, simmetriya müstəvisi ikitərtibli oxun hər birinin təsirindən iki ekvivalent, ümumiyyətlə isə dörd üz yaranır.



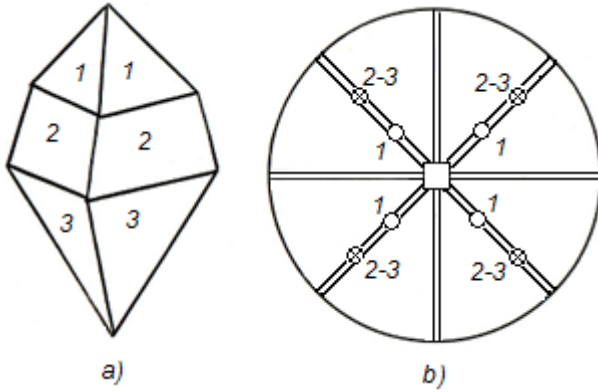
Şəkil 5.1. Üzlərin simmetriya elementlərinə nəzərən vəziyyəti.

Bəsit formaları tam xarakterizə edən bir sıra əlamət göstərmək olar:

1. Bütün üzlər biri-birilə kristalloqrafik ekvivalent olur;
2. Eyni fiziki-kimyəvi şəraitdə üzlərinin inkişaf sürəti eyni olur;
3. Açıq (prizma, piramidalar) və qapalı (dipiramida, tetraedr, trapesoedrlər və kubik sinqoniyanın formaları) formalar əmələ gətirir;
4. Formaların mürəkkəbliyi müvafiq simmetriya qruplarındakı simmetriya əməliyyatlarının miqdarı ilə müəyyən edilir;
5. Simmetriya elementlərinə nəzərən xüsusi vəziyyətdə olan üz xüsusi, ümumi vəziyyətdə olan üz isə ümumi forma əmələ gətirir;
6. Simmetriya müstəvisi ilə bağlı iki bəsit forma və ya kombinasiyalar *enantiomorf formalar* adlanır.

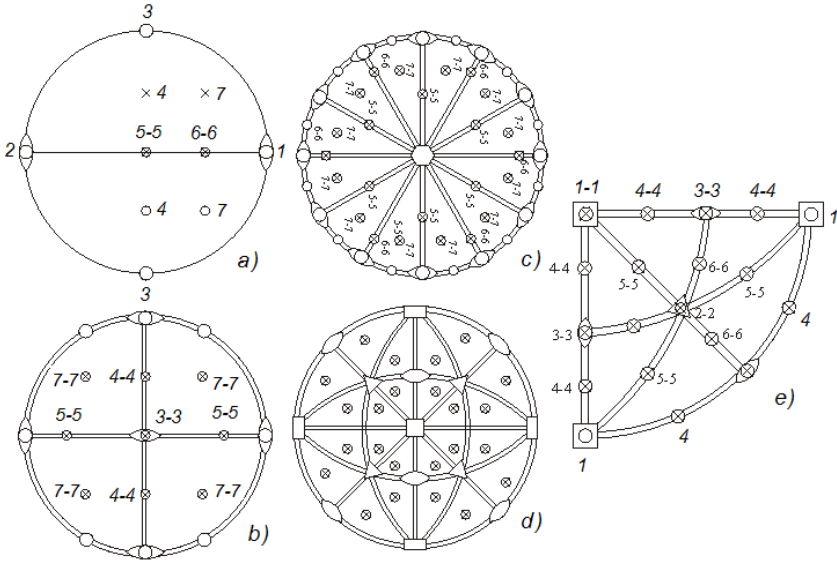
Bəsit formaların təsvirində stereoqrafik proyeksiya üsulundan geniş istifadə olunur. Bunun üçün uyğun simmetriya elementlərinin proyeksiyası qurulur və stereoqram üzərində qeyri-asılı sahə ayrılır ki, bu sahədə müxtəlif vəziyyətlərdə verilən nöqtələri simmetriya əməliyyatları ilə çoxaltmaqla simmetriya qrupuna daxil olan bəsit formalar alınır. Stereoqrafik proyeksiyada nöqtə şimal yarımkürədə yerləşirsə, cənub qütblə, cənub yarımkürədə olarsa, şimal qütblə birləşdirilir. Birinci halda proyeksiya müstəvisi üzərində alınan nöqtə kiçik dairə ilə, ikinci halda isə xaçla işarə olunur. Üz proyeksiya müstəvisinə perpendikulyar olarsa, proyeksiya çevrəsində dairə kimi göstərilir.

Misal olaraq $L_{4i}2L_22P(\bar{4}2m)$ simmetriya qrupu ilə təsvir olunan karbamid kristalının proyeksiyasını göstərmək olar (şəkil 5.2). Şəkil 5.2a kristal kombinasiya – hər birində ekvivalent nöqtələrin miqdarı dörd olan iki bəsit formadan ibarətdir (1 və 2). Müxtəlif kateqoriyaların müəyyən nöqtəvi simmetriya qrupuna uyğun bəsit formaların çıxarılışına baxaq:



Şəkil 5.2. Kristal forması (a) və üzlərin stereoqrafik proyeksiyası (b).

1. *Monoklinik sinqoniya* – $L_2(2)$ nöqtəvi simmetriya qrupu, ikitərtibli ox y və z -koordinat oxu istiqamətdə yerləşir (şəkil 5.3) 1 və 2-müstəvisinin normalı L_2 istiqamətində olduğundan fırlanma əməliyyatı onlara təsir etmir və 1, 2 nöqtəsi monoedr formasına uyğun olur. 3, 4, 5 L_2 -oxuna paralel olduğundan fırlanma əməliyyatı nəticəsində paralel üzlər yaranır ki, yəni 3, 4, 5 – pinakoid forması olur. 6, 7-üzləri ümumi vəziyyətdə yerləşir və hər biri iki kəşişən üz yaradır və oxlu diedr formasına uyğundur. Beləliklə, L_2 qrupuna monoedr, pinakoid və oxlu diedr bəsit formaları daxil olur (şəkil 5.3a).



Şəkil 5.3. Müxtəlif simmetriya qruplarına uyğun bəsit formaların çıxarılması.

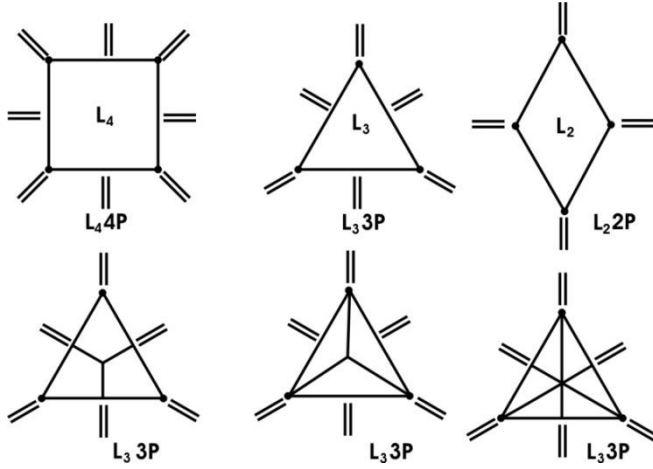
2. *Rombik sinqoniya* – $3L_23PC$ (mmm) - nöqtəvi simmetriya qrupu (şəkil 5.3b). Müxtəlif üzlərin normalarına müvafiq olan nöqtələri qeyri-asılı vəziyyətdə verib çoxaltmaqla simmetriya qrupuna daxil olan bəsit formaları alırıq. 1, 2, 3 nöqtələrinə qarşı L_2 və P əməliyyatının təsirindən iki ekvivalent nöqtə yaranır ki, bu da paralel üzlərin vəziyyətinə uyğun olur – pinakoid; 4, 5 və 6 nöqtələrinə simmetriya əməliyyatının təsiri hər biri dörd ekvivalent nöqtə yaradır ki, - rombik prizma forması olur. Ümumi vəziyyətdə olan 7 nöqtəsinə qrupun bütün simmetriya elementləri təsir edir və səkkiz ekvivalent üz yaranır ki, bu da *rombik dipiramida* adlanır. Yəni, $3L_23PC$ simmetriya qrupu – pinakoid – 1, 2, 3, rombik prizma – 4, 5, 6 və rombik dipiramida (7) formaları yaradır ki, sonuncu ilə bu *simmetriya sinfi* adlanır.

3. *Heksaqonal sinqoniya* – L_66L_27PC nöqtəvi simmetriya qrupu (şəkil 5.3c). Müxtəlif vəziyyətlərdəki üzlərin normaları

aşağıdakı bəsit formaları yaradır: 1 – pinakoid; 2, 3 – hər biri altıtərtibli oxla bağlı altıüzlü heksaqonal prizma; 4 – altıtərtibli oxla və simmetriya müstəvisi ilə bağlı onikiüzlü – diheksaqonal prizma; 5 – 6 – altıtərtibli oxla və ona perpendikulyar müstəvi ilə bağlı onikiüzlü – heksaqonal dipiramida və 7 qrupun mövcud simmetriya əməliyyatları ilə bağlı olan iyirmidördüzlü – diheksaqonal-dipiramida (yəni simmetriya sinfi *diheksaqonal dipiramida* adlanır).

4. *Kubik sinqoniya* – $3L_44L_36L_29PC$ nöqtəvi simmetriya qrupu (şəkil 5.3d,e). Qeyri-asıllı sahə – sferik üçbucaq olur. Üzlərin normallarının proyeksiyasına uyğun olan nöqtələr üçbucağın təpələrində (1, 2, 3) tərəfləri üzərində (4, 5, 6) və daxilində – ümumi vəziyyətdə (7) yerləşə bilər. 1 nöqtəsi L_4 -oxunun çıxışına uyğun gəlir və bu oxun simmetriya elementləri ilə bağlı altı çıxışı olduğundan – altıüzlü forma heksaedr yaradır. 2 – nöqtəsi üçtərtibli oxun çıxışına müvafiqdir, ona perpendikulyar müstəvi səkkiz ekvivalent nöqtəsidir, bu da oktaedr üzlərinin vəziyyətinə uyğundur. 3 – nöqtəsi L_2 -nin çıxışında olduğundan, belə çıxışlar $6L_2$ üçün on iki olur – yəni üçün simmetriyası L_22P olan onikiüzlü yaranır – rombik dodekaedr. Şəkil 5.4-də müxtəlif vəziyyətdə olan nöqtələrə uyğun üzlərin simmetriyası verilir.

Heksaedrin hər bir üzünün L_4 -lə bağlı dörd üçbucağa parçalanması, 4 – vəziyyətinə müvafiq forma yaradır ki, yəni 4×6 iyirmidörd üzlü – triqontetra *heksaedr* və ya *tetraheksaedr* adlanır. Oktaedr üzünü isə (şəkil 5.4) L_33P simmetriyasını saxlamaqla üç variantda bərabər hissələrə ayırmaq olar, belə formalar oktaedrdən törəmə olduğundan oktaedr adı saxlanılır, yəni 5 – tetraqontri oktaedr, 6 - triqontri oktaedr və ümumi vəziyyətdə olan 7 nöqtəsinə uyğun olan qırxsəkkizüzlü triqonheksaoktaedr və ya heksaoktaedr. Yəni bu simmetriya qrupu heksaoktaedr sinfinə aid edilir. Bəsit formalar 32 nöqtəvi simmetriya qrupu əsasında yaradıldığından, üç kateqoriya və yeddi sinqoniya üzrə təsnif olunur.



Şəkil 5.4. Bəsit formaların müxtəlif üzlərinin simmetriyası.

5.1. Aşağı kateqoriyanın bəsit formaları

Aşağı kateqoriyaya daxil olan – triklinik, monoklinik və rombik sinqoniyada yeddi sadə forma rast gəilir. Bu formaların ümumi xarakteristikası cədvəl 5.1-də verilir.

Triklinik sinqoniya. Bu sinqoniyaya iki simmetriya qrupu daxildir:

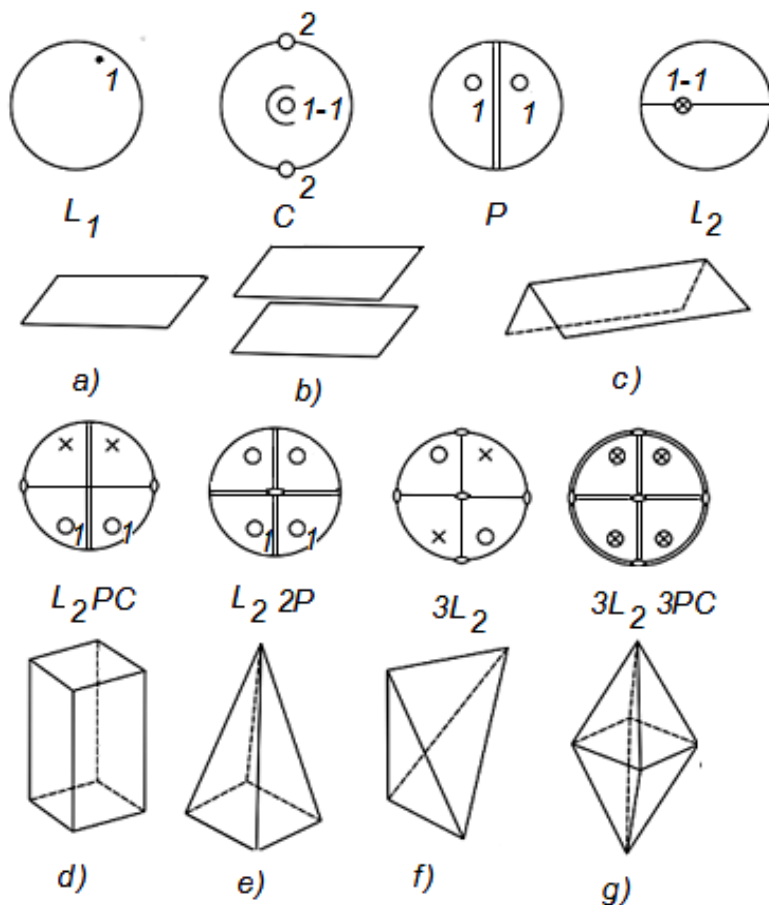
1. Simmetriya elementləri olmur və ya L_1 olur – birüzlü bəsit formanın olmasına gətirir ki, *monoedr* adlanır (şəkil 5.5a).

2. Inversiya mərkəzi olduqda, bütün üzlər cüt-cüt paralel olur ki, belə forma *pinakoid* adlanır (şəkil 5.5b).

Bəsit formada monoedr və pinakoid rast gəlmir, əsasən kombinasiyalar əmələ gətirirlər. Beləliklə, triklinik sinqoniyaya monoedr və pinakoid bəsit formaları daxil olur.

Monoklinik sinqoniya. Bu sinqoniyaya monoedr və pinakoiddən başqa digər bəsit formalar – diedrlər, rombik prizma aid edilir. Sinqoniyaya L_2 , P və L_2PC -nöqtəvi simmetriya qrupları daxildir. Birinci iki simmetriya elementlərinə nəzərən ümumi vəziyyətdə olan üzlər müvafiq olaraq oxlu və oxsuz diedrlər

yaradır. L_2PC -simmetriya qrupunun ümumi vəziyyətinə rombik prizma uyğun gəlir (şəkil 5.5d).



Şəkil 5.5. Aşağı kateqoriyaların bəsit formaları: monoedr (a), pinakoid (b), diedr (c), rombik prizma (d), rombik piramida (e), rombik tetraedr (f), rombik dipiramida (g).

Beləliklə, monoklinik sinqoniyaya – monoedr, pinakoid, oxlu və oxsuz diedrlər və rombik prizma formaları daxil olur.

Aşağı kateqoriyanın bəsit formaları

| Eyni üzlərin miqdarı | Üzlərin biri-birinə nəzərən vəziyyəti | Bəsit formaların adları |
|----------------------|---|-------------------------|
| 1 | - " - | Monoedr |
| 2 | Paralel üzlər | Pinakoid |
| 4 | Cüt-cüt paralel üzlər | Rombik prizma |
| 2 | Kəşişən üzlər | Diedr (oxlu, oxsuz) |
| 4 | Üzlər bir nöqtədə kəsişir | Rombik piramida |
| 4 | Mümkün üzlər paralel deyil və bir nöqtədə kəsişir | Rombik tetraedr |
| 8 | - " - | Rombik dipiramida |

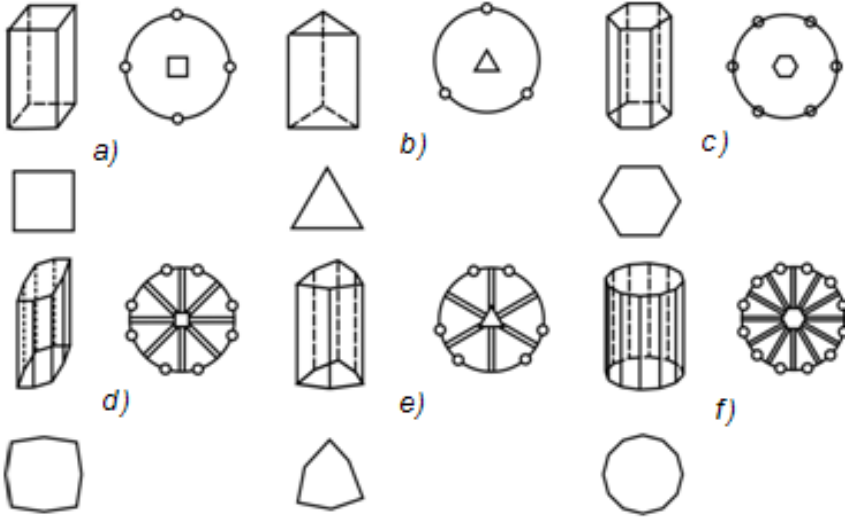
Rombik sinqoniya. Yuxarıda göstərilən bəsit formalardan başqa rombik sinqoniyaya rombik tetraedr, rombik piramida və rombik dipiramida formaları da daxildir. Rombik tetraedr qapalı forma olub, dörd paralel olmayan üzlərdən ibarətdir ki, üzlər üç-üç təpələrdə kəsişir (şəkil 5.5f). Rombik tetraedrlər enantiomorf - sağ və sol formalar əmələ gətirir (inversiya oxu, simmetriya müstəvisi və simmetriya mərkəzinə malik olan formalar, enantiomorf formalar əmələ gətirmir). Rombik piramida – açıq bəsit forma olub, oturacağı romb formasında olan piramidadır (şəkil 5.5e). Rombik dipiramida – qapalı bəsit forma olub, oturacağı ilə birləşmiş iki rombik piramidadan ibarətdir.

Aşağı kateqoriyaya daxil olan yeddi bəsit forma – monoedr, pinakoid, diedrlər, rombik prizma, rombik tetraedr, rombik piramida və rombik dipiramida rombik sinqoniyada rast gəlik.

5.2. Orta kateqoriyanın bəsit formaları

Aşağı kateqoriyaya daxil olan bəsit formalardan yalnız monoedr və pinakoid orta kateqoriyada rast gəlik. Orta kateqoriyanın bəsit formalarını üç qrupa ayırmaq olar: prizmalar, piramidalar, dipiramidalar və antiprizmalar. Prizmalar - üzlər əsas simmetriya

oxuna (L_3 , L_4 və ya L_6) paralel olur. Orta kateqoriyanın hər bir sinqoniyasına iki prizma daxildir: tetraqonal və ditetraqonal; triqonal və ditriqonal; heksaqonal və diheksaqonal. Tetraqonal prizmanın dörd üzü L_4 və ya L_{4i} paralel və en kəsiyi kvadrat olur (şəkil 5.6a).



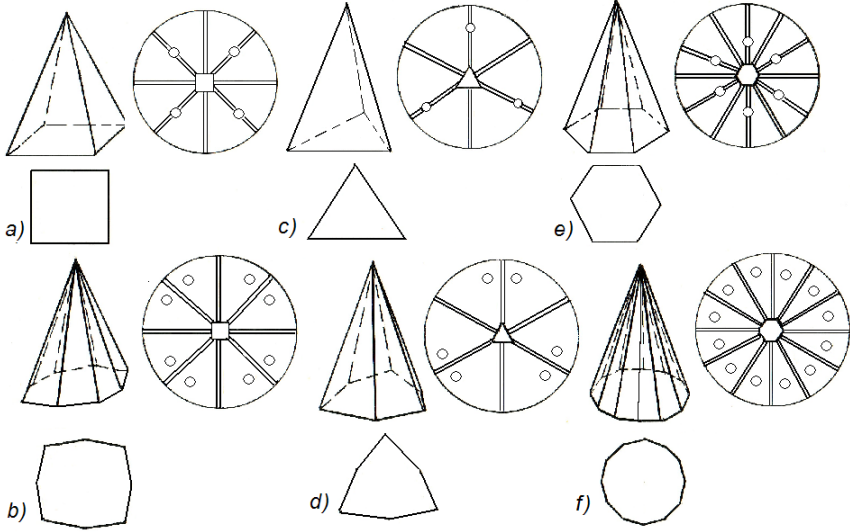
Şəkil 5.6. Orta kateqoriyaların bəsit formaları və stereoqrafik proyeksiyaları a, d) tetraqonal, ditetraqonal; b, e) triqonal, ditriqonal, c, f) heksaqonal, diheksaqonal prizmalar.

Ditetraqonal prizma – tetraqonal prizmanın hər bir üzünün ikiləşməsindən yaranır, en kəsiyi qonşu bucaqları bərabər olmayan səkkizbucaqlıdır (şəkil 5.6b).

Triqonal prizmanın üzleri L_3 və ya L_{6i} paralel olur və en kəsiyi bərabərtərəfli üçbucaq əmələ gətirir (şəkil 5.6a). Hər bir üzün ikiləşməsi ditriqonal prizma yaradır, oturacağı qonşu bucaqları bərabər olmayan altıbucaqlı olur (şəkil 5.6c). Heksaqonal prizmanın altı üzü L_3 və ya L_{6i} paralel və en kəsiyi düzgün altıbucaqlı olur (şəkil 5.6d). Hər bir üzün ikiləşməsi diheksaqonal prizma əmələ gətirir, en kəsiyi qonşu bucaqları bərabər olmayan

onikibucaqlıdır (şəkil 5.6f).

Piramidalar – əsas simmetriya oxunu (L_3 , L_4 , L_6) bir nöqtədə kəsən və üzləri uyğun simmetriya oxu ilə bağlı olan çoxüzlülərdir (şəkil 5.7).



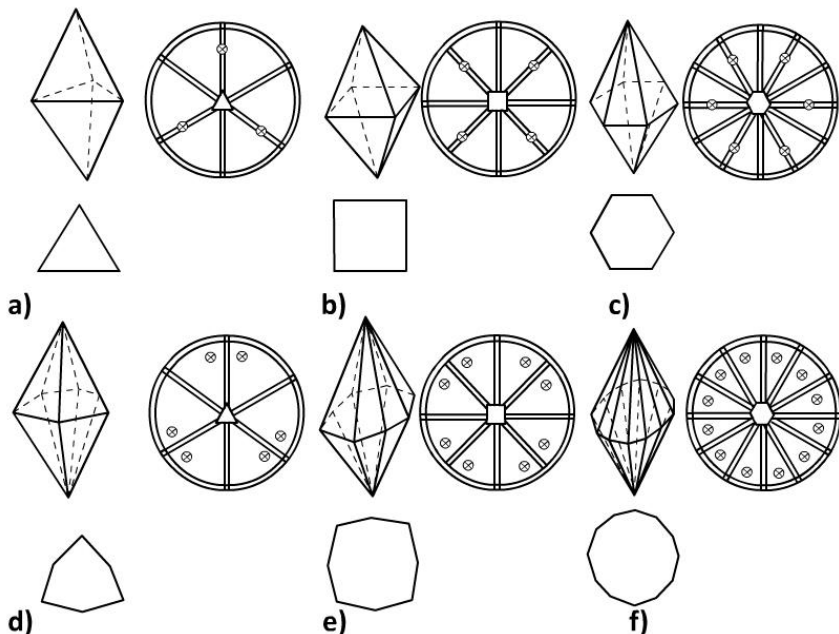
Şəkil 5.7. Piramidalar: tetraqonal(a), triqonal (c), heksaqonal (e), ditetraqonal (b), ditriqonal (d), diheksaqonal (f).

Üzləri dörd, üç və altıtörtibli simmetriya oxları (şəkil 5.7a,c,e) ilə bağlı, dörd, üç və altıüzlü piramidalar (oturacaqları kvadrat, bərabərtərəfli üçbucaq və düzgün altıbucaqlı) müvafiq olaraq *tetraqonal*, *triqonal* və *heksaqonal piramidalar* adlanır. Simmetriya oxlarını saxlamaqla piramidalarda üzlərin ikiləşməsi, oturacaqda qonşu bucaqları bərabər olmayan, öz-özlüyündə (şəkil 5.7b, d, f) bucaqları dörd-dörd, üç-üç və altı-altı bərabər olan çoxüzlülər ditetraqonal, ditriqonal və diheksaqonal piramidalar yaradır.

Dipiramidalar – üzlər əsas simmetriya oxunu iki nöqtədə kəsir, bir-biri ilə yüksək tərtibli simmetriya oxu və ona perpendikulyar müstəvilərlə bağlı olur. Oturacaqları ilə birləşmiş

triqonal, tetraqonal və heksaqonal piramidalar – triqonal dipiramida, tetraqonal dipiramida və heksaqonal dipiramidaları yaradır (şəkil 5.8a, b, c).

Ditriqonal, ditetraqonal və diheksaqonal piramidalar ekvivalent piramidalarla oturaqları ilə birləşərək ditriqonal dipiramida, ditetraqonal dipiramida və diheksaqonal dipiramidaları əmələ gətirir (şəkil 5.8 d,e,f).



Şəkil 5.8. Orta kateqoriyanın bəsit formaları və stereoqrafik proyeksiyaları: b, e) tetraqonal, ditetraqonal; a, d) triqonal, ditriqonal; c, f) heksaqonal, diheksaqonal dipiramidalar.

Antiprizmalar – bu tip bəsit forma qrupuna – tetraedr, romboedr, skalenoeдрlər və trapesoeдрlər daxil edilir.

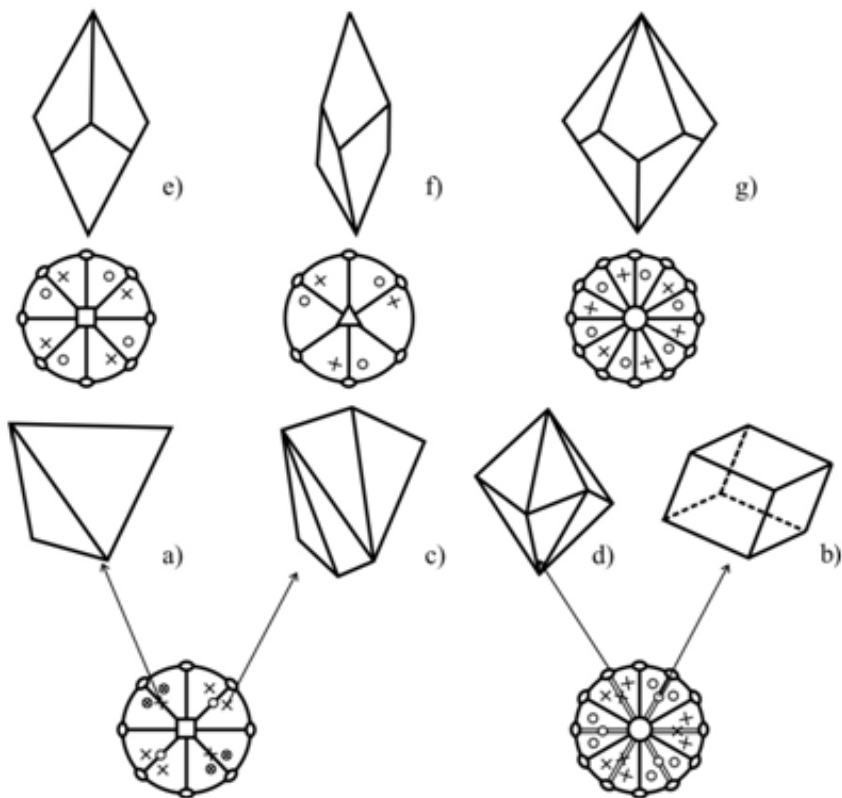
Tetraqonal tetraedr – tetraqonal sinqoniyanın bəsit forması olub, üzləri L_{4i} simmetriya oxu ilə bağlı olan bərabər yanlı üçbucaqlardan ibarətdir (şəkil 5.9a).

Romboedr – bu formanın bir üçtərtibli ox istiqamətində

sıxılmış və ya dartılmış heksaedr kimi təsəvvür etmək olar, bu çevrilmədə heksaedrə mənsub $4L_3$ -dən biri saxlanılır (şəkil 5.9b).

Tetraqonal skalennoedr (*skalennoe* – yunanca «çöp») – tetraqonal tetraedrin üzlərinin iki bərabər hissəyə parçalanması nəticəsində yaranır. Hər bir üz əsas simmetriya oxu L_{4i} ilə bir nöqtədə kəşisir (şəkil 5.9c).

Triqonal skalennoedr – romboedr üzlərinin iki bərabər hissəyə parçalanmasından alınır, ona görə də romboedrin simmetriyasını saxlayır (şəkil 5.9d).



Şəkil 5.9. Orta kateqoriyanın bəsit formaları və stereoqrafik proyeksiyaları; a) tetraqonal tetraedr, c) tetraqonal skalennoedr, b) romboedr, d) triqonal skalennoedr, e) tetraqonal, f) triqonal, g) heksaqonal trapesoedrlər.

Orta kateqoriyanın digər üç forması trapesoedrlər (dördbucaqlı olub, bir qonşu tilləri bərabər olur) ailəsinə mənsubdur. Trapesoedrlərdə yalnız simmetriya oxları (inversiya oxları olmur) olduğundan sağ və sol trapesoedrlər, yəni enantimorf formalar əmələ gəlir. Tetraqonal sinqoniyaya – tetraqonal trapesoedr (şəkil 5.9e) triqonal sinqoniyaya – triqonal trapesoedr (şəkil 5.9f) və heksaqonal sinqoniyaya – heksaqonal trapesoedr (şəkil 5.9g) aid olur.

Beləliklə, orta kateqoriyaya mənsub 25 bəsit formanı şəkil 5.5, 5.6, 5.7, 5.8 və 5.9-da üzlərin stereoqrafik proyeksiyaları ilə göstərdik. Ayrı-ayrılıqda orta kateqoriyanın sinqoniyalarında rast gələn bəsit formalar aşağıdakı kimi verilir:

1. *Tetraqonal sinqoniya* – prizma: tetraqonal, ditetraqonal; piramida: tetraqonal, ditetraqonal; dipiramida: tetraqonal, ditetraqonal; tetraqonal tetraedr, tetraqonal skalenoeidr, tetraqonal trapesoedr, monoedr, pinakoid.

2. *Triqonal sinqoniya* – prizma: triqonal, ditriqonal, heksaqonal, diheksaqonal; piramida: triqonal, ditriqonal, heksaqonal; dipiramida: triqonal, ditriqonal, heksaqonal; triqonal trapesoedr, triqonal skalenoeidr, romboedr, monoedr, pinakoid.

3. *Heksaqonal sinqoniya* – prizma: triqonal, ditriqonal, heksaqonal, diheksaqonal; piramida: heksaqonal, diheksaqonal; dipiramida: triqonal, ditriqonal, heksaqonal, diheksaqonal; trapesoedr, monoedr, pinakoid.

5.3. Ali kateqoriyanın bəsit formaları

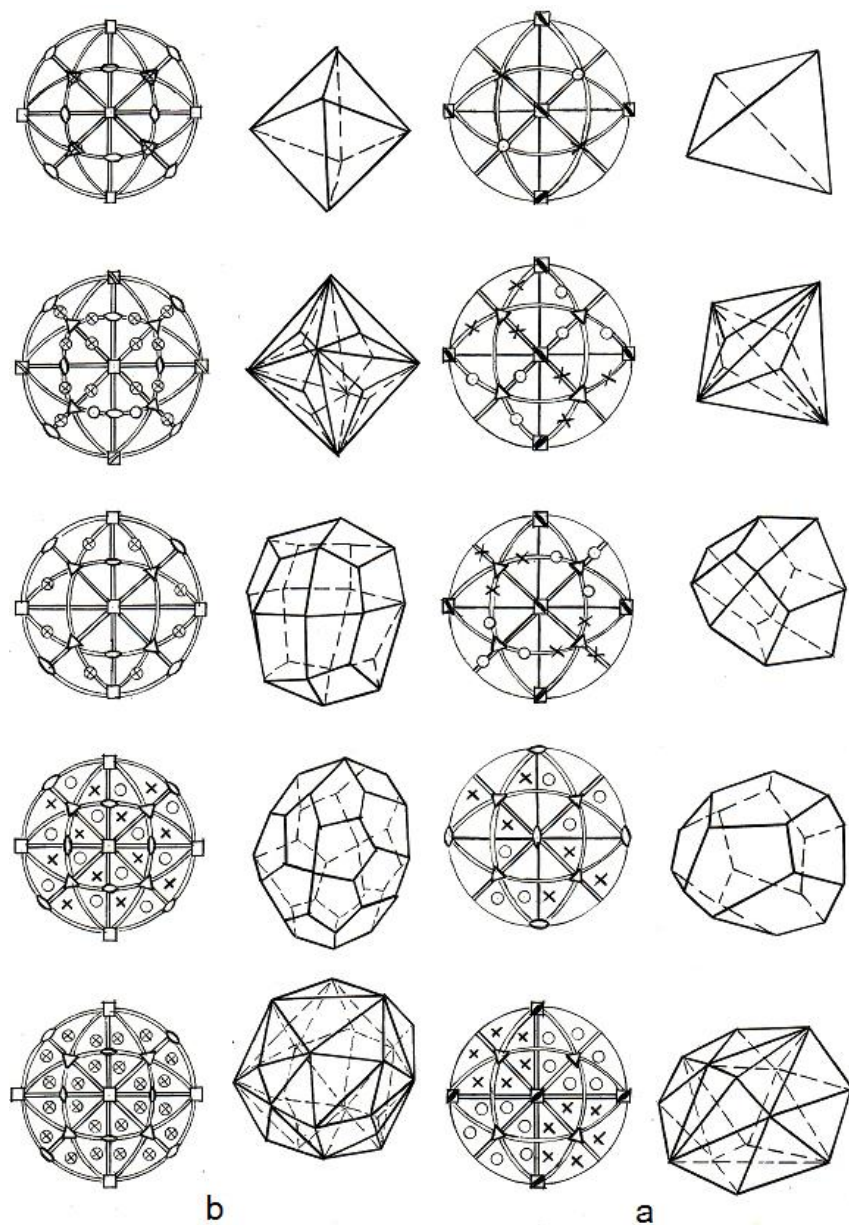
Kubik sinqoniyanın kristallarında 15 yeni bəsit forma rast gəlir. Aşağı və orta kateqoriyanın sinqoniyalarından fərqli olaraq kubik sinqoniyada yalnız bu sinqoniyaya mənsub bəsit formalar olur. Bəsit formaları aşağıdakı kimi sistemləşdirmək olar:

- 1 – tetraedr və ondan törəyən bəsit formalar (şəkil 5.10a).
- 2 – oktaedr və ondan törəyən bəsit formalar (şəkil 5.10b).
- 3 – heksaedr və tetraheksaedr (şəkil 5.11d,c).

4 – pentaqondodekaedr və didodekaedr (şəkil 5.11e,f).

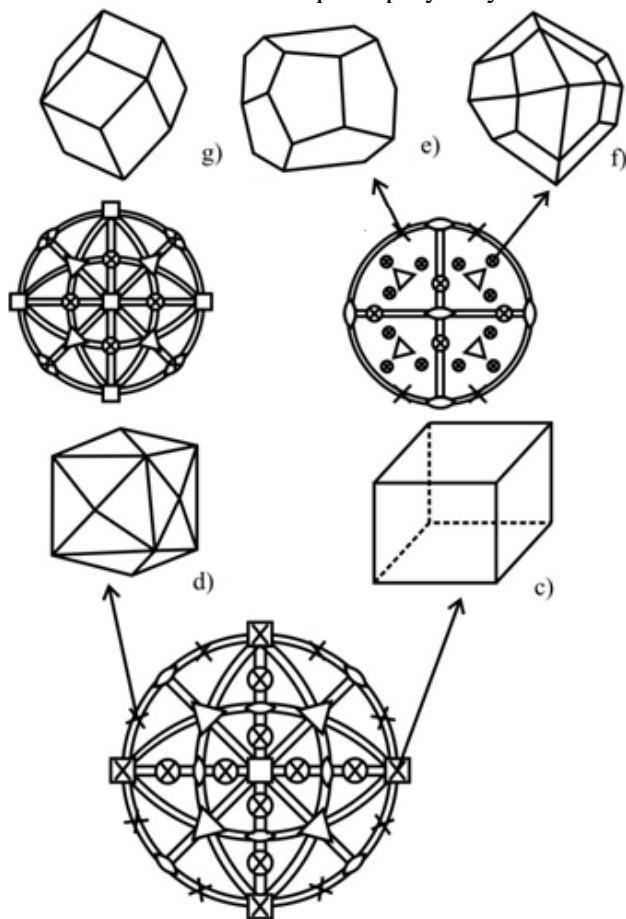
5 – rombododekaedr (şəkil 5.11g).

Kubik sinqoniyanın əsas formaları yüksək simmetriyalı sadə kristalloqrafik fiqurlar bir neçə yüksəktərtibli simmetriya oxlarına L_3, L_4 malikdirlər: heksaedr, oktaedr, tetraedr. Bu formaların üzləri əsas kristalloqrafik istiqamətlərə və dörd, üçtərtibli oxa perpendikulyar olur, yəni heksaedr üzləri dördtərtibli oxlara $\{100\}\{010\}\{001\}$, oktaedr və tetraedr üzləri isə L_3 -oxlarına perpendikulyar $\{111\}$ -dırlar. Heksaedrin üzünü (001) vəziyyətindən (okl) vəziyyətinə müvafiq olaraq (100-hol və 010 hko) gətirsək, bu üz tetraqonal «piramida»ya çevrilir və alınan iyirmidördüzlü (şəkil 5.10d) triqon – *tetraheksaedr* və ya *tetraheksaedr* adlanır.



Şəkil 5.10. Ali kateqoriyanın tetraedrdən (a) və oktaedrdən (b)

törəmə bəsit formaları və stereoqrafik proyeksiyaları.



Şəkil 5.11. Ali kateqoriyanın bəsit formaları və stereoqrafik proyeksiyaları c) heksaedr, d) tetraheksaedr, e) pentaqondodekaedr, f) didodekaedr, g) rombododekaedr.

Oktaedr və tetraedrin müvafiq olaraq səkkiz və dörd üzü bərabərtərəfli üçbucaqlardan ibarətdir (şəkil 5.10). Şəkil 5.10a,b-də sadə kristalloqrafik formalardan mürəkkəb formalara keçid sxematik verilmişdir. Əgər (111) üzlərini (hhl), (hkk), (hkl) vəziyyətlərinə gətirsək, üzlərin sayı üç və ya altı dəfə artar, (şəkil

5.10a,b), yəni tetraedr və oktaedrin üzlərində üçüzlü «piramida»lar almış olarıq. Alınan üzlərin formasından və ilkin bəsit formadan asılı olaraq: triqon-trioktaedr (tetraedr), tetraqon-trioktaedr (tetraedr), pentaqon-tri oktaedr (tetraedr) və *triqonheksa* və ya *heksaoktaedr* (tetraedr) adlanır.

Üç sadə forma üzlərin forma və miqdarına görə fərqlənir (şəkil 5.11g,e,f): rombododekaedr (110), pentaqondodekaedr (hk0) və didodekaedr (hkl).

Cədvəl 5.2

| Simmetriya qrupu | Sadə formaların adları | | | | | | |
|--|------------------------|----------------|--------------------|----------|---------------------|---------------------|----------------------|
| | 100 | 110 | hko | 111 | hkk | hhl | hkl |
| Pentaqon tritetraedr 3L ₂ 4L ₃ | Heksaedr | Rombododekaedr | Pentaqon dodekaedr | Tetraedr | Tetraqon trioktaedr | Tetraqon trioktaedr | Pentaqon tritetraedr |
| Didodekaedr 3L ₂ 4L ₃ 3PC | Heksaedr | Rombododekaedr | Pentaqon dodekaedr | Oktaedr | Tetraqon trioktaedr | Tetraqon trioktaedr | Didodekaedr |
| Heksa-tetraedr 3L ₂ 4L ₃ 6P | Heksaedr | Rombododekaedr | Tetraheksaedr | Tetraedr | Tetraqon trioktaedr | Tetraqon trioktaedr | Heksa-tetraedr |
| Pentaqon trioktaedr 3L ₄ 4L ₃ 6L ₂ | Heksaedr | Rombododekaedr | Tetraheksaedr | Oktaedr | Tetraqon trioktaedr | Tetraqon trioktaedr | Pentaqon trioktaedr |
| Heksa-oktaedr 3L ₄ 4L ₃ 6L ₂ 9PC | Heksaedr | Rombododekaedr | Tetraheksaedr | Oktaedr | Tetraqon trioktaedr | Tetraqon trioktaedr | Heksa-oktaedr |

Cədvəl 5.2-də kubik sinqoniyanın 5-nöqtəvi simmetriya qrupunun hər birində mümkün olan ümumi və xüsusi bəsit formalar göstərilmişdir.

Beləliklə, demək olar ki, yalnız triklinik sinqoniyanın bəsit formalarına aşağı və orta kateqoriyada rast gəlinir. Monoklinik sinqoniyaya rombik sinqoniyanın, triqonal sinqoniyaya

heksaqonal sinqoniyanın bəsit formaları daxil olur və əksinə.

Kombinasiyalari təsvir etmək üçün ən əlverişli üsul stereoqrafik proyeksiya üsuludur. Kombinasiya aid modellərdə bəsit formaları təyin edərkən aşağıdakı ardıcılıqla işləmək daha məqsədə uyğun hesab olunur:

1. Sadə formanın kombinasiyada miqdarı;
2. Simmetriya elementləri;
3. Vahid istiqamət və onların kristalloqrafik oxlara nəzərən vəziyyəti;
4. Sinqoniya və kateqoriyalar;
5. Simmetriya qrupunun və çoxüzlünün üzlərinin stereoqrafik proyeksiyası;
6. Sadə formaların adları;
7. Xüsusi və ümumi sadə formalar;
8. Üzlərin simvollarının təyini.

MƏSƏLƏLƏR

- 5.1. Hansı simmetriya qruplarında yalnız qapalı açıq formalar ola bilər?
- 5.2. Hansı simmetriya qruplarında yalnız qapalı bəsit formalar ola bilər?
- 5.3. Tetraqonal sinqoniyanın açıq bəsit formalarını göstərməli və təsvir etməli.
- 5.4. Rombik sinqoniyanın qapalı bəsit formalarını təsvir etməli.
- 5.5. Hansı tip kristal çoxüzlülərdə, bir pinakoid, iki pinakoid, üç pinakoid ola bilər?
- 5.6. Aşağıdakı bəsit formaları saxlayan kombinasiyalarda simmetriya qrupunu yazmalı;
 - a) kub və rombododekaedr;
 - b) rombododekaedr və pentaqondodekaedr;
 - c) pentaqon-dodekaedr və tetraedr;
 - d) kub və oktaedr;
 - e) iki diedr və rombik prizma
 - f) rombododekaedr və tetraedr.
- 5.7. Hansı formalar enantiomorf formalar adlanırlar? Aşağı orta və ali

- kateqoriyadan bu formalara misal göstərməli.
- 5.8.** Üç pinakoidlə hüdudlanmış kristal hansı simmetriya sinfinə aid etmək olar?
- 5.9.** Onikiüzlü rombik kristal iki bəsit formadan ibarətdir. Bu kristal hansı simmetriya sinfinə aiddir?
- 5.10.** Aşağıdakı vəziyyətlərdəki üzləri çoxaltmalı və bəsit formanı təyin etməli, simmetriyasını göstərməli:
- a) $3L_24L_3$ və L_33L_2 simmetriya qrupunda, üz ikitərtibli oxa, üçtərtibli oxa perpendikulyar olarsa;
 - b) L_42L_22P simmetriya qrupunda üz dördtərtibli aynalı oxa və üz ikitərtibli oxa perpendikulyar olarsa;
 - c) $3L_44L_36P(43m)$ – üz dördtərtibli oxa və üz 3 tərtibli oxa perpendikulyar olarsa;
 - d) L_44P ($4mm$) – üz dördtərtibli oxa perpendikulyar və üz dördtərtibli oxa paralel olarsa;
 - e) $3L_23PC$ (mmm) - üz ikitərtibli oxlara perpendikulyar olarsa;
 - f) $3L_44L_36L_29PC(m3m)$ üz iki, üç, dördtərtibli oxlara perpendikulyar olarsa.
- 5.11.** Verilmiş simmetriya qrupları üçün bəsit formaların çıxarılması.

KRISTALLOQRAFİK SIMVOLLAR

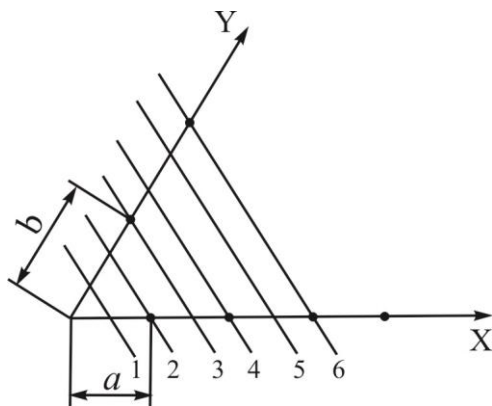
Simmetriya elementləri və bəsit formalar kristallar haqqında tam təsvir yaratmır. Kristalları tam təsvir etmək üçün kristal üzvlərinin bir-birinə nəzərən vəziyyətini təyin etmək lazım gəlir. Kristal üzvlərinin və tillərinin bir-birinə münasibətini riyazi interpretasiya etmək üçün, fəza qəfəsinin düyünlərinin əmələ gətirdiyi sıra və müstəvi tordan istifadə olunur. Kristalın ixtiyari üzünün koordinat oxlarına və müəyyən ilkin üzə nəzərən vəziyyəti kristalloqrafik simvollarla təyin olunur. Simvollar anlayışı kristalloqrafiyanın əsas qanunlarından biri olan parametrlər nisbətinin sabitliyi qanununu meydana çıxarır.

6.1. Parametrlər nisbətinin sabitliyi qanunu

Fəza qəfəsinin parametrləri ilə koordinat oxlarının xyz istiqaməti uyğun olan halda, kristal üzünün koordinat oxlarından kəsdiyi parçalar, həmin üzün parametrləri adlanır. Fəza qəfəsində sonsuz sayda paralel müstəvi tora kristal çoxüzlünün bir üzü uyğun gəlir. Qəfəsin mahiyyətinə görə onun düyünlərindən keçən paralel müstəvilər bir müstəvi ailəsinə daxil olur. Şəkil 6.1-də 1, 2, 3, 4, 5 və 6 müstəviləri 6-cı müstəvinin ailəsinə daxildirlər. Müstəvilər z oxuna paralel olduğundan, sonuncunun parametrləri $3a, 2b$ olur, yəni bu müstəvilər ümumi halda üç koordinat oxlarından ma, nb, pc parçalarını kəsir. Beləliklə, müstəvilərin koordinat oxlarına nəzərən vəziyyəti $m:n:p$ münasibəti ilə təyin olunur (şəkil 6.1, cədvəl 6.1).

Cədvəl 6.1-dən aydındır ki, eyni müstəvilər ailəsinə mənsub müstəvilərin simvolları bərabər olur. Burada $m:n:p$ qiymətləri tam kiçik ədədlərə uyğun gəlir ki, buna da *Veys parametrləri* deyilir. Kristalloqrafiyada müstəvilərin vəziyyəti Müller indeksləri ilə

göstərilir. Bu indekslər Veys parametrlərinin tərs qiymətləri ilə təyin olunurlar.



Şəkil 6.1. z-oxuna paralel müstəvi ailəsi.

Cədvəl 6.1
Müstəvilər ailəsinə uyğun parametrlər (bax: şəkil 6.1)

| Müstəvilərin nömrəsi | Oxlardan ayrılan parçalar | | | m:n:p | h:k:l |
|----------------------|---------------------------|------|----------|--|-------|
| 1 | a/2 | b/3 | ∞ | $\frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \infty = 2 : 3 : 0$ | |
| 2 | a | 2b/3 | ∞ | $1 : \frac{2}{3} : \infty = 2 : 3 : 0$ | |
| 3 | 3a/2 | b | ∞ | $\frac{3}{2} : 1 : \infty = 2 : 3 : 0$ | |
| 4 | 2a | 4b/3 | ∞ | $2 : \frac{4}{3} : \infty = 4 : 6 : 0$ və ya 2:3:0 | |
| 5 | 5a/2 | 5b/3 | ∞ | $\frac{5}{2} : \frac{5}{3} : \infty = 10 : 15 : 0$ və ya 2:3:0 | |
| 6 | 3a | 2b | ∞ | $3 : 2 : \infty = 2 : 3 : 0$ | |

Şəkil 6.1, cədvəl 6.1-də olan hal üçün 6-cı müstəvinin Veys indeksləri $m=3$, $n=2$, $p=\infty$ olduğundan, Müllər indeksləri $\frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{\infty} = 230$, yəni müstəvilərin Müllər indeksləri (230) olur.

Müllər indeksləri və ya tərs qəfəsin indeksləri $1/m:1/n:1/p=h:k:l$ nisbəti ilə təyin olunur. Bu üç nisbət işarəsiz (hkl) indeks kimi göstərilir və kristal üzünün simvolu adlanır. (hkl) simvolu paralel müstəvilər çoxluğunu xarakterizə edir. Simvollar göstərir ki, paralel müstəvilər ailəsi (şəkil 6.1) a parametrini h , b parametrini k , c parametrini l hissəyə ayırır.

Bütün deyilənləri analitik həndəsi dil ilə ifadə etmək olar. Məlumdur ki, müstəvinin (üzün) tənliyi:

$$Ax+By+Cz=N \quad (1)$$

Koordinat başlanğıcından keçən müstəvinin (üzün) tənliyi isə

$$Ax+By+Cz=0 \quad (2)$$

Koordinat başlanğıcından başqa, müstəvilər fəza qəfəsinin ixtiyari düyünlərindən də keçir. Koordinat başlanğıcı ilə bir düz xətt üzərində yerləşməyən $(x_1y_1z_1)$ və $(x_2y_2z_2)$ koordinatları ilə təyin olunan müstəvilər seçsək, müvafiq tənliklər:

$$\begin{cases} AX_1 + BY_1 + CZ_1 = 0 \\ AX_2 + BY_2 + CZ_2 = 0, \end{cases} \quad (3)$$

burada

$$\begin{array}{lll} X_1=x_1a & Y_1=y_1b & Z_1=z_1c \\ X_2=x_2a & Y_2=y_2b & Z_2=z_2c \end{array}$$

$x_1y_1z_1$; $x_2y_2z_2$ tam ədədlər, abc qəfəsin parametrləridir.

Koordinatların qiymətlərini (3) yerinə yazsaq:

$$\begin{aligned} Ax_1a+By_1b+Cz_1c &= 0 \\ Ax_2a+By_2b+Cz_2c &= 0 \end{aligned} \quad (4)$$

alarıq.

(4) sistem tənliyinin həlli, onların əmsallarının nisbətini təyin etməyə imkan verir:

$$Aa : Bb : Cc = \left| \begin{array}{cc} y_1 & z_1 \\ y_2 & z_2 \end{array} \right| : \left| \begin{array}{cc} z_1 & x_1 \\ z_2 & x_2 \end{array} \right| : \left| \begin{array}{cc} x_1 & y_1 \\ x_2 & y_2 \end{array} \right|$$

Bu əmsalların tam ədədlər olduğunu nəzərə alsaq:

$$Aa=hN; Bb=kN; Cc=lN$$

Burada: hkl – tam kiçik ədədlər, N – ortaq vuruqdur. Beləliklə, müstəvinin $Ax+By+Cz=0$ tənliyinin kristalloqrafik ifadəsi $hx+ky+lz=0$ olur.

Koordinat başlanğıcına ən yaxın olan müstəvinin tənliyi isə $hx+ky+lz=1$ və ya

$$\frac{x}{\frac{1}{h}} = \frac{y}{\frac{1}{k}} = \frac{z}{\frac{1}{l}}$$

olur.

Müstəvinin parçalarla tənliyində $1/h$; $1/k$; $1/l$ müvafiq olaraq a , b , c parametrlərindən kəsilən ən kiçik parçalardır. Göstərmək olar ki, ikinci, üçüncü və s. müstəvilər də müvafiq olaraq eyni parçalar kəsir:

$$\frac{2a}{h}, \frac{2b}{k}, \frac{2c}{l}; \frac{3a}{h}, \frac{3b}{k}, \frac{3c}{l}$$

və s.

Beləliklə: 1) $hx+ky+lz=0$ tənliyinin əmsalları üzlərin Müllər indekslərinə uyğun gəlir: 2) üzün (hkl) simvoluna uyğun olan müstəvi torlar ailəsi primitiv elementar qəfəsin parametrlərini müvafiq olaraq hkl hissələrə bölür (şəkil 6.1).

Kristal üzlərinin və ya müstəvi torların indekslərinin təyin olunmasına dair misal:

1. Koordinat oxlarından 2a, 2b, 3c parçaları kəsən müstəvilər ailəsinin indekslərini təyin etməli. Münasibət $m:n:p = 2:2:3$

$$\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = \frac{1}{2} : \frac{1}{2} : \frac{1}{3} = 332,$$

yəni müstəvinin simvolu (332) olur.

2. z-oxuna paralel, x və y oxlarına uyğun 3a, 2b kəsən müstəvilər ailəsinin simvolunu təyin etməli.

$$m:n:p = 3:2:\infty$$

Buradan

$$\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = \frac{1}{3} : \frac{1}{2} : \frac{1}{\infty} = 2:3:0, \text{ yəni } (hkl) = (230)$$

3. x və y-oxlarına paralel olan və z-oxundan 4a parçası kəsən müstəvinin indeksini təyin etməli.

$$m:n:p = \infty:\infty:4, \text{ buradan}$$

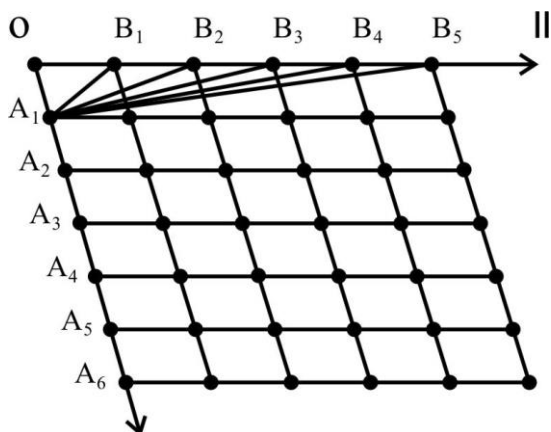
$$\frac{1}{m} : \frac{1}{n} : \frac{1}{p} = \frac{1}{\infty} : \frac{1}{\infty} : \frac{1}{4} = 001$$

olur.

Əyani olaraq şəkil 6.2-də kubik sinqoniyada bir neçə müstəvinin Müllər indeksləri göstərilir.

İndeks və simvollarla kristalların təsvir üsulları – kristalloqrafiyanın empirik tam ədədlər və ya parametrlər nisbətinin sabitliyi qanunu, kristal quruluşları haqqında məlumatdan çox-çox qabaq göstərilmişdir. Yuxarıda üzlərin

simvollarının tam ədədlərdən ibarət olduğunu göstərdik, indi isə indekslərin kiçik ədədlər olduğuna baxaq. Şəkil 6.3-də I və II tillərindən keçən müstəvi tor verilmişdir. A_1B_1 ; $A_1B_2 \dots A_1B_n$ müxtəlif müstəvi torlara uyğun gəlir, bu torlar OI kiçik, OII isə böyük parametrlər ayırır. A_1B_n qəfəsin düyünlərindən keçdiyindən uyğun qəfəs yarada bilər. Amma bu qəfəsin indeksləri ilkin qəfəsin indekslərinə nisbətən böyük olur. Parametrlər nisbətinin sabitliyi qanununda isə elə müstəvi tordan danışılır ki, o real üzə uyğun olur. Məlumdur ki, real kristalların böyüməsində elə üz inkişaf edir ki, o retikulyar sıxlığı böyük olan müstəvi tora müvafiq olsun.



Şəkil 6.3. Müxtəlif müstəvi torlara uyğun gələn üzlər.

Retikulyar sıxlıq δ_{hkl} müstəvi torun vahid səthinə düşən düyünlərin sayı olub, bir müstəviyə uyğun sahənin tərs qiyməti ilə təyin olunur $\delta = \frac{1}{S_{hkl}}$. Əgər qəfəs primitiv olarsa, elementar qə-

fəsin həcmi $V = S_{hkl} \cdot d_{hkl}$, buradan $\delta_{hkl} = \frac{d_{hkl}}{V}$ olur. Beləliklə, müəyyən müstəvilər ailəsi üçün retikulyar sıxlıq və atom müstəvilərarası məsafəsi mütənasib olur. Uyğun olaraq, Müller

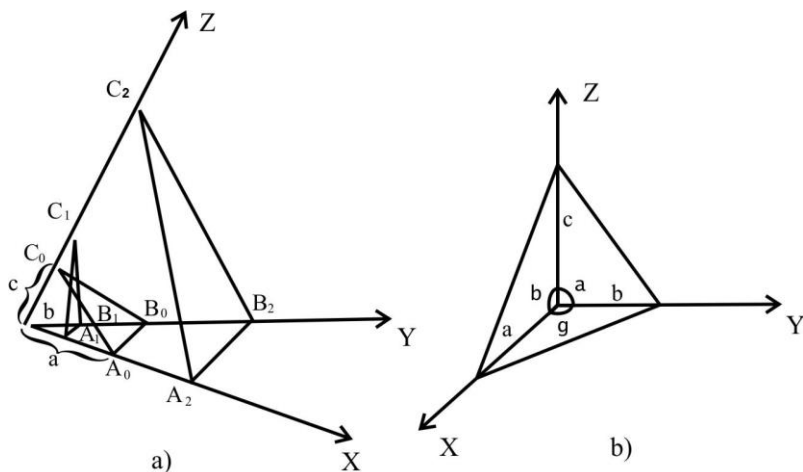
indeksləri ən kiçik olan müstəvi torlar yüksək retikulyar sıxlığa malikdirlər.

Şəkil 6.3-də A_1B_1 ; A_1B_2 ; A_1B_n parametrlər arasında $A_1B_5 > A_1B_4 > A_1B_3 > A_1B_2 > A_1B_1$ münasibəti olduğundan retikulyar sıxlığın yüksək qiyməti A_1B_1 -ə uyğundur, yəni ən kiçik indeksli müstəvi tor real kristalın üzünə müvafiq olur. Göstərilən asılılıqlar parametrlər nisbətinin sabitliyi qanunun əsasını təşkil edir. Bu qanun 1783-cü ildə kristalların xarici formalarını tədqiq edən Hayui tərəfindən kəşf edilmişdir və aşağıdakı kimi ifadə olunur. Kristalların ixtiyari iki üzünün parametrlərinin ikiqat nisbəti tam və kiçik ədədlərə bərabərdir.

Əgər $A_1B_1C_1$ -üzü koordinat oxlarından OA_1 , OB_1 , OC_1 və $A_2B_2C_2$ üzü OA_2 , OB_2 , OC_2 parametrləri ayırırsa, onda

$$\frac{OA_1}{OA_2} : \frac{OB_1}{OB_2} : \frac{OC_1}{OC_2} = m : n : p$$

olur, burada m , n , p – real kristallar üçün tam və kiçik ədədlərdir. Koordinat oxlarının üçünü də kəsən $A_0B_0C_0$ (şəkil 6.4) üzünü ilkin və ya vahid üz kimi qəbul etsək, kristalın digər üz və tillərinin indekslərini ona nəzərən təyin etmək olar.



Şəkil 6.4. Üzlərin simvollarının təyini.

Bu halda $A_1B_1C_1$ üzünün simvolu aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$\frac{OA_1}{OA_0} : \frac{OB_1}{OB_0} : \frac{OC_1}{OC_0} = p : q : r; \quad \frac{1}{p} : \frac{1}{q} : \frac{1}{r} = h : k : l$$

və ya

$$\frac{OA_0}{OA_1} : \frac{OB_0}{OB_1} : \frac{OC_0}{OC_1} = h : k : l \rightarrow (hkl)$$

olur.

Şəkil 6.4-də $OA_0=ra$, $OB_0=sb$, $OC_0=tc$; r,s,t tam ədədlərdir ($r=2$, $s=2$, $t=1$) $A_2B_2C_2$ üzünün parametrləri $OA_2=ua$, $OB_2=vb$, $OC_2=wc$; u,v,w tam ədədlərdir: $u=4$; $v=3$; $w=3$.

Parametrlərin ikiqat nisbətini götürsək:

$$p : q : r = \frac{OA_2}{OA_0} : \frac{OB_2}{OB_0} : \frac{OC_2}{OC_0};$$

$$\frac{OA_2}{OA_0} : \frac{OB_2}{OB_0} : \frac{OC_2}{OC_0} = \frac{ua}{ra} : \frac{vb}{sb} : \frac{wc}{tc} = \frac{u}{r} : \frac{v}{s} : \frac{w}{t} = \frac{4}{2} : \frac{3}{2} : \frac{3}{1} = 4 : 3 : 6$$

$$\frac{\frac{1}{OA_2}}{\frac{1}{OA_0}} : \frac{\frac{1}{OB_2}}{\frac{1}{OB_0}} : \frac{\frac{1}{OC_2}}{\frac{1}{OC_0}} = \frac{OA_0}{OA_2} : \frac{OB_0}{OB_2} : \frac{OC_0}{OC_0} = \frac{ra}{ua} : \frac{sb}{vb} : \frac{tc}{wc} =$$

$$= \frac{r}{a} : \frac{s}{v} : \frac{t}{w} = \frac{2}{4} : \frac{2}{3} : \frac{1}{3} = 6 : 8 : 4 \rightarrow 3 : 4 : 2 (hkl) \rightarrow (342)$$

İxtiyari tilin simvolunu təyin etmək üçün onun istənilən nöqtəsinin koordinatının müvafiq vahid üzün parametrlərinə nisbətini götürmək lazımdır:

$$\frac{x}{OA_0} : \frac{y}{OB_0} : \frac{z}{OC_0} = r : s : t \rightarrow [rst]$$

Beləliklə, Hayui qanunu üzlərin və tillərin bir-birinə nəzərən vəziyyətini təyin edir və nəzəri simvollar əsasında kristal formasını qurmağa imkan verir. Sinqoniyalarda vahid üzlər müxtəlif seçilir, buna görə də uzun simvolunun (111) yazılması vahid uzun parametrlərinin həmişə eyni olması demək deyildir. Kubik sinqoniyada üçtərtibli oxun koordinat oxları ilə əmələ gətirdiyi bucaqlar eyni olduğundan, vahid üz bütün koordinat oxlarından bərabər parçalar kəsir. Stereoqrammada belə uzun proyeksiyası üçtərtibli oxun çıxışına uyğun olur. Orta kateqoriyada yeganə yüksəktərtibli ox z istiqamətində olduğundan (111) yazılışı yalnız iki qəfəs parametrlərinin bərabərliyini göstərir. Stereoqrammada vahid üzün proyeksiyası horizontal koordinat oxları arasındakı bucağın tən bölməni üzərində yerləşir. Aşağı kateqoriyanın sinqoniyalarında koordinat oxları ekvivalent olmadığından vahid üzün parametrləri hər üç koordinat oxunda müxtəlif olur. Bu halda vahid üz kimi, koordinat oxlarının üçünü də kəsən ixtiyari üzü götürmək olar.

6.2. Kristalloqrafik oxların seçilməsi

Simmetriya oxları və ya simmetriya müstəvisinin normalları kristalların mümkün tillərinə müvafiq olduğundan, kristalloqrafik oxlar həmin istiqamətlərdə seçilir. Kristalloqrafik oxları üç vəziyyətdə seçmək olar:

- a) simmetriya oxları istiqamətində;
- b) simmetriya müstəvilərinin normaları istiqamətində;
- c) kristalların həqiqi və ya mümkün tilləri istiqamətində.

Heksaqonal və triqonal sinqoniyanı nəzərə almasaq, digər sinqoniyalarda kristalloqrafik oxlara aşağıdakı kimi vəziyyətlər

verilir: X -oxu müşahidəçiyə yönəldilir, Y -oxu müşahidəçiyə paralel, Z – oxu vertikal istiqamətdə, oxlar arasındakı bucaqlar isə $x^{\wedge}y=\gamma$, $x^{\wedge}z=\beta$, $y^{\wedge}z=\alpha$ olur.

$OA_1=a_0$, $OB_1=b_0$, $OC_1=c_0$ (şəkil 6.4). α , β , γ bucaqları və

$$a_0 \cdot b_0 \cdot c_0 = \frac{a_0}{b_0} : \frac{b_0}{b_0} : \frac{c_0}{b_0} = a : 1 : c$$

nisbəti *kristalın elementləri* və ya *həndəsi sabitləri* adlanır. Triklik sinqoniyanın kristallarında kristalloqrafik oxlar bir-birinə paralel olmayan həqiqi və mümkün kristal tilləri istiqamətində seçilir. Buna görə $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$ və üç kristalloqrafik istiqamətlərdən vahid üzün kəsdiyi parçalar eyni olmur: $a \neq b \neq c$.

İxtiyari $A_x B_x C_x$ üzünün simvolunu təyin etmək üçün ümumi ifadədən istifadə olunur:

$$\frac{OA_1}{OA_x} : \frac{OB_1}{OB_x} : \frac{OC_1}{OC_x} = \frac{a_0}{OA_x} : \frac{b_0}{OB_x} : \frac{c_0}{OC_x}$$

Aydın ki, triklik kristal xarakterizə etmək üçün beş sabitdən istifadə etmək lazımdır: α , β , γ ; $a:1:c$.

Monoklinik sinqoniyada ikinci (və ya üçüncü) kristalloqrafik ox ikitərtibli ox və ya simmetriya müstəvisinin normalı istiqamətində seçilir. Birinci və üçüncü kristalloqrafik oxlar isə ikinci oxa perpendikulyar müstəvi üzərində yerləşir, buna görə də $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta \neq 90^\circ$ olur (yaxud $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma \neq 90^\circ$). Vahid üz koordinat oxlarından müxtəlif parçalar kəsir: $a_0 \neq b_0 \neq c_0$.

İxtiyari $A_x B_x C_x$ üzünün simvolunu təyin etmək üçün

$$h : k : l = \frac{OA_1}{OA_x} : \frac{OB_1}{OB_x} : \frac{OC_1}{OC_x} = \frac{a_0}{OA_x} : \frac{b_0}{OB_x} : \frac{c_0}{OC_x}$$

ümumi ifadədən istifadə olunur. Beləliklə, monoklinik kristalların

həndəsi sabitləri β , $a:1:c$ olur.

Rombik sinqoniyada kristalloqrafik oxlar ikitərtibli oxların və ya simmetriya müstəvilərinin normaları istiqamətində seçilir. Rombik kristallarda kristalloqrafik oxlar arasındakı bucaq 90° -ə olur. İxtiyari $A_x B_x C_x$ üzlərinin simvolu (hkl),

$$h : k : l = \frac{a_0}{OA_x} : \frac{b_0}{OB_x} : \frac{c_0}{OC_x}, \text{ həndəsi sabitlər isə } a:1:c \text{ olur.}$$

Tetraqonal sinqoniyada üçüncü kristalloqrafik ox L_4 və L_{4i} istiqamətində digər oxlar isə yüksəktərtibli simmetriya oxlarına perpendikulyar müstəvi üzərində seçilir. Sonuncu oxlar ikitərtibli simmetriya oxları və ya simmetriya müstəvilərinin normalları üzrə bu simmetriya elementləri olmadıqda isə kristalların həqiqi və mümkün tilləri istiqamətində seçilir. Bu halda üzlərin ümumi şəkildə simvollarının təyini müəyyən qədər sadələşir.

$$h : k : l = \frac{a_0}{OA_x} : \frac{b_0}{OB_x} : \frac{c_0}{OC_x}, \text{ həndəsi sabiti isə } c \text{ olur.}$$

Kubik sinqoniyanın kristallarında kristalloqrafik koordinat oxları dördtərkibli oxlar istiqamətində, bu simmetriya elementi olmadıqda isə L_{4i} və ya L_2 oxları istiqamətində seçilir. Oxlar arasındakı bucaq 90° olduğundan və vahid üzlər kristalloqrafik oxlardan bərabər parçalar ayırdığından kubik sinqoniyaya kristallarının üzlərinin simvollarının təyini daha sadədir:

$$h : k : l = \frac{a_0}{OA_x} : \frac{b_0}{OB_x} : \frac{c_0}{OC_x} = \frac{1}{OA_x} : \frac{1}{OB_x} : \frac{1}{OC_x}.$$

Bu sinqoniyaya daxil olan kristallarda uzun simvolunu təyin etmək üçün uzun kristalloqrafik oxlardan ayırdığı parçaları sm və ya mm ilə ölçmək kifayətdir.

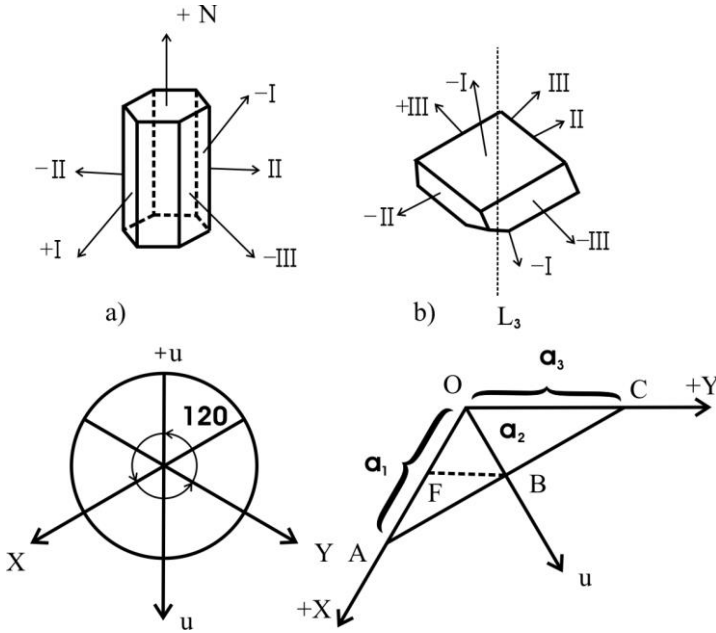
Məsələn, ixtiyari A üzü oxlardan müfəfiq olaraq 2mm, 3mm və 1mm parçalar kəsirsə, bu halda A üzünün simvolu:

$$\frac{1}{2} : \frac{1}{3} : \frac{1}{1} = 3 : 2 : 6 \text{ və ya } (326) \text{ olur.}$$

Kubik sinqoniyaya daxil olan sadə formaların bir neçəsinin üz-
lərinin simvollarını göstərək: heksaedr (100), oktaedr (111), tet-
raedr (111), rombododekader (110), pentaqon-dodekaedr (hko),
tetraheksaedr (hko); heksa-oktaedr (hk).

Heksaqonal və triqonal sinqoniyalarda əsasən dörd
kristalloqrafik ox (xyuz) seçilir. Riyazi olaraq u oxunu xy oxları
ilə təyin etmək mümkün olduğundan, kristalların üz və tillərinin
vəziyyətini üç (xyz) kristalloqrafik oxla da göstərmək olar.

Bu sinqoniyalar üçün xarakter olan yeganə yüksəktərtibli ox
(L_3 , L_6 və ya L_{6i}) istiqamətində, üçüncü kristalloqrafik ox yerləşir.
Bu oxa perpendikulyar müstəvi üzərində, aralarındakı bucaq 120°
olmaqla, xyu oxları seçilir. Sonuncu kristalloqrafik oxlar
ikitərkibli ox və ya müstəvilərin normalları istiqamətində olur.
Şəkil 6.5a heksaqonal prizmada kristalloqrafik oxların
vəziyyətləri verilmişdir.



Şəkil 6.5. Heksaqonal və triqonal kristallara vəziyyətlərin verilməsi.

Bu sinqoniyalarda ümumi vəziyyətdə olan uzun indeksləri dörd ədədlə (hkil) göstərilir; i-ələvə kristalloqrafik oxa müvafiq indeksdir və $i = -(h+k)$ ilə təyin olunur. Şəkil 6.5b-də heksaqonal və ya triqonal sinqoniyanın koordinat sistemləri arasında əlaqə verilir.

X,Y oxlarının müsbət istiqamətinə U-oxunun mənfi qiyməti uyğun gəldiyindən $i=-h-k$ olur. Ümumi vəziyyətdə olan uzun parametrləri $OA=a_1$; $OC=a_2$ və $OB=a_3$ olur. Əgər OC-keçirsək ABF və ACO üçbucaqlarının oxşarlığından aşağıdakı $FB\parallel OC$ asılılığı göstərmək olar:

$$OA:FA=OC:FB \text{ və ya } a_1:(a_1-a_3)=a_2:a_3$$

buradan

$$a_3 = \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2}; a_1 = \frac{1}{h}; a_2 = \frac{1}{k} \text{ və } a_3 = \frac{1}{l}$$

olduğunu nəzərə alsaq,

$$\frac{1}{l} = \frac{\frac{1}{h} \cdot \frac{1}{k}}{\frac{1}{h} + \frac{1}{k}} = \frac{1}{h+k} \text{ və ya } l = -(h+k)$$

Belə indeksləmədə (hkl) birinci üç indeksin cəbri cəmi sıfıra bərabər olur.

Hexaqaonal və triqonal kristallarda bir yüksək tərtibli oxun olması parametrlərin $a=b \neq c$; $\alpha=\beta=90^\circ$, $\gamma=120^\circ$ olmasını tələb edir; həndəsi sabitlər $1:1:1:c$ ilə xarakterizə olunur.

Romboedr formalı triqonal kristallarda dörd yox, üç kristalloqrafik oxdan istifadə olunur (bu vəziyyət digər triqonal sinqoniya kristallarında da istifadə oluna bilər). Məlumdur ki, romboedri üçtərtibli oxlardan biri istiqamətində dartılmış və ya sıxılmış kub kimi təsəvvür etmək olar. Kubda isə kristalloqrafik oxlar təhlükəsiz seçilir. Buna uyğun olaraq romboedrdə də kristalloqrafik oxları onun üç tilinə paralel keçirsək, çəp bucaqlı koordinat sistemi alınır və oxlar arasındakı bucaq $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ olur. Bu halda vahid üz üçtərtibli oxa perpendikulyar olan üz olur (kubda oktaedr və tetraedr uyğun olaraq) bu üzün simvolu (111) və üç oxdan ayrılan vahid parçalar $a_0=b_0=c_0$ həndəsi sabit isə a olur. Şəkil 6.5b-dən kristalloqrafik oxların istiqaməti və üzlərin simvolları göstərilir.

6.3. Kristal üzünün və tilinin simvollarının təyini. Veys qanunu

Üzün (hkl) indeksi, onun üzərində yerləşən tilin $[rst]$ simvolları arasında aşağıdakı asılılıq mövcuddur: $hr+ks+lt=0$ $[rst]$ tili (hkl)

üzünə daxil olduğundan onun istənilən nöqtəsinin koordinatı bu üzü təyin edən $hk+ky+lz=0$ tənliyini ödəməlidir. $(h_1k_1l_1)$ və $(h_2k_2l_2)$ üzlərinin kəsişməsində yerləşən $[rst]$ tilinin simvollarını aşağıdakı sistem tənliyi həll etməklə təyin etmək olar:

$$\begin{aligned} h_1r+k_1s+l_1t &= 0 \\ h_2r+k_2s+l_2t &= 0 \end{aligned}$$

Belə sistem tənlik xüsusi üsulla həll edilir, yəni

$$r = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix}, \quad s = \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix}, \quad t = \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}$$

bunların nisbəti tilin simvolunu təyin edir:

$$[rst] = \begin{vmatrix} k_1 & l_1 \\ k_2 & l_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} l_1 & h_1 \\ l_2 & h_2 \end{vmatrix} : \begin{vmatrix} h_1 & k_1 \\ h_2 & k_2 \end{vmatrix}.$$

Göstərilən həlli sadələşdirmək üçün $h_1k_1l_1$ və $h_2k_2l_2$ indeksləri iki sətirdə, iki dəfə təkrar olunur, sağ və soldan kənar hədlər atılır, sonra diaqonal vurma üsulu ilə əməliyyat aparılır:

$$\begin{array}{c} h_1 \mid k_1 \quad l_1 \quad h_1 \quad k_1 \mid l_1 \\ h_2 \mid k_2 \quad l_2 \quad h_2 \quad k_2 \mid l_2 \\ \hline r : s : t = (k_1l_2 - k_2l_1) : (l_2h_2 - h_1l_2) : (h_1k_2 - k_1h_2) \end{array}$$

Bu üsulla iki $[r_1s_1t_1]$ və $[r_2s_2t_2]$ tillərinə aid olan üzün simvolu da təyin edilir:

$$h : k : l = \begin{vmatrix} r_1 & s_1 \mid s_1 & t_1 \mid t_1 & r_1 \\ r_2 & s_2 \mid s_2 & t_2 \mid t_2 & r_2 \end{vmatrix}$$

Məsələ 1. İki (120) və (130) üzlərinin kəsişməsində yerləşən tilin simvolunu tapmalı.

Həlli:

$$\begin{array}{r|rrrr|r} 1 & 2 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ 1 & 3 & 0 & 1 & 3 & 0 \\ \hline r:s:t & (2 \times 0 - 0 \times 3) & : & (0 \times 1 - 0 \times 1) & : & (1 \times 3 - 2 \times 1) = 001 \end{array}$$

Tilin simvolu $[rst] = [001]$ olur.

Əgər sətirlərdə indekslərin yerini dəyişsək, yəni

$$\begin{array}{r|rrrr|r} 1 & 3 & 0 & 1 & 3 & 0 \\ 1 & 2 & 0 & 1 & 2 & 0 \end{array}$$

simvolun işarələri dəyişərək $[00\bar{1}]$ olur.

Misal 2. $[1\bar{2}0]$ və $[122]$ tillərinin kəsdiyi üzün simvolunu tapmalı:

$$\begin{array}{r|rrrr|r} 1 & 2 & 0 & 1 & 2 & 0 \\ 1 & 2 & 2 & 1 & 2 & 2 \\ \hline h:k:l & (\bar{2} \times 2 - 2 \times 0) & : & (0 \times 1 - 1 \times 2) & : & (1 \times 2 - \bar{2} \times 1) = \bar{4}\bar{2}4 \end{array}$$

$(hkl) = (\bar{4}\bar{2}4)$ və ya $(\bar{2}\bar{1}2)$ olur.

Beləliklə, iki üz tili, iki til isə üzünü təyin etməyə imkan verir. Kristallarda paralel tillərdə kəsişən üzlər çoxluğu kristalın *zonası* adlanır. Şəkil 6.6a-da a, b, c, d üzləri bir zonaya aiddir, MN isə zona oxudur. Zonanın tillərinə paralel olan istiqamətə *zonanın oxu* deyilir. Bu qanunauyğunluğu 1804-cü ildə alman kristalloqrafı Veys göstərmişdir və onun şərəfinə *Veys* və ya *zonalar qanunu* adlanır.

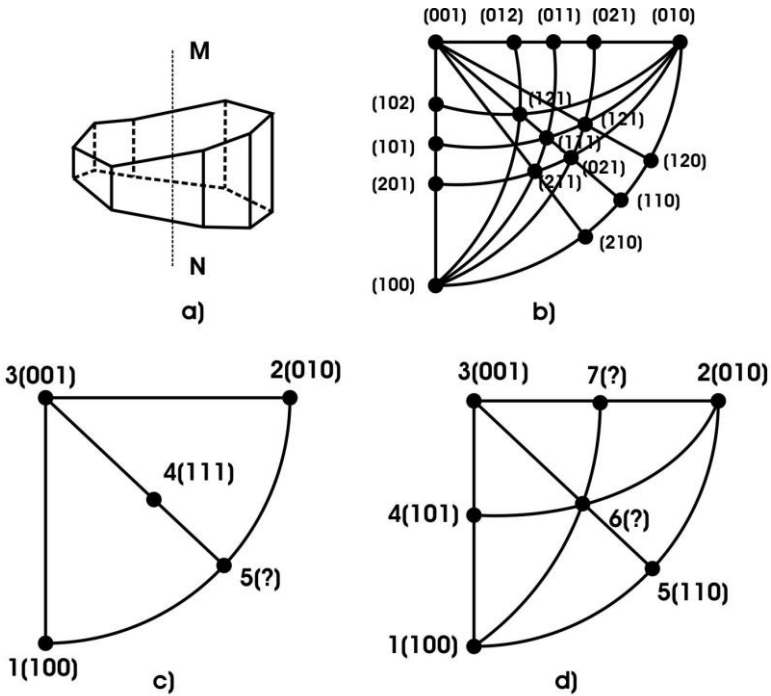
Veys qanunu: kristalın ixtiyari üzünü ən azı onun iki zonasına

mənsubdur.

Zonalar qanunu empirik təyin olunmuşdur və aşağıdakıları təsdiq edir:

a) kristalın iki həqiqi və ya mümkün tilinə paralel olan ixtiyari müstəvi həmin kristalın həqiqi və ya mümkün üzüdür;

b) kristalın iki həqiqi və ya mümkün üzlərinin kəsişmə xəttinə paralel olan hər bir istiqamət həmin kristalın həqiqi və ya mümkün tilidir.



Şəkil 6.6. Müxtəlif kristal üzlərinin koordinat oxlarına nəzərən vəziyyəti

Belə üzlərin real kristallarda əmələ gəlməsi, kristalın göyərdilmə şəraitindən və onun üzlərinin retikulyar sıxlığından asılıdır. Zonalar qanunundan istifadə edərək kristalların nəzəri mümkün üzlərini almaq olar. Veys qanunundan istifadə edərək mümkün üz və tili

almaq üçün stereoqrafik proyeksiyadan istifadə etmək daha əlverişlidir. Beləliklə, kristalın dörd paralel olmayan üzlərindən (üzün üçünün bir zonaya daxil olmaması şərti ilə) çoxlu sayda mümkün üzləri çıxarmaq olar. Tutaq ki, (şəkil 6.6c) 1, 2, 3 və 4 üzlərinin proyeksiyaları və müvafiq simvolları (100), (010), (001), (111) verilmişdir, 5 üzünün simvolunu təyin etməli. 5 üzü iki zonanın (1–2 və 3–4 zonalırının) kəsişməsində yerləşdiyindən bu zonaların simvollarını təyin edib, onun əsasında üzün simvolunu tapmaq olar. Zonanın indeksini tapmaq üçün ona daxil olan iki üzün simvolunu bilmək lazımdır. 1-2 zonasının simvolu 1(100) və 2(010) üzlərinin arasında yerləşən tilin simvoluna uyğun olduğundan:

$$\begin{array}{r|cccc|c} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ \hline r:s:t = (0 \times 0 - 0 \times 1):(0 \times 0 - 1 \times 0):(1 \times 1 - 0 \times 0) = 001 \end{array}$$

olur. Yəni 1-2 zonasının simvolu [001] bərabərdir, uyğun olaraq 3-4 zonasının simvolu

$$\begin{array}{r|cccc|c} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ \hline r:s:t = (0 \times 1 - 1 \times 1):(1 \times 1 - 0 \times 1):(0 \times 1 - 0 \times 1) = \bar{1}10 \end{array}$$

olur, yəni 3-4 zonasının simvolu [$\bar{1}10$] bərabərdir. 5 üzünün simvolunu təyin etsək

$$\begin{array}{r|cccc|c} \bar{1} & 1 & 0 & \bar{1} & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ \hline (hkl) = (1 \times 1 - 0 \times 0):(0 \times 0 - \bar{1} \times 1):(\bar{1} \times 0 - 1 \times 0) = 110 \end{array}$$

yəni 5 üzünün axtarılan simvolu (110) bərabərdir.

Şəkil 6.6d-də, kristalın 5 üzünün simvolu verilmişdir, 6 və 7

üzlərinin indekslərini tapmaq tələb olunur. 6 üzü 3-5, 2-4 zonalarının 7 üzü isə 2-3 və 1-6 zonalarının kəsişməsində yerləşir.

3-5 zonasının simvolu:

$$\begin{array}{c|cccc|c} 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 1 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ \hline [r:s:t] = (0 \times 0 - 1 \times 1):(1 \times 1 - 0 \times 0):(0 \times 1 - 0 \times 1) = [\bar{1} \ 10] \end{array}$$

2-4 zonasının simvolu $[rst] = [10 \bar{1}]$.

6 üzünün indeksi

$$\begin{array}{c|cccc|c} 1 & 0 & \bar{1} & 0 & 0 & \bar{1} \\ \bar{1} & 1 & 0 & \bar{1} & 1 & 0 \\ \hline (hkl) = (0 \times 0 - 1 \times \bar{1}):(\bar{1} \times \bar{1} - 1 \times 0):(1 \times 1 - \bar{1} \times 0) = (111) \end{array}$$

olur.

2-3 zonasının simvolu

$$\begin{array}{c|cccc|c} 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ \hline [rst] = (1 \times 1 - 0 \times 0):(0 \times 0 - 0 \times 1):(0 \times 0 - 1 \times 0) = [100] \end{array}$$

1-6 zonasının simvolu

$$\begin{array}{c|cccc|c} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ \hline [rst] = (1 \times 0 - 1 \times 0):(1 \times 1 - 1 \times 0):(1 \times 0 - 1 \times 1) = [01\bar{1}] \end{array}$$

7 üzünün simvolu

$$\begin{array}{c|cccc|c} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & \bar{1} & 0 & 1 & \bar{1} \end{array}$$

$$(hkl) = (0 \times \bar{1} - 0 \times 1) : (0 \times 0 - \bar{1} \times 1) : (1 \times 1 - 0 \times 0) = (011)$$

Beləliklə, altı üzünün simvolu (111), 7-üzünün simvolu isə (011) bərabər olur.

Bu üsulla kristalın nəzəri mümkün üz və tillərinin simvollarını təyin etmək olar. Üzlərin simvollarının kosinuslar üsulu ilə daha dəqiq təyin etmək mümkündür.

MƏSƏLƏLƏR

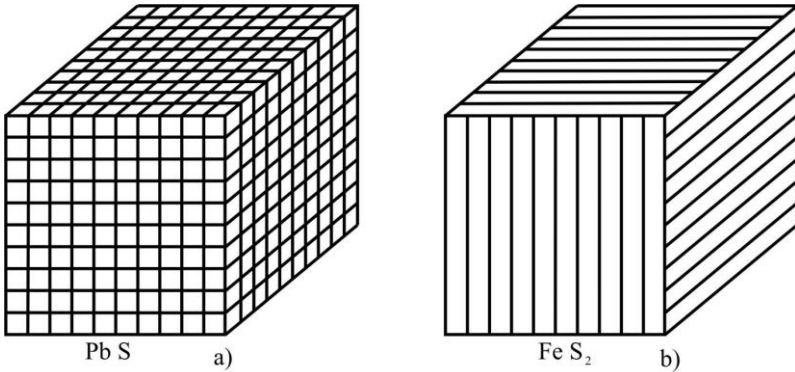
- 6.1. L_2P simmetriya qrupuna müvafiq stereoqrammada (100), (110), (011), (111), (210), (211) üzlərinin proyeksiyasını yerləşdirib, bəsit formaların adını yazmalı.
- 6.2. $3L_23PC$ simmetriya qrupunda, koordinat oxlarına perpendikulyar olan üzlərin simvollarını yazmalı.
- 6.3. L_4L_25PC simmetriya qrupuna müvafiq stereoqrammada (100), (001), (110), (211), (111), (hk0), (h0l), (hkl) üzlərinin proyeksiyasını yerləşdirib, bəsit formaların adını yazmalı.
- 6.4. L_6L_27PC simmetriya qrupunda L_6 və L_2 -yə perpendikulyar olan üzlərin simvollarını və bəsit formanın adını yazmalı.
- 6.5. L_6L_2 simmetriya qrupuna müvafiq stereoqrammada (1010), (0001), $(12\bar{3}1)$, $(31\bar{4}1)$, $(11\bar{2}1)$ üzlərinin proyeksiyasını yerləşdirib, bəsit formaların adını yazmalı.
- 6.6. Aşağı kateqoriyanın sinqoniyalarında monoedr və pinakoid üzlərinin simvollarını yazmalı.
- 6.7. Stereoqrammalarda (müəllim tərəfindən seçilmiş) müxtəlif vəziyyətlərdə üzlərin proyeksiyasını verib, yaranan bəsit formaların adlarını və üzlərinin simvollarını yazmalı.
- 6.8. $3L_44L_36L_29PC$ -simmetriya qrupuna müvafiq stereoqrammada (100), (110), (111), (012), (122), (121) üzlərinin proyeksiyasını

- yerləşdirib, bəsit formaların adını yazmalı.
- 6.9.** L_42L_22P simmetriya qrupuna müvafiq stereoqrammadan istifadə edərək, mümkün bəsit formaların adını və üzlərinin simvolunu yazmalı.
- 6.10.** Üzləri (100), (010), (001) simvollu pinakoidlər olan kombinasiyanın simmetriyasını təyin etməli.
- 6.11.** Onikiüzlünün və altıüzlünün müvafiq olaraq bir üzünün simvolu (110) və (111) olarsa, kombinasiyanın simmetriyasını təyin etməli.
- 6.12.** Onikiüzlünün və dördüzlünün müvafiq olaraq bir üzünün simvolu (120) və (111) olarsa, kombinasiyanın simmetriyasını təyin etməli.
- 6.13.** $3L_24L_3$ simmetriya qrupuna müvafiq stereoqrammadan istifadə edərək mümkün bəsit formaların adını və simvollarını yazmalı.
- 6.14.** $3L_44L_36L_29PC$ simmetriya qrupuna aid olan kristallarda (III) üzünün tillərinin simvolunu təyin etməli.
- 6.15.** $3L_24L_3$; $3L_2$; $3L_23PC$; L_44L_2 ; L_33L_2 simmetriya qruplarında ikitərtibli oxların simvollarını yazmalı.
- 6.16.** Onikiüzlünün və altıüzlünün müvafiq olaraq üzünün simvolu $(21\bar{3}1)$ və $(10\bar{1}1)$ olarsa, kombinasiyanın simmetriyasını təyin etməli.

KRISTALLIK MADDƏLƏRİN REAL FORMALARI

7.1. Formaların kristalloqrafik müxtəlifliyi

Kristallik maddələrin real formaları dedikdə təbiətdə və laboratoriya şəraitində göyərdilmiş kristal formaları nəzərdə tutulur. Real kristallarda eyni bəsit formaya aid olan üzlər əmələ gəlmə şəraitindən asılı olaraq forma və ölçülərinə görə fərqlənir. Məsələn, pinakoid aşağı və orta kateqoriyanın bütün sinqoniyalarında rast gəlir və əsas simmetriya elementlərinin təsirindən müxtəlif formaya malik olur. Heksaqonal sinqoniyada rast gələn pinakoidlər, tetraqonal, rombik, monoklinik, triklinik sinqoniyalara aid olan pinakoidlərdən fərqli olur. Beləliklə, bir sadə formanın adı ilə, simmetriyaları ilə fərqlənən müəyyən qrup çoxüzlülər birləşir. Məsələn: qalenit PbS və pirit FeS_2 minerallarının kubik kristallarına nəzər salsaq (şəkil 7.1), ilk anda bu mineral hekşaedrlərinin eyni simmetriyaya malik olduğunu güman etmək olar, ancaq üzlərin ayrı-ayrı cizgilərə malik olması, bilavasitə simmetriyanın müxtəlif olmasına gətirir.

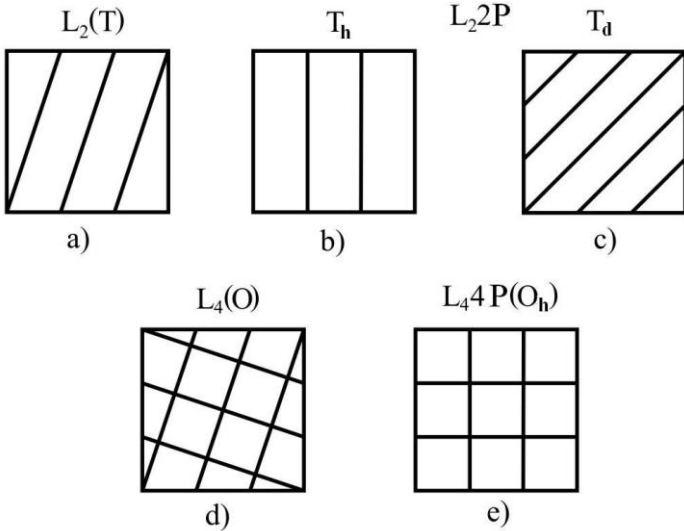


Şəkil 7.1. Müxtəlif formalı kubik qalenit (PbS)

və pirit (FeS_2) kristalları.

Qalenit üçün simmetriya qrupu $3L_44L_36L_29PC$ ($m3m$) olduğu halda, pirit kristallarının simmetriyası $3L_24L_33PC$ ($m3$) olur. Mineralların kristal üzlərinin müxtəlif cizgiyə malik olması, bilavasitə kristal quruluşu ilə bağlıdır. Belə ki, qalenit NaCl tip quruluş əmələ gətirir və uzun cizgiləri də Pb və S ionlarının yaratdığı müstəvi torun formasına uyğun olur. Piritdə isə cizgilərin istiqaməti kükürd ionlarının əmələ gətirdiyi qantellərin istiqamətinə müvafiq olur.

A.B.Şubnikov üzlərin simmetriya və cizgisinə görə kristalloqrafik müxtəlif beş heksaedr olduğunu göstərmişdir (şəkil 7.2). Üzlərin simmetriyasının müxtəlifliyi heksaedrlərin simmetriya qruplarının müxtəlif olmasına gətirir. Qeyd etmək lazımdır ki, kristalloqrafiyada yuxarıda göstərilən bəsit forma anlayışı yalnız həndəsi xarakterə malikdir.



Şəkil 7.2. Heksaedr üzlərinin müstəvi simmetriyası.

Məsələn: həndəsi bir heksaedr mövcuddursa, kristalloqrafik beş müxtəlif heksaedr mövcud olur. Bunları nəzərə alaraq,

Q.B.Bokiy göstərir ki, bəsit forma anlayışından, fiziki və ya kristalloqrafik bəsit formaları ayırmaq lazımdır. Q.B.Bokiyə görə, izomorf olan, yəni müvafiq təpələrdə eyni sayda həndəsi elementlər – üz və til kəşşən bəsit formalar, simmetriya elementlərinə və üzlərinin cizgilərinə görə fərqlənsə, belə formalar kristalloqrafik müxtəlif olur. Q.B.Bokiy 32 nöqtəvi simmetriya qrupunu təhlil edərək 146 kristalloqrafik müxtəlif bəsit formaların olduğunu göstərmişdir. Mümkün enantiomorf (sağ və sol) formalar nəzərə alınarsa kristalloqrafik müxtəlif formaların sayı 193 olur. Kristalloqrafik müxtəlifliyin əsas xüsusiyyəti bəsit formanın üzünün simmetriyası və ya müstəvi simmetriya qrupu ilə əlaqədardır. Bu, kristalların bir sıra fiziki xassələrini xarakterizə etmək üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir. Monoedrlərin müstəvi on müxtəlif simmetriya qrupu: L_1 , L_2 , P , L_2P , L_4 , L_4P , L_3 , L_3P , L_6 , L_6P , diedrlərin simmetriyası isə L_1 , P və L_2P olur. Ən çox müxtəlif formaya pinakoid (21), heksaqonal prizma (11), monoedr (10), tetraqonal prizma (8), triqonal prizma, heksaqonal dipiramida, heksaedr, rombododekaedr (hər biri 5) malikdir, digər formalar isə beşdən az müxtəliflikdə olur.

Real kristalların formalarını araşdırarkən bir sıra terminlər geniş istifadə olunur:

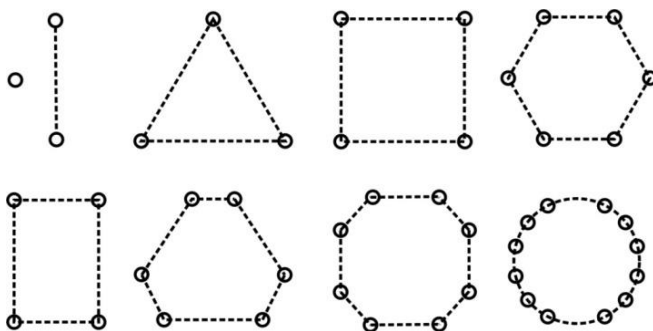
Idiomorf kristallar – kristal üzləri həddəndə və normal inkişaf etmiş olur (bəsit formaya yaxın);

Ksenomorf kristallar – xarakter kristal üzlərini ayırmaq mümkün olmur (süxurların daxilində olan formasız kristallar).

Kristalların göyərilməsində, müxtəlif istiqamətlərdə böyümə sürəti müxtəlif olduğundan forma da ideal inkişaf etmir. Ən əlverişli şəraitdə kristal formasının kəskin seçilən həndəsi elementləri – təpə, til və üzləri olur. Bəzən bu elementlərin birinin inkişafının zəifləməsi digərinin böyüməsini sürətləndirir. Belə kristalları təsvir etmək üçün üz, til və təpə formaları anlayışından istifadə olunur. Bu formaların öyrənilməsi kristal əmələ gəlmənin (kristalloqenezis) bir sıra məsələlərini həll etməyə imkan verir. Təpə formaları simmetriya elementləri ilə bağlı təpələr

toplusundan ibarətdir. Bu formalar iki və üç ölçüdə ola bilər. İkiölçülü formalar on müstəvi simmetriya qrupu əsasında çıxarılır və sayı doqquza bərabər olur (şəkil 7.3).

Müstəvi təpəli formalara misal qar dənələri qanadlarının ucunda müəyyən formalı kristalların əmələ gəlməsini göstərmək olar. Misal olaraq, kalsit mineralının iki generasiyada əmələ gələn triqonal skalenoedr və üçtərtibli ox keçən təpələrdə romboedrlərin yaranmasını göstərmək olar. Üçölçülü təpə formaları 32-nöqtəvi simmetriya qrupu əsasında stereoqrafik proyeksiyadan istifadə edilərək təsvir edilir. Til formaları-bir-biri ilə simmetriya elementləri ilə bağlı tillər çoxluğuna malik formalar nəzərdə tutulur. Bu formalar da müvafiq olaraq iki və üç ölçüdə ola bilər. İkiölçülü formalar 10 müstəvi simmetriya qrupu əsasında çıxarılır və sayı 27 olur (şəkil 7.4). Üçölçülü til formaları isə 32-nöqtəvi simmetriya qrupu və stereoqrafik proyeksiya əsasında göstərilir. Til formaları aşağı kateqoriyalı sinqoniyalarında 18, orta kateqoriyada 142, kubik sinqoniyada isə 143 olur. Hər bir forma üçün enantimorf növlər ayrılır. Üz formaları – simmetriya əməliyyatları ilə bağlı üzlər çoxluğuna malik kristallar nəzərdə tutulur. Bu formalara əsasın prizma, piramida, dipiramida, trapesoedrlər, skalenoedrlər və kubik sinqoniyanın müxtəlif formaları daxil edilir.

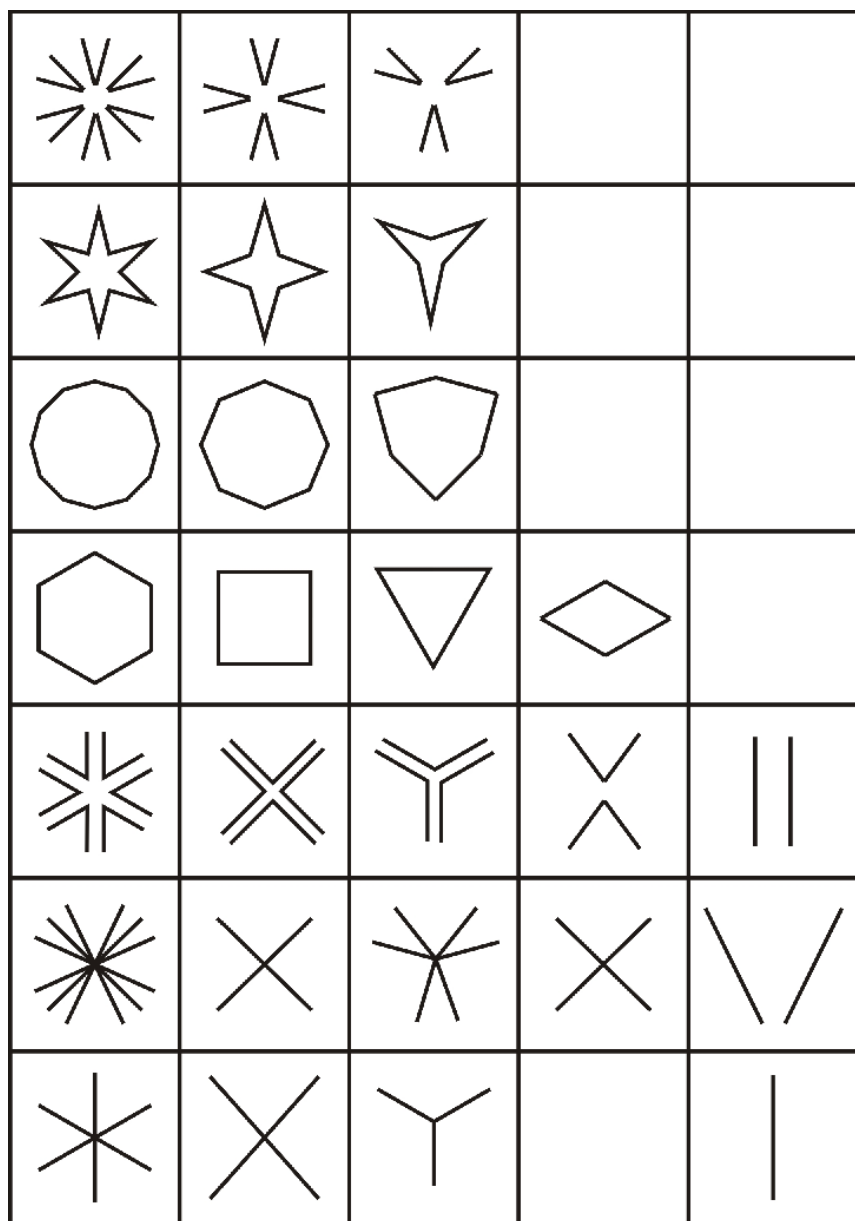


Şəkil 7.3. Sadə müstəvi təpə formaları

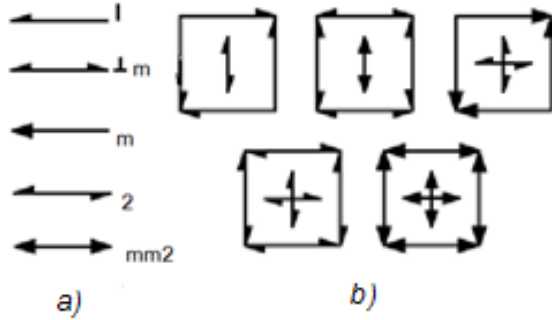
Beləliklə, kristal çözümləri və onların mürəkkəbləşmiş

formalarını təsvir edərkən onların ümumi simmetriyasından başqa üzün, tilin və təpələrin simmetriyasını nəzərə almaq lazımdır. Üz və təpə formasının simmetriyası 10 müstəvi simmetriya qrupu ilə təyin edilir.

Til formasının simmetriyasına beş simmetriya qrupu uyğun gəlir. I.I.Şafranovski bu simmetriya elementlərini oxlarla göstərir (şəkil 7.5a). Adi kristal modellərində tilləri belə oxlarla əvəz etsək, bəsit formaların kristalloqrafik növlərini alırıq.



Şəkil 7.4. Sadə müstəvi til formaları.



Şəkil 7.5. Tilin beş simmetriya növü və buna müvafiq kristalloqrafik üzrlər.

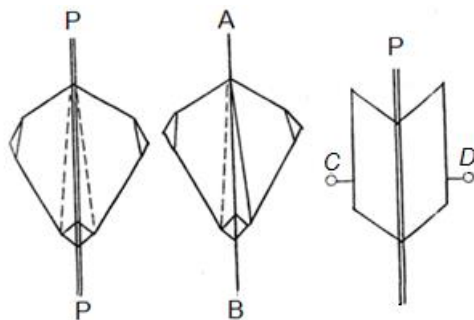
Məsələn: (şəkil 7.5b) adi heksaedrdə tilləri oxlarla əvəz etməklə onun müxtəlif kristalloqrafik növləri göstərilir. Kristalları tədqiq edərkən, nəzərə almaq lazımdır ki, təbii və laboratoriya şəraitində, adətən ayrı-ayrı kristal formaları yox, əsasən kristal aqreqatları əmələ gəlir. Bunlar kristallaşma prosesində bir kristal səthində digərinin böyüməsi nəticəsində yaranır. Belə qruplaşmalar ixtiyari formada ola bilər. Qanunauyğun böyümədə müxtəlif kristalların bitişən üzrləri bir-birinə paralel olur. Kristalların bu cür bitişmələr əmələ gətirməsinə misal druzaları göstərmək olar (druzalar bir istiqamətə yönəlmiş kristallar toplusudur). Druzaların əmələ gəlməsini istiqamətlənmiş kristal rüşeymlərinin yaranması ilə izah etmək olar. Bu halda müəyyən meyillikli kristallar digərinin inkişafını dayandırır. Druza şəklində sənaye əhəmiyyətli kvarts, flüorit, topaz və s. minerallar əmələ gəlir.

7.2. Kristal ikiləşmələri

İkiləşmə bir-birinə nəzərən qanunauyğun istiqamətlənmiş iki və ya daha çox kristal fərdlərinin bitişməsinə deyilir. Bitişmə müstəvisi hər iki kristallıq üçün eyni əhəmiyyət kəsb edir. İkiləşmələrin əmələ gəlməsi bilavasitə kristal quruluşu ilə

əlaqədardır. Hər bir individ oxşar atom müstəvilərinə malik olduğundan bu müstəvilər ikiləşmədə fərdlər üçün ümumi olur. Atom müstəvilərinin vəziyyətinə görə ikiləşmələr aşağıdakı növlərə ayrılır: 1) ikiləşmənin individləri bir-biri ilə simmetriya müstəviləri ilə bağlı olur; 2) individlər bir-birinə nəzərən 180° fırlanmış olur; 3) individlər bir-biri ilə simmetriya mərkəzi ilə bağlı olur. İkiləşmə yaradan simmetriya elementləri atom müstəvilərinin simmetriyasına uyğun gəlir.

Beləliklə, *ikiləşmə* – iki bircinsli kristal individin qanunauyğun birləşməsi və ya bir kristal individin digəri ilə simmetriya əməliyyatları ilə bağlı (şəkil 7.6) olmasıdır.



Şəkil 7.6. İkiləşmələrin əmələ gəlməsi

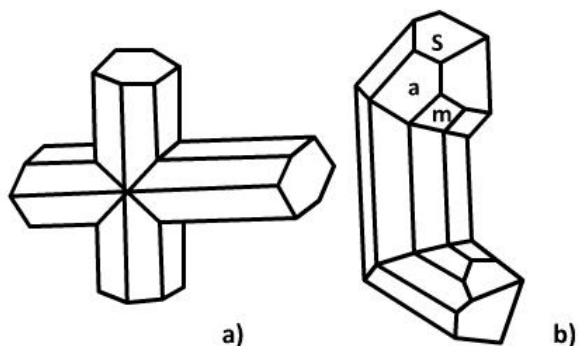
İkiləşmələr əsasən iki qrupa ayrılır:

1. Bir kristal individin digərinə daxil olması ilə yaranan ikiləşmə (şəkil 7.7).

2. Kristal individlərin bir-biri ilə səthlə birləşməsi nəticəsində əmələ gələn ikiləşmələr. Sonuncu əsasən polisintetik ikiləşmələr (şəkil 7.9b) yaradır. Birinci hala misal stavrolit (şəkil 7.7a), ikinciyə isə rutil (şəkil 7.7b) ikiləşmələrini göstərmək olar.

Ən geniş yayılmış ikiləşmələr xarakterik olduqları mineralların adları ilə göstərilir (və ya fərdi adlarla xarakterizə olunur). Məsələn, şpinel qanunlu ikiləşmə. Bu ikiləşmə kubik sinqoniyada kristallaşan bir sıra minerallar, əsasən şpinel – $MgAl_2O_4$ (maqnetit, almaz və s.) üçün xarakterdir. Bu ikiləşməni belə təsvir

etmək olar: oktaedri tillərindən keçən ixtiyari müstəvi ilə kəssək və bir individi tərpənməz saxlayıb, ikincini isə müstəvinin normalı ətrafında (180°) fırlatsaq şpinel qanunlu ikiləşmə alınır. Bu halda ikiləşmə oxunun və ikiləşmə müstəvisinin simvolu müvafiq olaraq $[111]$ və (111) olur. Bəzən şpinel tip ikiləşməyə (111) üzrə ikiləşmə də deyilir. Laylı kristal quruluşlu minerallar əsasən (gil mineralları) polisintetik ikiləşmələr yaradır (şəkil 7.9b). İkiləşmələr simmetriya qruplarına görə sinqoniyalar üzrə təsnif olunur:



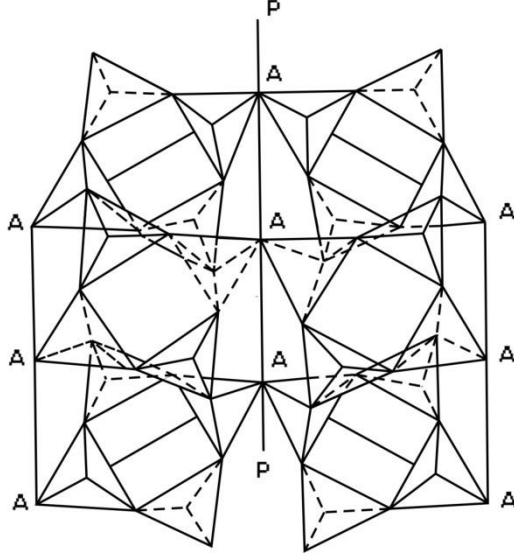
Şəkil 7.7. Stavrolit (a) və rutil (b) tip ikiləşmələr

Triklinik sinqoniya – simmetriya müstəvisi və simmetriya oxları olmadığına (L_1 -dən başqa) görə, ixtiyari üz ikiləşməyə məruz qala bilər. Bu sinqoniyada əsasən pinakoid üzləri (100) , (010) və (001) ikiləşmə əmələ gətirir (polisintetik ikiləşmə). Sinqoniya üçün xarakterik ikiləşmə albit qanunlu ikiləşmədir ki, (010) müstəvisi üzrə ikiləşmə yaradır.

Monoklinik sinqoniya – əsas xarakterik ikiləşmələr manebax, baven və karlsbad qanunlu ikiləşmələrdir. Manebax qanunlu ikiləşmədə iki individ bir-birilə simmetriya müstəvisi ilə bağlı olur. Məsələn: sanidin – $KAlSi_3O_8$ mineralının quruluşunda Si-O radikalının əmələ gətirdiyi motivlər (şəkil 7.8) c-periodu ilə bağlı ekvivalent motivlərlə AAA oksigen atomları ilə birləşərək ikiləşmə yaradır.

Baven qanunlu ikiləşmədə individlər bir-birilə simmetriya müstəvisi ilə bağlı olur. Karlsbad qanunlu ikiləşmədə, ikiləşmə əmələ gətirən individlər bir-birinə nəzərən 180° fırlanmış olur.

Rombik sinqoniya – ən geniş yayılmış prizmanın (110) üzlərinin yaratdığı ikiləşmədir və *araqonit qanunlu ikiləşmə* adlanır. Stavrolit tip (şəkil 7.7a) ikiləşmə də bu sinqoniya üçün xarakterdir.



Şəkil 7.8. Sanidin-KAlSi₃O₈ mineralının quruluşu

Tetraqonal sinqoniya – bu sinqoniya üçün xarakterik ikiləşmə rutil – TiO₂, kassiterit – SnO₂ tip ikiləşmədir. Triqonal sinqoniya üçün xarakterik olan ikiləşmə – dofiney, braziliya ikiləşmələridir ki, buna misal aşağı temperaturu kvarsın sağ və sol kristallarının yaratdığı ikiləşməni göstərmək olar.

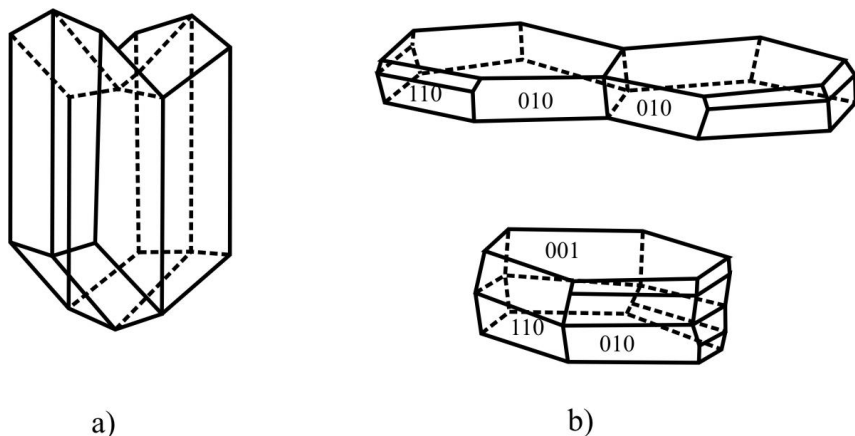
Heksaqonal sinqoniya – ən az ikiləşmə bu sinqoniyada yaranır, misal olaraq ZnO kristallarında heksaqonal prizma, heksaqonal piramida kombinasiyalarının oturmaqları ilə bitişib əmələ gətirdiyi ikiləşməni göstərmək olar.

Kubik sinqoniya – sinqoniya üçün xarakterik oktaedr üzünə müvafiq şpinel qanunlu və iki tetraedrin üzünün bitişməsi

nəticəsində əmələ gələn ikiləşmələrdir.

7.3. Antisimmetriya və epitaksiya

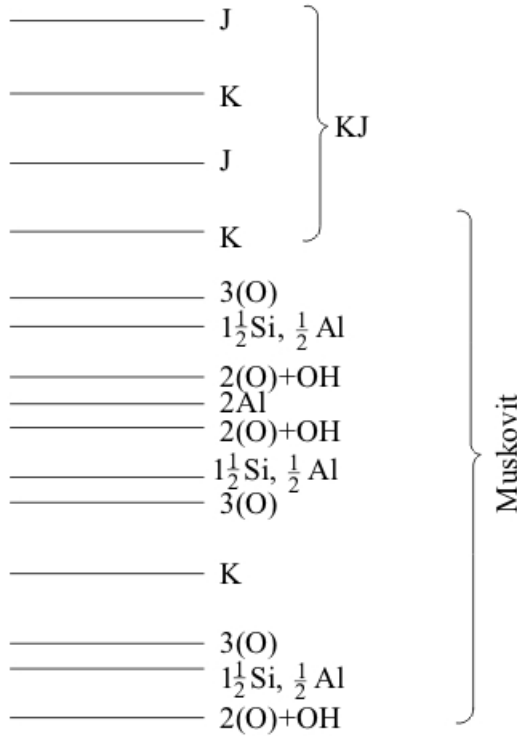
Antisimmetriya. İkiləşmələr bitişmə oxları və ya müstəvilərinin simvolları ilə göstərilmişdir. Bundan başqa ikiləşmələri göstərmək üçün A.N.Şubnikov antisimmetriya anlayışından istifadə edir. Simmetrik fiqurlara analoji olaraq, antisimmetrik fiqurlara da baxılır ki, bu fiqurlarda müəyyən hissələr antibərabər olur. Bu halda ikiləşmənin hər bir individi müəyyən rənglərlə göstərilir – buna *ikirəngli (ağ-qara) simmetriya* da deyilir. Məsələn: gips kristalı üçün xarakter olan ikiləşməyə nəzər salmaq (şəkil 7.9a), ikiləşmənin simmetriyası rombik sinqoniyanın $L_2P(mm2)$ simmetriya qrupuna uyğun gəlir. Bitişmədə individlər müxtəlif rənglərlə göstərilirsə, L_2 ikiləşmənin müxtəlif rəngli individlərini bağlayır, bu halda ikitərkibli ox adi simmetriya oxu olmayıb «*antiox*» və ya «*ikirəngli simmetriya oxu*» L'_2 adlanır. Simmetriya müstəvilərindən biri ikiləşmə yaradan müxtəlif rəngli individləri bağlayır, yəni ikirəngli simmetriya müstəvisidir – P' , digər müstəvi isə individlərin öz-özlüyündə ayrı-ayrı hissələrini birləşdirir. Buna görə də gips ikiləşməsinin rəngli simmetriya qrupu L'_2PP' olur.



Şəkil 7.9. Gips kristalı üçün xarakter ikiləşmə (a) və polisintetik ikiləşmə (b)

Epitaksiya – qanunauyğun ikiləşmə olub, kristal quruluşu ilə əlaqədar olan bitişmədir. Bu halda kimyəvi tərkib və simmetriya əsas rol oynamır. Məsələn: KЖ – kubik, muskovit isə $\text{KAl}_2(\text{OH})_2\text{AlSi}_3\text{O}_{10}$ monoklinikdir.

KЖ quruluşunda kalsium atomunun koordinasiyasına daxil olan yod ionu, həm də muskovitdə olan K-ionunun koordinasiyasına da daxil olaraq ikiləşmə yaradır.



Şəkil 7.10. İkiləşmələrin atom səviyyəsində izahı (epitaksiya) (muskovit və kalium yodidin quruluşu).

Beləliklə quruluşla əlaqədar iki müxtəlif maddənin qanunauyğun bitişməsi ilə əmələ gələn ikiləşmə *epitaksiya* adlanır (yunanca epitaksis üzərində yerləşmə) (şəkil 7.10).

14 BRAVE QƏFƏSİ

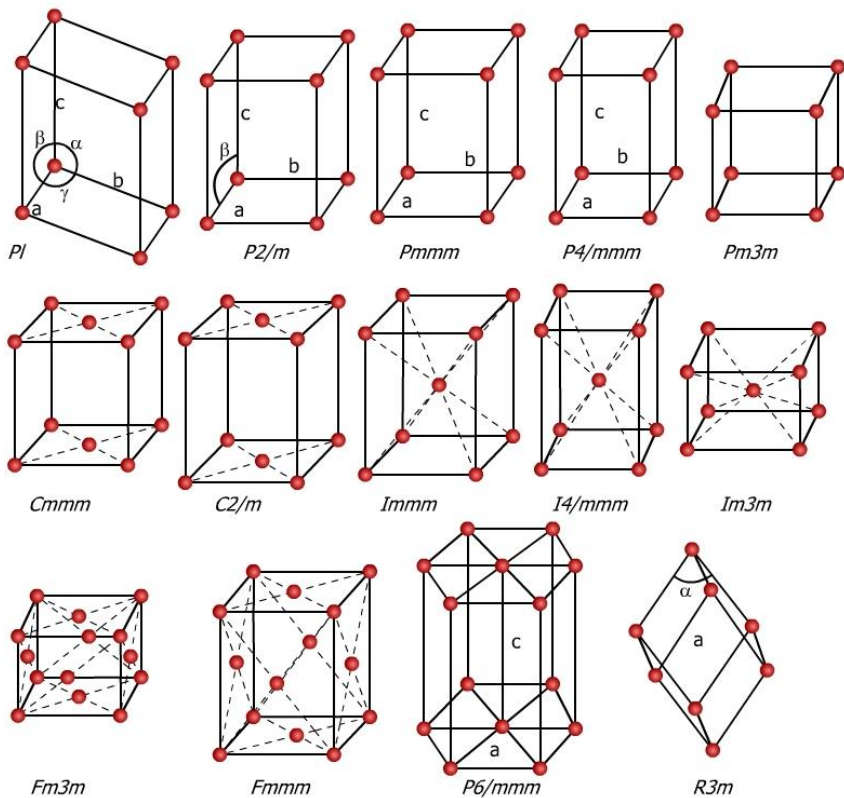
Birinci fəslin sonunda qeyd etdik ki, şəbəkəli sistemlərdə və ya yüksək nizamlılığa malik sistemlərdə elementar qəfəs O.Bravenin üç şərti əsasında seçilir. Belə sistemlərdə dörd qəfəs tipi ayrılır: 1) primitiv qəfəs (P) – ekvivalent düyünlər (nöqtələr) bir-biri ilə yalnız a, b, c köçürmələri ilə bağlı olur, buna görə də bir ekvivalent vəziyyətin misli vahidə bərabərdir; 2) bir üzrə mərkəzləşmiş-C (A, və ya B) tip qəfəs, belə qəfəsdə a,b,c köçürmələrindən əlavə $\frac{1}{2}\bar{a} + \frac{1}{2}\bar{b}$; $\left(\frac{1}{2}\bar{b} + \frac{1}{2}\bar{c}$ və ya $\frac{1}{2}\bar{a} + \frac{1}{2}\bar{c}\right)$ köçürmələri yaranır, buna görə də bir ekvivalent vəziyyətin misli ikidir, 3) həcmə mərkəzləşmiş (I) tip qəfəs, belə qəfəsdə a, b, c köçürmələrindən əlavə $\frac{1}{2}\bar{a} + \frac{1}{2}\bar{b} + \frac{1}{2}\bar{c}$ köçürməsi yaranır, bir ekvivalent vəziyyətin misli iki olur; 4) üzlərə mərkəzləşmiş (F) tip qəfəs, bu halda a, b, c köçürmələrindən başqa $\frac{1}{2}\bar{a} + \frac{1}{2}\bar{b}$; $\frac{1}{2}\bar{a} + \frac{1}{2}\bar{c}$; $\frac{1}{2}\bar{b} + \frac{1}{2}\bar{c}$ köçürmələri də yaranır və bir ekvivalent vəziyyətin misli dörd olur. Ekvivalent nöqtələrin misli bir elementar qəfəsin tərkibini təyin etməyə imkan verir, məsələn: CuFeS₂ quruluşunda atomlar həcmə mərkəzləşmiş qəfəs yaradır, iki müxtəlif ekvivalent vəziyyətdə Cu, iki müxtəlif ekvivalent vəziyyətdə Fe və dörd müxtəlif ekvivalent vəziyyətdə kükürd atomları yerləşir, deməli, Cu atomlarının qəfəsdə miqdarı-4, dəmir atomlarının-4, kükürd atomlarının-8 olur, yəni bir elementar qəfəsin tərkibi Cu₄Fe₄S₈ və ya z=4 CuFeS₂ olur, z – formula vahidi adlanır.

İlk dəfə M.L.Frankenqeym (1835 il) və fransız alimi O.Brave (1848) şəbəkəli sistemlərdə, sinqoniyalar üzrə 14 tip elementar

qəfəs olduğunu göstərmişlər, sonralar bu qəfəs tipləri Bravenin adını daşımışdır. Brave qəfəsləri də sinqoniyalar üzrə təsnif olunduğundan və hər sinqoniyaya uyğun 4 qəfəs tipi nəzərə alındığına görə sinqoniyaların miqdarından qəfəsin miqdarı çox olur (şəkil 8.1, cədvəl 8.2).

Elementar qəfəs elə seçilir ki, Bravenin yuxarıda göstərilən şərtləri ödənsin.

İki cüt üzün mərkəzləşmə əmələ gətirmədiyini asanlıqla göstərmək olar. Şəkil 8.2-də rombik qəfəsin iki üzü mərkəzləşmişdir, bu halda əlavə AB köçürməsi yaranır, bunun özünə paralel koordinat başlanğıcına köçürülməsi ($A'B'$) üçüncü üzü də mərkəzləşdirmiş olur.



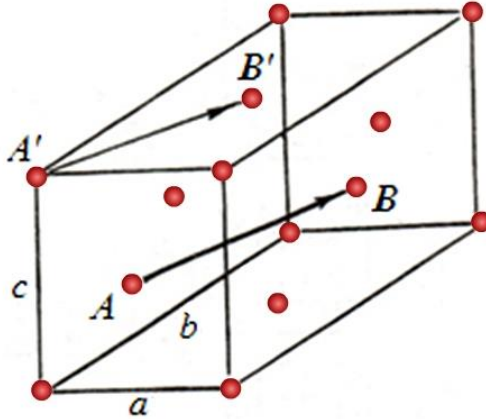
Şəkil 8.1. 14 Brave qəfəsləri və uyğun fəza qrupları.

14 Brave qəfəsi

| № | Qəfəsin tipləri | İşarələnməsi | Parametrlərin münasibəti | Ekvivalent nöqtələrin koordinatları |
|-----|--------------------------------|--------------|--|--|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1. | Triklin primitiv | P | $a \neq b \neq c;$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$ | xyz |
| 2. | Monoklin primitiv | P | $a \neq b \neq c;$ $\alpha = \gamma = 90^0,$ $\beta \neq 90^0$ | xyz |
| 3. | Monoklin birüzə mərkəzləşmiş | C | _____”_____ | xyz, $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$ |
| 4. | Rombik primitiv | P | $a \neq b \neq c;$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$ | xyz |
| 5. | Rombik birüzə mərkəzləşmiş | C | – | xyz, $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$ |
| 6. | Rombik həcmə mərkəzləşmiş | I | – | xyz, $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ |
| 7. | Rombik üzvlərə mərkəzləşmiş | F | – | xyz, $x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2},$ $x + \frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2},$ $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$ |
| 8. | Tetraqonal primitiv | P | $a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^0$ | xyz |
| 9. | Tetraqonal həcmə mərkəzləşmiş | I | – | xyz, $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ |
| 10. | Triqonal (romboedrik) primitiv | P(R) | $a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^0$ $\gamma = 120^0$ | xyz |

| | | | | |
|--|--|--|---|--|
| | | | $(a = b = c;$ $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ)$ | |
|--|--|--|---|--|

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|-----|---------------------------|---|--|--|
| 11. | Heksaqonal primitiv | P | $a = b \neq c,$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$ | xyz |
| 12. | Kubik primitiv | P | $a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | xyz |
| 13. | Kubik həcmə mərkəzləşmiş | I | $a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $xyz, x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2}$ |
| 14. | Kubik üzlərə mərkəzləşmiş | F | $a = b = c,$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $xyz, x, y + \frac{1}{2}, z + \frac{1}{2},$ $x + \frac{1}{2}, y, z + \frac{1}{2};$ $x + \frac{1}{2}, y + \frac{1}{2}, z$ |

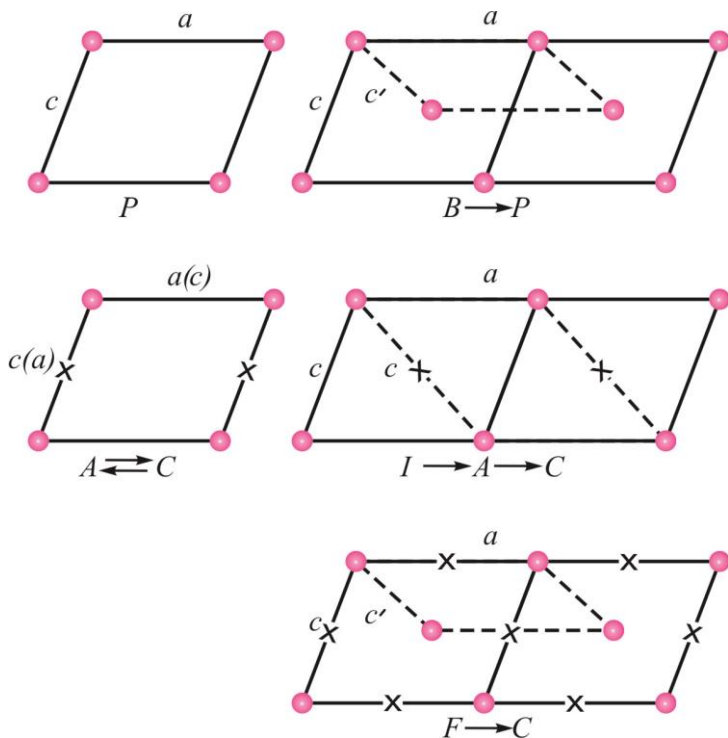


Şəkil 8.2. İki üzə mərkəzləşmiş qəfəsin üzlərə mərkəzləşmiş qəfəyə çevrilməsi.

Triklinik sinqoniyada qəfəs ixtiyari seçildiyədən, istənilən tip qəfəslərdən asanlıqla primitiv qəfəsə keçmək mümkün olur, buna görə də bu sinqoniya yalnız primitiv (P) tip qəfəslə səciyyəlidir.

Monoklinik sinqoniyada qəfəslər elə seçilməlidir ki, bir vahid istiqamətə uyğun gələn ikitərtibli simmetriya oxunun istiqaməti dəyişməsin. Şəkil 8.3, aydın görünür ki, I, F-tip qəfəslər C tip

qəfəsə, B tip qəfəs P-yə və $A \leftrightarrow C$ keçidi mövcud olduğundan C tip qəfəs saxlanılır. Beləliklə, bu sinqoniyada qəfəsi P və C tip seçmək məqsəduyğun olur.



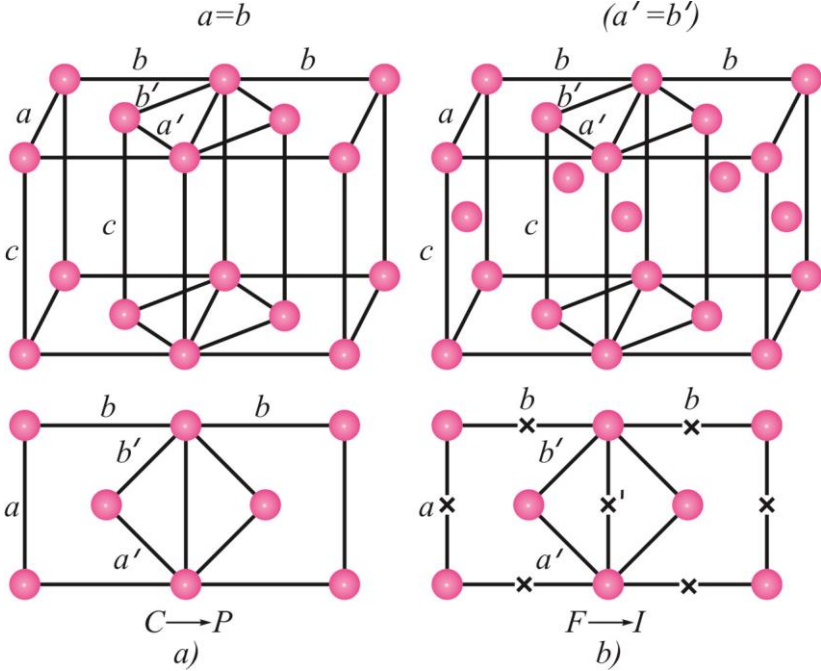
Şəkil 8.3. Monoklinik sinqoniya, müxtəlif tip qəfəslərin qarşılıqlı çevrilməsi

Dörd qəfəs tipi (şəkil 8.3) yalnız rombik sinqoniyada saxlanılır, belə ki, mərkəzləşmələr yeni qəfəs tipi yaratmır (cədvəl 8.1).

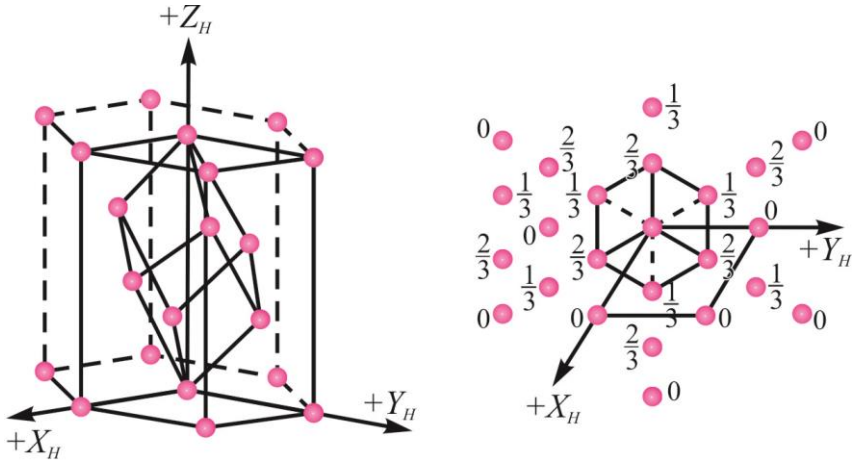
Tetraqonal qəfəs P və I tip olur. Bir üzə mərkəzəşmiş (şəkil 8.4) tetraqonal qəfəs primitiv qəfəsə keçir. Belə ki, yeni a', b' parametrlərini a, b nəzərən 45° -li bucaq altında ayırısaq, yeni P tip qəfəsin həcmi iki dəfə C tip qəfəsin həcmindən az olur, bunun üçün də qəfəsi P tip seçmək daha əlverişlidir. Bu qayda ilə (şəkil

8.4b) F tip qəfəsdən I tip qəfəsə keçid göstərilir.

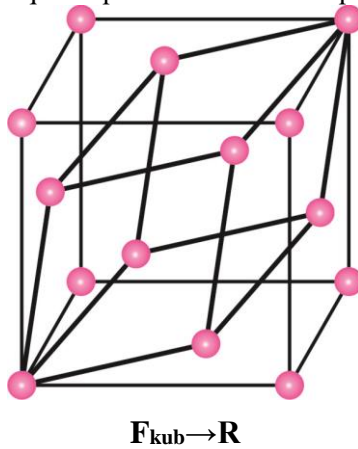
Heksaqonal və triqonal qəfəslər üçün yalnız primitiv (P) qəfəsin seçilməsi əlverişlidir. Bu qəfəslərin hər birini romboedrik qəfəsə və tərsinə çevirmək olar (şəkil 8.5).



Şəkil 8.4. Tetraqonal sinqoniya, müxtəlif tip qəfəslərin bir-birinə çevrilməsi.



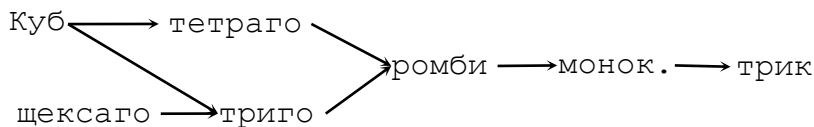
$H \rightarrow R$
Şəkil 8.5. Heksaqonal qəfəsin romboedrik qəfəsə çevrilməsi.



$F_{\text{kub}} \rightarrow R$
Şəkil 8.6. Üzlərmərkəzləşmiş kubik qəfəsin romboedrik qəfəsə çevrilməsi.

Kubik sinqoniya üçün P, F, I-tip qəfəslərin seçilməsi mümkündür, belə ki, bir üzə mərkəzləşmiş qəfəs olarsa, bu sinqoniya üçün xarakter olan üçtərtibli oxlar ($4L_3$) belə qəfəsi üzlərə mərkəzləşmiş qəfəsə çevirir. Üzlərə mərkəzləşmiş kubik qəfəsi

asanlıqla romboedrik qəfəsə keçirmək mümkündür (şəkil 8.6). Müxtəlif tip qəfəslərin biri-birinə keçməsinə sxematik olaraq aşağıdakı kimi vermək olar:



MƏSƏLƏLƏR

8.1. ZnS(sfalerit) kubik sinqoniya, üzlərəmərkəzləşmiş qəfəs (F-tip).

Atomların koordinatları: Zn $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$; S 000. Quruluşu təsvir edin.

8.2. CsCl quruluşu kubik sinqoniya, primitiv qəfəs (P tip).

Atomların koordinatları: Cs $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; Cl 000. Quruluşu təsvir edin.

8.3. CaF₂ kubik sinqoniya, üzlərəmərkəzləşmiş qəfəs (F tip). Atomların

koordinatları Ca 000; F(1) $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ F(2) $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$. Quruluşu təsvir edin.

8.4. Almazın quruluşu kubik sinqoniya, üzlərəmərkəzləşmiş qəfəs

(F tip). Atomların koordinatları C(1) 000; C(2) $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$. Quruluşu təsvir edin.

8.5. CaTiO₃ (perovskit) quruluşu kubik sinqoniya, primitiv qəfəs (P

tip). Atomların koordinatları Ca $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$; Ti 000; O(1) $\frac{1}{2}$ 0; O(2) $0 \frac{1}{2}$ 0; O(3) $00 \frac{1}{2}$. Quruluşu təsvir edin.

8.6. A atomu koordinat başlanğıcında yerləşir. B atomun verilmiş qiymətinə və qəfəs tipinə görə quruluşu təsvir edin.

a) Kubik sinqoniya, primitiv qəfəs (P tip). B(1) $\frac{1}{2} \frac{1}{2}$ 0; B(2)

$\frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$; B(3) $0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}$. Quruluşu təsvir edin.

b) Kubik sinqoniya, həcməmərkəzləşmiş qəfəs (I tip). c) B(1)

- $\frac{1}{2}00$; B(2) $0\frac{1}{2}0$; B(3) $00\frac{1}{2}$. Quruluşu təsvir edin.
- c) Tetraqonal sinqoniya, həcməmərkəzləşmiş qəfəs (I tip). B $00\frac{1}{2}$. Quruluşu təsvir edin.
- d) Rombik sinqoniya, həcməmərkəzləşmiş qəfəs (I tip). B $0\frac{1}{2}\frac{1}{2}$. Quruluşu təsvir edin.
- e) Rombik sinqoniya, bir üzə mərkəzləşmiş qəfəs (C tip). B(1) $\frac{1}{4}\frac{1}{4}0$; B(2) $\frac{1}{4}\frac{3}{4}0$. Quruluşu təsvir edin.
- f) Monoklinik sinqoniya, bir üzə mərkəzləşmiş qəfəs (B tip). B $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$. Quruluşu təsvir edin.
- 8.7.** NaCl quruluşunda kubik sinqoniya üzləmərkəzləşmiş qəfəsdir (F tip). Atomların koordinatları Na $00\frac{1}{2}$; Cl 000. Quruluşu təsvir edin.
- 8.8.** Müxtəlif tip ikiölçülü ornamentlərdə elementar qəfəsi təyin etməli.
- 8.9.** 000 ; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ koordinatları ilə təyin olunan həcmə mərkəzləşmiş qəfəsi üzə mərkəzləşmiş qəfəsə çevirməli.
- 8.10.** $00\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}00$; $0\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$; $\frac{1}{2}0\frac{1}{2}$ düyünlərə malik qəfəsdə Brave qəfəsinin tipini təyin edin.
- 8.11.** A tip atomlar: $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{3}{4}$; $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$ vəziyyətlərdə yerləşən halında Brave qəfəsinin tipini təyin etməli.
- 8.12.** A tip atomların: $\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$; $\frac{1}{4}\frac{3}{4}\frac{3}{4}$; $\frac{3}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$; $\frac{3}{4}\frac{3}{4}\frac{1}{4}$, B tip atomların isə 000 ; $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{1}{2}$ vəziyyətlərində yerləşmiş halında Brave qəfəsinin tipini təyin etməli.
- 8.13.** Primitiv qəfəsdə nöqtənin koordinatları (0,2; 0,25; 0,30) olarsa və koordinat oxları həcmə mərkəzləşmiş qəfəs üçün seçilərsə, bu nöqtənin koordinatlarının dəyişməsinə göstərməli.

- 8.14.** Primitiv qəfəsdə (P) nöqtənin koordinatı xyz olarsa, bir üzə mərkəzləşmiş (C), üzlərə mərkəzləşmiş (F) və həcmə mərkəzləşmiş (I) tip qəfəslərdə, bu koordinat necə dəyişər? Şəkildə göstərməli.
- 8.15.** α -Fe tip quruluş müxtəlif istiqamətlərdə dartılarsa: a) dördtərtibli ox istiqamətində; b) üçtərtibli ox istiqamətində; c) ikitərtibli ox istiqamətində, hansı tip Bragg qəfəsləri yaranar?

KRISTAL QURULUŞUNUN SIMMETRİYASI

9.1. Köçürmə komponentli simmetriya elementləri

Yuxarıda göstərilən sadə simmetriya elementləri kristalların xarici formasını xarakterizə etməklə yanaşı, bu əməliyyatlara onların daxili quruluşları, yəni kristal quruluşları da tabe olur. Daxili quruluş özünün əksini xarici formada tapır. 1890-cı ildə rus alimi E.S.Fyodorov (ilk kristal quruluşu təyin olunduğundan əvvəl), ciddi riyazi üsulla fəzada simmetriya elementlərinin mümkün qarşılıqlı təsirini göstərmişdir. E.S.Fyodorov və A.Şenflis göstərir ki, simmetriya elementləri 230 fəza qrupu yaradır. Bu nəticə müasir kristallokimyanın, yəni maddələrin kristal quruluşunun simmetriya nəzəriyyəsinin əsasını təşkil edir.

Məlumdur ki, kristal quruluşunda köçürmə simmetriya əməliyyatının olması, mövcud simmetriya elementlərinin-simmetriya oxlarının, simmetriya müstəvilərinin və inversiya mərkəzlərinin sonsuz təkrarlanmasına gətirir. Yəni kristal quruluşunda köçürmə əməliyyatı kristallik fəzada yeni simmetriya elementlərinin yaranmasına səbəb olur ki, bu elementlər yalnız quruluşda öz əksini tapır. Bu simmetriya elementləri iki əməliyyatın ardıcıl tətbiqinin nəticəsidir:

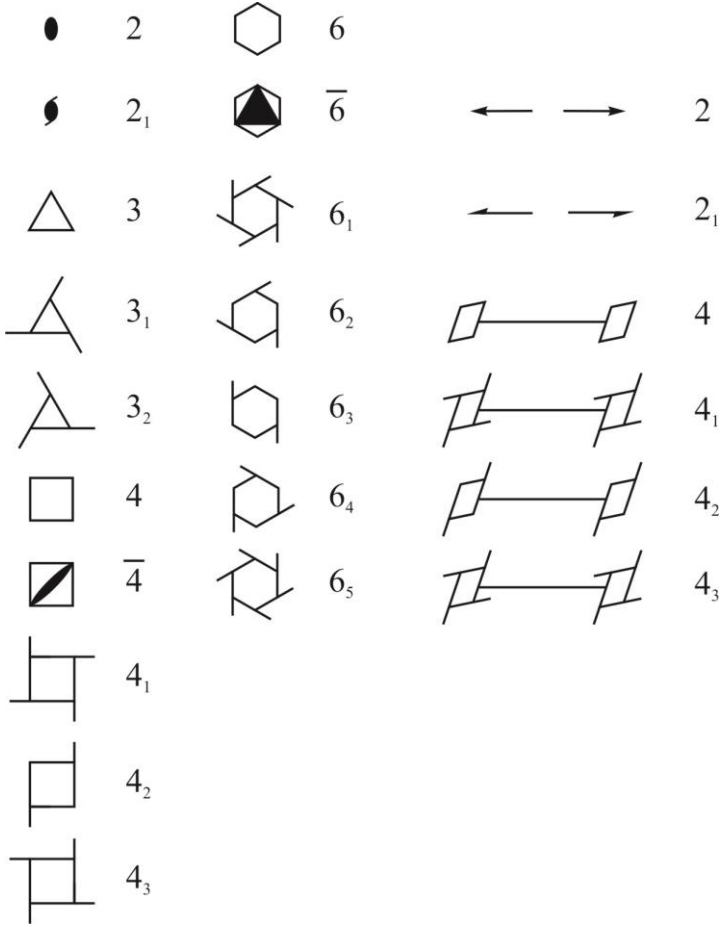
1) ox ətrafında fırlanma və ox boyu köçürmə-vintvari oxlar (əməliyyat=fırlanma+köçürmə),

2) simmetriya müstəvisindən əksətmə, müstəvi boy köçürmə (əməliyyat = əksətmə + köçürmə).

Sadə simmetriya oxlarının əməliyyatına uyğun olaraq vintvari oxlarda da elementar fırlanma bucaqları oxların tərtibinə müvafiq olaraq 180° , 120° , 90° və ya 60° , köçürmənin qiyməti isə tam köçürmənin müəyyən hissəsindən ibarət olur. Bu oxlarda

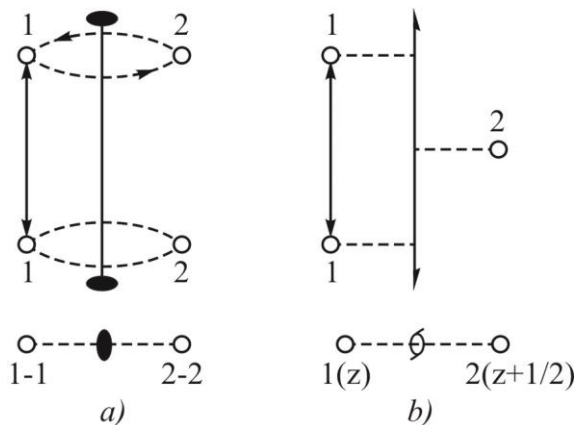
köçürmənin qiyməti $\frac{x}{n}T$ ilə təyin olunur. Əgər vintvarı oxlar qəfəs sabitləri istiqamətində yerləşərsə, uyğun olaraq köçürmənin qiyməti $\frac{x}{n}a$, $\frac{x}{n}b$ və ya $\frac{x}{n}c$ ilə təyin olunur, burada $x=1, 2, 3, \dots$ $(n-1)$ qiymətləri alır, x -in sıfır və n -qiymətlərində vintvarı oxlar adi fırlanma oxlarına çevrilir.

Vintvarı oxlar ümumi halda n_x ilə işarə olunur. Asanlıqla göstərmək olar ki, kristal quruluşlarında yalnız aşağıdakı vintvarı oxlar mümkündür $2_1; 3_1; 3_2; 4_1; 4_2; 4_3; 6_1; 6_2; 6_3; 6_4; 6_5$ (şəkil 9.1).



Şəkil 9.1. Vintvarı simmetriya oxlarının uyğun işarələrlə təsviri.

2_1 vintvarı oxda əməliyyat 180° fırlanma $+\frac{1}{2}T$ köçürmədən ibarətdir. 2_1 şəkil müstəvisinə perpendikulyar olduqda (şəkil 9.1), paralel olduqda isə (şəkil 9.2) kimi işarə olunur.



Şəkil 9.2. Adi ikitərtibli oxun əməliyyatı (a), ikitərtibli vintvari oxun əməliyyatı (b).

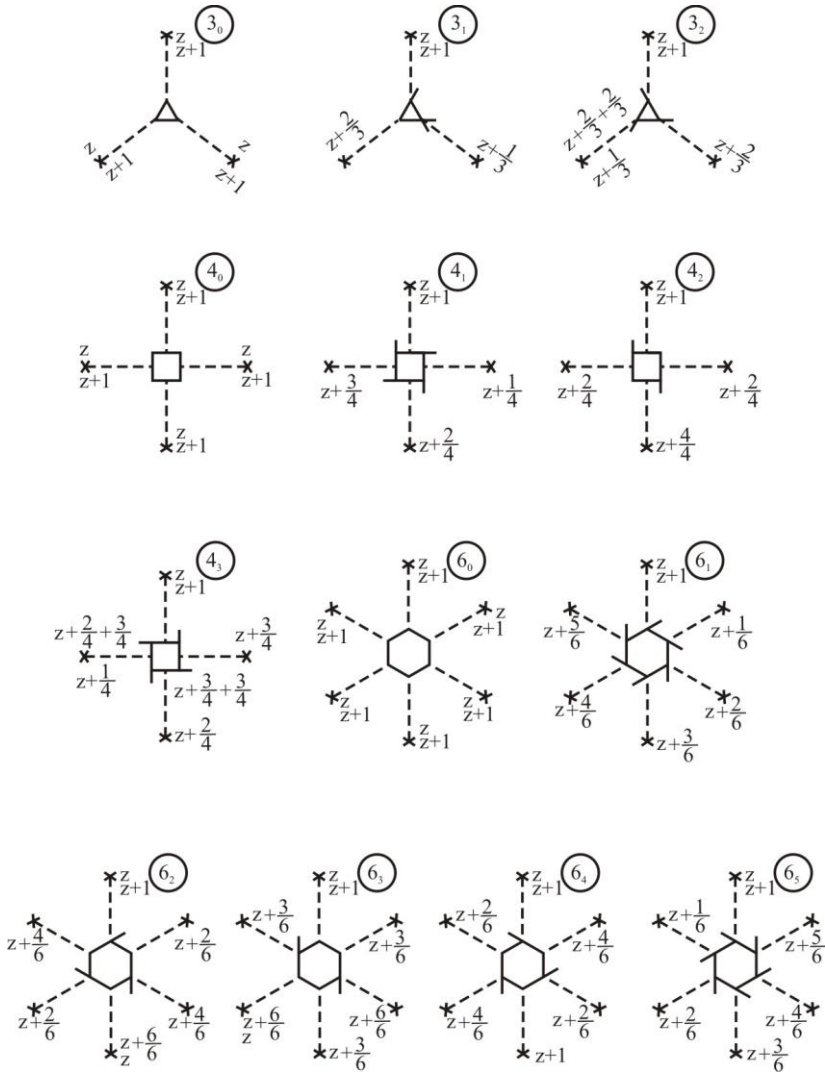
Şəkil 9.3-də üç, dörd və altıtərtibli vintvari oxların əməliyyatına, oxlar şəkil müstəvisinə perpendikulyar və ya qəfəsin c parametri istiqamətində yerləşdiyi halda baxılır.

Üçtərtibli vintvari oxlar köçürmənin qiyməti ilə fərqlənir və iki tip olur $3_1, 3_2$.

3_1 vintvari oxda əməliyyat 120° fırlanma + $\frac{1}{3}T$ köçürmədən ibarətdir, 3_1 oxunun yerləşməsini c parametri istiqamətində təsəvvür etsək köçürmənin qiyməti $\frac{1}{3}c$ kimi təyin olunur (şəkil 9.3).

Dördtərtibli vintvari simmetriya oxlarına baxaq, bu oxlarda əməliyyat 90° fırlanma + $\frac{x}{4}T$ köçürmədən ibarətdir (şəkil 9.3).

Altıtərtibli vintvari oxlarda əməliyyat 60° fırlanma + $\frac{x}{6}T$ (c) köçürmədən ibarətdir (şəkil 9.3).



Şəkil 9.3. Adi və vintvari oxların əməliyyatları: üçtərtibli, dördtərtibli, altıtərtibli.

Əgər göstərilən (şəkil 9.3) simmetriya elementlərinin əməliyyatını araşdırsaq, asanlıqla təyin etmək olar ki, 3_1 və 3_2 ; 4_1 və 4_3 , 6_2 və 6_4 , 6_1 və 6_5 enantiomorf simmetriya elementləridir,

yəni bu simmetriya elementlərinin əməliyyatı bir-birinin simmetriya müstəvisində əksidir və yaxud da bir oxun əməliyyatının istiqamətini dəyişməklə digər oxun əməliyyatını almaq olar. Bundan başqa məlum olur ki, 4_2 , 6_2 və 6_4 vintvari oxlara adi ikitərtibli ox, 6_3 vintvari oxla isə adi üçtərtibli ox daxil olur. Həmçinin, 4_1 və 4_3 ; 6_1 və 6_5 vintvari oxlara 2_1 vintvari ox, 6_2 və 6_4 vintvari oxlara isə müvafiq olaraq 3_1 və 3_2 vintvari ox daxil olur.

Sürüşmə müstəviləri – adi simmetriya müstəvisində (m) əks-etmə və müstəvi boyu $\frac{1}{2}T$ köçürməsi ilə xarakterizə olunur. Bu müstəvilər köçürmənin istiqamətindən asılı olaraq a və ya b və ya c kimi işarə olunur, köçürmənin qiyməti isə uyğun olaraq $\frac{1}{2}a$,

$\frac{1}{2}b$ və ya $\frac{1}{2}c$ ilə təyin olunur. Bunlardan başqa diaqonal sürüşmə müstəviləri də mövcuddur ki, bu müstəvilər n və d-*ilə* işarə olunur. Birincidə $n \perp a$ olan halda, köçürmənin qiyməti $\left(\frac{1}{2}b + \frac{1}{2}c\right)$, $n \perp b$ olduqda, $\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}c$ və $n \perp c$ halında, $\left(\frac{1}{2}a + \frac{1}{2}b\right)$ qiyməti ilə təyin olunur. İkincidə, (d) sürüşmə

müstəvisində isə köçürmənin qiyməti $\frac{1}{4}a + \frac{1}{4}b + \frac{1}{4}c$ kimi təyin edilir və bu tip müstəvi tetraqonal və kubik sinqoniyalar üçün səciyyəvidir.

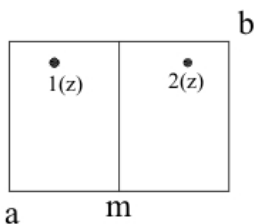
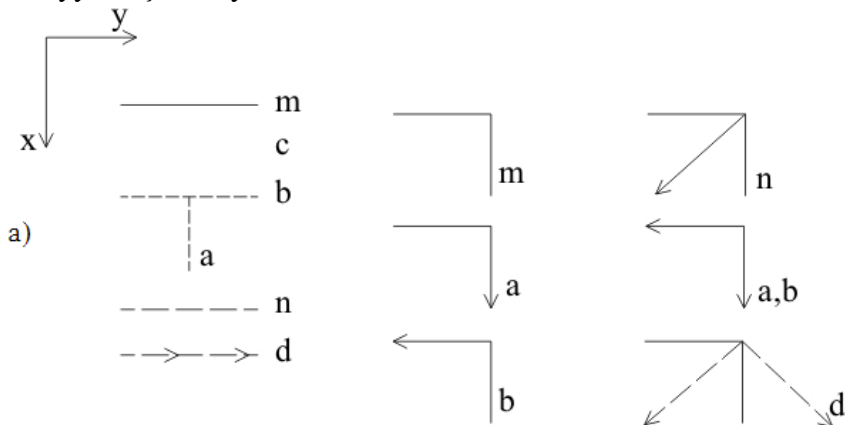
Şəkilə 9.4 a,c sürüşmə müstəvilərinin şəkil müstəvisinə nəzərən vəziyyəti (a – yuxarıdan aşağı, b – soldan sağa) əks olunmuşdur.

Şəkil 9.4 b-də ixtiyari qəfəsdə quruluş üçün səciyyəvi olan müxtəlif tip simmetriya müstəvilərinin əməliyyatına baxılır.

4_2 və $\bar{4}$ simmetriya oxlarının əməliyyatında da eynilik yaranır, bunların fərqi göstərmək üçün, elementar qəfəsdə həmin simmetriya elementlərinin əməliyyatına əsasən, ekvivalent

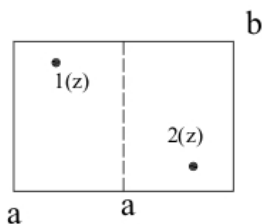
nöqtələrin koordinatlarını göstərmək olar (şəkil 9.5).

Ümumiyyətlə, ekvivalent nöqtələrin koordinatlarının müqayisəsi, ixtiyari simmetriya elementlərinin fərqlini asanlıqla müəyyənləşdirməyə imkan verir.



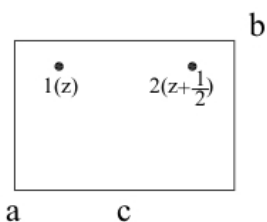
1. xyz

2. $x\bar{y}z$

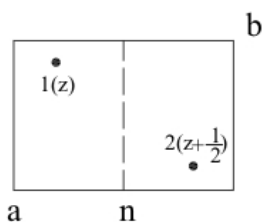


1. xyz

2. $x + \frac{1}{2}, \bar{y}, z$



1. xyz

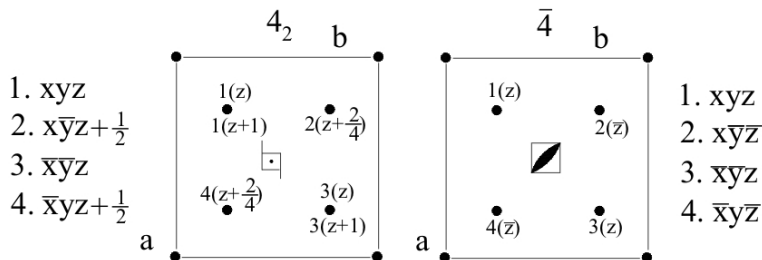


1. xyz

$$2. x, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$$

$$2. x + \frac{1}{2}, \bar{y}, z + \frac{1}{2}$$

Şəkil 9.4. Adi və sürüşmə müstəvilərinin işarələnməsi (a), təsviri və koordinatları (b).



Şəkil 9.5. Dördtərtibli vintvarı (4_2) və aynalı ($\bar{4}$) oxların əməliyyatları.

Beləliklə, məlum olur ki, kristal quruluşunda mövcud olan simmetriya elementləri, kristal çoxüzlünün simmetriya elementlərindən çox olur. Belə ki, kristal quruluşda kristal çoxüzlülərin simmetriya qrupları saxlanılmaqla, bu qruplara müvafiq köçürmə komponentli simmetriya elementləri də əlavə olunur.

9.2. Fəza qrupu

Sadə və köçürmə komponentli simmetriya elementlərinin qarşılıqlı münasibətindən 230 fəza qrupu yaranır (E.S.Fyodorov, 1890). Fyodorovun nəzəri yolla aldığı nəticələr öz təsdiqini 1912-ci ildə Laue kristallik maddələrdən rentgen şüası difraksiyasını kəşf etdikdən sonra tapdı. Bu qruplar müasir quruluş təhlilinin əsasını təşkil edir. Fəza qrupları (230) haqqında kristal quruluşuna, kristalokimyaya aid kitablarda və dərsliklərdə ətraflı danışılır. Maraqlıdır ki, indiyə qədər öyrənilmiş minlərcə kristal quruluşunda 230 fəza qrupundan yalnız 100-nə çox təsadüf olunur, 80-ə qədər fəza qrupu isə indiyə qədər kristal quruluşlarında

təyin olunmamışdır.

Məlumdur ki, müəyyən çoxüzlünün simmetriyası 32 nöqtəvi qrupun birinin simmetriyası ilə təyin olunur, buna görə də ixtiyari fəza qrupu nöqtəvi qrupun birinə aid olur. Məhz bu fəza qrupunu 7-sinqoniya və üç kateqoriyada təsnif etməyə imkan verir. Fəza qrupunu çıxarmaq üçün əsas kimi 32 nöqtəvi qrup qəbul olunur və bu qrupların hər biri də 230 fəza qrupuna daxil olur və hər bir nöqtəvi qrupa bir neçə fəza qrupu uyğun gəlir. Fəza qrupunda simmetriya qrupları əsasən German-Mogen işarələnməsi ilə verilir və müəyyən simmetriya qrupu qarşısında sinqoniyaya uyğun olan Brave qəfəsinin tipləri (P, I, F və ya C) göstərilir. Əgər köçürmə komponentli simmetriya elementlərinə malik fəza qruplarında, həmin köçürmə komponentlərini xəyalən ləğv etsək müvafiq fəza qrupuna uyğun nöqtəvi simmetriya qrupu almış olarıq. Bu üsulla bir-birinə keçməsi mümkün olan nöqtəvi və fəza qrupları *uyğun qruplar* adlanır. Triklik sinqoniya iki 1 və $\bar{1}$ nöqtəvi qrupa və P tip qəfəsinə malik olduğundan və bu simmetriya qruplarına uyğun köçürmə komponentli simmetriya elementləri olmur və buna görə də, bu sinqoniyada nöqtəvi qrupla fəza qrupunun sayı eyni olur (1, $\bar{1}$ və P1, P $\bar{1}$).

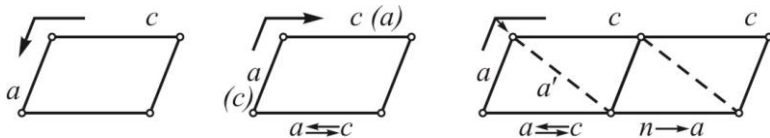
Nöqtəvi qruplardan fəza qruplarının çıxarılmasına dair bir neçə misala baxaq. altıtərtibli oxa malik nöqtəvi qrupdan fəza qrupuna keçdikdə müvafiq köçürmə komponentli simmetriya elementləri əlavə olunur, yəni fəza qrupları

$$\begin{array}{cccccc} 6 & 6_1 & 6_2 & 6_3 & 6_4 & 6_5 \\ P_6, & P_{6_1}, & P_{6_2}, & P_{6_3}, & P_{6_4}, & P_{6_5} \end{array}$$

olur, heksaqonal sinqoniyada yalnız P tip qəfəsin mövcudluğu bu sinqoniyanın bütün simmetriya qrupları qarşısında P tip işarəsini göstərməyi tələb edir.

Əgər monoklinik sinqoniyanın 2 və m simmetriyalı nöqtəvi qruplarına nəzər salsaq və nəzərə alsaq ki, bu sinqoniyada m - simmetriya müstəvisi (010) müstəvisinə paralel, ikitərtibli ox isə b qəfəs parametri istiqamətində yerləşir, bu halda fəza qrupunda m müstəvisi yalnız a və c müstəviləri ilə əvəz oluna bilər, bu istiqamətlərdən də monoklinik əlamətlərini dəyişmədən birindən

digərinə keçmək olar (şəkil 9.6).

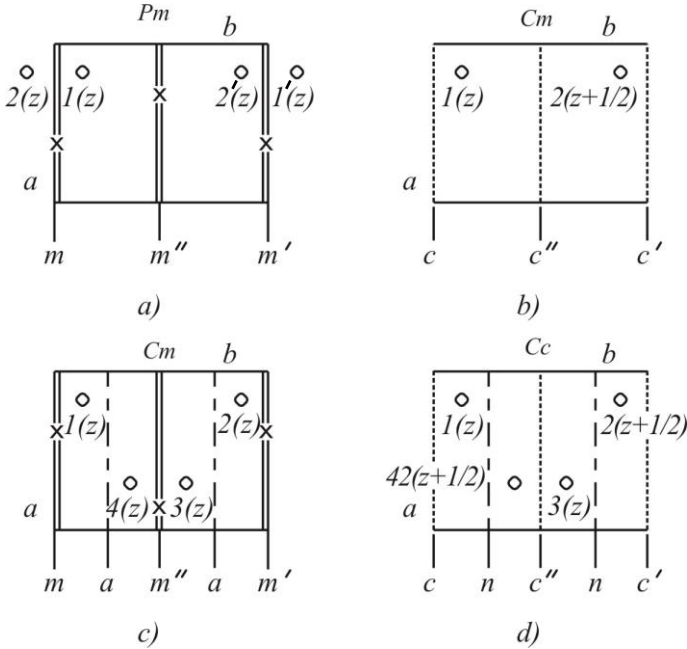


Şəkil 9.6. Monoklinik sinqoniyada sürüşmə müstəvilərinin qarşılıqlı çevrilməsi $a \rightarrow c$ və $n \rightarrow a$

Şəkil 9.6 görünür ki, $m \rightarrow n$ ilə əvəz olunarsa, asanlıqla n -tip köçürmədən (qəfəsin bir sabitini dəyişməklə $a \rightarrow a'$) a və ya c tip sürüşmə müstəvisinə keçmək olar. Beynəlxalq razılıq əsasında monoklinik sinqoniyada c tip köçürmə saxlanılır. Beləliklə, m nöqtəvi qrupuna monoklinik sinqoniyada yuxarıda göstərilən vəziyyətdə iki qəfəs tipi (P,C) uyğun olduğundan, bu nöqtəvi qrupa uyğun dörd fəza qrupu olur: Pm , Pc , Cm , Cc .

İkitərtibli ox olan nöqtəvi qrupuna uyğun fəza qrupları isə yenə də dörd olur: $P2$, $P2_1$, $C2$, $C2_1$.

İndi monoklinik sinqoniyanın m nöqtəvi qrupuna uyğun dörd fəza qrupunu, qəfəsin ab proyeksiyasında təsvir edək, bu proyeksiyaya uyğun qəfəs parametrlərinin münasibəti $a \neq b$, $a \wedge b = \gamma - 90^\circ$ olur (şəkil 9.7).



Şəkil 9.7. Pm(a), Pc(b), Cm(c) və Cc(d) fəza qruplarının təsviri.

1. Pm, bu göstərir ki, m simmetriya müstəvisi, P isə qəfəsin tipidir, $m \perp b$ olduğunu nəzərə alıb, $y=0$ koordinat başlanğıcından (010) simmetriya müstəvisini keçiririk. Əgər qəfəsdə ixtiyari x, y, z koordinatı ilə təyin olunan nöqtə götürsək, m simmetriya müstəvisi-ekvivalent x, \bar{y}, z nöqtəsini yaradır.

Ümumiyyətlə, fəza qruplarında nöqtələr və ya quruluşda material hissəciklər, sadə simmetriya elementləri (simmetriya oxları, $m, \bar{1}$) üzərində yerləşən halda xüsusi, köçürmə komponentli simmetriya elementləri (vintvarı oxlar və sürüşmə müstəviləri) üzərində və ya qəfəsdə ixtiyari x, y, z koordinatlı vəziyyətlərdə yerləşən halda isə *ümumi vəziyyət* adlanır.

1,2 nöqtələri və m müstəvisi b köçürməsi ilə $1', 2'$ və m' vəziyyətlərini alır (şəkil 9.7) m və m' b köçürməsi ilə bağlı olduğundan *ekvivalent simmetriya elementləri* adlanır. $1'$ və $2'$

nöqtələrinin qəfəsdə yerləşməsi göstərir ki, b qəfəs sabitinə perpendikulyar və onun $1/2$ -dən ilkin müstəvilərlə (m və m') ekvivalent olmayan üçüncü simmetriya müstəvisi keçir (m'').

Beləliklə, göstərmək olar ki, əgər iki ekvivalent və paralel simmetriya müstəviləri mövcuddursa, bu müstəvilərin aralarından, onlardan bərabər məsafədə m və m' müstəvilərinə ekvivalent olmayan üçüncü simmetriya müstəvisi keçir (bu qanunauyğunluq iki tərtibli simmetriya oxu və digər sürüşmə müstəviləri üçün də doğrudur). Bu fəza qrupunda ümumi vəziyyətdə olan nöqtələrin misli $2(x,y,z; x\bar{y}z)$ xüsusi vəziyyətdə olan nöqtələrin misli isə $1(xoz$ və ya $x\frac{1}{2}z)$ olur.

2. Pc – bu qrupda, primitiv qəfəs b sabitinə perpendikulyar c sürüşmə müstəvisinə malikdir. Şəkil 9.7-də c və c' müstəviləri ekvivalent, c'' müstəvisi isə göstərilən müstəvilərə ekvivalent olmur. Qrupda bütün vəziyyətlər ümumi olduğundan, mümkün ekvivalent vəziyyətlərin misli 2 olur ($xyz, x\bar{y}z + \frac{1}{2}$).

3. Cm, bu qrupda, bir üzə mərkəzləşmiş qəfəs b sabitinə perpendikulyar m müstəvisinə malikdir. Qəfəsin C tip olması xyz koordinatı ilə təyin olunan nöqtəyə qarşı $1/2+x, 1/2+y, z$ koordinatlı nöqtənin olmasını tələb edir (köçürmə 000; $1/2 1/2 0$). Birinci qrupda göstərdik ki, m-müstəvisi ilə bağlı nöqtələrin koordinatları xyz və $x\bar{y}z$ olur. Bunları nəzərə alıb qəfəsin simmetriyasını şəkil 9.7b kimi göstərmək olar. 1-4 və 2-3 nöqtələrinin yerləşməsi göstərir ki, b sabitinə $1/4$ və $3/4$ -dən a sürüşmə müstəvisi keçir. Bu simmetriya elementi Cm fəza qrupu üçün *törəmə simmetriya elementi* adlanır. Cm fəza qrupunda ümumi vəziyyətdə olan nöqtələrin misli $4(xyz, x\bar{y}z; x+1/2, y+1/2; z, x+1/2, 1/2-y, z)$, xüsusi vəziyyətdə olan nöqtələrin misli isə $2(xoz, x+1/2, 1/2, z)$ olur.

4. Cc fəza qrupunda bir üzə mərkəzləşmiş qəfəs c sürüşmə müstəvisinə malikdir. Bu halda ilkin xyz vəziyyətindən c sürüşmə

müstəvisi simmetriyası ilə $x\bar{y}z + \frac{1}{2}$ nöqtəsi, bu nöqtələrdən C mərkəzləşməsi ilə $x+1/2, y+1/2, z$ və $x+1/2, 1/2-y, z+1/2$ nöqtələri alınır (şəkil 9.7d). 2-3 və 1-4 nöqtələrini yerləşməsi göstərir ki, b sabitinin $1/4$ və $3/4$ -dən n-sürüşmə müstəvisi keçir. Bu qrupda ümumi vəziyyətdə olan nöqtələrin misli 4 olur.

Beləliklə, monoklinik sinqoniyanın oxsuz diedr sinfinə mənsub dörd fəza qrupunu xarakterizə etdik. Məlum oldu ki, bu qruplar simmetriya elementlərinə və ekvivalent nöqtələrin vəziyyətinin mislinə (müvafiq olaraq 1; 2,2; 2,4; 4) görə bir-birindən fərqlənir.

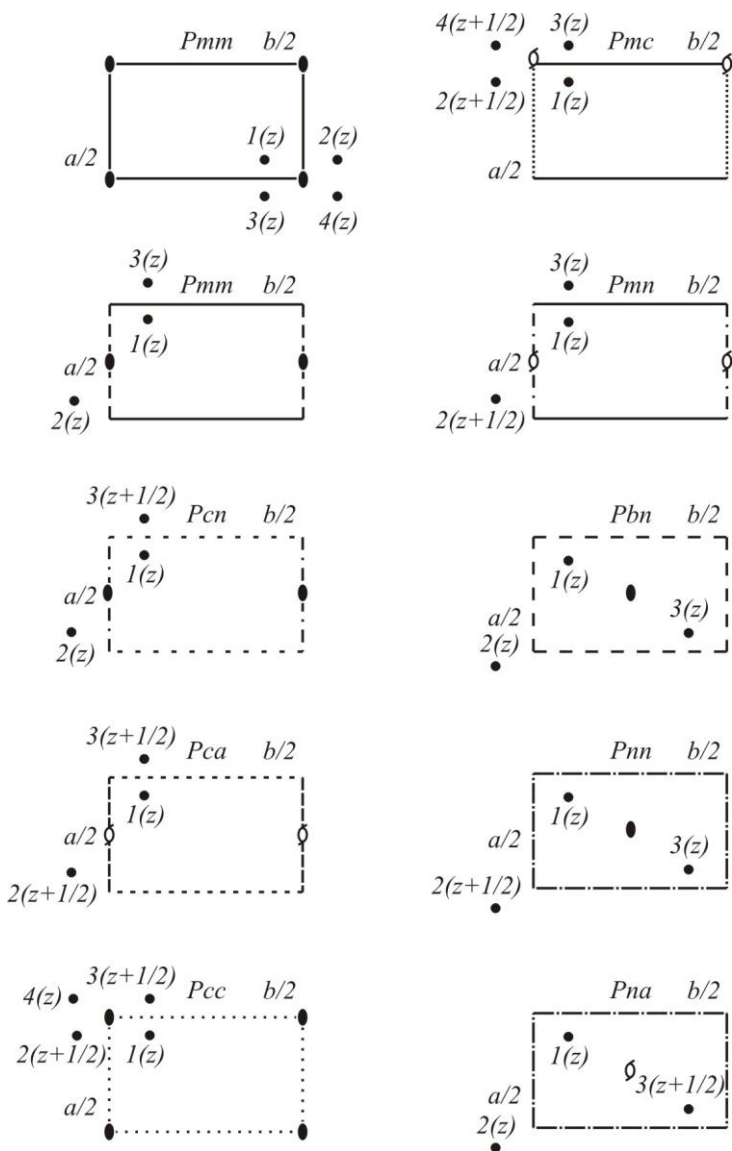
Rombik sinqoniyanın rombuk piramida sinfinin – mm simmetriya qrupunu araşdıraraq. Bu qruplarda m müstəviləri verilən vəziyyətdən asılı olaraq a,b,c və n müstəviləri ilə əvəz oluna bilər, hər bir fəza qrupunda bu simmetriya elementlərinin iki-iki ola bildiyini nəzərə alsaq, mümkün kombinasiyaların sayı:

$$\frac{m(m+1)\dots[m+(n+1)]}{n!} = \frac{4 \times 5}{2} = 10$$

olur. Bu mümkün 10 variant şəkil 9.8-də göstərilir.

Monoklinik sinqoniyanın m qrupunda göstərildiyi kimi əsas simmetriya elementlərindən başqa mm qrupunda da törəmə simmetriya elementləri yaranır. mm müstəviləri uyğun olaraq a və b-yə perpendikulyar olduğundan, bu elementlərin və eləcə də, sürüşmə komponentli elementlərin kombinasiyasında c istiqamətində 2 və ya 2_1 oxları yaranır.

İkinci m-in a ilə əvəz olunması Pma qrupunu yaradır. Bu halda yaranan ikitərtibli ox a sürüşmə müstəvisi istiqamətində $1/4$ köçürülür.



Şəkil 9.8. Rombik piramida sinfinin (mm) fəza qrupları
 ($mm, ma, mc, mn, cn, ba, ca, nn, cc, na$).
 Göstərilən qayda ilə (mm - sinifi üçün) digər qəfəs tiplərini də

araşdırsaq məlum olur ki, mm sinfinə 22 fəza qrupu daxil olur: 10 primitiv, 7 bir üzə mərkəzləşmiş qrup, 2-üzlərə mərkəzləşmiş qrup və üç həcmdə mərkəzləşmiş qruplar.

Qeyd etmək lazımdır ki, beynəlxalq qəbul olunmuş qaydaya əsasən, fəza qruplarında koordinat başlanğıcı, simmetriya mərkəzində $\bar{1}$, bu olmadıqda ikitərtibli oxlarda (və ya digər simmetriya oxlarında), m - müstəvisində, göstərilən simmetriya elementləri müvafiq qrupda olmadıqda köçürmə komponentli müstəvi və ya ixtiyari vəziyyətində seçilir.

9.3. Ekvivalent vəziyyətlər sistemi

Kristal quruluşunun təyini dedikdə, müvafiq atomların elementar qəfəsdə vəziyyətinin, yəni koordinatlarının təyin olunması nəzərdə tutulur. Quruluşun təyininin ilkin mərhələlərində təcrübi yolla fəza qrupunun təyini, heç də quruluşun təyini demək deyildir, belə ki, ixtiyari fəza qrupunda atomlar sonsuz sayda müxtəlif vəziyyətlərdə yerləşə bilər. Ancaq hər bir fəza qrupu müəyyən nizamlı nöqtələr sisteminə malikdir ki, müvafiq quruluşda da atomların miqdarı bu sistemdə nöqtələrin mislinə uyğun olmalıdır.

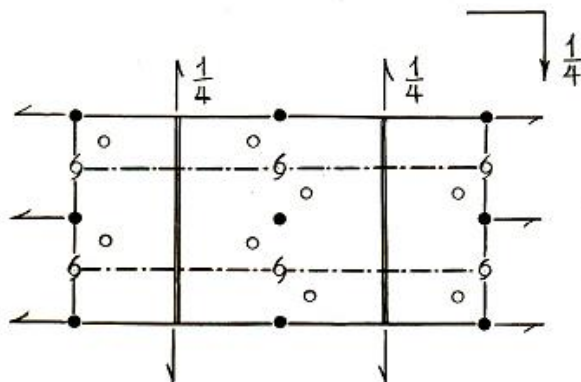
Nizamlı nöqtələr sistemi dedikdə müəyyən fəza qrupunun simmetriya elementləri ilə bağlı olan müxtəlif vəziyyətli nöqtələrin toplusu nəzərdə tutulur. Qrupun hər bir kristalloqrafik vəziyyətində yerləşən nöqtələr ekvivalent – *simmetriya ilə bağlı nöqtələr* adlanır. Bu anlayış kristalın sadə forma anlayışına tamamilə analoji olur. Məsələn: rombik dipiramida sinfinin $Pmmm$ fəza qrupunda ümumi vəziyyətdə olan ekvivalent nöqtələrin misli 8 olduğundan, rombik dipiramidanın sadə formasının da üzlərinin sayı 8 olur. Bundan başqa, yuxarıda göstərdiyimiz oxsuz diedr sinfinin fəza qruplarında nizamlı nöqtələr sistemini koordinatları ilə xarakterizə etdik. Qeyd etdik ki, kristal çoxüzlülərin üzlərinin vəziyyəti kimi, fəza qrupunda da nöqtələr ümumi və xüsusi vəziyyətdə olur. Ümumi vəziyyətdə olan ekvivalent nöqtələrin misli, müvafiq qrup üçün xüsusi

vəziyyətlərdən böyük olur, bunun kimi də kristal çoxüzlülərdə ümumi vəziyyətdə olan üzlərin sayı müəyyən nöqtəvi qrup üçün ən çox olur. m sinfinin fəza qruplarında ümumi vəziyyətli nöqtələr dairə, xüsusi vəziyyətli nöqtələr isə xaçla göstərilir. Müxtəlif fəza qrupları üçün nizamlı nöqtələr sistemi dərslik və dərs vəsaitlərində verilir. Yalnız bir fəza qrupu üçün söylənilənləri təsvir etmək olar. Məsələn: rombik sinqoniyanın rombik dipiramida sinfinin $Pnma$ fəza qrupuna baxaq. $Pnma$ (şəkil 9.9) fəza qrupunda misli 8 olan ümumi vəziyyətin koordinatları:

$$8d \quad xyz; x, \frac{1}{2}-y, z; \frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z; \frac{1}{2}-x, \bar{y}, \frac{1}{2}+z;$$

$$x+\frac{1}{2}, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}-z; \frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z; x, \frac{1}{2}+y, \bar{z}, \bar{x}, \bar{y}, \bar{z}$$

Bu fəza qrupu misli 4 olan bir neçə xüsusi vəziyyətə malikdir:



Şəkil 9.9. $Pnma$ fəza qrupunun təsviri.

- 4 a 0 0 0, 0 1/2 0, 1/2 0 1/2, 1/2 1/2 1/2
- 4 B 0 0 1/2, 0 1/2 1/2, 0 1/2 0
- 4 c $x \frac{1}{4} z; \frac{1}{2} - x; \frac{3}{4} \frac{1}{2} + z, \frac{1}{2} + x \frac{1}{4} \frac{1}{2} - z; \bar{x} \frac{3}{4} \bar{z}$

Beləliklə, hər bir fəza qrupu yalnız müəyyən sayda nizamlı ekvivalent nöqtələr sistemindən ibarətdir. Kristal quruluşunda atomlar uyğun fəza qrupunun müxtəlif misilli nöqtələr sistemində yerləşir, yəni kristallik birləşmənin kimyəvi tərkibi ilə fəza qrupunun ekvivalent vəziyyətlərinin misli arasında tam uyğunluq olmalıdır.

Fəza qrupu, quruluşun simmetriyasını təyin etməkdən başqa, digər kimyəvi əhəmiyyətə də malikdir-fəza qrupunu təyin etməklə kristallik fazanın kimyəvi tərkibini dəqiqləşdirmək mümkün olur. Məsələn: m-nöqtəvi qrupunun fəza qruplarına bu baxımdan nəzər salaq. Tutaq ki, A_3X_4 birləşməsi üçün Cc fəza qrupu təyin olunmuşdur. Məlumdur ki, bu fəza qrupunda, bütün vəziyyətlər ümumidir və vəziyyətin misli 4-ə bərabərdir, yəni A və X elementlərinin indeksləri yalnız 4 və ya onun tam misli qədər olmalıdır. Buradan kimyəvi tərkibin düzgün olub-olmaması haqqında asanlıqla fikir söyləmək olar. Ancaq m-qrupunun digər fəza qrupu, məsələn: C_m təyin edilmiş olsaydı kristalın kimyəvi tərkibini A_3X_4 ($z=2$) düzgün hesab etmək olardı. Bu göstərilən qruplar isə təcrübə üsullarla dəqiq təyin olunur və eksperiment məlumatları tamamilə bir-birindən fərqli olur.

230 fəza qrupunun təsviri rentgen quruluş təhlili və kristallokimyaya dair ədəbiyyatlarda ətraflı verilmişdir.

MƏSƏLƏLƏR

- 9.1.** Hansı vintvari simmetriya oxları enantiomorfdur? Əməliyyatları ilə göstərməli.
- 9.2.** Hansı vintvari simmetriya oxlarına adi simmetriya oxları daxildir?

- olur? Şəkildə göstərməli.
- 9.3. C_m və A_m qruplarının eyni qrupa aid olduğunu isbat etməli.
 - 9.4. Fəza qruplarının $P2/m11$, $P12/m1$, $P112/m$ yazılışının fərqi nədir?
 - 9.5. Verilmiş fəza qrupunu təsvir edib, ekvivalent vəziyyətlər sistemini və onların mislini təyin etməli.
 - 9.6. Rombik sinqoniyanın $mm2$ qrupuna uyğun fəza qruplarını göstərməli.
 - 9.7. Sürüşmə komponentli simmetriya elementləri üzərində yerləşən nöqtələrin ümumi vəziyyətdə olduğunu göstərin.
 - 9.8. Nöqtələri xüsusi vəziyyətə malik olmayan bir neçə fəza qrupu göstərin.
 - 9.9. $Pmab$, $Imab$, $Fmab$, $Cmab$ fəza qrupunun hansı vəziyyətlərinin misli ən az olur? Bu vəziyyətlərin simmetriyasını göstərməli.
 - 9.10. Müxtəlif tip quruluşlarda fəza qrupunu təyin etməli.
 - 9.11. Diyodbenzol fəza qrupu $Pbca$, $z=4$ olan rombik kristal əmələ gətirir. Orto, para və ya meta izomer olduğunu göstərməli?
 - 9.12. Rutil – TiO_2 fəza qrupu $P\frac{4_2}{m}$ mm , $z=2$ olan halda Ti və O_2 atomlarının vəziyyətini təyin etməli.

KRISTALLOKİMYANIN EKSPERİMENTAL ÜSULLARI

10.1. Rentgen quruluş təhlili anlayışı

Kristallik maddələri atom və ya molekul səviyyəsində öyrənən əsas üsullar difraksiya üsullarıdır: rentgen quruluş təhlili, elektronografiya və neytronoqrafiya. Difraksiya üsullarının tətbiq olunma prinsipləri, istifadə olunan şüaların rentgen, elektron şüası və ya neytron axını olmasından asılı olmayaraq eynidir. Bu üsullardan ən geniş istifadə olunanı rentgen quruluş təhlilidir. Bu üsulla həll olunan məsələlər müxtəlifdir, tədqiqatın məqsəd və mahiyyətinə görə bir-birindən kəskin fərqlənən üç istiqamət ayrılır: monokristalların tədqiqi, polikristallik cismlərin tədqiqi və tam kristallik olmayan obyektlərin tədqiqi (tam kristallik olmayan-üç ölçüdə dövriliyə malik olmayan).

Kristallarda rentgen şüalarının difraksiyasının kəşfi (Laue, 1912) yeni tədqiqat üsulu – rentgen quruluş təhlili üsulunu yaratdı. Akademik N.V.Belovun sözləri ilə desək, «kimyaçı müəyyən maddəni öyrənmək üçün əvvəlcə onu parçalayır, sonra öyrənir. Difraksiya üsulları maddəni təşkil edən material hissəciklərin qarşılıqlı təsirinə heç bir xələl gətirmədən maddəni atom səviyyəsində öyrənir».

Rentgen şüalarının kristallardan difraksiyasının kəşfi maraqlı bir elmi diskussiyanın nəticəsi olub. 1912-ci ildə P.Evald (prof. A.Zomerfeldin aspirantı) nəzəri fizik M.Lauenin yanına məsləhətə gəlir. P.Evalddan kristalların quruluşunun material hissəciklərin üç ölçüdə sıx yerləşməsindən əmələ gəlməsini (həcmi $1 \div 2 \cdot 10^{-24}$ sm²) eşitdikdən sonra, M.Lauedə kristallardan rentgen şüaları üçün difraksiya şəbəkəsi kimi istifadə etmək fikri yaranır. Kristallarda atomların ölçüləri və atom müstəviləri arasındakı məsafələr rentgen şüalarının dalğa uzunluqları ilə eyni

tərtibdədir. Rentgen şüalarının kristallardan difraksiyası A.Zomerfeldin laboratoriyasında geniş müzakirə olunur. M.Lauenin ideyasını yoxlamaq üçün V.Rentgenin tələbələri P.Fridrix və V.Knipinq bu işə cəlb olunur. Onlar birgə cihaz yığır və ilk təcrübələri ilkin şüanın fotoplyonkada qarşısı alınmadığından və fotoplyonka kristala çox yaxın olduğundan uğursuz olur. Bir neçə təcrübədən sonra eyni kristalın müxtəlif vəziyyətlərindən alınan difraksiya mənzərəsinin fərqli olduğu müəyyən edilir. Yüksəksimmetriyalı kristaldan alınan difraksiya mənzərəsinin daha sadə və aydın olmasına aşkarlıq gətirilir. Bu hadisədən sonra rentgen şüalarının kristallardan difraksiya şərtini çıxaran M.Laue, ata və oğul U.Q. və U.L.Breqqlər Nobel mükafatı alırlar (1914-1915). Bu şüaları kəşf edən və onun təbiətini öyrənən V.Rentgen də 1901-ci ildə Nobel mükafatına layiq görülmüşdü.

1913-cü ildə U.Q. və U.L.Breqqlər tərəfindən ilk təyin olunan kristal quruluşu – NaCl quruluşu «NaCl molekulu» anlayışına son qoydu. Sonralar üzvi və qeyri-üzvi kristalların quruluş fərqi aşkarlandı.

Kristallik fazaların rentgenoqrafik öyrənilmə tarixində, bu tədqiqatlarla əldə olunan nəticələrin əhəmiyyətini göstərən çoxlu süjetlər var. Maraqlı hadisələrdən biri kristallokimyanın yaradıcılarından olan Norvec alimi V.M.Qoldşmidtə bağlıdır. Hadisə XX əsrin əvvəllərində Norvec və İngiltərə arasında ciddi gömrük münaqişəsi olan dövrdə baş vermişdir. Bu hadisəyə qədər Norvec İngiltərəyə kalsium-karbid göndərirdi. Bu maddə ingilis balıqçılarının qayıq və gəmilərində asetilen fanarları kimi istifadə olunurdu. Asetilen $H-C\equiv C-H$ kalsium-karbidin hidratlaşması prosesində göstərilən reaksiya üzrə ayrılır



Özünün kimya sənayesini xarici rəqabətdən qorumaq istəyən İngiltərə xaricdən ölkəyə gətirilən üzvü maddələrə qoyulan (kalsium karbid də buraya aid edilirdi) gömrük haqqını kəskin artırmışdı. Hər il İngiltərəyə göndərilən kalsium karbidin miqdarı

30 min tona çatdığına görə bu məsələ Norveç dövləti üçün böyük itki yaradırdı. Məsələ dövlətlərarası məhkəmə səviyyəsinə çıxdıqda, İngiltərə məhkəməsində Norvecin mənafeyini müdafiyyə etmək V.M.Qoldşmidtə tapşırılmışdı. V.M.Qoldşmidt kalsium karbidin üzvi birləşmə olmadığını isbat etməli idi. O zaman dəniz gəzintisində olan Qoldşmidt Oslodakı laboratoriyasına və U.Q.Breqqin Londondakı rentgen-quruluş təhlili laboratoriyasına radioqrammalar vermişdi ki, kalsium-karbidin quruluşunu öyrənsinlər. Məhkəmə iclası başlayana qədər V.M.Qoldşmidt CaC_2 kristal quruluşu barədə tam məlumatla malik idi. Kalsium-karbidin kristal quruluşu bir dördtərtibli simmetriya oxu istiqamətində dartılmış NaCl tip quruluşdur. Quruluşda Na^+ atomları yerində Ca^{2+} atomları, Cl atomlarının yerində isə C_2 qrupları yerləşir. Beləliklə, CaC_2 - nin qeyri-üzvi maddələrdə geniş yayılan NaCl tip quruluş əmələ gətirməsi və məhkəmə iclasında bu quruluş modelinin Qoldşmit tərəfindən nümayiş etdirilməsi, məhkəmə işini Norvecin xeyrinə həll etməyə imkan vermişdir.

Quruluş analizi sahəsində dünyanın 19 alimi Nobel mükafatına layiq görülmüşdür, onlardan bir neçəsini yuxarıda göstərdik. İki dəfə Nobel mükafatını almış L.Polinqin, vitamin B_{12} və penisilin quruluşunu təyin edən Xoçkinsin adını xüsusi qeyd etmək lazımdır. Son illərdə quruluşu təyin etmək üçün kompleks proqram yaratmış alimlər də Nobel mükafatına layiq görülmüşlər.

Azərbaycanda rentgen-quruluş təhlili üsulunun əsasını 1950-cı illərin sonlarında görkəmli alim X.Məmmədov qoymuşdur. 1960-cı illərin ortalarında «Bakı quruluş təhlili» məktəbi dünya quruluş təhlili laboratoriyaları sırasında öz layiqli yerini tutur. Ən mürəkkəb minerallar, qeyri-üzvi kompleks və üzvi birləşmələrinin quruluşunun təyini bu məktəbin adı ilə bağlıdır.

Monokristalların rentgen quruluş təhlili, atomların üçölçülü sistemdə bir-birinə nəzərən vəziyyəti haqqında ən dəqiq məlumatlar verir, bu atomlararası məsafəni, valent bucaqlarını, ümumiyyətlə, kristal quruluşunun mahiyyətini açmağa imkan yaradır. Müasir fiziki tədqiqat üsulları içərisində, bu üsul öz

mürəkkəbliyinə və tədqiqatın dəqiqliyinə görə xüsusi yer tutur.

Polikristalların tədqiqatları və ya ovuntu üsulu maddələrin faza analizi üçün xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Bu üsulun tədqiqat obyektini ovuntu (toz) halında olan maddələrdir, yəni metallar, ərintilər, keramika, təbii birləşmələr (monokristalları çətin alınan maddələr) və s. Sənaye və texnikada polikristallıq maddələr monokristallara nisbətən daha geniş tətbiq olunduğundan rentgen faza analizinin əhəmiyyəti əvəzsizdir.

Tam kristallıq quruluşa malik olmayan maddələrin, yəni polimerlərin və bioloji obyektlərin tədqiqində də rentgen quruluş təhlilinin tətbiqi son illərdə xeyli genişlənmişdir.

Rentgen şüa boruları. İlk dəfə X-şüalarını 1895-ci ildə Rentgen kəşf etmişdir, hal-hazırda bu şüalar rus elmi ədəbiyyatında rentgen şüaları, xarici ədəbiyyatlarda isə X-şüaları adlandırılır.

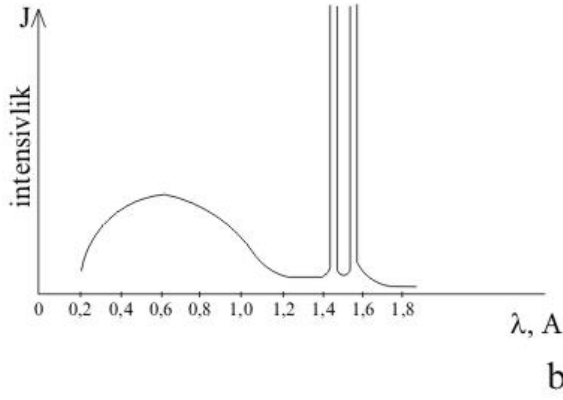
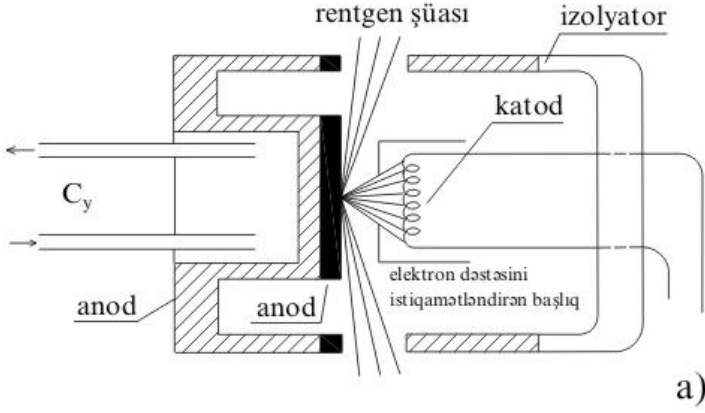
Elektron dəstəsinin alınma üsulundan asılı olaraq rentgen şüa boruları elektron və ion tipə ayrılır. Quruluş təhlilində, rentgen şüaları almaq üçün, əsasən, qapalı elektron şüa borularından istifadə olunur.

Elektron borularında elektron dəstəsi vakuumda termoelektron emissiyası hesabına yaranır. Elektronların mənbəyi volfram sapdır. Cərəyanın təsirindən volfram sap ətrafında elektron buludu yaranır. Volfram sap, həm də katod rolunu oynayır (şəkil 10.1). Katod və anod arasına verilən yüksək gərginlik, elektron buludunu anodun səthinə istiqamətləndirir və anodun səthinin bombardman edilməsi nəticəsində rentgen şüası yaranır. Burada yüksək vakuum olmadıqda, bu katodun oksidləşməsinə və tez sıradan çıxmasına gətirir, həmçinin, elektron dəstəsinin burada olan qaz molekulları ilə toqquşması nəticəsində ionlaşma yaradır.

Rentgen şüaları. Bu şüalar spektrdə dalğa uzunluğu 120-dən 0.05 \AA uyğun sahədə, yəni ultrabənövşəyi şüalarla γ -şüaları arasında yerləşir. Rentgen şüaları elektron dəstəsinin anodun səthinə toxunmasından yaranır. Anodun səthində elektronların kəskin tormozlanması müəyyən enerjili fotonlar şüalandırır. Atomun nüvəsinə yaxın elektrona təsir etdikdə, daha yüksək enerjili fotonlar şüalandırılır. Elektron özünün bütün kinetik

enerjisini rentgen şüalarının əmələ gəlməsinə sərf edən andan qısa dalğalı sərhəd başlayır. Rentgen şüalarının bütöv spektrə ayrıldığı hissə çox halda polixromatik şüalar adlanır.

Əgər elektronların enerjisi müəyyən kritik qiymətdən çox və ona bərabər olarsa, rentgen şüalarının həyəcənlanması və spektrlərinin xarakteri kəskin dəyişir, yəni bütöv spektrdə kəskin ayrılan yüksək intensivlikli spektr yaranır. Bu xətti spektr bilavasitə anodu təşkil edən atomların təbiətindən asılı olduğundan və onu səciyyələndirdiyindən xarakteristik spektr adlanır (şəkil 10.1b). Hər bir element yalnız özünə xas olan spektr verir, buna görə də rentgen şüalarının xarakterik spektri atomun öz xassələri ilə müəyyən olunur, yəni atomun sərbəst halda və kimyəvi birləşmələrdə olmasından asılı olmur. Xarakteristik spektrlərin xətləri müxtəlif seriyalara qruplaşır. Əgər nüvəyə yaxın elektron örtüyündən elektron həyəcənlandırılsa K-seriya, sonra L, M, N, ... və s. seriyalar yerləşir. K-seriyanın həyəcənlanma potensialı digərlərindən kəskin fərqlənir. Belə ki, K-seriya 69.3kv, L-seriya 12.1kv, M-seriya 2.81kv, N-seriyanın həyəcənlanma potensialı isə 0.59kv olur. Cədvəl 10.1-də müxtəlif elementlər üçün şüalanmanı və filtrləri xarakterizə edən sabitlər verilir.



Şəkil 10.1. Elektron rentgen şüa borusunun sxemi (a),
mis elementinin spektri (b).

Elementlərin rentgen spektrlərini tədqiq edən Mozli, dalğa uzunluğu ilə atom sıra nömrəsi arasında sadə qanun müəyyən etmişdir:

$$z = k \sqrt{\frac{1}{\lambda}},$$

burada z – atomun sıra nömrəsi, λ – dalğa uzunluğudur. Bu münasibətdən görünür ki, xarakteristik spektrin dalğa uzunluğuna görə, bu spektrin hansı kimyəvi elementin atomuna aid olduğunu asanlıqla demək olar. Başqa sözlə kimyəvi birləşmələrin analizini aparmaq olar. Hal-hazırda belə analiz xüsusi cihazla-rentgen-spektralanalizatorla aparılır.

Məlum dalğa uzunluqlu-monoxromatik rentgen şüaları (əsasən K-seriya), kristallik maddələrin daxili quruluşunu öyrənmək üçün ən müasir və güclü vasitələrdən biri hesab olunur.

10.2.Kristal difraksiya şəbəkəsi kimi

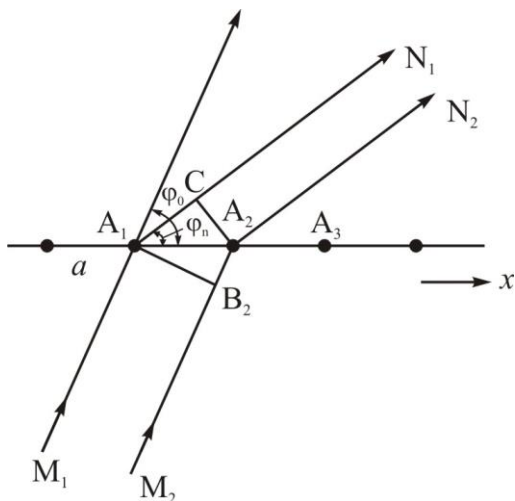
1912-ci ildə Laue isbat etmişdir ki, rentgen şüaları təbiətinə görə adi işıq şüalarından fərqlənmir, ancaq sonuncularla müqayisədə bu şüaların dalğa uzunluğu çox kiçik olur. Rentgen şüalarının dalğa uzunluğu, kristallarda atomların ölçüləri, atomlararası məsafə tərtibində olduğundan kristalları bu şüalar üçün difraksiya şəbəkəsi kimi istifadə etmək olar.

Rentgen şüalarının kristallardan müəyyən istiqamətdə difraksiya şərtini riyazi ifadə ilə göstərmək olar. Tutaq ki, A_1, A_2, A_3, \dots kristallarda müəyyən atom sırasıdır və bu sıraya paralel rentgen şüaları düşür (M_1 və M_2) (şəkil 10.2).

Bu istiqamətdə difraksiyanın alınması üçün $M_1A_1N_1$ və $M_2A_2N_2$ şüalarının yollar fərqi dalğa uzunluğunun tam qiymətinə bərabər olmalıdır, yəni:

$$A_1C_1 - B_2A_2 = n\lambda$$

burada λ – dalğa uzunluğu, n – tam ədəddir – ardıcıl olaraq 0, 1, 2, 3, ... və s. qiymətlər ala bilər. Atomlar arası məsafə a (və ya qəfəsin parametri), ilkin və difraksiya olunmuş şüa ilə atom sırası arasındakı bucaq uyğun olaraq φ_0 və φ_n olarsa, şəkil 10.2-dən $A_1C_1 = a \cos \varphi_n$, $B_2A_2 = a \cos \varphi_0$, yəni $a(\cos \varphi_n - \cos \varphi_0) = n\lambda$ olur.



Şəkil 10.2. Rentgen şüalarının kristallardan səpilməsi (Laue şərti).

Beləliklə, əgər dalğa uzunluğu λ , əksolmanın tərtibi n , düşmə bucağı φ_0 ilə difraksiya bucağı φ_n məlum olarsa bir ölçülü qəfəsin parametrini (a) asanlıqla tapmaq olar. Məlumdur ki, quruluşda qəfəs üç ölçüdə dövrülüyə malikdir, uyğun olaraq, mümkün kristalloqrafik istiqamətlər üçün bir-birindən asılı olmayan üç münasibəti göstərmək olar:

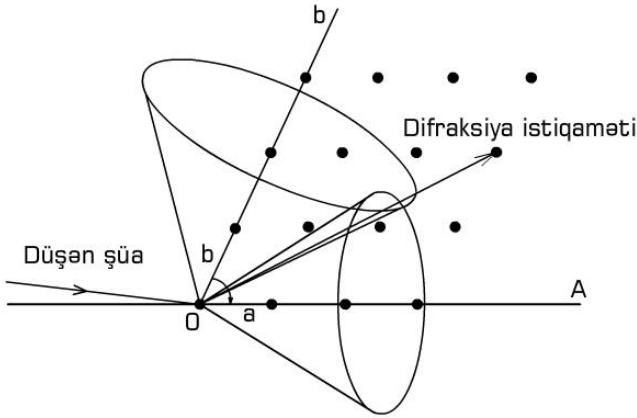
$$a(\cos\alpha_p - \cos\alpha_0) = p\lambda$$

$$b(\cos\beta_q - \cos\beta_0) = q\lambda$$

$$c(\cos\gamma_r - \cos\gamma_0) = r\lambda$$

Münasibətlər Laue şərti adlanır və bu tənliklər ödənildiyi halda kristallardan difraksiya mənzərəsi alınır. Tənliklərdə a, b, c uyğun olaraq X, Y, Z istiqamətlərində qəfəs parametrləri, $\alpha_0, \beta_0, \gamma_0$ -ilkin şüanın istiqaməti ilə bu oxlar arasındakı bucaq, $\alpha_p, \beta_q, \gamma_r$ - difraksiya olunmuş şüalarla oxlar arasındakı bucaq, p, q, r -tam ədədlərdir.

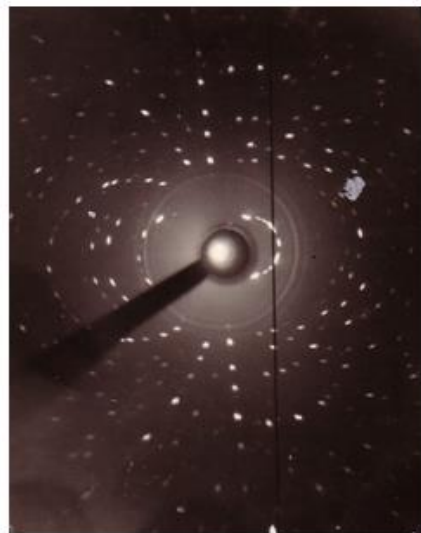
Şəkil 10.3-də müstəvi tordan difraksiya təsvir olunur. Ümumi halda tor üç parametrlə a, b və γ -bucağı ilə səciyyələnir. Şəkil 10.3-də A və B sıralardan yaranan iki difraksiya konusu göstərilmişdir.



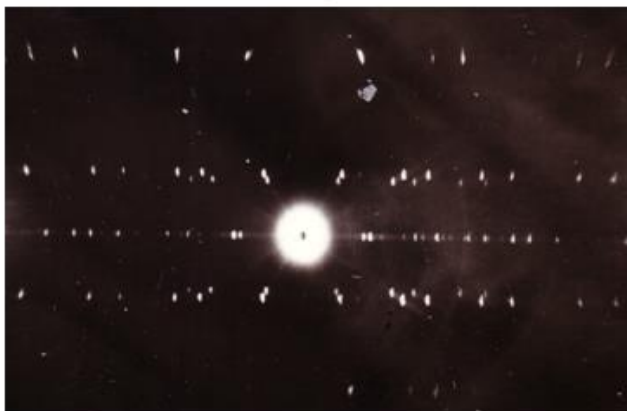
Şəkil 10.3. Atomlar torundan yaranan difraksiya mənzərəsi

Hər üç tənliyin difraksiya şərtini eyni vaxtda ödəməsi üçün, yaxud kristal quruluşlarda rentgen şüalarının eyni fazada səpilməsi üçün ya müəyyən intervalda rentgen şüalarının dalğa uzunluğu, ya da ki, düşmə bucağı dəyişməlidir. Birinci halda rentgenoqram

almaq üçün əsasən “ağ” qeyri-monoxromatik şüadan istifadə olunur (Laue üsulu). Bu halda alınan rentgenoqramda hər bir ləkənin intensivliyini düzgün ölçüb, bəzi faktorları dəqiqləşdirmək olmur. Laue üsulu yalnız kristalların simmetriyasının və kristalloqrafik oxların istiqamətinin təyininə istifadə olunur (şəkil 10.4a). İkinci halda monoxromatik rentgen şüaları istifadə olunur, kristal müəyyən kristalloqrafik ox ətrafında fırladılır (kristalların fırlanma üsulu). Belə ki, hər hansı xüsusi vəziyyətdə, müəyyən bucaqda hər üç tənlik ödənməmiş olur və difraksiya mənzərəsi yaranır (şəkil 10.4b).



a)



b)

Şəkil 10.4. a) laueqram; b) fırlanma rentgenoqramı

Fırlanma rentgenoqramından köçürmənin qiyməti (müəyyən kristalloqrafik oxun istiqamətinə uyğun olduqda müvafiq

parametrin qiyməti) $T = n\lambda \sqrt{1 + \left(\frac{D}{2y_n}\right)^2}$ ifadəsi ilə təyin olunur,

burada D – rentgen kamerasının diametri, $2y_n$ – simmetrik difraksiya xətləri arasındakı məsafə, T -köçürmənin qiymətidir (a , b və ya c).

M.Laue difraksiya reflekslərinin qanunauyğun yerləşməsini izah edərək göstərir ki, rentgen şüaları atomlardan yox, elementar qəfəsin düyünlərindən difraksiya olunur. Bu rentgen şüalarının elektromaqnit təbiətli olduğunu yüksək səviyyədə izah edərsə də, kristallarda atomların yerləşməsi haqqında müəyyən informasiya vermir.

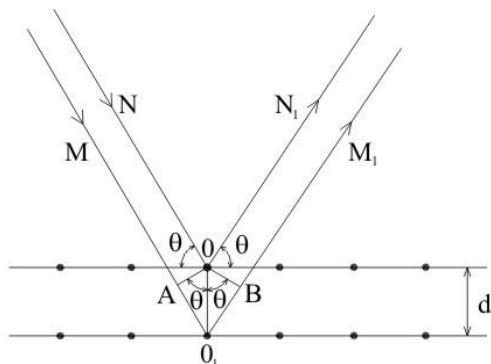
Həqiqətdə isə rentgen şüalarının difraksiyası atomlarda baş verir. Rentgen şüaları atoma təsir edərək onun elektronlarını rəqs etdirir. Belə ki, yüklü hissəciklərin ixtiyari rəqsi hərəkəti istənilən istiqamətdə elektromaqnit dalğalarının yaranmasına gətirir. Bu elektromaqnit dalğalarının tezliyi həmin hissəciyin tezliyinə bərabər olur. Bu törəmə rentgen şüalarının intensivliyi müxtəlif istiqamətlərdə müxtəlif olur. Kristallardan rentgen şüalarının difraksiyasında kristal quruluşunun atomlarının elektronlarından şüaların yayılması koherentliyin (dalğa uzunluğunun sabit qalmasının) nəticəsidir.

Kristallik maddələrin quruluşunun öyrənilməsində ilk nailiyyət ingilis alimləri ata və oğul U.Q.Breqq və U.L.Breqqə mənsubdur. U.L.Breqq müəyyən etmişdir ki, kristaldan difraksiya olunan şüalar, ondan çıxarkən azca meyl edir. Bu hadisəni o belə izah edir: kristala düşən rentgen şüaları kristalın hər hansı müstəvisindən əks olunur.

U.L.Breqq öz qanununu əsaslandıraraq göstərir ki, kristal quruluşunu biri-birindən müəyyən məsafədə (d) yerləşən atom müstəviləri sistemi kimi təsvir etmək olar, dalğa uzunluğu λ olan koherent şüa tətbiq etməklə, bu parametrlər və difraksiya bucağı arasında əlaqə yaratmaq olar.

Əks olunan şüa o vaxt güclü olur ki, qonşu müstəvilərdən əks olunan şüaların yollar fərqi dalğa uzunluğunun tam qiymətinə

bərabər olsun. Şəkil 10.5-dən aydındır ki, yollar fərqi AO_1B -məsafəsinə uyğundur, yəni AO_1+O_1B -dir. $AO_1=O_1B=dsin\theta$ olduğundan $AO_1B=2dsin\theta$, difraksiya şərti isə $n\lambda=2dsin\theta$ olur. Bu tənliyə Breqq tənliyi deyilir. Breqqdən sonra bu şərti Vulf da göstərdiyindən rus ədəbiyyatında Vulf-Breqq tənliyi adlanır. Tənlikdən görünür ki, difraksiya bucağını təyin etmək, atom müstəviləri arasındakı məsafəni hesablamağa imkan verir $\left(\frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}\right)$.



Şəkil 10.5. Atom müstəviləri sistemindən difraksiya.

Difraksiya bucağı (θ) əsasən iki üsulla: fotoqrafik-Debay-Şerrer üsulu və avtomatik-difraktometriya üsulu ilə təyin olunur. Hər iki üsulla ovuntu halında kristal maddədən istifadə olunduğundan bu üsula ovuntu üsulu da deyilir. Debay-Şerrer üsulunda xüsusi radiuslu (57.3 və 114 mm) silindrik kameralardan istifadə olunur.

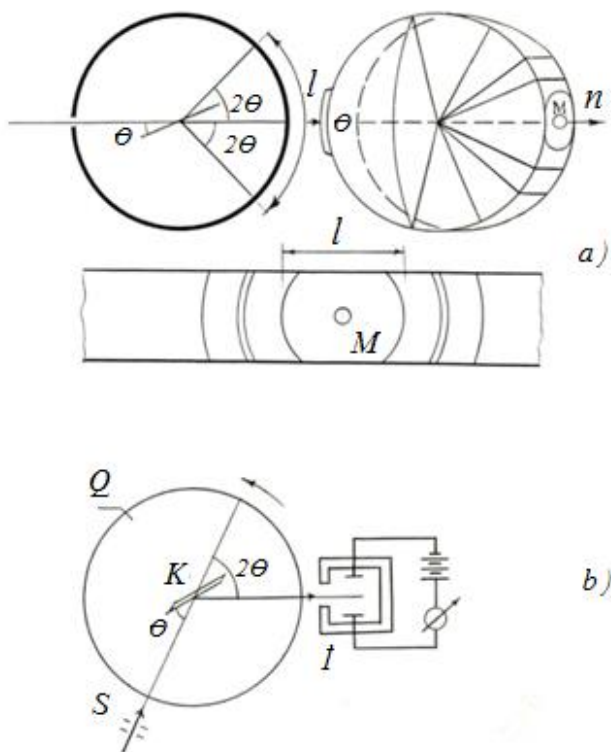
İxtiyari tip kameralardan çəkilmiş debayeqramlardan difraksiya bucağını (θ) təyin etmək üçün difraksiya konusunun iki əks qütbündən l – məsafəsi ölçülür (şəkil 10.6a). İlk şüanın düşdüyü vəziyyət θ -nın sıfır qiymətinə uyğun gəlir.

Debay-Şerrer üsulu ilə silindrik kamerada fotoörtükdə alınan mənzərə debayeqram adlanır. Kameranın radiusu elə seçilir ki, $\theta^0 \rightarrow 1\text{mm}$ arasında uyğunluq olur, yəni $2l=4R\theta_{\text{radian}}$ və ya $2\pi R=$

=180 mm.

$$\theta^\circ = \frac{180^\circ}{\pi}, \quad \theta_{\text{radian}} = \frac{2l \times 180}{4\pi R} = 1 \text{ mm}.$$

θ -nın qiymətini təyin etməklə Breqq tənliyindən istifadə edərək $\frac{d}{n}$ qiymətini hesablamaq olar, bu halda xətlərin qaralma dərəcəsi isə difraksiya şüalarının nisbi intensivliyini (I) təyin edir.



Şəkil 10.6. Debayeqramın (a) və difraktoqramın (b) alınma sxemi.

Şəkil 10.6b, difraktometrin sxemi verilir, δ -mənbəyindən şüa K-maddəsinə düşür və ixtiyari istiqamətdə yayılır, Q-qaniometri öz oxu ətrafında fırlanaraq kristalın müxtəlif vəziyyətlərini əks etmə vəziyyətinə gətirir, difraksiya olunmuş şüalar ion kamerasına (I) düşdükdə neytral qazları ionlaşdırır və bununla dövrədən cərəyan keçir, cərəyan keçən anda qeyd olunan bucaq 2θ qiymətinə uyğun olur. Cərəyan şiddəti isə difraksiya şüasının intensivliyini (I) təyin etməyə imkan verir.

Beləliklə, bu üsullarla (toz üsulu) hər bir kristallik maddə üçün iki parametr: atom müstəviləri arası məsafə $\left(\frac{d}{n}\right)$ və difraksiya şüasının intensivliyi (I) təyin olunur. Bu qiymətlər faza analizində, yəni kristallik fazaların identifikasiyasında istifadə olunan əsas parametrlərdir. Faza analizində beynəlxalq ASTM kartotekasındakı standartlarla, tədqiq olunan maddələrin uyğun parametrləri müqayisə olunaraq kristallik fazalar identifikasiya olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, d-nin qiymətini bilmək atom müstəvilərinin koordinat oxlarına nəzərən vəziyyətini təyin etməyə imkan vermir. Bu müstəvilərin parametrlərə nəzərən vəziyyətləri Müllər indeksləri ilə (hkl) təyin olunur. Şəkil 10.7 iki ölçülü qəfəs üçün (hko-230), CBA və CAD üçbucaqlılarının oxşarlıqlarından

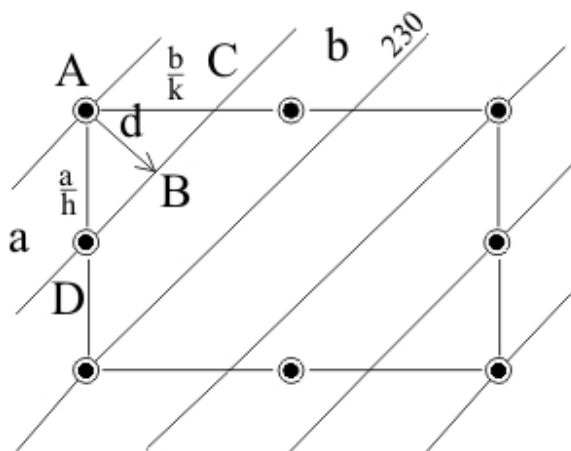
$$\frac{AB}{AC} = \frac{AD}{DC}$$

olduğundan

$$\frac{d}{a} = \frac{\frac{b}{k}}{\sqrt{a^2 + \frac{b^2}{k^2}}}$$

olur. Buradan $\frac{1}{d_{hko}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2}$ olduğundan, üçüncü istiqamət də nəzərə alınarsa ortoqonal qəfəs-rombik qəfəs üçün kvadratik ifadə aşağıdakı şəkili alır:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}.$$



Şəkil 10.7. Qəfəs parametrləri (a, b, c), atom müstəvilərinin indeksləri (hkl) və d arasında əlaqə.

Rentgen quruluş təhlili əsasında təyin olunan və kristallokimyəvi və ümumiyyətlə, kimyəvi araşdırılmada geniş istifadə olunan bir sıra asılılıqları sinqoniyalar üzrə göstərməyi məqsədə uyğun hesab edirik. Triklirik sinqoniya: elementar qəfəsin həcmi

$$V = abc\sqrt{1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma}$$

və ya

$$V = 2abc\sqrt{\sin s \sin(s - \alpha) \sin(s - \beta) \sin(s - \gamma)}$$

burada

$$s = \frac{\alpha + \beta + \gamma}{2}$$

Kvadratik formul

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{V^2} \{ & h^2 (bc \sin \alpha)^2 + k^2 (ca \sin \beta)^2 + l^2 (ab \sin \gamma)^2 + \\ & + 2hkabc^2 (\cos \alpha \cos \beta - \cos \gamma) + 2klbca^2 (\cos \beta \cos \gamma - \cos \alpha) + \\ & + 2lhcab^2 (\cos \gamma \cos \alpha - \cos \beta) \}. \end{aligned}$$

Monoklinik sinqoniyə:

elementar qəfəsin həcmi

$$V = abc \sin \beta;$$

kvadratik formul

$$\begin{aligned} \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2hl \cos \beta}{ac \sin^2 \beta} = \\ = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right) + \frac{k^2}{b^2}; \end{aligned}$$

Rombik sinqoniyə:

elementar qəfəsin həcmi

$$V = abc;$$

kvadratik formul

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2};$$

Triqonal və heksaqonal sinqoniya:
elementar qəfəsin həcmi

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c;$$

kvadratik formul:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4h^2 + hk + k^2}{3a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Romboedrik qəfəs:
elementar qəfəsin həcmi:

$$V = a^3 (1 - \cos\alpha) \sqrt{1 + 2\cos\alpha}$$

kvadratik formul:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{a^2} \frac{1}{(1 - \cos\alpha)(1 + 2\cos\alpha)} \times$$

$$\times \{(h^2 + k^2 + l^2)(1 + \cos\alpha) - (hk + kl + lh)2\cos\alpha\};$$

Kubik sinqoniya:
elementar qəfəsin həcmi:

$$V = a^3$$

kvadratik formül:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}.$$

Əgər elementar qəfəsdə atomların koordinatları məlum olarsa, atomlar arası məsafəni və valent bucaqları təyin edən ifadələri ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$$d^2 = (x_2 - x_1)^2 + (y_2 - y_1)^2 + (z_2 - z_1)^2 + 2(x_2 - x_1)(y_2 - y_1)\cos\gamma + \\ + 2(x_2 - x_1)(z_2 - z_1)\cos\beta + 2(y_2 - y_1)(z_2 - z_1)\cos\alpha,$$

α , β , γ uyğun koordinat oxları arasındakı bucaqdır.

Valent bucağı φ :

$$\cos\varphi = \frac{X_1X_2a^2 + Y_1Y_2b^2 + Z_1Z_2c^2}{AB} + \frac{ab\cos\gamma(X_1Y_1 + X_2Y_2)}{AB} + \\ + \frac{accos\beta(X_1Z_1 + X_2Z_2)}{AB} + \frac{bccos\alpha(Y_1Z_1 + Y_2Z_2)}{AB};$$

burada:

$$A = (X_1^2a^2 + Y_1^2b^2 + Z_1^2c^2 + 2ab\cos\gamma X_1Y_1 + 2accos\beta X_1Z_1 + \\ + 2bccos\alpha Y_1Z_1)^{\frac{1}{2}}$$

$$B = (X_2^2a^2 + Y_2^2b^2 + Z_2^2c^2 + 2ab\cos\gamma X_2Y_2 + 2accos\beta X_2Z_2 + \\ + 2bccos\alpha Y_2Z_2)^{\frac{1}{2}}$$

$$X_1 = (x_2 - x_1); Y_1 = (y_2 - y_1); Z_1 = (z_2 - z_1);$$

$$X_2 = (x_2 - x_3); Y_2 = (y_2 - y_3); Z_2 = (z_2 - z_3);$$

olur.

Kubik kristallarda (100); (110) və (111) müstəviləri arasındakı məsafəni (d) təyin etməklə, Bravais qəfəsinin tipini birqiymətli təyin etmək mümkün olur. Primitiv kubik qəfəs üçün atom müstəviləri arasındakı məsafələrin nisbətləri,

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = a : \frac{a\sqrt{2}}{2} : \frac{a\sqrt{3}}{3} = 1 : 0.71 : 0.58$$

olur. Üzlərə mərkəzləşmiş qəfəs üçün:

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{a}{2} : \frac{a\sqrt{2}}{4} : \frac{a\sqrt{3}}{3} = 1 : 0.71 : 1.15$$

olur. Həcmə mərkəzləşmiş qəfəs üçün:

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{a}{2} : \frac{a\sqrt{2}}{2} : \frac{a\sqrt{3}}{6} = 1 : 1.41 : 0.58$$

olur.

Qəfəsin tipini və elementar qəfəsin parametrlərini təyin etdikdən sonra, bir elementar qəfəsin kimyəvi tərkibi və yaxud formul vahidi (müəyyən kimyəvi tərkibdən bir elementar qəfəsə düşən miqdarı və ya üzvü kristallarda molekulların sayı) təyin olunur, yəni

$$z = \frac{V\rho}{MN}$$

burada ρ – maddənin sıxlığı; M – onun molekul (və ya atom) kütləsi; V – elementar qəfəsin həcmi; N – hidrogen atomunun qramlarla çəkisidir; z – formul vahidi, ölçü vahidləri və sabitlər nəzərə alınarsa ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ sm}$)

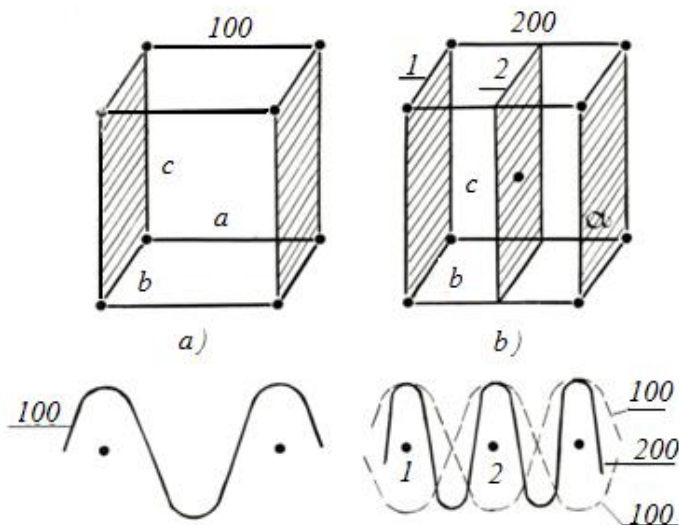
$$z = \frac{VA^3 \rho \frac{q}{\text{sm}^3}}{6.02 \times 10^{-23} qM} = \frac{V\rho}{1.66M}.$$

Formul vahidi tam ədədlər olur. Quruluşun simmetriyasında ekvivalent vəziyyətlər sistemini nəzərə alsaq, triqonal və nadir halda tirklinik sinqoniyada tək, digər sinqoniyalarda cüt qiymətlər alır.

10.3. Fəza problemi-rentgen quruluş təhlilinin əsas problemi

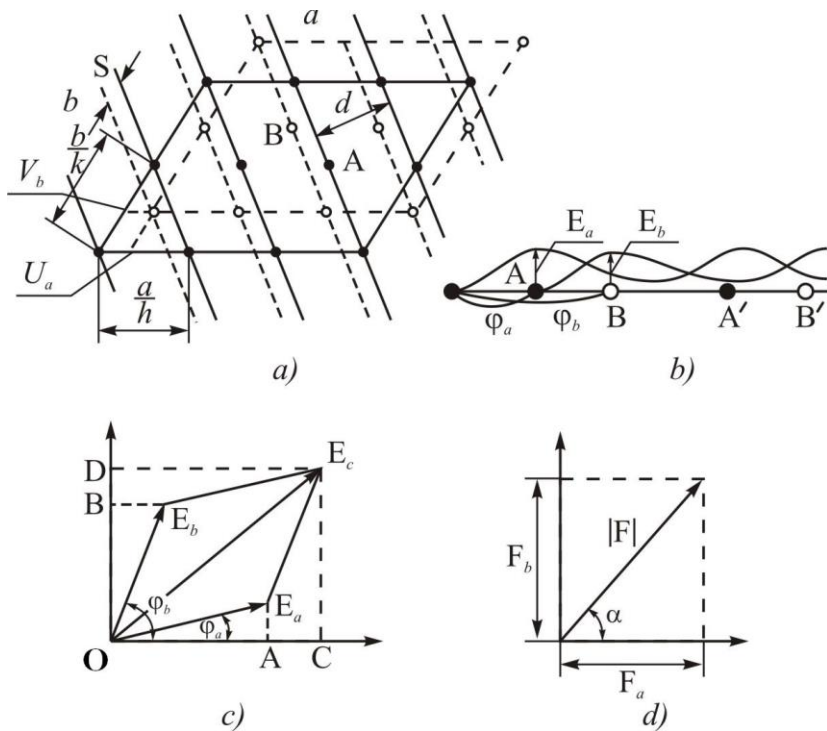
Vulf-Breqq tənliyinin tətbiqi göstərir ki, kristallara rentgen şüalarını difraksiyaya uğradan atomlar sistemi kimi yox, bu şüaları əks etdirən atom müstəviləri ailəsi kimi baxmaq lazımdır. Quruluşu təyin etmək üçün kristallarda atomların qarşılıqlı yerləşməsini – atomların koordinatlarını difraksiya maksimumlarının vəziyyəti (hkl) və onların intensivliyi (I) ilə əlaqələndirmək lazımdır. Məlumdur ki, (hkl) indeksləri elementar qəfəs parametrlərini tam hissələrə ayırır, yəni bu indekslərin müəyyən qiymətində aralarındakı məsafə sabit olan paralel müstəvilər sistemi yaranır. Belə müstəvilər rentgen şüalarını müəyyən fazalarda əks etdirir. Primitiv qəfəsdə (100) müstəvisindən əks olunmaya nəzər salaq.

Müəyyən atom müstəviləri a-parametrini bərabər hissələrə bölən halda müstəvilərin başlanğıc fazaları eyni olur və buna görə bu müstəvilərdən əks olunan eyni dalğa uzunluğu şüalar bir-birini gücləndirir (şəkil 10.8a). Həcmə mərkəzləşmiş qəfəs olduğu halda, yaxın müstəvilər arasındakı məsafə parametrin yarısına bərabər olur, yəni bir və iki müstəvisinin səpilən bir tərtibli şüaların fazaları fərqlənir (şəkil 10.8b) və yekun dalğanın amplitudu sıfıra bərabər olur. Ancaq ikinci tərtibli (200) müstəvilərdən əks olunan dalğaların fazaları eyni olur və biri-birini müvafiq olaraq gücləndirir.



Şəkil 10.8. Birinci (a) və ikinci (b) tərtibli əksətmə, primitiv (a), həcmə mərkəzləşmiş (b) qəfəslər.

İki tip atomdan təşkil olunmuş mürəkkəb quruluşa nəzər salsaq (şəkil 10.9a), elementar qəfəsi eynigüclü A-atomlarına və ya B-atomlarına müvafiq seçmək olar. Belə ki, quruluşa bir-birinə nəzərən koordinat başlanğıcı sürüşmüş iki motiv kimi baxmaq olar. A-tip atomlar üçün atom müstəviləri arası məsafə stabil olub – d-dir, buna görə də bu müstəvilərdən əks olunan şüalar Vulf-Breqq tənliyini ödəyəcəkdir. B-tip atomların yaratdığı müstəvilər sistemində də atom müstəviləri arası məsafə sabit qaldığından, fazalar eyni olur, yəni difraksiya şərti ödənilir. Ancaq A müstəvisindən əks olunan şüalarla, B müstəvisindən əks olunan şüaların fazaları eyni olmur, belə ki, onlar arasındakı S məsafəsi d -dən kiçik olur. Həmin müstəvilərdən əks olunan şüaların fazalar fərqi hesablayıb, müstəvidə yerləşən atomların koordinatları ilə əlaqələndirmək olar.



Şəkil 10.9. İkiatomlu qəfəsdən səpilmə (a, b), amplitudların (c) və quruluş faktorlarının (d) cəmlənməsi.

Məlumdur ki,

$$\frac{a}{h} \approx 2\pi \text{ və ya } a = 2\pi h$$

$$\frac{b}{k} \approx 2\pi \text{ və ya } b = 2\pi k$$

olur.

A-tip atom koordinat başlanğıcı olduğu halda B-tip atomlarla fazalar fərqi, a istiqamətində φ_a , b istiqamətində φ_b olarsa, $u_a = \varphi_a$, $v_b = \varphi_b$ olur, və ya $\varphi_a = 2\pi u_a$, $\varphi_b = 2\pi v_b$.

Ümumi fazalar fərqi:

$$\varphi = \varphi_a + \varphi_b = 2\pi(hx + ky + lz)$$

olur.

Ixtiyari müstəvilər sistemi üçün fazalar fərqi:

$$\varphi = 2\pi(u_n h + v_n k).$$

olur. (hkl) müstəvilər sistemindən əks olunan şüaların fazasını, həmin müstəvi üzərində yerləşən atomların koordinatları ilə əlaqələndirmək olar, yəni:

$$\varphi(hkl) = 2\pi(hx + ky + lz).$$

Əyanilik üçün A və B atomlarının fazalarını və fazalar fərqi şəkil 10.9b kimi göstərmək olar. Yekun amplitudaları təyin etmək üçün vektorların cəmlənməsi qaydasından istifadə olunur:

$$(\vec{E} = \vec{E}_A + \vec{E}_B).$$

İki dalğanın cəm amplitudunun qiyməti, onların fazalarının və amplitudalarının qiymətindən asılı olur.

Şəkil 10.9c-dən aydındır ki, $E^2_{cəm} = OC^2 + OD^2$, $OC = OA + AC$ və ya $OC = E_a \cos \varphi_a + E_b \cos \varphi_b$, həmçinin, $OD = OB + DB$ və ya $OD = E_a \sin \varphi_a + E_b \sin \varphi_b$. Nəticədə:

$$E^2_{cəm} = (E_A \cos \varphi_A + E_B \cos \varphi_B)^2 + (E_A \sin \varphi_A + E_B \sin \varphi_B)^2$$

və ya

$$E_{cəm} = \sqrt{(E_A \cos \varphi_A + E_B \cos \varphi_B)^2 + (E_A \sin \varphi_A + E_B \sin \varphi_B)^2}$$

Bu ifadə ümumi hal üçün atomların koordinatlarını nəzərə almaqla, aşağıdakı kimi göstərilir:

$$E = \sqrt{[E_0 \cos 2\pi(hx + ky + lz) + E'_0 \cos 2\pi(hx + ky + lz)]^2 +}$$

$$\overline{+ E_0 \sin 2\pi(hx + ky + lz) + E'_0 \sin 2\pi(hx + ky + lz)]^2}$$

Atomdan səpələn dalğanın amplitudu f_i , səpilmənin atom amplitudu adlanır və hər bir atom üçün $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ -dan asılı olaraq, əvvəlcədən hesablanı bilər. Atom amplitudu bir atomdan səpilmənin həmin istiqamətdə bir elektrondan səpilməyə nisbəti ilə ölçülən kəmiyyətdir. Göstərilən ifadəyə atom amplitudunu daxil etsək, quruluş faktorunun ifadəsini alırıq. Quruluş faktoru difraksiya istiqamətində bir elementar qəfəsdən səpilmənin bir elektrondan səpilməyə nisbəti ilə ifadə olunmuş intensivlikdir:

$$|F(hkl)|^2 = \left| \sum_{j=1}^n f_j \cos 2\pi(hx + ky + lz)^2 \right|^2 + \left| \sum_{j=1}^n f_j \sin 2\pi(hx + ky + lz) \right|^2$$

Quruluşun açılmasının əsas amillərindən biri də dəqiq eksperimental materialların alınmasıdır. Bu materialların əsasında məlum (hkl) indeksli müstəvilərdən difraksiya olunan şüaların dəqiq intensivliyini (I) təyin etmək durur. (hkl) və (I) qiymətləri fotoqrafik-açılış üsulu (Veysenberq üsulu) və avtomatik difaktometriya üsulu ilə təyin olunur. Son illər demək olar ki, eksperiment materialı avtodifraktometrlərdə alınır. Bu difraktometrlərdən «Sinteks» və «Nonius» cihazları dünya quruluş təhlili sahəsində geniş tətbiq tapmışdır. Xüsusi EHM ilə təchiz olunmuş belə difraktometrlər quruluşun açılması məsələsini demək olar ki, avtomatlaşdırmışdır. Difraksiya olunmuş şüanın intensivliyi onun amplitudunun kvadratı ilə daha doğrusu quruluş amplitudu ilə düz mütənasibdir, yəni $I \approx |F(hkl)|^2$; (hkl) indekslərinə uyğun gələn müəyyən

intensivliklərin sönməsi nəticəsində quruluşun simmetriyasını-fəza qrupunu və Bravais qəfəsinin tipini asanlıqla təyin etmək mümkün olur.

Göstərilənlər izah edir ki, motivlərin təkrarlanma qanunu difraksiya mənzərəsinin həndəsəsinə uyğun olur.

Kristal quruluşu müxtəlif atom qruplarının bir-birinə nəzərən qanunauyğun yerləşməsidir. Buna görə də ikinci və axırıncı mərhələ atomların elementar qəfəsdə qarşılıqlı yerləşməsini-atomların koordinatını təyin etməkdir.

İlk dəfə U.L.Breqq isbat etmişdir ki, kristallarda elektron sıxlığı periodik və kəsilməz funksiyadır, buna görə də müəyyən riyazi ifadə ilə təyin edilə bilər-Fürve sıralarına ayırmaq olar.

Elementar qəfəsin istənilən nöqtəsində elektron sıxlığının qiyməti $\rho(xyz) = F_{hkl} e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$ kəmiyyətindən asılı olaraq hesablanı bilər. Sonuncu ifadə elementar qəfəsin x, y, z periodları istiqamətində atomların hansı tezliklə yerləşməsini göstərir.

Mənlərlə F_{hkl} qiymətləri təyin edildiyindən, böyük hesablamalar nəticəsində elementar qəfəsin ixtiyari nöqtəsi üçün $\rho(xyz)$ elektron sıxlığının qiymətini almaq olar. Elektron sıxlığı maksimumlarının koordinatı atomların koordinatı hesab olunur.

Təcrübədən təyin olunmuş difraksiya şüalarının intensivliyi (I) ilə $I=qF^2(hkl)$ asılılığı göstərir ki, q – əmsalının qiymətini bilib, ixtiyari əksətmə üçün kvadrat kök almaqla $F(hkl)$ qiymətini təyin etmək olar, belə olsa idi, rentgen quruluş təhlili adi fiziki tədqiqat üsullarından biri olardı. Tədqiqat zamanı hər bir quruluşun açılmasına böyük zehni əmək sərf olunur. Məlumdur ki, ixtiyari hesablamalarda istifadə olunan ədədlər riyaziyyatda həqiqi ədədlər adlandırılır. Ancaq bir sıra fiziki hadisələr kompleks ədədlərlə ifadə olunur. F kompleks ədədi F_A həqiqi və F_B xəyali ədədlər cəmi kimi verilir (şəkil 10.9d):

$$F=F_A+iF_B.$$

Tutaq ki, absis oxu istiqamətində həqiqi, ordinat oxu

istiqaamətində xəyali hissə yerləşmişdir (şəkil 10.9d) Kompleks ədədlər vektorla ifadə olunur və \vec{F}_A və \vec{F}_B vektorlarının cəmi $|F|$ modulunu təyin edir. Şəkil 10.9d-dən $F_A = |F| \cos \alpha$; $F_B = |F| \sin \alpha$ olduğundan

$$F_A^2 + F_B^2 = |F|^2 (\cos^2 \alpha + \sin^2 \alpha) = |F|^2$$

təyin edilir. Bu ifadənin kvadrat kökü, yalnız struktur amplitudun $|F|$ modulunun qiymətini verir. Bununla yanaşı struktur amplitudun fazalarının qiyməti təyin olunmamış qalır.

Hazırda elə bir eksperimental üsul yoxdur ki, onun vasitəsilə kompleks ədədlərin α (hkl) – fazasının qiymətini təyin etmək mümkün olsun, buna görə də yalnız eksperimental məlumatlar əsasında tam elektron sıxlığını almaq mümkün deyildir.

Əks olunmuş rentgen şüalarının başlanğıc fazaları haqqında məlumatın olmaması rentgen quruluş təhlilinin əsas problemi kimi qalır. Rentgen quruluş təhlilinin əsası mümkün difraksiya olunmuş şüalar üçün başlanğıc fazanın qiymətini təyin etməkdir.

Kristalın simmetriyasından asılı olaraq bu proses sadə və mürəkkəb ola bilər. Kristal simmetriya mərkəzinə malik olduqda, quruluşda x, y, z koordinatı ilə təyin olunan atoma qarşı $\bar{x}\bar{y}\bar{z}$ koordinatlı həmin növ atom olduğundan, bu başlanğıc fazanın təyin olunmasını sadələşdirir. Bu halda faza ya $0(2\pi)$, ya da π qiymətlərini alır, uyğun olaraq $\cos 0 = 1, \cos \pi = -1$ olur. Simmetriya mərkəzi olan halda faza problemi işarə probleminə keçir, yəni $(+F)$ ya da $(-F)$ olur.

Hazırda quruluşu açmaq üçün bütün hesablar muasir kompüterlərdə aparılır. Buna görə də, rentgen quruluş təhlilinin hesablama problemi demək olar ki həll olunmuşdur. Eksperimental hissənin və hesablamaların avtomatlaşdırılması mürəkkəb kristal quruluşlarını təyin etməyə imkan vermişdir. Üsulun əsas problemi isə quruluş amplitudunun fazalarının təyini problemi kimi qalır.

10.4. Quruluşun təyin üsulları

Uzun müddət, tədqiqatçılar müəyyən quruluşu modelləşdirib, onun koordinatları əsasında, əksətmələrin fazalarını hesablayır və bunları eksperimentdən təyin edilmiş quruluş amplitudunun modulunda nəzərə almaqla elektron sıxlığı hesablanırdı. Quruluşun modeli düzgün olduqda modelin koordinatları ilə qəfəsdə atomun koordinatları, atomların elektron sıxlıqlarının nisbi qiyməti ilə həmin atomların dövrü sistemdə sıra nömrələri nisbəti uyğun olur.

Hesablanmış və eksperimental təyin olunmuş quruluş amplitudlarının modullarının müqayisəsi quruluşun düzgünlüyünün əsas kriteriyası hesab olunur.

Verilən variantın kristalın həqiqi quruluşuna müvafiq olduğunu dəqiqləşdirmək üçün aşağıdakı ifadədən istifadə olunur:

$$R = \frac{\sum |F_{\text{eks}}^{\text{hkl}}| - \sum |F_{\text{h3}}^{\text{hkl}}|}{\sum |F_{\text{eks}}^{\text{hkl}}|}$$

burada $|F_{\text{eks}}|$ – eksperimental, $|F_{\text{nəz}}|$ – təyin olunmuş koordinatlar əsasında hesablanmış quruluş amplitududur. R-in qiyməti nə qədər az olarsa quruluş o qədər kristalın həqiqi quruluşunu əks etdirir, adətən, bu qiymətin 0.1-dən aşağı olması quruluşun tam dəqiq təyini göstərir. İstənilən kristallokimyəvi faktorlarla quruluşun modelləşdirilməsi həmişə düzgün nəticə vermir. Buna görə təcrübədən alınan məlumatlar əsasında müəyyən üsullardan istifadə olunması tələb olunur.

Ağır atom üsulu (Paterson sintezi). Rentgen quruluş təhlilində yeni mərhələ 1935-ci ildə P.A.Paterson tərəfindən yeni funksiyanın kəşfi ilə başladı. Bu funksiya hazırda Patersonun adı ilə adlanır. Paterson Fürye sırasının əmsalı kimi struktur amplitudun kvadratını istifadə edərək göstərir ki,

$$P(UVW) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F(hkl)|^2 \cos 2\pi(hu + kv + lw).$$

Burada u , v , w vektor fəzasında nöqtənin koordinatları olub, elementar qəfəsdə atomların koordinatları fərqi ilə təyin olunur, yəni

$$u = x - x'$$

$$v = y - y'$$

$$w = z - z'$$

Real quruluşlarda Paterson vektoru iki atom arasında olan vektora uyğun gəlir. Paterson funksiyası aşağıdakı xüsusiyyətlərlə səciyyələnir:

1. Elementar qəfəsdə hər bir atom cütü Paterson pikini yaradır, yəni qəfəsdə N atom olarsa Paterson funksiyası N^2 pikə malik olacaqdır.

2. Paterson funksiyasında N sayda vektorlara uyğun gələn pikin hər biri koordinat başlanğıcına düşdüyündən, koordinat başlanğıcında yerləşməyən piklərin sayı $N^2 - N$ və ya $N(N-1)$ olur.

3. Məlumdur ki, elementar qəfəsin simmetriyası 230 fəza qrupu ilə səciyyələnir. Paterson funksiyasının simmetriyasını təsvir etmək üçün yalnız 24 fəza qrupu istifadə olunur. Paterson funksiyasında bu fəza qruplarının hansılarının olmasını Bürger üç teoremlə əsaslandırır. İlk dəfə X.S.Məmmədov üç pik teoremini verərək, Paterson funksiyasının pikləri əsasında quruluşun simmetriya mərkəzinə malik olmasını isbat etmişdir.

4. Elementar qəfəsdə atom nömrələri z_1 və z_2 müəyyən atomların Paterson pikləri öz tərkibində $z_1 z_2$ elektronlara malik olur, yəni pikin həcmi, onu təmsil edən atomun həcmi ilə əks etdirir.

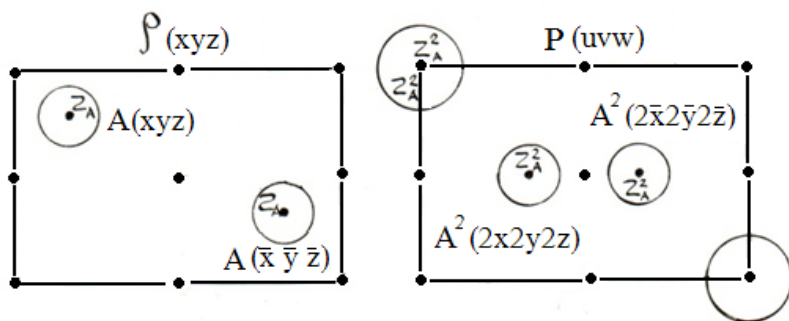
5. Paterson funksiyası həmişə simmetriya mərkəzinə malikdir, hər bir pik bu funksiyada analoji piklə simmetriya mərkəzi ilə bağlıdır.

Əgər elementar qəfəsdə səpmə qabiliyyətinə görə seçilən elektronları çox olan bir və ya iki atom varsa, bu halda Paterson

funksiyası ilə quruluşu açmaqda müvəffəqiyyət qazanmaq olar. Əgər atomların səpmə qabiliyyəti təxminən eynidirsə, bu üsulla müsbət nəticə almağın ehtimalı azdır. Ağır atom olduğu halda, onun koordinatları əsasında hesablanmış struktur amplitudun qiyməti fazanı təyin etməyə imkan verir, yəni əlavə tədqiqatsız eksperimental məlumat əsasında quruluşu təyin etmək mümkün olur.

$P\bar{1}$ simmetriyalı elektron sıxlığı $\rho(xyz)$ və onun yaratdığı Paterson pikləri $P(uvw)$ şəkil 10.10a,b təsvir olunmuşdur.

1947-ci ildə ingilis alimləri Xarker və Kasper isbat etmişlər ki, difraksiya olunmuş rentgen şüalarının intensivliyi ilə onların fazaları arasında kristalların simmetriyası ilə əlaqədar olan müəyyən asılılıq mövcuddur. Bu iş rentgen quruluş təhlilində yeni üsulun-bilavasitə fazanın təyini üsulunun əsası oldu. Son illərdə bilavasitə fazanın bir sıra təyini üsulları verilmişdir ki, bunlar ancaq simmetriya mərkəzi olan kristalların quruluşunun açılmasında müvəffəqiyyətlə tətbiq oluna bilər.



Şəkil 10.10. Fəza qrupu $P\bar{1}$ olan iki atomlu quruluş (a), vektorlar fəzası (b).

Beləliklə, kristal quruluşunu açmaq üçün iki üsul – Paterson funksiyasının təhlilinə əsaslanan üsul və bilavasitə fazaları (işarələri) təyin edən üsul geniş tətbiq edilir.

Eksperimental materialların alınma üsullarının

təkmilləşdirilməsi və elektron hesablama maşınlarının tətbiq olunması nəticəsində rentgen quruluş təhlilinin əsas probleminin-faza probleminin həlli tapılacaqdır. Monokristal obyektlərdən kristal quruluşunun təyini və faza analizi rentgen quruluş təhlilinin güclü fiziki tədqiqat üsulu olduğunu isbat etdi. Bu üsul metallik halın quruluşunu və təbiətini müasir nöqtəyi-nəzərdən yüksək səviyyədə izah etdi. Difraksiya xətlərinin eninə görə hissəciklərin ölçülərinin təyini, kataliz prosesində üsulun tətbiqinə geniş imkan yaratdı.

Kristalların daxili gərginliyini, deformasiya və dislokasiyanın mahiyyətini araşdırmaqda rentgenoqrafiya geniş tətbiq olunur. Son illərdə rentgen quruluş təhlili iri molekulların – makromolekulların quruluşunun öyrənilməsində böyük müvəffəqiyyətlər qazanmışdır. Kristal zülalların quruluşu sahəsində alınan nəticələr molekulyar biologiyada inqilab yaratmışdır. Zülalların quruluşunun müvəffəqiyyətlə tədqiqinə görə ingilis kristalloqrafları M.Peruts və X.C.Kendr Nobel mükafatına layiq görülmüşlər. Hər bir yeni zülalın quruluşunun açılması böyük elmi nailiyyət və canlı aləmin sirlərini açmağa edilən növbəti cəhddir.

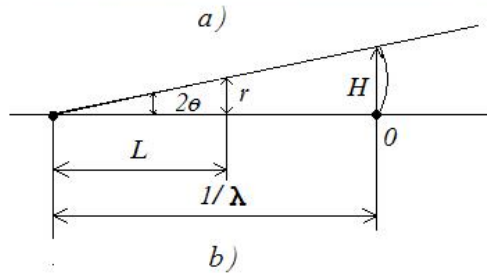
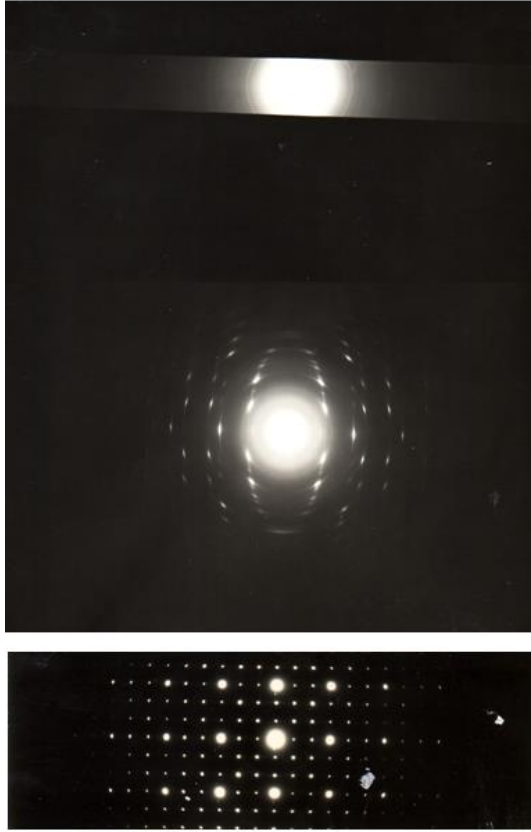
10.5. Elektronqrafiya

Bu üsulun rentgen quruluş təhlilindən əsas fərqi quruluşu təyin etmək üçün eksperimental materialların alınmasıdır. Quruluşun təyininin son mərhələsində isə bu üsullar arasındakı fərq itir. Elektronqrafiya üsulu 1927-ci ildə elektron şüalarının difraksiyası kəşf olunduqdan sonra meydana gəlmişdir. Bununla elektron və digər mikrohissəciklərin dalğa təbiətli olması kəşf edilmişdir. v -sürəti ilə hərəkət edən elektron dəstəsinin dalğa uzunluğu $\lambda = \frac{h}{m\nu}$ ilə təyin olunur, bu ifadədə h -Plank sabiti, m -elektronun kütləsidir. Əgər elektron V -gərginliyi ilə sürətləndirilsə tam enerjisi $E=eV$ olur, dalğa uzunluğu aşağıdakı

kimi təyin olunur:

$$\frac{k}{2\pi} = \lambda^{-1} = \sqrt{\frac{2mE}{h}}; \lambda = \sqrt{\frac{150}{V}}$$

burada V – voltla, λ – isə anqstremlə ifadə olunur. Sürətli elektronların (yüksək enerjili elektronların) difraksiyasında $V \approx 50 \div 100$ kv $\lambda \approx 0.05 \text{ \AA}$ olur, aşağı sürətli (ağır) elektronların difraksiyasında (aşağı enerjili elektronlar) $V \approx 10 \div 300$ kv və $\lambda \approx 4 \div 1 \text{ \AA}$ olur. Beləliklə, elektronların difraksiyasında «səpmə materiyası» elektrostatik potensialdır, yəni rentgen şüaları elektronlardan səpilsə, elektron şüaları atomun potensialından səpilir.



Şəkil 10.11. Müxtəlif tip elektronogramları (a),
elektronogramdan parametrlərin təyini (b).

Elektronogramlar xüsusi cihazda-elektronografda alınır.
Cihazda vakuumda nazik elektron dəstəsi kristal və ya polikristal

nazik təbəqə üzərinə yönəldilir. Şəkil 10.11-də müxtəlif tip elektronqramlar göstərilmişdir. Elektronqramların əsas xarakteristikalarından biri $L\lambda$ -dir, bu bir növ onun miqyası hesab olunur, burada L – nümunədən ekrana qədər olan məsafədir, λ – dalğa uzunluğudur. $L\lambda$ adətən, standart maddənin elektronqramından təyin olunur, cihazın parametridir. Sürətli elektronların dalğa uzunluqlarının kiçik olması (0.05Å) elektronqramın həndəsəsini həddən çox sadələşdirir.

Elektronqramda mərkəzi ləkədən refleksin r məsafəsini bağlayan, əsas hesabat ifadəsi aşağıdakı kimi verilir (şəkil 10.11d).

$$\frac{H_{hkl}}{\lambda^{1-}} = \frac{r}{L}; \quad d_{hkl} = H_{hkl}^{1-}$$

olduğundan $rd_{hkl} = L\lambda$ olur.

Elektronqrafiya üsulunda nümunələr xüsusi şəraitdə hazırlanma tələb etdiyindən, bu üsulun tətbiqi çox məhdudlaşdırılır. Bu üsulun rentgenoqrafik üsullardan bir sıra üstünlükləri vardır: difraksiya mənzərəsinin həddən çox nazik təbəqədən almaq olar, qəfəsdə ağır atomlarla birgə yüngül atomlar da olursa, yüngül atomun vəziyyətini təyin etmək mümkün olur; səth örtüklərini, maddənin dispersiya dərəcəsini və s. öyrənməkdə əvəzsizdir. Bundan başqa elektronqrama almaq üçün ekspozisiya müddəti saniyə ilə ölçülürsə, rentgenoqramada saatlardır.

Neytronoqrafiya. Neytron-kütləsi 1.009 dalton, spinini 1/2, maqnit momenti 1.91319 nüvə maqnitonu olan ağır hissəcikdir. Neytronoqrafik tədqiqatlar aparmaq üçün güclü neytron mənbəyi kimi xüsusi reaktorlardan istifadə olunur. Bu tədqiqatlarda 1-30Å qədər dalğa uzunluqlu neytronlardan istifadə olunur. Əksər hallarda neytronoqrafiya üsulu rentgenoqrafik öyrənilmiş quruluşlarda bəzi əlamətləri aşkar etmək üçün istifadə olunur.

Maqnit xassəli maddələrin quruluşlarının öyrənilməsində neytronoqrafiya böyük nailiyyətlər qazanmışdır. Keçid metallar, nadir torpaq elementləri, aktinoidlərin maqnit atomlarının

müxtəlif növ paralel (ferromaqnit), antiparalel (antiferromaqnit), meyilli, spiral və s. yönümlü spinləri maqnit quruluşlarının səpilmə amplitudlarına kəskin təsir edir. Dalğa uzunluğunun böyük intervalda dəyişməsi müxtəlif ölçülərin qeyri-bircinsliyini təyin etməyə imkan verir. Kiçik bucaqlı üsulla metallik bərk məhlulun parçalanması və yeni fazaların yaranması tədqiq olunur. Neytronografiya şüələrin quruluşunu, metalların dislokasiyasının quruluşunu, polimerlərin və bioloji obyektlərin quruluşunun öyrənilməsində geniş tətbiq olunur.

Messbaueroqrafiya. Bir sıra nüvələr, məs: ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{125}Te enerjisi 1-100 kv, dalğa uzunluğu anqstrem tərtibində dəyişən messbauer γ şüalanmasının mənbəyi hesab olunur. Bu dalğa uzunluğu rentgen şüalarının dalğa uzunluğu tərtibində olduğundan, kristallardan messbauer şüalanmasının da difraksiyasını almaq mümkündür, buna messbaueroqrafiya deyilir. Kristalları tədqiq etmək üçün ən perspektivli sahələrdən biri messbaueroqrafiya olacaqdır. Ancaq, hal-hazırda effektiv şüa mənbəyinin alınma çətinliyi və digər eksperimental çətinliklər bu üsulun geniş tətbiqinə imkan vermir.

Kristallokimyanın eksperimental üsullarına dair tipik məsələlər və onların həlli

1. HgJ_2 tetraqonal ($a=4.36\text{Å}$, $c=12.36\text{Å}$) həcmə mərkəzləşmiş qəfəs əmələ gətirir, bir ekvivalent vəziyyətdə Hg, iki müxtəlif ekvivalent vəziyyətlərdə isə J atomları yerləşərsə, birləşmənin sıxlığını tapın

Həlli. $\text{Hg}=200.61$, $\text{J}=126.92$ sıxlıq $\rho = \frac{1.662M \cdot Z}{V}$ burada $M=200.61 + (2 \cdot 126.92) = 454.45$ $V=a^2c$; ekvivalent vəziyyətləri nəzərə alsaq $z=2$ olur, yəni

$$\rho = \frac{1.66 \times 2 \times 454.45}{V} \approx 6.4 \text{ q/sm}^3$$

Cavab: HgJ_2 birləşməsinin rentgenoqrafik sıxlığı 6.4 q/sm^3 olur.

2. Debay-Şerrer üsulu ilə çəkilmiş debayeqramada $2l=58 \text{ mm}$,

kameranın diametri 240 mm və rentgen şüasının dalğa uzunluğunun $\lambda=1.5374 \text{ \AA}$ olduğunu bilərək, d/n -nin qiymətini tapmalı.

Həlli. Məlumdur ki, $2l=2R\theta$, $\theta = \frac{2l}{4R}$ radian

$$\theta = \frac{58\pi}{2 \times 240} \times \frac{360}{2\pi}; \theta = 21^{\circ}45'$$

$$\text{Vulf-Breqq tənliyindən } \frac{d}{n} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{1.5374 \text{ \AA}}{2 \sin 21^{\circ}45'} = 2.074 \text{ \AA}^2.$$

3. Kobalt metalından FeK_α – şüada ($\lambda=1.936 \text{ \AA}$) difraktoqram çəkilmişdir. Kobalt atomlarını üzlərə mərkəzləşmiş kub qəfəs əmələ gətirdiyini və (110) müstəvilərindən difraksiya bucağının $\theta=50^{\circ}27'$ olduğunu bilərək, kobaltın rentgenoqrafik sıxlığını tapın.

Həlli: Breqq tənliyindən

$$2d_{110} \sin 50^{\circ}27' = n\lambda,$$

birinci tərtib refleks üçün

$$2d_{110} \sin 50^{\circ}27' = 1.936 \text{ \AA}$$

F-tip kubik qəfəs üçün

$$d_{110} = \frac{a\sqrt{2}}{4} \text{ və } 2 \frac{a\sqrt{2}}{4} \sin 50^{\circ}27' = 1.936$$

Buradan $a=3.55 \text{ \AA}$, rentgenoqrafik sıxlıq $\rho = \frac{1.66zM}{V}$ olduğundan və

üzlərə mərkəzləşmiş qəfəs $z=4$ olduğunu nəzərə alsaq ($M = 58.94$) $\rho = 8.75 \text{ q/sm}^3$ olur.

Cavab: Kobaltın rentgenoqrafik sıxlığı $\rho = 8.75 \text{ q/sm}^3$.

4. LiJ quruluşunda Li və J atomları kubik üzlərə mərkəzləşmiş qəfəs, CsJ isə kubik CsCl-tip quruluş əmələ gətirir, LiJ sıxlığı $\rho=4.06 \text{ q/sm}^3$, CsJ isə $\rho=4.51 \text{ q/sm}^3$; $M_{\text{Li}}=6.94$, $M_{\text{J}}=126.9$, $M_{\text{Cs}}=132.9$.

a) UJ üzlərə mərkəzləşmiş qəfəs üçün $z=4$,

$$M=6.94+126.9 = 133.84$$

$$\rho = \frac{1.66zM}{V}; a^3 = \sqrt[3]{\frac{zM}{\rho}} = \sqrt[3]{\frac{4 \times 133.84 \times 1.66}{4.06}}; a = 6.02 \text{ \AA}$$

b) CsJ üçün $z=1$ olur

$$M=126.9+132.9=259.8$$

$$a = \sqrt[3]{\frac{259.8 \times 1.66}{4.51}} = 4.57 \text{ \AA}, a = 4.57 \text{ \AA}.$$

Cavab: LiJ, qəfəs parametri $a=6.02 \text{ \AA}$; CaJ üçün isə $a=4.57 \text{ \AA}$ olur.

MƏSƏLƏLƏR

- 10.1.** CrK_α -şüasında ($\lambda=2.291 \text{ \AA}$) çəkilmiş kubik kristalın difraktoqramında θ qiymətləri 14.1° , 17.4° , 24.9° , 27.2° , 29.2° , 33.1° , 37.7° , 38.4° , 41.8° və 43.5° . Elementar qəfəsin parametrlərini və Brave qəfəsinin tipini təyin etməli.
- 10.2.** İkiözlü qəfəsin parametrləri $a=7 \text{ \AA}$, $c=4 \text{ \AA}$, $\beta=105^\circ$ olarsa, (202), (301) və (400) atom müstəviləri arasındakı məsafəni qrafiki təyin edib, hesablanmış qiymətlə müqayisə etməli.
- 10.3.** Kubik kristalın dördtərtibli ox ətrafında fırlanma rentgenoqramı $\lambda=1.542$ (CuK_α şüası), diametri 57.3 mm kamerada alınmışdır. Simmetrik lay xətləri arasındakı məsafələrin 7.4 mm və 16.5 mm olduğunu bilərək, kubik qəfəsin parametrini təyin etməli.
- 10.4.** AB_2 tərkibli kristalın (A atomu B atomundan 2 dəfə ağır olduğu halda) elementar qəfəsi 2A atomu, 4B atomu saxlayır. Fəza qrupu R_{mnn} və bir sıra difraksiya xətlərinin intensivliyi 200-güclü, 400-orta, 020-yox, 040-orta, 002-güclü, 004-yox, 110-çox güclü, 103-çox güclü olduğu halda, quruluş haqqında hansı məlumatlar almaq olar?
- 10.5.** Almazın sıxlığının 3.51 q/sm^3 olduğunu bilərək, ən yaxın C-C məsafəsini təyin etməli.
- 10.6.** $\text{ZnSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$ rombik kristalın qəfəs parametrləri $a=11.85$, $b=12.09$, $c=6.83 \text{ \AA}$, sıxlığı $\rho=1.97 \text{ q/sm}^3$, $z=4$ olduğunu nəzərə alıb, qəfəsdə su molekulunun miqdarını təyin etməli.
- 10.7.** Brombenzol molekulunun tərkibi $\text{C}_3\text{H}_{3-x}\text{Br}_x$ -dir, sıxlığı 2.26 q/sm^3 , monoklinik qəfəsin parametrləri: $a=15.46$, $b=5.80$, $c=4.11 \text{ \AA}$, $\beta=112^\circ 5'$, $z=2$ olarsa, x -in qiymətini təyin etməli.
- 10.8.** Debay-Şerrer üsulu ilə çəkilmiş debayeqramdan $2l$ (mm)

qiymətləri (38.6; 44.8; 65.2; 78.6; 82.4) təyin edilmişdir. d qiymətlərini, kubik qəfəsin parametrini, sıxlığı $\rho=2.7 \text{ q/sm}^3$ olan kristalın molekul çəkisini (M), Brave qəfəsinin tipini təyin etməli.

KRISTAL QURULUŞUNUN TƏSVİRİ

11.1. Sıx yerləşmə prinsipi

Kristal quruluşun sabitliyi potensial enerjisinin minimum olması şərti ilə təmin olunur. Potensial enerjini azaldan əsas faktorlardan biri quruluşu yaradan material hissəciklərin maksimal yaxınlaşması, yəni onların sıx yerləşməsidir. Sıx yerləşmə əmələ gətirmək xüsusiyyəti bütün kristal quruluşlarına xasdır, lakin bu xassə ion və metallik quruluşlarda daha kəskin təzahür edir.

Sferik simmetriyaya malik bir tip atomlardan təşkil olunmuş quruluşlara nəzər salaıq. Bu halda atomları eyniölçülü kürələr kimi təsəvvür edib, kristal quruluşunu bu kürələrin sıx yerləşməsi kimi təsvir etmək olar. Belə kürələr bir-biri ilə təmasda olur və fəzanın əksər hissəsini doldurur, bu tip quruluşlarda ionlar polyarizasiyaya məruz qalmır, yəni sferik formalarını saxlayır. Kürələrin analoqu anionlar qəbul olunur, yəni anionlar arasında müəyyən boşluqlar yaranır ki, bu boşluqlarda ölçüsü kiçik olan atomlar (kationlar) yerləşə bilər. Potensial enerjisinin minimum olma meylı tələb edir ki, hər bir hissəcik fəzada maksimum sayda hissəciklə qarşılıqlı təsirdə olsun, başqa sözlə, koordinasiya ədədi maksimum olsun. Koordinasiya ədədinin artması quruluşun «kompaktlıq» əmsalının artmasına gətirir:

$$k = \frac{z \cdot V_{\text{an}}}{V_{\text{qaf}}}$$

Burada z – qəfəsdə anionların sayı, V_{an} – bir elementar qəfəsə daxil olan anionların həcmi, V_{qaf} – elementar qəfəsin həcmidir.

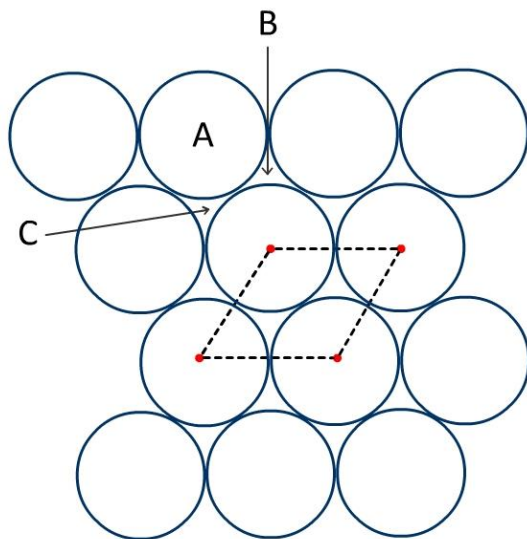
Kürənin fəzanı maksimum doldurması məsələsinin bir neçə

həndəsi həlli ola bilər. Bunlardan ikisi kristallokimya üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir ki, aşağıda onlar haqqında söhbət gedəcəkdir.

Eyniölçülü kürələr iki ölçüdə dövriliyə malik yalnız bir tip sıx yerləşmə əmələ gətirə bilər (şəkil 11.1). Layın ekvatorial kəsiyində hər bir kürə altı qonşu kürə ilə təmasda olursa, kəsilişdə

kürələrin tutduğu sahə $\frac{\pi R^2}{2R^2\sqrt{3}} = 90.7\%$ olur. Burada R-kürənin

radiusu, kəsrin məxrəci isə bucağı 60° olan rombun sahəsidir. Bu tip ikiölçümlü sıx yerləşmənin simmetriya qrupu - $6mm$ olur. Belə sıx yerləşmədə, həmçinin, hər bir kürə altı ekvivalent boşluqlarla əhatə olunur, boşluğun simmetriya qrupu - $3m$ olur. Sıx yerləşmədə boşluqların sayı kürələrin sayından iki dəfə çox olur. Kürələri A, boşluqları isə müvafiq olaraq B və C ilə işarə etsək, boşluqların formasını ideallaşdırsaq, B – üçbucaq tərəsi yuxarı, C – isə üçbucaq tərəsi aşağı boşluğa uyğun olur.



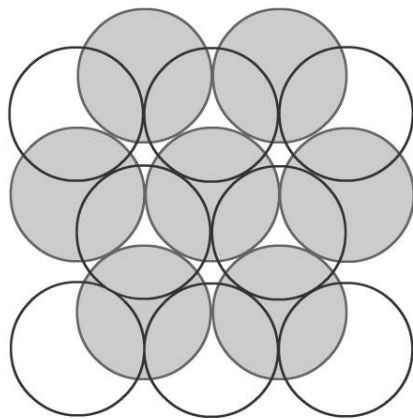
Şəkil 11.1. İki ölçüdə dövriliyə malik sıx yerləşmə.

Təsvir olunan lay üzərinə identik layı necə yerləşdirmək olar?

Sıx yerləşməni saxlamaq üçün A kürəsi üzərində A yerləşdirmək olmaz, belə ki, bu halda kürələr sıx yerləşmə əmələ gətirə bilməz. Deməli, sıx yerləşmə üçün mütləq A kürəsi üzərində ya B və ya C boşluğu yerləşdirilməlidir. Bu iki vəziyyətin həndəsi heç bir fərqi olmur, ancaq A kürələri üzərində B boşluğu yerləşərsə layda bütün C-tip boşluqlar açıq olur, bunun tərsi də düzgün olur (şəkil 11.2). İkilyalı sıx yerləşmədə iki tip boşluq yaranır:

a) birinci layın boşluğu üzərində ikinci layın kürəsi və ya birinci layın kürəsi üzərində ikinci layın boşluğu yerləşərsə, hər iki halda yaranan boşluq dörd kürə ilə əhatə olunur. Bu boşluqları əhatə edən kürələrin mərkəzlərini birləşdirsək düzgün tetraedr alındığından – *tetraedrik boşluqlar* adlanır (şəkil 11.2);

b) ikinci layın boşluğu birinci layın boşluğu üzərində yerləşir (şəkil 11.2), yəni boşluq altı kürə ilə əhatə olunur, əgər kürələrin mərkəzini birləşdirsək düzgün oktaedr alınır ki, buna görə də *oktaedrik boşluq* adlanır.



Şəkil 11.2. İkilyalı sıx yerləşmə.

Oktaedrik boşluğun sayı sıx yerləşmə əmələ gətirən kürələrin sayına bərabər olur, tetraedrik boşluqların sayı isə iki dəfə çox olur, başqa sözlə, n sayda kürə sıx yerləşmə əmələ gətirərsə n - oktaedrik, $2n$ – tetraedrik boşluq yaranır. Kürələrin arasındakı

boşluğun ölçüsü ona daxil ola bilən kürənin radiusu ilə xarakterizə olunur. Əgər sıx yerləşmə yaradan kürələrin radiusunu vahid qəbul etsək, boşluğa daxil ola bilən kürələrin radiusu oktaedrik tip boşluq üçün – 0.41, tetraedrik boşluq üçün isə 0.22 olur.

İkinci lay birinci lay üzərində yerləşdikdə sıx yerləşmənin simmetriyası 6mm-dən 3 m-ə qədər azalır.

İkilaylı sıx yerləşmədə iki tip boşluq yarandığından üçüncü lay, bu iki lay üzərində iki variantda yerləşə bilər.

1 – üçüncü layın kürəsi birinci layın A kürəsi üzərində yerləşərsə, yəni tetraedrik boşluq üzərində yerləşərsə, bu halda

üçüncü lay birinci layı təkrar edir: $-\dots \overset{1}{A} \overset{1}{B} \overset{1}{A} \overset{1}{B} A\dots$

2 – üçüncü layın kürəsi oktaedrik boşluq üzərində və ya C boşluğu üzərində yerləşir, bu halda 1-ci lay 4-cü layda təkrar

olunur: $-\dots \overset{1}{A} \overset{1}{B} \overset{1}{C} \overset{1}{A} \overset{1}{B} \overset{1}{C} A\dots$

ABABA-ardıcılığı ACACA..., BABAB... və ABCABC ardıcılığı..BCACB...,..BACBAC.. ardıcılıqlarından fərqlənmiş. Beləliklə, kürələrin sıx yerləşməsində iki prinsipial fərqlənən vəziyyət ola bilər.

a – orta lay iki identik layla əhatə olunur;

b – hər üç lay bir-birinə nəzərən sürüşmüş olur.

Birinci halda sıx yerləşmənin simmetriya qrupu – 6/mmm olduğundan heksaqonal (h), ikinci halda isə simmetriya qrupu m3m olduğundan kubik (k) sıx yerləşmə adlanır (şəkil 11.3 a,b).

Layların sayını artırmaq, heç bir yeni tip sıx yerləşmə yaratmır. Ona görə də layların ixtiyari periodik və ya qeyri-periodik yerləşməsini üç hərfli ifadə etmək olar. Məs:..ACBACBACB... və ya ABCABACBA....

Sıx yerləşmədə lay eyni tip laylarla əhatə olunduqda h, müxtəlif tip laylarla əhatə olunduqda isə k kimi işarə olunur. Qeyd olunan işarələnmə tiplərindən istifadə edərək müxtəliflaylı (n) sıx yerləşmələri, aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$n=2$.. $\overset{1}{A} \overset{1}{B} A B A B \dots$
 .. $\underset{1}{h} \underset{1}{h} h \underset{1}{h} h \dots$

$n=3$.. $\overset{1}{A} B C \overset{1}{A} B C \dots$
 .. $\underset{1}{k} k \underset{1}{k} k k \dots$

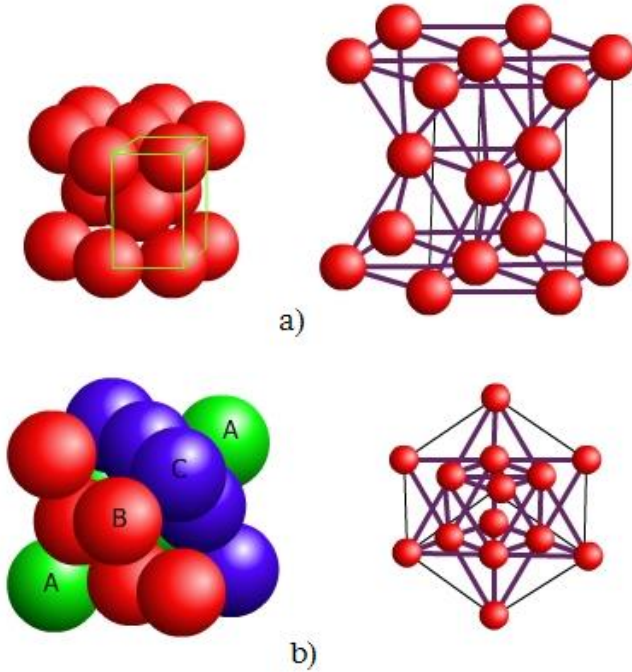
$n=4$.. $\overset{1}{A} C A B \overset{1}{A} C A B A \dots$
 .. $\underset{1}{k} h \underset{1}{k} h k h k h k \dots$

$n=5$.. $\overset{1}{A} B C A B \overset{1}{A} B C A \dots$
 .. $\underset{1}{h} k k k \underset{1}{h} h k k k \dots$

$n=6$ 1) .. $\overset{1}{A} B C A C B A \overset{1}{B} C A C B A$
 .. $\underset{1}{h} k k h k k h \underset{1}{k} k h k k h$

 2) .. $\overset{1}{A} B A B A C \overset{1}{A} B A \dots$
 .. $\underset{1}{k} h h h k h k h$

 3) .. $\underset{1}{h} k k h k k h$



Şəkil 11.3. Heksaqonal (a) və kubik (b) tip sıx yerləşmə.

Sıx yerləşmə, anion laylarının dövriliyindən asılı olmayaraq, iki əsas xassəyə malikdir:

1) Sıx yerləşmə əmələ gətirən hər bir kürənin və ya anionun bir-birinə nəzərən koordinasiya ədədi 12 olur;

2) Sıx yerləşmə yaradan kürələr (anionlar) elementar qəfəsin ümumi həcmnin maksimum 74.05% tutur. Sonuncu qiymət sıx yerləşmə yaradan anionların ölçüsündən və qəfəsin tipindən asılı olaraq azalır.

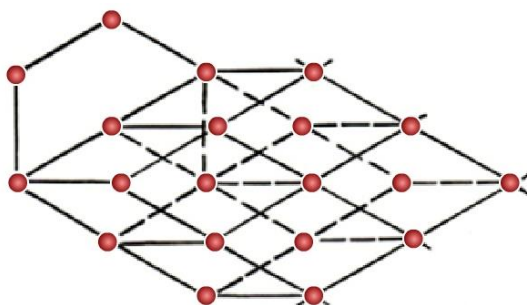
Birinci xassəni izah etməyə ehtiyac yoxdur, yəni bir layda kürə altı kürə ilə əhatə olunursa, fəzada həmin kürəni üç kürə aşağıdan və üç kürə də yuxarıdan əlavə əhatə etmiş olur. İkinci xassəni isə aşağıdakı kimi izah etmək olar. Şəkil 11.4 aydın olur ki, iki qonşu kürə laylarının fəzada ixtiyari tip sıx yerləşmədə tili $2R$ olan primitiv romboedrlərlə tamamlanır (müstəvi bucağı 60°). Belə

romboedrlərin üzlərinin sahəsi $S = 2\sqrt{3}R^2$, hündürlüyü, yəni iki qonşu layların ekvatorial kəsikləri arasındakı məsafə-H olarsa, asanlıqla hesablamaq olar ki, $H = \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}}R$, romboedrin həcmi isə

$V_r = 4\sqrt{2}R^3$ olur. Hər bir romboedr sıx yerləşmədə kürənin mərkəzinə uyğun gələn 8 təpəyə malikdir, həmçinin, hər bir təpə eyni vaxtda 8 romboedərə aid olur, yəni romboedrlərin sayı sıx yerləşmədə kürələrin sayına müvafiq olur. Beləliklə, kompaktlıq əmsalı K kürənin həcmninə, romboedrin həcminə nisbəti ilə təyin olunur:

$$k = \frac{V_k}{V_p} = \frac{\frac{4}{3}\pi R^3}{4\sqrt{2}R^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 74.05\%$$

Heksaqonal sıx yerləşmədə kompaktlıq əmsalını başqa variantda da hesablamaq olar, belə ki, heksaqonal qəfəsdə (3 elementar qəfəsdən təşkil olunmuş heksaqonal prizmada) atomların sayı $3 + \frac{1}{2} \times 2 + 12 \times \frac{1}{6} = 6$ atom/qəfəs və ya 2 atom/qəfəs olur. Altı sferik atomun həcmi isə ($R = a/2$):



Şəkil 11.4. Heksaqonal qəfəsin romboedrik qəfəslərə çevrilməsi.

$$6\frac{4}{3}\pi R^3 = 8\pi R^3 = 8\pi\left(\frac{a^3}{8}\right) = \pi a^3,$$

qəfəsin həcmi isə

$$V_h = c \times 6\frac{a}{2} \times a\frac{\sqrt{3}}{2} = \frac{3\sqrt{3}}{2} \times a^2 c = \frac{3\sqrt{3}}{2} \times \frac{2\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \times a^3 = 3\sqrt{2}a^3.$$

Kompaktlıq əmsalı, elementar qəfəsə daxil olan atomların həcmninə, qəfəsin həcminə nisbəti ilə təyin olunduğundan

$$k = \frac{\pi a^3}{3\sqrt{2}a^3} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0.7405$$

və ya 74.05% olur.

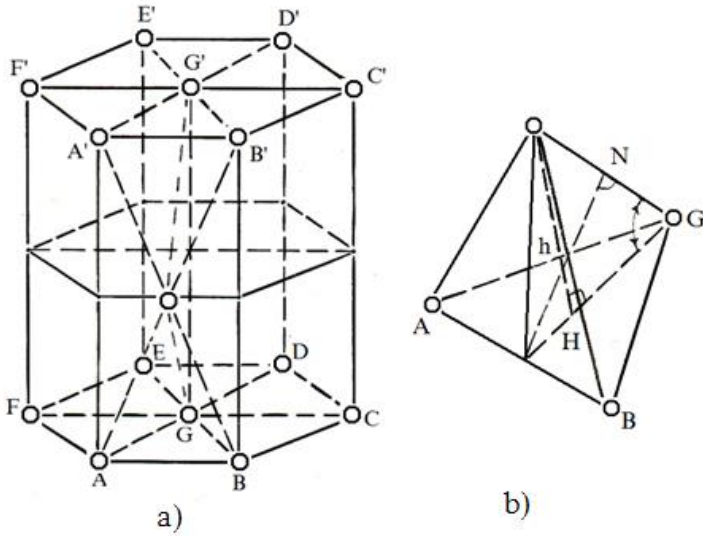
Heksaqonal sıx yerləşmənin əsas həndəsi xarakteristikası elementar qəfəsin parametrlərinin c/a nisbəti ilə təyin olunur. Bu sinqoniyada $a = 2R$ olur. Şəkil 11.5-də heksaqonal qəfəsin c parametri, tərəfləri a parametrlərinə qiymətcə bərabər olan tetraedrin hündürlüyündən iki dəfə böyükdür ($c=2h$). Şəkil 11.5-də

$$h = a \sin \widehat{MGI}$$

$$MG = MI = \frac{a\sqrt{3}}{2}, \cos \widehat{MGI} = \frac{\frac{a}{2}}{a\frac{\sqrt{3}}{2}} = \frac{1}{\sqrt{3}}$$

olur. $c=2h$ olduğundan

$$c = 2a\sqrt{1 - \frac{1}{3}} = 2a\sqrt{\frac{2}{3}}, \text{ yəni } \frac{c}{a} = 1.633.$$



Şəkil 11.5. Heksaqaonal qəfəsdə c/a münasibətinin təyini.

Heksaqaonal sıx yerləşmə bir sıra təmiz metalların, xüsusən skandium və titan yarımqrupu elementlərin, nadir torpaq elementləri sırasının, həmçinin, bərk kalsiumun, hidrogen və β -civənin quruluşlarını əks etdirir. Əksər halda ideal qiymətlərdən meyllik müşahidə olunur, bu kənara çıxmalar $\frac{a}{c} = 1.58 - 1.64$ qiymətində dəyişir. Böyük kənara çıxma berillium atomları üçün 1.56, sink atomları üçün 1.86, kadmium atomları üçün 1.89-dur. Bu atomların sferik simmetriyaya malik olmamaları ilə izah olunur. Bu effekt atomlar arasındakı metallik rabitənin zəifləməsi və kovalent rabitənin yaranması ilə əlaqədar olur. Belə ki, atomlar arasındakı məsafənin kiçilməsi parametrlərin birinin qiymətinə təsir edir.

Kubik sıx yerləşmə yaradan müxtəlif tip Bravais qəfəslərində, bir elementar qəfəsdə atomların sayı dəyişdiyindən kompaktlıq əmsalının qiyməti də dəyişir. Məlumdur ki, həcmə mərkəzləşmiş kubik qəfəsdə hər bir atom, bərabər məsafədə yerləşən 8 qonşu

atomla əhatə olunur, yəni $2R = \frac{a\sqrt{3}}{2}$, bir qəfəsdə olan atomların

sayı $1 + 8 \times \frac{1}{8} = 2$ atom/qəfəs olur, bir qəfəsdəki atomların ümumi həcmi isə

$$2 \times \frac{4}{3} \pi r^3 = 2 \times \frac{4}{3} \pi \frac{3\sqrt{3}a^3}{4^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} a^3$$

kompaktlıq əmsalı:

$$k = \frac{\frac{\pi\sqrt{3}}{8} a^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0.68 \text{ və ya } 68\%.$$

Primitiv kubik qəfəs olan halda bir elementar qəfəsə bir atom düşür, hər bir atom bərabər məsafədə 6 qonşu atomla əhatə olunur, belə qəfəs üçün kompaktlıq əmsalı

$$k = \frac{\frac{4}{3} \pi R^3}{a^3} = \frac{\frac{4}{3} \pi \frac{a^3}{8}}{a^3} = \frac{\pi}{6} = 0.52 \text{ və ya } 52\%.$$

Eyniölçülü kürələrin yaratdığı ixtiyari tip sıx yerləşmənin simmetriyası ilk dəfə akademik N.V.Belov tərəfindən təyin edilmişdir. Məlumdur ki, sıx yerləşmədə, lay müstəvilərinin normalları istiqamətində üçtərtibli ox və ona paralel üç simmetriya müstəvisi keçir. Bu şərti heksaqonal və triqonal sinqoniyaya daxil olan simmetriya qruplarından yalnız beşi ödəyir. Bu simmetriya qrupları: $\bar{6}/mmm$, $6mm$, $\bar{6}2m$, $\bar{3}m$, $3m$ -dir. Bu nöqtəvi simmetriya qruplarına uyğun fəza qruplarını nəzərə alsaq fəza qrupları aşağıdakılar olur:

$$3m: \boxed{P\bar{3}m1}; P3c1; P31m; \boxed{R\bar{3}}; R3c$$

$$\bar{3}m: \boxed{P\bar{3}m1}; P\bar{3}c1; P\bar{3}1m; P\bar{3}1c; \boxed{R\bar{3}m}; R\bar{3}c$$

$\bar{6}2m$: $P\bar{6}2m$; $P\bar{6}c2$; $P\bar{6}m2$; $P\bar{6}2c$

$6mm$: $P6mm$; $P6cc$; $P6_3mc$; $P6_3cm$

$6/mmm$: $P6/mmm$; $P6/mmc$; $P6_3/mcm$; $P6_3/mmc$

Üçtərtibli ox saxlayan qruplar xüsusi ayrılmışdır. Digər qruplarda ya simmetriya müstəvisi sürüşmə müstəvisi ilə əvəz olunmuşdur, ya da ki, müstəvilər üçtərtibli oxa perpendikulyar yerləşmişdir.

8-laylı sıx yerləşməyə qədər bütün sıx yerləşmələrdə dörd simmetriya qrupu müşahidə olunur: $P\bar{3}m1$; $P6_3/mmc$; $P\bar{6}m$ və ya $m\bar{3}m$, 9-laylı sıx yerləşmədə $P6_3mc$, 12-laylı sıx yerləşmədə $P6_3mc$, 21-laylı sıx yerləşmədə $R\bar{3}m$ qrupu rast gəlir.

Bərabər ölçülü kürələrin sıx yerləşmə yaratmaq xüsusiyyəti kristallokimya üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, bir sıra sadə birləşmələrin və kimyəvi elementlərin quruluşunda atomlar sıx yerləşmə yaradır. Kubik sıx yerləşmə aşağıdakı kristalların quruluşu üçün səciyyəlidir: Cu, Ag, Au, Ca, Si, Al, Th, Pb, Nb. γ -Fe, α -Co, Ni, Pd, Жr , Pt və s. Heksaqonal sıx yerləşmə isə: Be, Mg, β -Ce, Tl, Ti, Zr, Hf, β -Cr, β -Co, Ru, Os və s. Kristallik samarium 9-laylı sıx yerləşmə yaradır



Göstərdik ki, sıx yerləşmə ion tip kristallar üçün səciyyəvidir, quruluşlarda anionlar sıx yerləşmə yaradır, tetraedrik və oktaedrik boşluqların tam və ya bir hissəsini müvafiq olaraq 4-lük və 6-lıq koordinasiyaya uyğun kationlar doldurur. Anionların yaratdığı sıx yerləşmə, məlum quruluşların təsvirində və yeni quruluşları təyin etdikdə böyük əhəmiyyət kəsb edir. Məsələn, natrium-xlorun quruluşunda xlor atomları kubik sıx yerləşmə yaradır, oktaedrik boşluqlarda natrium atomları yerləşir və tetraedrik boşluqlar dolmamış qalır. ZnS (sfalerit) quruluşunda kükürd anionları sıx

yerləşmə yaradır, tetraedrik boşluqların yarısında sink atomları yerləşir, tetraedrik boşluqların digər hissəsi və oktaedrik boşluqlar dolmamış qalır. Müxtəlif tərkibli quruluşlar sıx yerləşmə ilə alınabilir, məsələn A_2X tip birləşmələrdə anionlar (X) sıx yerləşmə yaradır, tetraedrik boşluqlarda A atomları yerləşir (Li_2O , Na_2O quruluşunda). A_2X_3 tərkibli birləşmələrin quruluşunda anionlar (X) sıx yerləşmə yaradır, oktaedrik boşluqların $2/3$ -də kationlar yerləşir (Al_2O_3 tip quruluşlar).

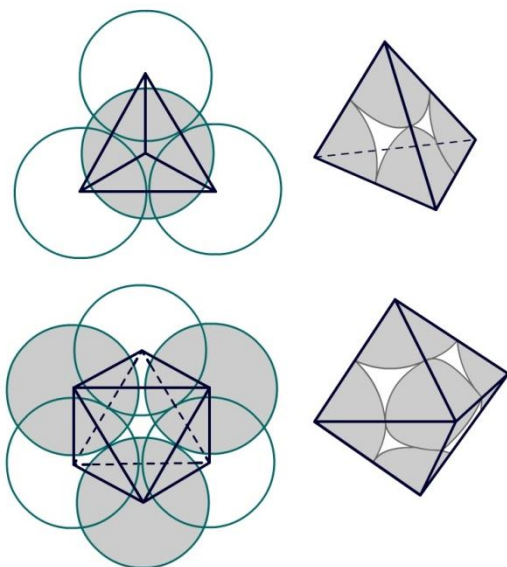
Mürəkkəb silikat quruluşlarında da sıx yerləşmə elementləri rast gəlinir, belə ki, oksigen atomlarının yaratdığı tetraedrik və oktaedrik boşluqların bir hissəsində müvafiq olaraq Si, Mg, Fe və s. ölçüsü uyğun gələn kationlar yerləşir (piroksenlər, amfibolların quruluşunda). Ümumiyyətlə, anionun ölçüsü kationun ölçüsündən kəskin fərqləndiyi halda quruluşda anionların sıx yerləşmə yaratmaq qabiliyyəti artır.

Mürəkkəb molekulların sferik simmetriyaya malik olmamasına baxmayaraq A.I.Kitayqorodski molekulyar kristalların quruluşunu təsvir edərkən sıx yerləşmə prinsiplərindən istifadə etmişdir (bax. Üzvi kristalokimya).

11.2. Koordinasion çoxüzlülərlə quruluşun təsviri

Anionların kristal quruluşunda vəziyyətini sıx yerləşməni təyin etməklə demək olursa, kationların yerləşdiyi boşluğu və ya kationun vəziyyətini demək olmur. L.Polinq kationun vəziyyətini nəzərə almadan, kristal quruluşunu anionların mərkəzini birləşdirərək yaranan koordinasion çoxüzlülərlə təsvir edir. Çoxüzlünün təpələrinin sayı kationun k.ə. uyğun gəlir. Şəkil 11.6-da koordinasiya ədədi 4 və 6 olan halda koordinasion çoxüzlünün yaranması verilir.

Bu koordinasiyon çoxüzlülərlə quruluşların təsviri oktaedrlərlə natrium-xlor tip (şəkil 11.7a) və tetraedrlərlə sink-sulfid tip (şəkil 11.7b) quruluşlarda əksini tapır.

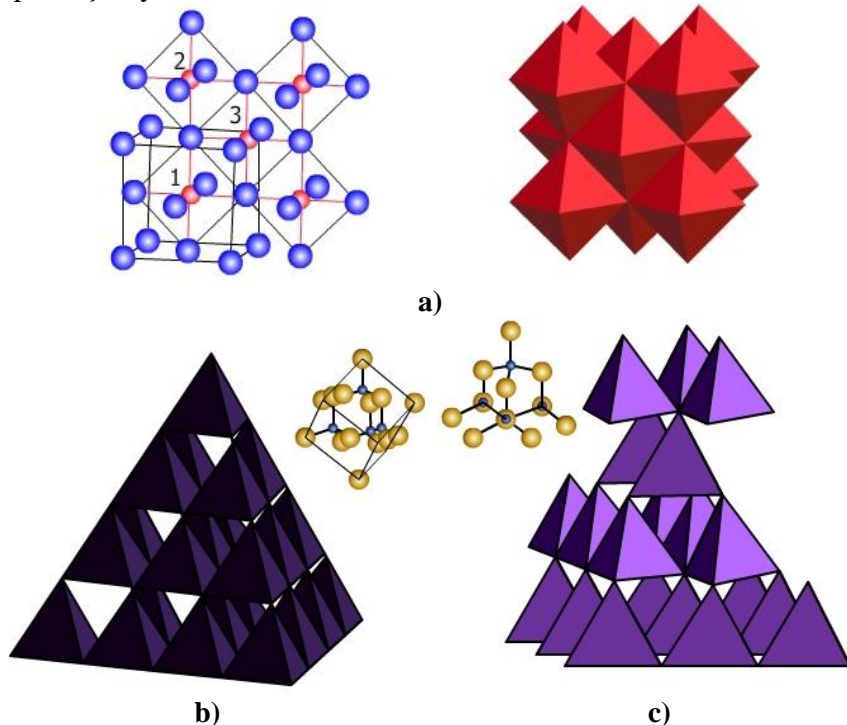


Şəkil 11.6. K.ə. 4 (tetraedr) və k.ə. 6 (oktaedr) uyğun koordinasiya çoxüzlülər.

Koordinasiya çoxüzlülərlə mürəkkəb oksidlərin, sulfidlərin və ya sulfoduzların quruluşunu təsvir etmək əlverişlidir. Belə kristallokimyəvi təsvir, müxtəlif quruluş tiplərində eyni quruluş elementlərini asanlıqla meydana çıxarmağa imkan verir. Sıx yerləşmə üçün səciyyəvi olan oktaedr və tetraedr formalı koordinasiya çoxüzlülərdən başqa kristal quruluşlarında daha mürəkkəb koordinasiya çoxüzlülər rast gəlir. Bu formalar müxtəlif atomlar üçün səciyyəvi olan elektron örtüyündən, atomların ölçüsündən və hibrid orbitaların tipindən asılı olur.

CsCl tip quruluşlarda kation kubun mərkəzində yerləşərək, ətrafında kub formalı koordinasiya çoxüzlü yaradır, belə motiv kalsium-flüorid tip quruluşlar üçün də səciyyəvidir. Ancaq birincidə kublar üzlərlə birləşir, kationlar kubların hamısını doldurmuş olur, ikincidə isə kublar tillərlə birləşir, yəni kationlar kubların yarısını doldurur. Buna görə də uyğun olaraq K:A=1:1 və ya 1:2 olur. Müxtəlif və ya eyni tip koordinasiya çoxüzlülər bu və

ya digər hündəsi elementlərini ümumiləşdirməklə müxtəlif tip quruluşlar yaradır.



Şəkil 11.7. Quruluşların koordinasiya çoxüzlülərlə təsviri:
a – natrium-xlorid tip; b,c – sink-sulfid tip.

11.3. Bir elementar qəfəsin kimyəvi tərkibi

Kristallik maddələrin stexiometrik tərkibinin təyində, bir elementar qəfəsin kimyəvi tərkibinin təyini nəzərdə tutulur. Bunun üçün elementar qəfəsin təpə, til və üzlərində yerləşən atomların digər qəfəslərlə əlaqəsi nəzərə alınmalıdır. Bir sıra quruluş tiplərində bu göstərilənləri nümayiş etdirmək olar.

Ion tip kristallar üçün ən səciyyəvi quruluş natrium-xlor tipidir,

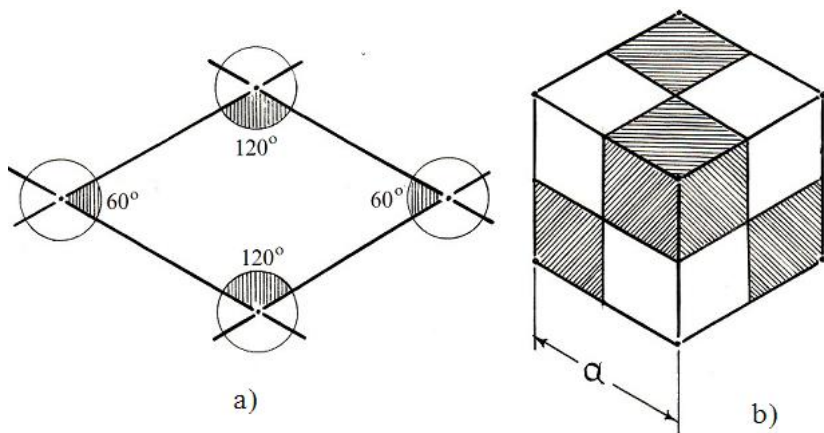
yəni AB tip (A-kationlar və B-anionlardır).

Quruluşun qurulmasında hər iki növdən 27 atom iştirak edir, bu atomlardan 14 – A tip atomlar, 13 – isə B tip atomlardır. Ancaq bu atomlardan hamısı bir elementar qəfəsə daxil olmur. Qəfəsin üzlərində yerləşən A-tip atomlar iki qəfəsə aid olduğundan, bir qəfəsə yalnız, həmin atomun $1/2$ daxil olur, yəni elementar qəfəsin altı üzündə yerləşən A tip atomların, yalnız $1/2 \cdot 6 = 3$ hissəsi bir qəfəsə aid olur. A tip atomlar həmçinin elementar qəfəsin təpələrində yerləşir, bu vəziyyətdə yerləşən atom səkkiz qəfəslə bağlı olur və bir qəfəsə onun $1/8$ hissəsi daxil olur, yəni $1/8 \cdot 8 = 1$. Beləliklə, bir elementar qəfəsə $1/2 \cdot 6 + 1/8 \cdot 8 = 4$ A-atomu daxil olur. B tip atomlardan biri isə elementar qəfəsin həcm diaqonallarının kəsişməsində yerləşir, yəni tam bir qəfəsə aid olur. Qalan 12 B tip atomlar isə elementar qəfəsin tilləri üzərində yerləşir, buna görə də atomların hər birindən yalnız $1/4$ -i qəfəsin payına düşür, yəni $1/4 \cdot 12 = 3$ olur. Bir elementar qəfəsə $B = 1 + 1/4 \cdot 12 = 4$ atom daxil olur. Beləliklə natrium-xlor tip quruluşlarda, bir elementar qəfəsə 4A və 4B atomları daxil olur, yəni tərkib A_4B_4 və ya $z=4$ olur, z -formula vahidi və ya üzvü kristallarda molekulanın sayıdır. Bu tip quruluşların üzvlərə mərkəzləşmə yaratdığını nəzərə alsaq, demək olar ki, bir ekvivalent vəziyyətdə A tip, digər bir ekvivalent vəziyyətdə isə B tip atomlar yerləşir.

Elementar qəfəs parametrləri arasındakı bucaqlar 120° və 60° olduqda, qəfəsi əhatə edən digər qəfəslərin miqdarı ortoqonal qəfəslərdən fərqli olur. Məsələn, heksaqonal qəfəsin horizontal kəsilişinə nəzər salaq (şəkil 11.8). Burada 60° iki üzvlü bucaq olan təpədə atom yerləşirsə, o müstəvidə altı qəfəslə əhatə olunur, yəni atom altı hissəyə, 120° olan təpədə yerləşən atom isə üç hissəyə ayrılır.

Bu halda təpələrdə yerləşən dörd atomdan, bir qəfəsə $1/6 + 1/6 + 1/3 + 1/3 = 1$ atom daxil olur. AB tərkibli (vyursit tip) triqonal qəfəsdə bir elementar qəfəsin tərkibini təyin etmək olar. A-tip atomlar elementar qəfəsin təpələrində və bir atom qəfəsin daxilində yerləşir. İkiüzvlü bucaq 60° olan təpədə yerləşən atom

müstəvidə altı qəfəslə, fəzada 12 qəfəslə əhatə olunur, yəni həmin təpədə yerləşən atomun $1/12$ bir qəfəsə düşür, elementar qəfəsdə 4 belə atom olduğundan, bu atomun $1/3$ hissəsi qəfəsə daxil olur. İkiüzlü bucaq 120° olan halda təpədə yerləşən atom altı qəfəslə əlaqədə olur, yəni bu atomun $1/6$ yissəsi bir qəfəsin payına düşür, belə atomun sayı dörd olduğundan $2/3$ hissə bir qəfəsə düşür. Beləliklə, A tip atomlardan bir qəfəsə $A=1+1/3+2/3=2$ atom düşür. B tip atomlar isə qəfəsin tilləri üzərində yerləşir. İkiüzlü bucaq 60° olan til altı qəfəslə, 120° olan til isə üç qəfəslə bağlı olur, yəni bir qəfəsə $1/6$ və $1/3$ hissə atomlar düşür. Bu vəziyyətlər üçün iki til 60° -yə, iki til isə 120° -yə uyğundur, belə olduqda $B=1/6 \cdot 2 + 1/3 \cdot 2 = 1$, bir B tip atomun qəfəsə daxilində yerləşdiyini nəzərə alsaq, B-atomlarının bir elementar qəfəsdə miqdarı 2 atom olur.



Şəkil 11.8. Atomların bir elementar qəfəsdə miqdarının təyini: a – heksaqonal, b – kubik qəfəs.

Sadə quruluşlarda bir qəfəsin kimyəvi tərkibini təyin etmək üçün koordinasiya ədədlərindən də istifadə etmək olar. Məsələn, flüoritin – CaF_2 quruluşunda kalsium atomunun k.ə.=8, flüor atomunun k.ə. isə 4 olur, koordinasiya ədədlərinin nisbəti $8:4=2:1$ olur, yəni stexiometrik tərkib Ca_4F_8 və ya $z=4$ CaF_2 olur.

MƏSƏLƏLƏR

- 11.1.** AB_2X_4 -tərkibli birləşmənin quruluşunda X-atomları sıx yerləşmə əmələ gətirir, A-atomunun k.ə.-4, B-atomunun k.ə.-6 olarsa, bu atomların hansı tip boşluqlarda yerləşməsini və boşluğun hansı hissəsini tutmasını təyin edin.
- 11.2.** A_xB_2 -tərkibli birləşmənin quruluşunda B-atomları sıx yerləşmə yaradırsa, A-atomları oktaedrik boşluğun 1/2-ni və ya tetraedrik boşluğun 1/4-ni tutduğu halda x qiymətini təyin edin.
- 11.3.** $A_3B_yC_6$ -tərkibli birləşmənin quruluşunda C-atomları sıx yerləşmə yaradır, oktaedrik boşluğun 1/2-də B və tetraedrik boşluğun 1/3-də A-atomu yerləşirsə, x və y-i tapın.
- 11.4.** ABC_3 -tərkibli birləşmənin quruluşda A və C-atomları sıx yerləşmə yaradır, oktaedrik boşluğun hansı hissəsində B-atomları yerləşir.
- 11.5.** $A_xB_4C_y$ -tərkibli birləşmənin quruluşunda C-atomu sıx yerləşmə əmələ gətirir, oktaedrik boşluğun yarısında B-atomu, tetraedrik boşluğun 1/4-də A-atomu yerləşərsə, x və y-i tapın.
- 11.6.** Alüminium-oksit tərkibli quruluşda oksigen atomları sıx yerləşmə yaradır, alüminium atomları oktaedrik boşluğun hansı hissəsini tutur.
- 11.7.** Heksaqonal sıx yerləşmədə $c/a=1.63$ olduğunu isbat etməli.
- 11.8.** Müxtəlif quruluşlarda ($NaCl$, ZnS – sfalerit, ZnS – vyursit, $CsCl$, K_2PtCl_6 , $CaTiO_3$) sıx yerləşmənin tipini təyin etməli.
- 11.9.** Sıx yerləşmə əmsalını $k = \frac{z \cdot V_{an}}{V_{r\pi\phi}}$ tapmalı:
- sadə kubik sıx yerləşmə;
 - kubik həcmə mərkəzləşmiş sıx yerləşmə;
 - kubik üzlərə mərkəzləşmiş sıx yerləşmə;
 - hekzaqonal sıx yerləşmə;
 - almaz tip quruluş.
- 11.10.** $CdCl_2$ birləşməsinin quruluşunda, bütün oktaedrik boşluqlarda

Cd-atomları yerləşərsə, hansı tip quruluş yaranar?

- 11.11.** AB-tərkibli quruluşlarda kubik üzlərlə mərkəzləşmiş qəfəsin olduğunu və A-atomunun $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ -də B-atomunun 000-da yerləşməsinə nəzərə alıb, A-nın B-yə, B-nin isə A-nəzərən k.ə. təyin etməli.
- 11.12.** AB tip quruluşda kubik qəfəs yaranır, A-atomu 000-da B-atomu $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ -də yerləşdiyini nəzərə alaraq A-nın B-yə, B-nin isə A-ya nəzərən k.ə. təyin etməli.
- 11.13.** ZnS-vyursit quruluşunda heksaqonal sıx yerləşmə əmələ gəlməsini və sink atomlarının 4 kükürd atomu ilə əhatə olduğunu nəzərə alaraq, sink atomunun koordinatlarını və koordinasiya çoxüzlülərin formasını təyin edin.
- 11.14.** ABC₃-tərkibli quruluşda (kubik qəfəs) A-atomlarının $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, B-atomlarının 000 və C-atomlarının $0\frac{1}{2}0$; $\frac{1}{2}00$; $00\frac{1}{2}$ -də yerləşməsinə nəzər alaraq, A və B k.ə. və koordinasiya çoxüzlülünün formasını təyin edin.
- 11.15.** A₂BC₆-tərkibli quruluşda BC₆ oktaedr formalı anion qruplu üzlərə mərkəzləşmiş kubik qəfəsin düyünlərində və A-atomları $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ və $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}$ yerləşərsə, A-atomunun k.ə., koordinasiya çoxüzlülünün formasını təyin edin.
- 11.16.** CaTiO₃ quruluşunda, kubik elementar qəfəsdə atomların koordinatı Ca $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$, titan 000 və oksigen atomları bütün tillərin ortasında olduğu halda, kationların k.ə. və koordinasiya çoxüzlülərin formasını təyin etməli.
- 11.17.** AB-tərkibli quruluşda, kubik elementar qəfəsdə atomların koordinatları

A: $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} 0, 0 \frac{1}{2} \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 0 \frac{1}{2}$; B $0 \frac{1}{2} 0, 00 \frac{1}{2}, \frac{1}{2} 00, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$

olduğu halda A və B-nin bir-birinə nəzərən k.ə., koordinasiya çoxüzlünün formasını və qəfəs tiplərini təyin etməli.

11.18. Cu_2O quruluşu romboedrik ($\alpha \approx 90^\circ$) qəfəslə xarakterizə

olunduğu halda və atomların koordinatlarının Cu: $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4},$

$\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{1}{4} \frac{3}{4}, \frac{3}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$; O: $000, \frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ olarsa, atomların biri-

birinə nəzərən k.ə. və koordinasiya çoxüzlünün formasını təyin etməli.

11.19. Verilmiş quruluşlarda ($\text{NaCl}, \text{CsCl}, \text{CaF}_2, \text{ZnS}, \text{SiO}_2$)

atomların bir-birinə nəzərən k.ə. və koordinasiya çoxüzlünün formasını təyin etməli.

QURULUŞU TƏYİN EDƏN ƏSAS FAKTORLAR

12.1. Ionların effektiv radiusları

Bir sıra sadə birləşmələrin quruluşu təyin edildikdən sonra atomların və ionların ölçülərini təyin etmək zərurəti yaranır. Rentgen quruluş təhlili üsulu ilə elementar qəfəsdə yerləşən atomların koordinatları təyin edilir, bu atomlararası məsafələri və valent bucaqlarının dəqiq qiymətlərini hesablamağa imkan verir. Bu məsafələr həlli mümkün olmayan bir sıra tənliklər yaradır. Məsələn: atomlararası məsafələrin qiymətlərinə görə

$$\begin{aligned} r_{\text{Na}^+} + r_{\text{Cl}^-} &= 2.81 \text{ \AA}; & r_{\text{K}^+} + r_{\text{Cl}^-} &= 3.14 \text{ \AA}; \\ r_{\text{K}^+} + r_{\text{F}^-} &= 2.66 \text{ \AA}; & r_{\text{Na}^+} + r_{\text{F}^-} &= 2.31 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

olur. Buradan heç olmazsa bir ionun ölçüsü təyin edilərsə, qalan ionların ölçülərini müəyyənləşdirmək olar.

1920-ci ilə qədər onlarca kristallik maddələrin, o cümlədən, metalların quruluşu öyrənilmişdir. FeS_2 , ZnS (kubik), ZnO (heksaqonal) birləşmələrində, bir sıra oksid və sulfidlərdə, qələvi və qələvi torpaq metalların halogenlərinin (CaF_2) quruluşunda atomlararası məsafələr yüksək dəqiqliklə təyin edilir. Bu qiymətlər əsasında ingilis alimi U.Q.Breqq (1920 il) ion və atomların sferik simmetriyaya malik olması və quruluşda ionların sıx yerləşmə yaratması prinsipindən istifadə edərək hissəciklərin ölçülərini təyin etməyə cəhd göstərir. Bunun üçün o, pirit FeS_2 mineralında $\text{S-S}=2.05\text{\AA}$ məsafəsindən və ZnS və ZnO birləşmələrinin quruluşlarında $\text{Zn-S}=2.35\text{\AA}$ və $\text{Zn-O}=1.97\text{\AA}$ məsafələrindən istifadə edir. S-S məsafəsinə görə kükürd atomunun radiusunu 1.03\AA və bu qiymətə əsasən ZnS

quruluşunda sinkin ion radiusunu 1.32\AA , ZnO quruluşunda isə oksigen ionunun radiusunu 0.65\AA təyin edir. CaO və NaNO_3 birləşmələrində Ca və Na ion radiuslarının qiymətlərini və CaF_2 – birləşməsinin quruluşuna əsasən flüorun ion radiusunun 0.67\AA olduğunu göstərir.

U.Q.Breqqin atom radiusları sisteminin əsas xüsusiyyəti F^- , O^{2-} , Cl^- , S^{2-} və s. anionlarının ölçülərinin, kationların (Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Zn^{2+} və s.) ölçüləri ilə müqayisədə çox kiçik olmasıdır.

Bu kristallokimyəvi araşdırılmalardan çox əvvəl Kossel (1916 il) elektrostatik valentlik nəzəriyyəsini yaratmışdır və bu nəzəriyyə atomlararası məsafələr öyrənilənə qədər, kimya elmində öz yerini tutmuşdu. Bu nəzəriyyəyə əsasən göstərmək olurdu ki, qeyri-üzvi birləşmələrin quruluşunda, anionun ölçüsü, kationun ölçüsündən böyük olmalıdır. Natriumun sıra nömrəsi - 11, xlorun sıra nömrəsi isə – 17-dir. Bundan əlavə natrium bir elektron itirir və digər elektronlar nüvə ilə daha güclü bağlanır, nəinki bir elektron almış xlor ionu. Bu U.Q.Breqqin işlərini şübhə altına alır və ionların ölçülərini təyin etmək üçün yeni ideyalar axtarılır.

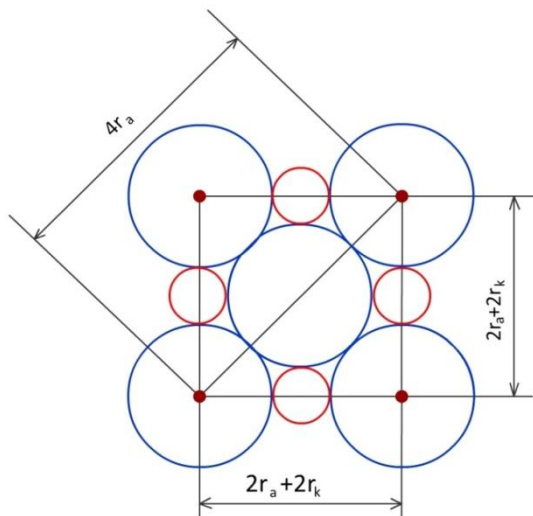
U.Q.Breqqlə eyni vaxtda Lande (1920), qələvi metalların halogenlərində atomlararası məsafəni təyin edərək belə nəticəyə gəlir ki, anion və kationların müəyyən münasibətində, anionlar bir-biri ilə təmasda olur, kationlar isə anionların yaratdığı boşluqlarda yerləşir. Belə halda anionların radiusları onların arasındakı məsafələrin yarısı kimi təyin olunur. Bu anlayışdan istifadə edərək anionların radiuslarını hesablamaq mümkündür. Bir ionun radiusu təyin olunur və bu radiusun qiymətinə görə digər ionların radiusları hesablanır. Kation və anionların Lande tərəfindən təyin olunmuş radiusları U.Q.Breqqin təqdim etdiyi radiuslardan kəskin fərqlənir. Lande üsulu ilə Mg və Mn elementlərinə uyğun olan birləşmələrdən O^{2-} , S^{2-} , Se^{2-} anionları üçün təyin olunan radiuslar effektiv (Qoldşmidt, 1936 il; Evans, 1948 il) radiuslar adlanır. Kristal quruluşlarında ionlar simmetrik olaraq əks-ışarəli ionlarla əhatə olunarsa, ionları kürə kimi

təsəvvür edib, onun radiusunu ionların effektiv radiusu adlandırmaq olar. Effektiv radiusu atomların nüvəsindən xarici elektron örtüyünə qədər olan məsafə ilə qarışdırmaq olmaz, bu məsafə ionun mərkəzindən qonşu ionun xarici sferasına qədər olan məsafə ilə təyin olunur və ion tip kristallarda kationun yükü və koordinasiya ədədindən asılı olaraq dəyişə bilər. Aparılan təcrübələr və quruluş tədqiqatları göstərir ki, NaCl-tipli kristallarda quruluşu əmələ gətirən material hissəciklər ionlardan ibarətdir. Natrium atomu valent elektronunu itirdikdə xarici elektron örtüyü stabil olan müsbət yüklü iona çevrilir (təsirsiz qazlardan neon atomunun elektron örtüyünə analoji olaraq). Xlor atomu isə bir elektron qəbul edərək mənfi yüklənir və stabil xarici elektron örtüyü yaradır. Natrium və xlor ionları arasında müvazinət halı müxtəlif adlı ionlar arasında cazibə və eyniyüklü ionların elektron örtüklərinin aralarında olan itələmə qüvvələrinin tarazlanması ilə yaranır.

Məlumdur ki, rentgen quruluş təhlili üsulu ilə kristal quruluşunda ionların ölçülərini təyin etmək mümkün olmur. Bu üsulla atomlararası məsafələr yüksək dəqiqliklə təyin olunur. Bu məsafənin müəyyən hissəsini r_k və r_a təşkil edir. Məsələn, NaCl quruluşunda Na^+ və Cl^- ionları arasındakı məsafə 2.81\AA -dir. Bu məsafənin hansı hissəsinin natriumun və hansı hissəsinin xlor ionuna aid olduğunu demək olmaz. Əvvəldən demək olar ki, anionun ölçüsü kationun ölçüsündən böyük olur. Lande NaCl-tipli quruluşlarda atomlararası məsafənin dəyişməsindən istifadə edərək ionların ölçülərini aşağıdakı kimi təyin edir. O, kiçik ölçülü kation və böyük ölçülü anion saxlayan birləşmələrin quruluşunu araşdıraraq müəyyən edir ki, atomlar arasındakı məsafə anionların ölçüləri ilə təyin olunur. Bu halda kiçik ölçülü kationlar anionlararası boşluqlarda yerləşir. NaCl-tipli quruluşu malik müxtəlif birləşmələrdə atomlar arasındakı məsafəni müqayisə etsək, məsələn: MgO və MnO quruluşlarında Mg-O məsafəsi 2.10\AA , Mn-O isə 2.23\AA -dir, buradan nəticə çıxarmaq olar ki, manqan ionunun ölçüsü maqnezium ionunun ölçüsündən böyükdür. Oksigen ionu əvəzinə böyük ölçülü kükürd və ya selen

anionu götürülsə, bu halda MgS quruluşunda Mg-S məsafəsi 2.60Å, MnS quruluşunda Mn-S məsafəsi 2.59Å-dır. MgSe və MnSe quruluşlarında isə kation-anion məsafəsi eyni, yəni 2.73Å-dır. Sonuncudan demək olar ki, quruluşlarda atomlararası məsafə əsasən selenin ölçüsü ilə müəyyən olunur. Bu ikivalentli selen anionunun ion radiusunu təyin etməyə imkan verir (şəkil 12.1).

Şəkil 12.1-dən



Şəkil 12.1. Ion radiusunun təyinin sxematik təsviri.

$$(4r_{\text{Se}^{2-}})^2 = 2(2 \times 2.73)^2$$

$$r_{\text{Se}^{2-}} = 2.73 \frac{\sqrt{2}}{2} = 1.925 \text{ \AA}$$

$$r_{\text{Se}^{2-}} = 1.925 \text{ \AA}$$

qiymətini elementlərin dövrü sistemi ilə müqayisə etmək, aşağıdakı qanunauyğunluqları göstərməyə imkan verir. Bir anionun ölçüsünü təyin etmək, digər ionların ölçülərini hesablamağa imkan verir. Bunun üçün elə quruluşlar seçilir ki,

quruluş sıx yerləşmə prinsipi ilə səciyyələnsin, yəni atomlararası məsafə $r_k + r_a$ münasibəti ilə təyin edilsin və quruluşda anionun və ya kationun ölçüsü məlum olsun. Məsələn, CaSe birləşməsinin quruluşunda Ca-Se məsafəsi 2.96 Å, $r_{Se^{2-}} = 1.92$ Å olduğunu nəzərə alıb, $r_{Ca^{2+}} = 1.04$ Å təyin olunur. CaO quruluşunda Ca–O məsafəsi 2.38 Å-dir, bu məsafədən $r_{O^{2-}} = 1.34$ Å hesablanır. Bu üsulla Lande bir sıra ionların ölçüsünü təyin edir. 1923-cü ildə Vazeştern refraktometrik məlumatlar əsasında O^{2-} və F^- ionlarının radiuslarının uyğun olaraq 1.32 Å və 1.33 Å olduğunu göstərir. Bu qiymətlər, göstərilən anionlarla birləşmə əmələ gətirən bir sıra metalların ion radiuslarının qiymətlərini hesablamağa imkan verir.

Vazeşternin nəticələrindən istifadə edən Qoldşmidt 1926-cı ildə kimyəvi elementlərin ion radiusunu təyin etmişdir. Qoldşmidt $r_{Se^{2-}}$ -üçün ion radiusunun 1.91 Å, $r_{Ca^{2+}}$ üçün isə 1.06 Å olduğunu göstərir. Beləliklə, müxtəlif üsullarla təyin edilmiş ion radiuslarının qiymətində ciddi uyğunluq olduğu müəyyən edilir. Sonralar ion radiuslarının qiyməti Polinq (1927 il), Zaxariasen (1931 il), Arens (1952 il) və başqaları tərəfindən təyin edilmişdir (Cədvəl 12.1)(bax əlavəyə).

Cədvəl 12.1-dən görüldüyü kimi, ion radiuslarının qiyməti ionun koordinasiya ədədindən asılı olaraq dəyişir, bu elektron örtüyünün əks işarəli qonşu ionlarla deformasiya olunmasının nəticəsidir. Ion radiusları əsasən k.ə. 6 olan hala nəzərən təyin olunur, eyni bir elementin k.ə. 6-dan 4-ə keçdikdə ion radiusu 6% azalır, k.ə. 6-dan 8-ə keçdikdə 3% artır. Cədvəl 12.2-də koordinasiya ədədlərinin müxtəlif qiymətləri üçün O^{2-} və F^- ion radiusunun dəyişməsi verilir.

Ion radiuslarının qiyməti həmçinin onu əhatə edən əks işarəli ionların kimyəvi təbiətindən və elementlərin dövri sistemdə mövqeyindən asılıdır. Ion radiuslarının qiymətini elementlərin dövri sistemi ilə müqayisə etmək, aşağıdakı qanunauyğunluqları göstərməyə imkan verir.

Cədvəl 12.2

Müxtəlif k.ə. üçün O^{2-} və F^- ion radiusları

| K.Ə. | $r_{O^{2-}}$ | r_{F^-} |
|------|--------------|-----------|
| 2 | 1.35 | 1.28 |
| 3 | 1.36 | 1.29 |
| 4 | 1.38 | 1.31 |
| 6 | 1.40 | 1.33 |
| 8 | 1.42 | 1.36 |

1. Dövri sistemin əsas yarımqrupunda elementlərin sıra nömrəsinin artması ilə onların ion radiusu artır, belə ki, hər növbəti dövrdə yeni elektron səviyyəsinin dolması gedir. Məsələn, qələvi metallar yarımqrupunda kationların ölçüləri aşağıdakı kimi artır:

$$Li^+ - 0.70, Na^+ - 0.99, K^+ - 1.33, Rb^+ - 1.49, Cs^+ - 1.70 \text{ \AA}$$

Halogenlərin ion radiuslarının qiymətinin artmasında kəskin fərq müşahidə olunur, $F^- - 1.33$, $Cl - 1.88$, $Br - 1.96$, $J - 2.20 \text{ \AA}$. Bu qanunauyğunluq əlavə yarımqrupun ionları üçün də səciyyəvidir:

$$\begin{aligned} Cu^+ - 0.96; Ag^+ - 1.13; Au^+ - 1.37 \text{ \AA}; \\ Zn^{2+} - 0.83; Cd^{2+} - 1.03; Hg^{2+} - 1.12 \text{ \AA}; \\ Sc^{3+} - 0.83; Y^{3+} - 1.06; La^{3+} - 1.22 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

2. Kimyəvi rabitələrdə, müxtəlif energetik səviyyələrdə olan elektronların iştirakı ion radiuslarının qiymətinə öz təsirini göstərir (cədvəl 12.3).

Cədvəl 12.3

d və f-elektron örtüklərinin sıxılmasının ion radiuslarının qiymətinə təsiri

| IV dövr | | | V dövr | | |
|----------|--------|-----|----------|--------|-----|
| Elektron | Ionlar | Ion | Elektron | Ionlar | Ion |

| paylanması | | radiusları, Å | paylanması | | radiusları, Å |
|------------|------------------|------------------|------------|------------------|------------------|
| 2,8,8 | K ⁺ | 1.33 | 2,8,18,8 | Rb ⁺ | 1.49 |
| | Ca ²⁺ | 1.06 | | Sr ²⁺ | 1.27 |
| | Sc ³⁺ | 0.83 | | Y ³⁺ | 1.06 |
| | Ti ⁴⁺ | 0.64 | | Zr ⁴⁺ | 0.87 |
| 2,8,18 | Cu ⁺ | 0.96 | 2,8,18,18 | Ag ⁺ | 1.13 |
| | Zn ²⁺ | 0.83 | | Cd ²⁺ | 1.03 |
| | Ga ³⁺ | 0.62 | | Zn ³⁺ | 0.92 |
| | Ge ⁴⁺ | 0.44 | | Sn ⁴⁺ | 0.74 |

3. Ayrı-ayrı dövrlərdə elementlərin sıra nömrəsini artması ilə ion radiusları azalır, bu da nüvənin müsbət yükünün artması ilə elektron örtüyünün güclü sıxılmasına gətirir. Məsələn: Na⁺(11) – 0.99, Mg²⁺(12) – 0.78, Al³⁺(13) – 0.57, Si⁴⁺(14) – 0.39, P⁵⁺(15) – 0.35, S⁶⁺(16) – 0.34, Cl⁷⁺(17) – 0.26 Å olur.

4. VI qrup elementlərindən VII qrup elementlərinə keçdikdə anionların ölçüləri artır (cədvəl 12.4).

Cədvəl 12.4

Ion radiuslarının qruplarda dəyişməsi

| VI qrup | | VII qrup | |
|------------------|-------------------|-----------------|-------------------|
| ionlar | ion radiusları, Å | ionlar | ion radiusları, Å |
| O ²⁻ | 1.32 | F ⁻ | 1.33 |
| S ²⁻ | 1.74 | Cl ⁻ | 1.81 |
| Se ²⁻ | 1.92 | Br ⁻ | 1.96 |
| Te ²⁻ | 2.11 | I ⁻ | 2.20 |

5. Bir qayda olaraq anionların ölçüləri neytral atomların ölçülərindən böyük, kationların ölçüləri isə hər ikisindən çox kiçik olur.

Məsələn:

Sulfidlərdə
S²⁻

Sərbəst kükürd
S⁰

Sulfatlarda
S⁶⁺

$$1.74 > 1.06 \gg 0.34 \text{ \AA}$$

6. Dövri sistemdə, diaqonal istiqamətində ionların ölçüləri təxminən dəyişməz qalır. Məsələn:

$$\begin{aligned} \text{Li}^+ - 0.78, \text{Mg}^{2+} - 0.78, \text{Se}^{3+} - 0.83, \text{Zr}^{4+} - 0.87 \text{ \AA}; \\ \text{Na}^+ - 0.99, \text{Ca}^{2+} - 1.06, \text{Y}^{3+} - 1.06 \text{ \AA}; \\ \text{K}^+ - 1.33, \text{Sr}^{2+} - 1.27, \text{La}^{3+} - 1.22 \text{ \AA}; \\ \text{Al}^{3+} - 0.57, \text{Ti}^{4+} - 0.64, \text{Nb}^{5+} - 0.69 \text{ \AA}; \\ \text{Rb}^+ - 1.49, \text{Ba}^{2+} - 1.43 \text{ \AA}. \end{aligned}$$

Müxtəlif elementlərin ölçülərinin yaxın olması onların kristal quruluşlarında bir-birini asanlıqla qarşılıqlı əvəz etməsinə və ya bərk məhlulların yaranması hadisəsinə gətirir.

7. Nadir torpaq elementlərinin (lantanoidlərin) və aktinoidlərin sıra nömrələrinin artması ilə ion radiuslarının azalması müşahidə olunur. Məsələn: $\text{La}^{3+} - 1.22 - \text{Lu}^{3+} - 0.99 \text{ \AA}$ (Qoldşmidtə görə); $\text{La}^{3+} - 1.14 - \text{Lu}^{3+} - 0.85 \text{ \AA}$ (Arenusa görə) və $\text{As}^{3+} - 1.18 - \text{Am}^{3+} - 1.07 \text{ \AA}$ (Arenusa görə); $\text{As}^{3+} - 1.11 - \text{Am}^{3+} - 1.00 \text{ \AA}$ (Belov, Bokiyyə görə).

Kristal quruluşlarında rabitənin gücünə görə kəskin fərqlənən quruluş qrupları - anion qrupları, radikallar və ya komplekslər ayrılır ki, bu qruplar stabil ölçüyə malik olması ilə səciyyəlidir. İlk dəfə 1951-ci ildə Yasimirski tərəfindən kristal quruluşu və termokimyəvi məlumatlar əsasında anion qruplarının (Å -lə) ölçüləri təyin edilmişdir (cədvəl 12.5).

Cədvəl 12.5

Anion qruplarının ölçüləri (Å -lə)

| QRUPLAR | | | | | |
|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|----------------------------|
| II | III | IV | V | VI | VII |
| $ \text{BeF}_4 ^{2-}$ 2.45 | $ \text{BO}_3 ^{3-}$ 1.94 | $ \text{CO}_3 ^{2-}$ 1.35 | $ \text{NO}_3 ^{3-}$ 1.89 | O^{2-} 1.80 | $ \text{ClO}_3 ^-$ 2.00 |
| | $ \text{BF}_4 ^-$ 2.28 | $ \text{HCO}_3 ^{1-}$ 1.58 | $ \text{PO}_4 ^{3-}$ 2.38 | $ \text{SO}_4 ^{2-}$ 2.30 | $ \text{ClO}_4 ^-$ 2.36 |
| | | $ \text{SiO}_4 ^{4-}$ 2.40 | $ \text{AsO}_4 ^{3-}$ 2.48 | $ \text{CrO}_4 ^{2-}$ 2.4 | $ \text{MnO}_4 ^-$ 2.40 |

| | | | | | |
|--|--|--|-------------------------------|-------------------------------|---------------------------|
| | | | $ \text{SbO}_4 ^{3-}$ 2.60 | $ \text{ScO}_4 ^{2-}$ 2.43 | $ \text{SO}_4 ^-$ 2.49 |
| | | | $ \text{BiO}_4 ^{3-}$ 2.68 | $ \text{MoO}_4 ^{2-}$ 2.54 | |
| | | | | $ \text{TeO}_4 ^{2-}$ 2.54 | |
| | | | | $ \text{WO}_4 ^{2-}$ 2.57 | |

L.Polinq ion radiuslarını təyin etmək üçün empirik düstur təklif etmişdir:

$$R = \frac{C_n}{z - s},$$

burada C_n – ionun xarici elektronlarının baş kvant ədədlərindən asılı olan sabitdir, z – elementlərin dövrü sistemdə atomun sıra nömrəsi, s – ekranlaşma sabitidir (hesablama üsulu L.Polinq «Priroda ximiçeskoy svəzi», 1947).

12.2. Atomların metallik radiusları

Atomların metallik radiusları, təmiz metalların atomlarının sıx yerləşmə yaratdığı quruluşlarda qonşu atomlar arasındakı ən qısa məsafənin yarısı ilə təyin olunur. Rentgen quruluş təhlili tədqiqatları ilə ərintilərin quruluşunda müxtəlif tip atomlar arasındakı məsafəni təyin etməklə, məlum ölçülü atoma görə, digər atomların radiuslarını təyin etmək olur. Atomların metallik radiusları əsasən sərbəst elektronların konsentrasiyasından və enerjisindən asılı olur. Metallik radiuslar atomların əsas quruluş xüsusiyyətlərindən biridir, eyni bir element atomları üçün koordinasiya ədədindən asılı olaraq dəyişən qiymətlərə malik olur. Hətta təmiz metallarda bir modifikasiyadan digərinə keçdikdə quruluşda koordinasiya ədədinin dəyişməsi ilə metallik radiuslar qiymətcə dəyişir. Eksperimental məlumatlar təsdiq edir

ki, koordinasiya ədədinin sistematik dəyişməsi atom radiusuna təsir edir, bu təsiri qiymətcə aşağıdakı kimi səciyyələndirmək olar:

| | | | |
|-------------|-----|-------|----|
| K.Ə. | 12 | 8 | 6 |
| % | 100 | 97-98 | 96 |

Müxtəlif tipli atomların radiuslarının koordinasiya ədədlərindən asılılığını müqayisə etmək məqsədə uyğun deyildir. Əksər metallar üçün tipik koordinasiya ədədinin 12 olduğunu əsas qəbul edib, digər koordinasiya ədədlərinə müvafiq atom radiuslarının dəyişməsinə baxılmalıdır. Bəzən atomların metallik radiusları arasında elə fərq yaranır ki, bu fərqi yalnız koordinasiya ədədi ilə izah etmək olmur, çünki, metalların quruluşu bütün hallarda sıx yerləşmə tiplərinin birinə uyğun olmur, atomlararası məsafə kəskin fərqlənir, atomlar fəzanı effektiv doldurmur və atom sferik simmetriyaya malik olmur. Bunlar əsasən sink, kadmium və civənin quruluşu üçün səciyyəvidir, bu atomlarda birinci koordinasiya sferası iki müxtəlif atomlararası məsafə kimi özünü göstərir. Məsələn, qalay atomunun metallik radiusu, boz qalay modifikasiyasında 1.40 Å-dir. Ağ qalay modifikasiyasının quruluşunda dörd atomarası məsafədən ikisinə uyğun radius 1.51 Å, digər ikisinə uyğun radius isə 1.59 Å olur. Vismut metalında qonşu atomlar arasındakı ən qısa məsafəyə uyğun atom radiusu 1.55 Å olduğu halda; Au₂Bi ərintisində bu qiymət 1.72 Å-ə çatır.

Atomun ölçüsünün belə kəskin dəyişməsi, kimyəvi rəbitənin təbiəti ilə əlaqədardır, belə ki, birləşmədə atomlar arasında kovalent rəbitəyə meylik artdıqca radiusların qiyməti kiçilir. Bir sıra, əsasən dövrü sistemin əlavə yarımqrupuna aid olan metallik elementlərin kovalent və metallik rəbitə əmələgətirmə qabiliyyətləri eyni olur.

Göstərilənləri nəzərə alaraq, metallik atom radiusları üçün iki tip qiymətlər verilir (cədvəl 12.6).

1 – sadə birləşmələrdə ən qısa atomlararası məsafəyə uyğun radiuslar;

2 – sıx yerləşmə prinsipinə uyğun olan radiuslar (k.ə. 12).

Cədvəl 12.6

Atomların metallik radiusları

| Elementin sıra nömrəsi | Elementlər | k.ə. 12-yə uyğun | Elementin sıra nömrəsi | Elementlər | k.ə. 12-yə uyğun | Elementin sıra nömrəsi | Elementlər | k.ə. 12-yə uyğun |
|------------------------|------------|------------------|------------------------|------------|------------------|------------------------|------------|------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| 3 | Li | 1.52 1.56 | 34 | Se | 1.16 - | 64 | Gd | 1.78 1.78 |
| 4 | Be | 1.12 1.12 | 37 | Rb | 2.46 2.53 | 65 | Tb | 1.77 1.77 |
| 11 | Na | 1.85 1.91 | 38 | Sr | 2.15 2.15 | 66 | Dy | 1.75 1.75 |
| 12 | Mg | 1.60 1.60 | 39 | Y | 1.81 1.81 | 67 | Ho | 1.76 1.76 |
| 13 | Al | 1.42 1.42 | 40 | Zr | 1.60 1.60 | 68 | Er | 1.73 1.73 |
| 19 | K | 2.31 2.38 | 41 | Nb | 1.43 1.47 | 69 | Tm | 1.74 1.74 |
| 20 | Ca | 1.96 | 42 | Mo | 1.36 | 70 | Yb | 1.93 |

Cədvəlin davamı

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|----|----|--------------|----|----|--------------|----------|----------|--------------|
| | | 1.96 | | | 1.40 | | | 1.93 |
| 21 | Sc | 1.60 1.60 | 43 | Tc | 1.35 1.35 | 71 | Lu | 1.73 1.73 |
| 22 | Ti | 1.46 1.46 | 44 | Ru | 1.33 1.34 | 72 | Hf | 1.58 1.58 |
| 23 | Y | 1.31 1.35 | 45 | Rh | 1.34 1.34 | 73 | Ta | 1.43 1.47 |
| 24 | Cr | 1.25 1.28 | 46 | Pd | 1.37 1.37 | 74 | W | 1.37 1.41 |
| 25 | Mn | 1.12 1.26 | 47 | As | 1.44 1.44 | 75 | Re | 1.37 1.37 |
| 26 | Fe | 1.23 1.26 | 48 | Cd | 1.48 1.52 | 76 | Os | 1.35 1.35 |
| 27 | Co | 1.25 | 49 | In | 1.67 | 77 | Jr | 1.35 |
| 28 | Ni | 1.25 1.24 | 50 | Sn | 1.40 1.58 | 78 | Pt | 1.35 1.38 |
| 29 | Cu | 1.24 1.28 | 51 | Sb | 1.45 1.61 | 79 | Au | 1.38 1.44 |
| 30 | Zn | 1.28 1.33 | 52 | Te | 1.43 - | 80 | Hg | 1.50 1.55 |
| | | 1.37 | 55 | Cs | 2.62 | | | 1.71 |
| 31 | Ga | 1.21 1.35 | 56 | Ba | 2.70 2.17 | 81 | Tl | 1.71 1.71 |
| 32 | Ge | 1.22 1.39 | 57 | La | 2.24 1.87 | 82 | Pb | 1.74 1.74 |
| 33 | As | 1.25 - | 58 | Ce | 1.82 1.82 | 83 | Bi | 1.55 1.82 |
| | | | 59 | Pr | 1.82 1.82 | 84 | Po | 1.68 - |
| | | | 60 | Nd | 1.81 1.81 | 90 | Th | 1.80 1.83 |
| | | | 61 | Pm | 1.81 1.81 | 91 | Pa | 1.60 1.63 |
| | | | 62 | Sm | 1.80 1.80 | 92 | U | 1.38 1.54 |
| | | | 63 | Eu | 1.98 2.04 | 93 94 | Np Pu | 1.30 1.64 |

İkinci tip radiuslar sadə birləşmələrin quruluşunda deyil, sıx yerləşmə əmələ gətirən ərintilərin quruluşunda təyin olunur. Koordinasiya ədədinin 12 olması elementin metallik halını səciyələndirən əsas əlamət hesab olunur. Sadə birləşmələrdə də element atomları sıx yerləşmə əmələ gətirirsə hər iki halda radiuslar eyni olur (cədvəl 12.6) (məs: nadir torpaq elementlərində). Atom radiuslarının verilmiş qiymətlərindən başqa, müəyyən aralıq qiymətlərin olması da inkar olunmur. Atomların metallik radiuslarının qiymətində (cədvəl 12.6) bir sıra qanunauyğunluqlar çıxarmaq olar:

1. Metalların atom radiuslarının ən böyük qiyməti – Cs, ən kiçik qiyməti Be-metallarına uyğun gəlir, elementin sıra nömrəsi artdıqca atom radiusu artır. Qələvi və qələvi torpaq metalları nəzərə alınmasa, digər atomların radiusu 1.2-2.0 Å intervalında dəyişir;

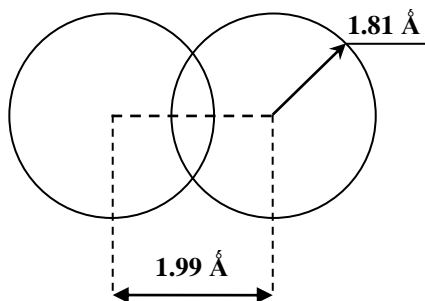
2. Hər bir dövrdə qələvi metalların atomlarının radiusu daha böyük olur;

3. Keçid metalların atom radiusları, eyni qruplar üçün təxminən eynidir. Elementlərin sıra nömrəsinin artması atom radiuslarının azalmasına gətirir ki, bu da nüvənin yükünün artması ilə izah olunur.

Yüksək təzyiqlərdə metallarda quruluş çevrilmələri müşahidə olunur. Məsələn, 40000 at. təzyiqində Yb-elementli üzlərə mərkəzləşmiş kubik quruluşdan, həcmə mərkəzləşmiş kubik quruluşa keçir. Yüksək təzyiqə davamlı, xüsusi kameralarda aparılan rentgenoqrafik tədqiqatlar göstərmişdir ki, Yb-atomunun radiusu 1.93 Å-dən 1.82 Å-qədər azalır və sıçrayışla 1.75 Å-qədər enir. Bu kəskin azalma, Yb-elementinin elektron quruluşunun dəyişməsi ilə əlaqədardır: Yb-atomunun elektron konfigurasiyası $4f^{14}5d^06s^2$ -dən keçir $4f^{13}5d^16s^2$ -yə keçir. Beləliklə, axırıncı s^2 -elektronu ilə bərabər bir d-elektronu da «keçiricilik zonasında» yəni «kvazisərbəst» halda olur, nəticədə atomun ölçüsü və atomlararası məsafə azalır.

12.3. Atomların kovalent radiusları

Kovalent birləşmələrdə də atomlararası məsafələr müvafiq atomların ölçülərini əks etdirən qiymətlərin cəmi kimi verilə bilər. Ona görə də kovalent atom radiusları xüsusi əhəmiyyət kəsb edir və atomlararası məsafənin təyində istifadə olunur. İon radiuslarını qiymətləndirdikdə ionlar sferik qəbul olunurdusa, kovalent radiuslarda kovalent rabitə əmələ gətirən atomların mərkəzləri arasındakı məsafəni ölçmək lazımdır. Məsələn: xlor ionunun radiusu 1.81 \AA -dir. Xlor molekulunda atomların əmələ gətirdiyi kovalent rabitə Cl-Cl məsafəsini 1.99 \AA -qədər azaldır, yəni xlor atomunun kovalent radiusu 0.995 \AA olur (şəkil 12.2).



Şəkil 12.2. Xlor molekulunun kovalent rabitəsi (Cl_2).

Kovalent radiuslarının qiyməti eyni atom üçün, rabitənin birqat, ikiqat, üçqat olmasından və hibridləşmiş orbitalların tipindən asılı olaraq, müxtəlif ola bilər. Buna görə də birqat, ikiqat və üçqat rabitə ilə təyin olunan normal kovalent radiuslarından başqa tetraedrik radiuslar (sp^3 hibridləşməsinə müvafiq), oktaedrik (d^2sp^3 , sp^3d^2), «kvadrat» (dsp^2) və xətti (sp) kovalent radiusları ayrılır.

Cədvəl 12.7-də bir sıra elementlər üçün müxtəlif tip kovalent radiuslarının qiyməti verilir.

Cədvəldə verilən qiymətlərdən kovalent rabitənin uzunluğunu təyin etmək üçün istifadə etmək olar. Kovalent radiusların bu cür istifadəsində rabitənin kimyəvi təbiəti də nəzərə alınmalıdır. Göstərilənlərə əsasən, benzol molekulasında C-C rabitəsinin he-

sablanmasına baxaq. İlk yaxınlaşmada hər bir C-C rabitəsinə 50% birqat və 50% ikiqat rabitə kimi baxmaq olar. Həqiqətən, karbon atomlarının mərkəzləri arasındakı məsafə 1.54 və 1.33 Å olur. Rabitənin uzunluğunun belə azalması, onun stabilləşməsinin nəticəsidir, bu müxtəlif elektron quruluşları arasında rezonansla təyin olunur. Belə baxımı Polinq empirik formula ilə aşağıdakı kimi ifadə edir:

Cədvəl 12.7

Atomların kovalent radiusları (Å-lə)

a) Normal radiuslar

| | | | | | |
|---------------|------|------|------|------|------|
| | H | C | N | O | F |
| Birqat rabitə | 0.30 | 0.77 | 0.74 | 0.74 | 0.72 |
| İkiqat rabitə | - | 0.67 | 0.62 | 0.62 | - |
| Üçqat rabitə | - | 0.60 | 0.55 | - | - |
| | Si | P | S | Cl | |
| Birqat rabitə | 1.17 | 1.10 | 1.04 | 0.99 | |
| İkiqat rabitə | 1.07 | 1.00 | 0.94 | - | |
| Üçqat rabitə | 1.00 | 0.93 | - | - | |
| | Ge | As | Se | Br | |
| Birqat rabitə | 1.22 | 1.21 | 1.17 | 1.14 | |
| İkiqat rabitə | 1.12 | 1.11 | 1.07 | - | |
| | Sn | Sb | Te | J | |
| Birqat rabitə | 1.40 | 1.41 | 1.37 | 1.33 | |
| İkiqat rabitə | 1.30 | 1.31 | 1.27 | - | |

b) Tetraedrik radiuslar

| | | | | | | | | | |
|----|------|----|------|----|------|----|------|----|------|
| Be | 1.06 | Mg | 1.40 | Cu | 1.35 | Ag | 1.52 | Au | 1.50 |
| B | 0.88 | Al | 1.26 | Zn | 1.31 | Cd | 1.48 | Hg | 1.48 |
| C | 0.77 | Si | 1.17 | Ga | 1.26 | Jn | 1.44 | Tl | 1.47 |
| N | 0.70 | P | 1.10 | Ge | 1.22 | Sn | 1.40 | Pb | 1.46 |
| O | 0.66 | S | 1.04 | As | 1.18 | Sb | 1.36 | Bi | 1.46 |
| F | 0.64 | Cl | 0.99 | Se | 1.14 | Te | 1.32 | | |
| | | | | Br | 1.11 | J | 1.28 | | |

c) Oktaedrik radiuslar

| | | | | | |
|------------------|------|-------------------|------|------------------|------|
| Fe ^{II} | 1.23 | Co ^{III} | 1.22 | Pb ^{IV} | 1.31 |
|------------------|------|-------------------|------|------------------|------|

| | | | | | |
|------------------|------|-------------------|------|------------------|------|
| Co ^{II} | 1.32 | Ni ^{III} | 1.30 | Pt ^{IV} | 1.31 |
| Ni ^{II} | 1.39 | Rh ^{III} | 1.32 | Au ^{IV} | 1.40 |
| Ru ^{II} | 1.33 | Jr ^{III} | 1.32 | | |
| Os ^{II} | 1.33 | | | | |

sp³d²-hibridləşməyə uyğun radiuslar

| | | | | |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Ti ^{IV} | Zr ^{IV} | Sn ^{IV} | Te ^{IV} | Pb ^{IV} |
| 1.36 | 1.48 | 1.45 | 1.52 | 1.50 |

d) «Kvadrat» radiuslar

| | | | |
|------------------|------------------|------------------|--|
| Ni ^{II} | Pd ^{II} | Pt ^{II} | |
| 1.39 | 1.31 | 1.31 | |

e) «Xətti» radiuslar

| | | |
|-----------------|-----------------|-----------------|
| Cu ^I | As ^I | Au ^I |
| 1.18 | 1.39 | 1.29 |

$$D(n') = D(I) - 0.711g n',$$

burada $D(I)$ – bir qat rabitə üçün atomlararası məsafə, n' – rabitənin tərtibidir, rabitənin mislinə bərabər olur, 1, 2 və ya 3 qiymətə uyğun gəlir, kvant mexanikası baxımından bu qiyməti dəqiq təyin etmək olar.

Cədvəl 12.7, aydın olur ki, dövrü sistemin IV qrup elementlərinin tetraedrik radiusları birqat kovalent rabitələrin normal radiuslarına uyğun olur (sp^3 -hibridləşməsi). Bəzi hallarda «kvadrat» (dsp^2) və oktaedrik (d^2sp^3) radiuslarda da uyğunluq müşahidə olunur.

12.4. Atomların Van-der-Vaals radiusları

Van-der-Vaals radiusları kristal quruluşlarında kimyəvi rabitə yaratmayan qonşu atomlar arasında qısa məsafənin yarısı kimi təyin olunur. Bu qiymət yalnız atomlar arasında yaranan Van-der-Vaals qüvvəsi ilə yox, həm də həmin atomların «Van-der-Vaals»

əlaqəsinin kovalent rabitəyə meyliyi ilə təyin olunur. Buna görə Van-der-Vaals radiusları çox böyük dəqiqliklə təyin olunmur ($\sim 0.05-0.10\text{Å}$) (cədvəl 12.8).

Cədvəl 12.8

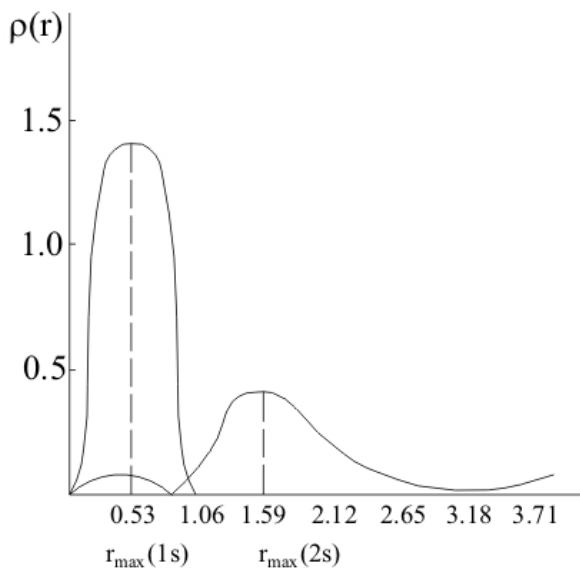
Atomların Van-der-Vaals radiusları

| | | | | | | | |
|----|-----|----|------|----|------|----|-----|
| N | 1.5 | O | 1.4 | H | 1.2 | Ne | 1.6 |
| P | 1.9 | S | 1.85 | F | 1.35 | Ar | 1.9 |
| As | 2.0 | Se | 2.0 | Cl | 1.8 | Kr | 2.0 |
| Sb | 2.2 | Te | 2.2 | Br | 1.95 | Xe | 2.2 |
| | | | | J | 2.15 | | |

Cədvəl 12.8-dən məlum olur ki, qeyri-metallik elementlərin Van-der-Vaals radiusları, uyğun elementlərin kovalent radiuslarından təxminən iki dəfə böyük olur. Ion radiuslarına isə müəyyən yaxınlıq müşahidə olunur.

Sleyter (1964) bir tərəfdən müxtəlif maddələr üçün təcrübədən alınan atomlararası məsafəni digər tərəfdən isə atomların xarici elektron örtüyünü nəzərə almaqla, Veber və Kromer tərəfindən təyin olunan orbital radiuslara əsaslanaraq, atom radiuslarının yeni empirik sistemlərini vermişdir. Şəkil 12.3-də litium atomunun 1s və 2s orbitallarına uyğun orbital radiusların (r_{\max}) maksimal qiymətləri verilir. Sleyterin təyin etdiyi atom radiuslarının qiyməti Breqqin təyin etdiyi atom radiuslarının qiymətinə yaxındır.

Ümumiyyətlə, kristallik maddələrin əmələ gəlməsində və ya müxtəlif quruluş tiplərinin yaranmasında kation və anion radiuslarının qiymətinin həlledici rolu var.



Şəkil 12.3. Litium atomunun 1s və 2s-orbitlərinə uyğun elektron sıxlığının radial paylanması.

Müxtəliflipli radiusların qiyməti həmçinin bir sıra kristallokimyəvi və fiziki-kimyəvi hadisələri-maddənin bərkliyini, ərimə və qaynama temperaturlarını və s. izah etməyə imkan verir.

12.5. Müxtəlif koordinasiya ədədləri üçün quruluşun həndəsi davamlıq sərhədləri

Məlumdur ki, kristal quruluşlarında kationlar yalnız elə vəziyyətləri tutur ki, onun ətrafında müəyyən sayda anionlar yerləşmiş olsun. Kationu əhatə edən, ondan bərabər məsafədə yerləşən və onunla kimyəvi rabitə yaradan anionların sayına kationun koordinasiya ədədi deyilir.

1922-ci ildə Maqnus, kation və anionların radiuslarının nisbətindən asılı olaraq, müxtəlif koordinasiya ədədləri üçün quruluşun davamlıq sərhədlərini, təyin edir. Maqnus göstərir ki,

kimyəvi birləşmənin quruluşu və ya ionların koordinasiya ədədi kationun radiusunun anionun radiusuna nisbətindən asılıdır. Quruluşun stabilliyi o vaxt təmin edilir ki, ionlar yalnız əks işarəli ionlarla təmasda olsun. Anionun ölçüsünü sabit saxlayıb, kationun ölçüsünü dəyişməklə quruluşun stabilliliyin pozulmasını sxematik olaraq, şəkil 12.4 kimi göstərmək olar. Müxtəlif koordinasiya ədədləri üçün quruluşun davamlıq sərhədləri r_k/r_a və ya r_a/r_k ilə təyin olunur. Məsələn, koordinasiya ədədi 6 olan quruluş üçün aşağı davamlıq sərhədini (şəkil 12.5) təyin edək. Şəkil 12.5-də kation ətrafında dörd anion göstərilir, digər iki anion şəkil müstəvisinə nəzərən yuxarıda və aşağıda yerləşir. Şəkil 12.5-dən

$2r_k + 2r_a = 2r_a \sqrt{2}$ olur, buradan $\frac{r_k}{r_a} = \sqrt{2} - 1 = 0.41$ -dir. 0.41 qiyməti

koordinasiya ədədi altı olan quruluşlar üçün aşağı davamlıq sərhəddi hesab olunur. Bu münasibətin tərsi də, yəni $\frac{r_a}{r_k} = 2.44$ eyni mənaya

malikdir.

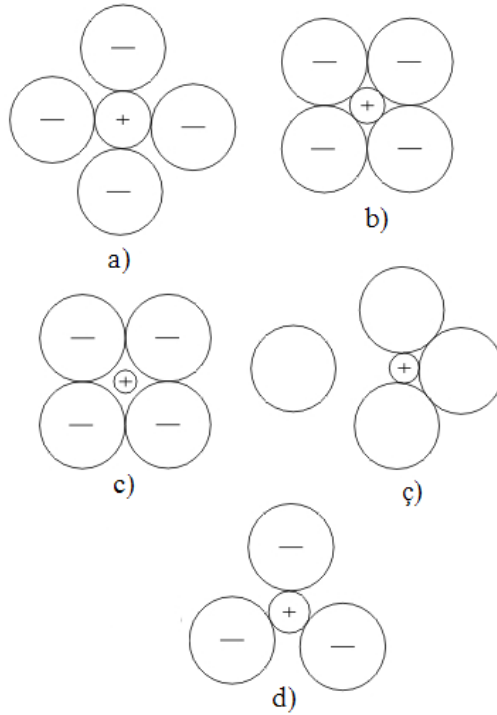
Koordinasiya ədədi 8 olan halda quruluşun aşağı davamlıq sərhəddini təyin etmək olar. Bu kubun təpələri anionların, həcm diaqonallarının kəsişməsi isə kationun mərkəzinə uyğun gələn haldadır

$$2r_a + 2r_k = 2r_a \sqrt{3}$$

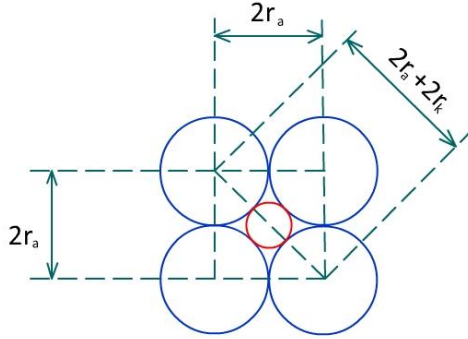
və ya

$$\frac{r_k}{r_a} = 0.73; \quad \frac{r_a}{r_k} = 1.37$$

0.73 (və ya 1.37) qiyməti koordinasiya ədədi 8 olan hal üçün aşağı davamlıq sərhədinə uyğundur, bu qiymət həmçinin koordinasiya ədədi altı olan hal üçün yuxarı davamlıq sərhədi hesab olunur. Müxtəlif koordinasiya ədədləri üçün radiusların münasibəti Maqnus və Qoldşmidt tərəfindən təyin edilmişdir (cədvəl 12.9).



Şəkil 12.4. Quruluşun $\frac{r_k}{r_a}$ nisbətindən asılı olaraq sabillik sxemi. a) stabil quruluş; b) az stabil quruluş; c, ç) qeyri-stabil quruluş; d) kation k.ə. dəyişir yeni stabil quruluş yaranır.



Şəkil 12.5. Koordinasiya ədədi altı olan halda aşağı davamlıqlı quruluş.

Qeyd olunanları düzgün təsəvvür etmək üçün qələvi metalların halogenlərinə nəzər salaq:

| | | | | | | | | | | | |
|-------------|-------|------|------|------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Birləşmələr | LiJ | LiBr | LiCl | NaJ | NaBr | LiF | NaCl | KJ | KB | RbJ | KCl |
| $r_k:r_a$ | 0.31 | 0.35 | 0.38 | 0.45 | 0.50 | 0.51 | 0.54 | 0.60 | 0.68 | 0.68 | 0.73 |
| | <0.41 | | | >0.41<0.73 | | | | | | | |

Cədvəl 12.9

| k.ə. | Münasibətlər | | Hibrid orbitlərin tipləri | Koordinasiya çoxüzlünün forması |
|------|--------------|-----------|---------------------------------------|---------------------------------|
| | $r_k:r_a$ | $r_a:r_k$ | | |
| 2 | 0-0.15 | 6.45-∞ | sp və ya dp | qantel |
| 3 | 0.15-0.22 | 4.45-6.45 | sp^2, dp^2 və ya sd^2 | üçbucaq |
| 4 | 0.22-0.41 | 2.44-4.45 | sp^3 və ya sd^3 | tetraedr |
| 6 | 0.41-0.73 | 1.37-2.44 | $sp^3 d_{x^2-y^2} d_{z^2} (sp^3 d^2)$ | oktaedr |
| 8 | 0.73-1.00 | 1-1.37 | | kub |
| 12 | 1< | 1.37> | | kuboktaedr |

Göstərilən birləşmələr əsasən NaCl tipli quruluşlar əmələ gətirir. Qeyd etmək lazımdır ki, hər bir koordinasiya ədədi üçün yuxarı və aşağı davamlıq sərhədləri bir-birindən xarakterlərinə

görə kəskin fərqlənir. Məsələn: NaCl tipli quruluşlar üçün (k.ə.6) davamlıq sərhədləri 0.41-0.73 təyin olunur və aşağı sərhəd kiçildikdə quruluş stabilliyini itirir, belə ki, anionlar həddindən çox bir-birinə yaxınlaşmış olur. Yuxarı sərhəd keçildikdə isə stabillik dəyişmir, deməli həndəsi faktor quruluşun stabillik sərhədini təyin etmək üçün yeganə faktor deyil. Bunun üçün mütləq energetik faktoru da nəzərə almaq lazımdır.

12.6. Ionların polyarlaşması

Effektiv ion radiusu anlayışı yalnız ilkin yaxınlaşmada, yəni ionlar simmetrik olaraq əks-yüklü ionlarla əhatə olunduğu halda düzgün hesab oluna bilər. Bir sıra birləşmələrin quruluşunun araşdırılması göstərir ki, çox hallarda atomların elektron örtüyü müəyyən qədər deformasiya olunur, bu da ion radiuslarının dəyişməsinə gətirir. Məsələn, karbon qazı molekulunun ölçüsü $R_{CO_2} = 2.44 \text{ \AA}$, oksigen ionunun effektiv radiusu $R_{O_2^-} = 1.33 \text{ \AA}$, karbon kationunun radiusu isə $R_{C^{4+}} = 0.20 \text{ \AA}$ -dir. Adi həndəsi təsəvvürə əsasən karbon qazı molekulunun ölçüsü həmin ionların radiusları cəmindən ibarət, yəni $2 \times 1.33 + 0.20 = 2.86 \text{ \AA}$ olmalıdır. Bu məsafələrin fərqi ionların polyarlaşması ilə izah olunur.

Kiçikyüklü iri anionlar, yükü böyük olan kiçik kationlarla birləşmə əmələ gətirirsə, anionun elektron örtüyü deformasiya olunur. Kiçik kation iriölçülü anionu özünə cəzb edərək, onun effektiv radiusunu azaldır, yəni müəyyən qədər onun elektron örtüyünə daxil olur. Bu effekt polyarlaşma adlanır. Bu halda, elektrik sahəsində, əks işarəli ionların elektrik yüklərinin ağırlıq mərkəzləri sürüşmüş olur və dipol yaranır.

Polyarlaşma atomunun təbiətindən asılı xassə olub, atomun ölçüsü böyüdükcə və elektron örtüyü ilə əlaqə zəiflədikcə artır. Eyni bir elementin atomları müxtəlif birləşmələrdə müxtəlif polyarlaşma qabiliyyətinə malikdir, bu əsasən, birləşmələrdə atomların qarşılıqlı əlaqəsindən asılıdır. Məsələn: xlor ionu NaCl-

da daha güclü polyarlaşır, nəinki HCl-da.

Bəzi ionların deformasiyaya uğrama əmsallarının və ya polyarlaşma əmsallarının qiymətləri cədvəl 12.10-da verilir.

Cədvəl 12.10

| | | | | | | | | | |
|----------------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| Ionlar $\alpha 10^{24}$ | Li ⁺ | Na ⁺ | K ⁺ | Rb ⁺ | Cs ⁺ | F ⁻ | Cl ⁻ | B ⁻ | J ⁻ |
| | 0.075 | 0.21 | 0.87 | 1.81 | 2.79 | 0.99 | 3.05 | 4.17 | 6.28 |
| Ionlar $\alpha 10^{24}$ | O ²⁻ | S ²⁻ | Se ²⁻ | Te ²⁻ | | Na ⁺ | Mg ²⁺ | Al ³⁺ | Si ⁴⁺ |
| | 3.12 | 7.25 | 8.4 | 9.6 | | 0.21 | 0.12 | 0.065 | 0.043 |

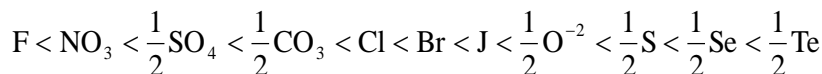
Cədvəl 12.10-da verilən qiymətləri elementlərin dövri sistemi ilə müqayisə etsək, müəyyən qanunauyğunluqlar aşkar edə bilərik.

Ümumiyyətlə, xarici elektron örtükləri təsirsiz qazlara yaxın elektron konfigurasiyalı kationlar, məs: Na⁺, Ca²⁺ və s., 18 elektronlu xarici örtüyə malik olan kationlara, nisbətən, məs: Cu⁺, Ag⁺ və s., nisbətən, qonşu ionları polyarlaşdırır, özü isə zəif polyarlaşmış olur. Kristal quruluşlarında hər bir ion, bir neçə simmetrik əhatə olunmuş ionların təsirinə məruz qalır. Ona görə kristal quruluşlarında dipolun əmələ gəlməsi mütləq olmasa da, ionların mərkəzləri arasındakı məsafənin qısalması və koordinasiya ədədinin azalması müşahidə olunur. Göstərilənləri NaCl tipli quruluşa malik gümüş halogenlərində müşahidə etmək olar (cədvəl 12.11).

Cədvəl 12.11

| Birləşmələr | Ag-X məsafələri, Å | Ion radiuslarının cəmi, Å | Məsafənin kiçilməsi, % | Quruluş tipləri |
|-------------|--------------------------|---------------------------------|---------------------------|--------------------|
| AgF | 2.46 | 2.46 | 0 | NaCl |
| AgCl | 2.77 | 2.94 | 5.8 | |
| AgBr | 2.88 | 3.09 | 6.8 | |
| AgI | 2.99 | 3.33 | 10.3 | ZnS (sfalerit) |

Əgər anionları və anion qruplarını, onların deformasiya olunma dərəcəsiindən asılı olaraq yerləşdirsək, aşağıdakı sıra alınır:



Polyarlaşma nəticəsində elementlərin kimyəvi təbiətində bir sıra dəyişikliklər müşahidə olunur:

1. Polyarlaşma qabiliyyəti yüksək olan atomların birləşmələri qeyri-stabil olur. Məsələn, Bi^{5+} , Pb^{4+} , Tl^{3+} birləşmələrdə polyarlaşma nəticəsində aşağıvalentli birləşmələrə keçir: $\text{Bi}^{5+} \rightarrow \text{Bi}^{3+}$; $\text{Pb}^{4+} \rightarrow \text{Pb}^{2+}$; $\text{Tl}^{3+} \rightarrow \text{Tl}^{+}$ və s;

2. Polyarlaşma qabiliyyəti yüksək olan ion saxlayan birləşmələrdə rabitənin kovalentliyi artır. Atomlararası məsafənin kiçilməsi nəticəsində anionun xarici elektronları kationun nüvəsinə o qədər yaxınlaşır ki, elektron eyni vaxtda kation və aniona aid olur-yəni rabitənin kovalent xarakteri güclənir. Belə prosesdə, ionlar anion qrupları və ya kompleksləri yaradır $|\text{CO}_3|^{2+}$, $|\text{NO}_3|^{-}$, $|\text{SO}_4|^{2-}$, $|\text{PO}_4|^{3-}$, $|\text{SiO}_4|^{4-}$ və s;

3. Polyarlaşma quruluş tipinin dəyişməsi və koordinasiya ədədinin azalmasının səbəblərindən biridir. Polyarlaşmanın artması ilə quruluş tiplərinin aşağıdakı kimi dəyişməsi müşahidə olunur: ion tipli quruluş \rightarrow laylı quruluş \rightarrow molekulyar quruluş;

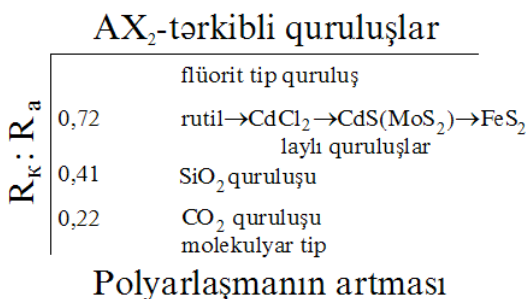
4. Polyarlaşma nəticəsində həllolmanın azalması, atomlararası məsafənin kiçilməsi ilə izah olunur. Məsələn: Ag-halogenləri (cədvəl 12.11);

5. Bir sıra duzlarda polyarlaşma ilə rəng arasında asılılıq müşahidə olunur. Rəngin dəyişməsi xalkofil elementlərin sulfid, selenid və telluridlərində daha güclü nəzərə çarpır. Məsələn, hal-kofil elementlərin yodidlərində: AgJ – limonu-sarı, HgJ_2 – açıq-qırmızı, TlS_2 -qara rənglidir.

AX_2 -tərkibli birləşmələrin quruluşuna polyarlaşmanın təsirini V.M.Qoldşmidtin sxemi ilə izləmək olar. Sxemdən (şəkil 12.6) göründüyü kimi, polyarlaşmanın artması və koordinasiyanın paralel olaraq azalması, ion tipli quruluşdan molekulyar tipli quruluşa keçid

yaradır. $r_k:r_a$ nisbətindən asılı olaraq aralıq laylı quruluşlarda yaranır, məsələn: $CdCl_2 \rightarrow CdS_2 \rightarrow MoS_2$ və pirit FeS_2 tipli quruluşlar.

Atom və ionların göstərilən xüsusiyyətlərini, temperaturun artması və təzyiğin azalması ilə hissəciklərin ölçüsünün dəyişməsinə nəzərə alaraq V.M.Qoldşmidt aşağıdakı kristallokimyəvi qanunauyğunluğu göstərir: «Kristal quruluşları-quruluş vahidlərinin (atomlar, ionlar, komplekslər) müəyyən münasibətində, onların ölçüləri və polyarlaşma qabiliyyətinə uyğun yaranır».



Şəkil 12.6. Polyarlaşmanın kristal quruluşuna təsiri.

12.7. Ion tipli quruluşlar üçün Polinq qaydaları

Məlumdur ki, material hissəciklərin radiuslarının nisbəti, sıx yerləşmə prinsipi, birləşmələrin stexiometrik tərkibi, bir sıra hallarda sadə ion və metallik birləşmələrin quruluşunu müəyyən etməyə imkan verir. Ion tipli quruluşlar üçün əsas şərtlərdən biri hər bir ionun maksimal sayda əks işarəli ionlarla əhatə olunma meylidir. Bu quruluşun müəyyən kiçik hissəsində kation və anionun yüklərinin kompensasiya olunması hesabına yaranır və qəfəsin enerjisini minimuma endirir.

1928-ci ildə Amerika kimyaçısı, Nobel mükafatı laureatı L.Polinq eksperimental məlumatlar və sadə nəzəri mülahizələr əsasında bir neçə qayda göstərmişdir. Bu qaydalar ion tipli

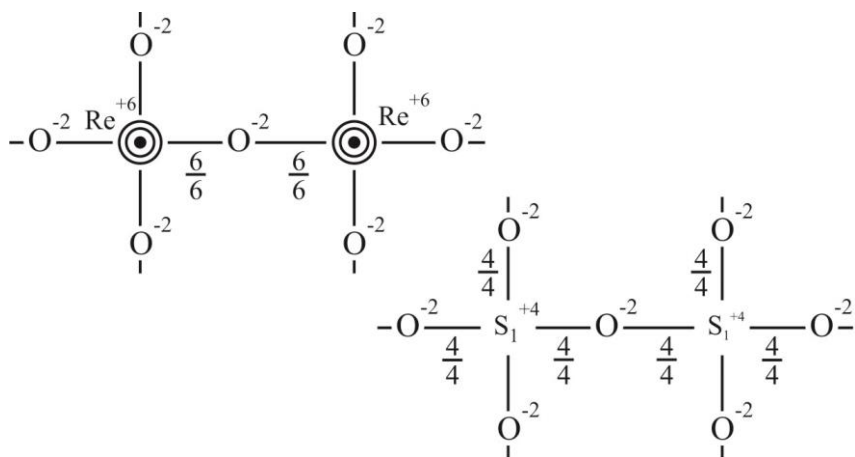
quruluşlarda koordinasiya ədədini, koordinasiya çoxüzlülərin biri-birinə münasibətini təyin etməyə imkan verir. İon və ion-kovalent xarakterli quruluşların öyrənilməsində Polinq qaydaları böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bu qaydalar müəyyən tipli kristal quruluşlarının yaranma səbəblərini izah edir və müvafiq quruluşa uyğun kimyəvi tərkibləri proqnozlaşdırmağa imkan verir.

1-ci qayda. İon tipli quruluşlarda hər bir kation ətrafında anionlardan ibarət koordinasiya çoxüzlülər yaranır. Bu çoxüzlülərdə kation-anion məsafəsi onların radiuslarının cəmi r_k+r_a , kationun koordinasiya ədədi isə radiusların nisbəti (r_k/r_a) ilə təyin olunur. Bu qayda yuxarıda göstərilən məlumatların nəticəsi olduğundan izahata ehtiyac qalmır.

2-ci qayda. Stabil ion tipli quruluşlarda hər bir anionun elektrostatik valentliyi onu əhatə edən kationların elektrostatik əlaqə qüvvələrinin cəminə bərabərdir. Anionların kationlarla əmələ gətirdiyi elektrostatik əlaqənin gücü $S_k = z_k/n_k$ ilə təyin olunur, burada z_k -kationun valentliyi, n_k -kationun koordinasiya ədədidir. Buna görə qaydanı belə ifadə etmək olar: $z_a = \sum_k S_k$. Bu

cəmləmədə anionu əhatə edən bütün kationlar nəzərə alınmalıdır. Qaydanı bir neçə quruluş tipində nümayiş etdirək. Məsələn: silisium-4 oksidin bütün polimorf formalarında hər bir silisium ionu dörd oksigen və hər bir oksigen ionu iki silisiumla əlaqədə olur (polimorf formalar Si-O-Si bucaqlarının qiymətlərinə görə fərqlənir), yəni $Si^{4+} \rightarrow 4(O^{2-})$, $O^{2-} \rightarrow 2(Si^{4+})$ (stişovit-SiO₂-quruluşundan başqa, bu quruluşda $Si^{4+} \rightarrow 6(O^{2-})$, $O^{2-} \rightarrow 3Si^{4+}$ olur).

Bu qayda müəyyən quruluş tiplərində mümkün kimyəvi birləşmələrin əmələ gələcəyini əvvəlcədən deməyə imkan verir. Bu amil stabil koordinasiya ədədli kationlar seçildikdə daha düzgün olur. Söylənilənləri ReO₃ quruluşunda (perovskit tipli quruluş) nümayiş etdirmək olar. Bu tipli quruluşlarda, yükü böyük olan kationun koordinasiya ədədi altıdır, yəni $Re^{6+} \rightarrow 6(O^{2-})$ əhatə olunur, hər bir oksigen $2Re^{6+}$ ilə əlaqə yaradır,



Beşvalentli niobium üçün altılıq koordinasiyanın səciyyəvi olduğunu nəzərə alıb $\text{Re}^{6+} \rightarrow \text{Nb}^{5+}$ əvəz etsək, quruluşun saxlanması şərti ilə və vakansiyada əlavə olaraq - yükü kiçik ölçüsü böyük kation (boşluğun həmçinin böyüklüyünə görə) yerləşməlidir. Bu tip quruluşda CaTiO_3 tərkibinin mümkünlüyü və vakansiyada yerləşən atomun koordinasiya ədədinin 12 olmasına görə, belə quruluşda NaNbO_3 tərkibinin də mümkünlüyünü demək olar. Bu hal üçün

$$z_{\text{O}^{2-}} = \frac{5}{6} \times 2 + \frac{1}{12} \times 4$$

olur.

Perovskit tip quruluşa $\square \text{Re}^{6+} \rightarrow \text{Na}^+ \text{Nb}^{5+} \rightarrow \text{Ca}^{2+} \text{Ti}^{4+}$ əvəz olunmasının nəticəsi kimi baxmaq olar.

Əgər $\text{Ca}^{2+} \text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{TR}^{3+} \text{Al}^{3+}$ əvəz olunması aparsaq, bu tip quruluşa malik LaAlO_3 birləşməsi alınır. Maraqlıdır ki, oktaedrdə yerləşən kationu, yükü iki dəfə az kationla əvəz etdikdə, anionun yükü də iki dəfə azalmış olur, və quruluş tipi də saxlanır. Məsələn: KMgF_2 birləşməsinin quruluşunda:

$$z_{\text{an}} = \frac{2}{6} \times 2 + \frac{1}{12} \times 4 = 1$$

olur.

Bu qanunauyğunluğu nəzərə alıb, peroskit tipli quruluşa malik bir sıra birləşmələr göstərmək olar (cədvəl 12.12).

Cədvəl 12.12

| | | | | | | |
|-------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|--------------------|--------------------|-------------------|
| □ReO ₃ | NaNbO ₃ | CaTiO ₃ | CaSnO ₃ | BaHfO ₃ | YAlO ₃ | KMgF ₃ |
| | KNbO ₃ | SrTiO ₃ | SrSnO ₃ | SrHfO ₃ | LaAlO ₃ | KNiF ₃ |
| | NaWO ₃ | BaTiO ₃ | BaSnO ₃ | BaThO ₃ | LaCrO ₃ | KZnF ₃ |
| | | CaTiO ₃ | CaGeO ₃ | | LaMnO ₃ | |
| | | (yük t ⁰ -da) | | | LaFeO ₃ | |
| | | RbTiO ₃ | BaGeO ₃ | | | |
| | | CaZrO ₃ | CdGeO ₃ | | | |
| | | SrZrO ₃ | | | | |
| | | RbZrO ₃ | | | | |

Göstərmək olar ki, bu tipli quruluşları $(K_{1/2}La_{1/2})TiO_3$, $Sr(Ga_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ və ya $(Ba_{1/2}K_{1/2})(Ti_{1/2}Nb_{1/2})O_3$ birləşmələri də yaradır. Belə halda quruluşlar bir neçə perovskit elementar qəfəsindən ibarət olmalıdır.

3-cü qayda. İki koordinasiya çoxüzlü arasında ümumi həndəsi elementin (til, təpə və xüsusən üzün) olması ion tipli quruluşların stabilliyini azaldır, bu effekt yükü böyük koordinasiya ədədləri kiçik olan kationlar üçün daha kəskin olur. İon radiuslarının nisbəti aşağı sərhədə yaxın olduqda, bu təsir daha güclü olur.

Bu qayda, qonşu koordinasiya çoxüzlülərdə yerləşən kationların bilavasitə kulon itələmə qüvvəsinin nəticəsidir. Belə ki, koordinasiya çoxüzlülərin til və üzrlərlə birləşməsi, onların mərkəzləri arasında məsafəni azaldır, bununla da itələmə qüvvəsi artır. Asanlıqla hesablamaq olar ki, qonşu oktaedrin mərkəzləri arasındakı məsafə ümumi təpə, til və üzə malik olduqda müvafiq olaraq 1:0.71:0.56 münasibətdə olur, tetraedrlər üçün isə bu münasibət müvafiq olaraq 1:0.58:0.33 olur.

Koordinasiya çoxüzlülərin həndəsi elementlərini ümumiləşdirməsi, bilavasitə kationun yükü və ölçüsündən asılı

olur. Koordinasyon çoxüzlülərdə üzlərin ümumiləşməsi çox az hallarda rast gəlir (seziyum-xlor quruluşunda kublar üzlərlə birləşir). Tillə birləşmiş koordinasyon çoxüzlülər-oktaedrlər qeyri-üzvü birləşmələrdə geniş yayılmışdır (natrium-xlor, titan-oksidi tip quruluşlarda). Silikatların quruluşlarında quruluşu xarakterizə edən Si-O tetraedrlərinin heç birində üzvlə və tillə birləşmə rast gəlmir. Tetraedrlər üçün təpələrini ümumiləşdirmək xarakterikdir. Polinqin üçüncü qaydası ilə silikat və alümosilikatların quruluşunda daha çox miqdarda Si-O tetraedr radikallarının əmələ gəlməsi izah olunur. Ancaq bu hal yükü kiçik tetraedrik kationlar üçün çox xarakterik deyil, məsələn, iki beril tetraedrləri tilləri ilə birləşərək $|\text{Be}_2\text{O}_6|^{8-}$ -tərkibli dimerlər əmələ gətirir.

4-cü qayda. Müxtəlif tipli kation saxlayan kristallarda yükü böyük koordinasiya ədədi kiçik olan kationlar bir-biri ilə koordinasiya çoxüzlülərinin elementlərini ümumiləşdirməyə meyl etmirlər. Bu əvvəlki qaydanın başqa cür ifadəsi kimi başa düşülür. Məsələn, perovskit tipli quruluşlarda (CaO_{12}) kuboktaedr çoxüzlüləri ümumi üzə və tillə malik olduğu halda $|\text{TiO}_6|$ oktaedrləri yalnız təpələri ilə birləşir. Sulfatlarda $|\text{SO}_4|^{2-}$ tetraedrləri ümumi həndəsi elementə malik olurlar və s.

5-ci qayda. Stabil ion tipli quruluşlarda müxtəlif quruluş qruplarının minimumluq əhəmiyyəti mövcuddur. Bu qayda kristal qəfəsinin enerjisinin minimumluq meylinin nəticəsidir. Məsələn: ümumi kristallokimyəvi formulu $\text{R}_3^{2+}|\text{R}_2^{3+}(\text{SiO}_4)_3|$ kimi xarakterizə olunan qranat tipli quruluşları, $|\text{R}^{3+}\text{O}_6|$ -oktaedrləri ilə $|\text{SiO}_4|$ - tetraedrlərinin təpələrini birləşdirmələrindən yaranan karkas kimi qəbul etmək olar. Bu halda iri ölçülü R^{2+} -kationları (k.ə. 8) karkas boşluqlarında yerləşir. Qrossulyarın $\text{Ca}_3\text{Al}_2|\text{SiO}_4|_3$ quruluşunda elektrostatik əlaqə qüvvələrinin gücü $S_{\text{Ca}^{2+}} = \frac{+2}{8}$,

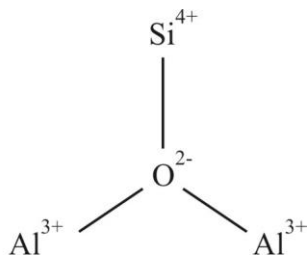
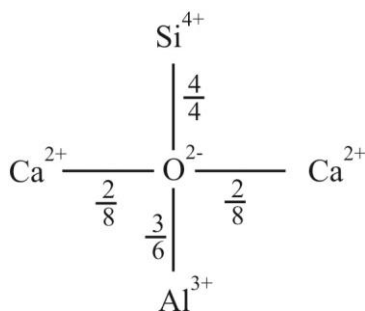
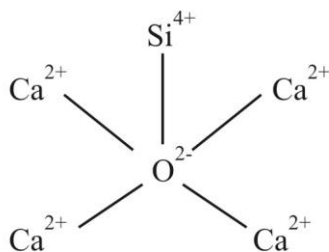
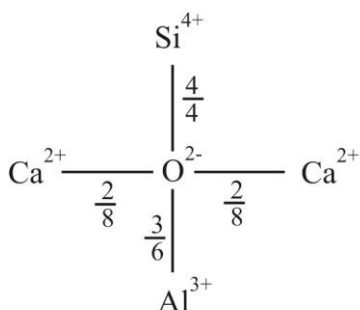
$S_{\text{Al}^{3+}} = \frac{+3}{6}$ və $S_{\text{Si}^{4+}} = \frac{+4}{4}$ olur. Oksigen atomları üçün

$Z_{O^{2-}} = \sum S_k$ şərtinin ödənilməsindən ötrü, ionlar aşağıdakı variantlarda kationlarla əhatə oluna bilər.

$$Z_0 = \sum S_k = 4 \times \frac{2}{8} + 1 = 2, \quad Z_0 = \sum S_k = 2 \times \frac{3}{6} + 1 = 2$$

olur.

Bu qayda tələb edir ki, quruluşda bütün oksigenlər üçün koordinasiya eyni olsun. Bunun üçün oksigenlərin hər üç tipli kationla əlaqədə olması tələb olunur. Göstərilən quruluş tipi üçün oksigenlər mövcud kationlarla aşağıdakı kimi əhatə oluna bilər:



MƏSƏLƏLƏR

Müxtəlif tip rabitələr üçün ion radiuslarının qiymətini məlum qəbul edərək aşağıdakı məsələləri həll edin:

12.1. NaCl-tip quruluşlarda (MgO, CaO, MnO), qəfəs parametrlərini təyin etməli.

- 12.2. ZnS-quruluşunda Zn-S rabitəsinin kovalent olduğunu nəzərə alaraq, kubik qəfəsin parametrlərini təyin etməli.
- 12.3. CsCl-quruluşun «psevdo» kubik həcmə mərkəzləşmiş qəfəs olduğunu bilərək, Cs-Cl məsafəsini və qəfəs parametrlərini təyin etməli.
- 12.4. CaF₂ (flüorit) quruluşunda, qəfəsin parametrlərini təyin etməli.
- 12.5. Göstərilən (13.1, 13.2, 13.3, 13.4 məsələlər) məsələlərdə kationun koordinasiya ədədini təyin etməli və kənarçıxmaların izahını verməli.
- 12.6. Cu, Fe, Mn elementlərinin müxtəlif modifikasiyaları üçün qəfəs parametrlərini təyin etməli.
- 12.7. Cu-Au bərk məhlul əmələ gətirməsini, qəfəsin üzlərə mərkəzləşmə yaratmasını nəzərə alaraq, komponentlərin müxtəlif miqdarı üçün qəfəs parametrlərini təyin edib, bu qiymətlərlə kimyəvi tərkib arasında asılılıq yaratmalı.
- 12.8. ZnS (sfalerit) – radiuslar cədvəlindən istifadə edərək, birləşmənin sıxlığını hesablamalı (quruluş tipi məlum olan halda).
- 12.9. ZnS (sfalerit), quruluşunda parametrin $a=5.41\text{Å}$ olduğu halda, radiuslar cədvəlindən istifadə edərək, Zn-S rabitəsinin ion deyil, kovalent tipli olduğunu göstərməli.
- 12.10. NaCl quruluşunda qəfəs parametri $a=5.41\text{Å}$, ion radiusu $r_{\text{Cl}^-} - 1.81\text{Å}$ olduğu halda, əks işarəli ionların təmasda olduğunu qəbul etməklə r_{Na^+} tapmalı.
- 12.11. $r_{\text{Mg}^{2+}} = 0.74 r_{\text{O}^{2-}} = 1.36\text{Å}$ olduqda, ionların təmasda olduğunu nəzərə alaraq, MgO qəfəs parametrini təyin etməli.
(MnSe $a = 5.54\text{Å}$, $r_{\text{Mn}^{2+}} = 0.80\text{Å}$ olduğu halda, $r_{\text{Se}^{2-}}$ təyin etməli).
- 12.12. AB tipli birləşmələrin quruluşunda üzlərə mərkəzləşmiş kubik qəfəs yaranır, A-atomunun 000, B-atomunun $\frac{1}{2}\frac{1}{2}0$ -da yerləşdiyini nəzərə alaraq, A-atomunun k.ə. və koordinasiya çoxüzlünün formasını təyin edin.
- 12.13. AB₂-tip quruluşlarda üzlərə mərkəzləşmiş kubik qəfəs yaranır,

A atomu 000, B-atomu $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ və $\frac{1}{4} \frac{3}{4} \frac{1}{4}$ yerləşməsinə nəzərə

alaraq A atomunun B-yə nəzərən koordinasiya ədədini təyin etməli. A vəziyyətində kalsium, B vəziyyətində isə flüor atomlarının yerləşməsinə nəzərə alaraq, kalsium-flüoridin göstərilən tip quruluş əmələ gətirə bilməsini isbat etməli.

($\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{O}^{2-}$; $\text{F}^- \rightarrow \text{Na}^+$ əvəz olunmasını nəzərə alaraq natrium-oksidin bu tipli quruluş yaratmasını isbat etməli).

KRISTAL QURULUŞLARINDA KİMYƏVİ RABİTƏ TIPLƏRİ

Fizika elminin son nailiyyətləri atomun proton və elektronlardan başqa daha kiçik hissəciklərdən təşkil olduğunu meydana çıxarmışdır. Həmin hissəciklər atomun təşkili və mövcudluğu üçün zəmin yaradır. Hissəciklərin müəyyən qanunauyğun yerləşməsi və məhdudluğu kimyəvi elementlərin istənilən sayda ola bilməməsinə gətirib çıxarır, yəni elementlərin məhdud sayda olması atomun quruluşundakı qanunauyğunluqlarla bilavasitə əlaqədardır. Mövcud kimyəvi elementlərin də bir-birilə çoxlu sayda kombinasiyası ola bilər, ancaq bu kombinasiyaların hamısı kimyəvi birləşmə doğurmur. Bunun səbəbi isə kimyəvi rabitələrin təbiəti və kristallik sistemlərdə simmetriya nəzəriyyəsi ilə izah olunur. Göstərilən elementlər arasında əlaqə yaratmaq üçün atomun quruluşu və kristallik maddələrdə kimyəvi rabitənin təbiətinə nəzər salmaq.

13.1. Atomun elektron quruluşu

1911-ci ildə Rezerford təcrübədə isbat etmişdir ki, hər bir atom mənfi yüklü elektronlardan və müsbət yüklü nüvədən ibarətdir. Klassik mexanikanın qanunlarına tabe olaraq elektronlar nüvə ətrafında fırlanır, bu mənzərəyə Rezerforda görə atomun *planetar modeli* deyilir.

Planetar sistemdən fərqli olaraq atomda qravitasiya cazibə qüvvəsi yox, elektrik qüvvəsi təsir edir. Elektronla nüvənin qarşılıqlı təsiri Kulon qanunu ilə təyin olunur. Nüvənin yükü $+ze$, elektronun yükü $-e$ olduğundan, nüvə ilə elektronun qarşılıqlı təsiri $\frac{ze^2}{r^2}$ olur. Bu qüvvə, elektronlar orbitlər üzrə

hərəkət etdikdə, mərkəzəqaçma qüvvəsinə uyğun gəlir və $\frac{mv^2}{r}$ ilə tarazlaşdırılır, yəni

$$\frac{ze^2}{r^2} = \frac{mv^2}{r} \quad (13.1)$$

Belə model klassik mexanika nöqtəyi-nəzərdən qeyri-stabil olur, birincisi, nüvə ətrafında fırlanan elektron enerjisi itirir, ikincisi, bu model atomların spektrlərinin xətti-xarakteristik sahəsini izah etməyə imkan vermir. Bu ziddiyyətlər Bor tərəfindən inkar olunmuşdur. Bor göstərmişdir ki, atomların stabilliyi onlarda diskret halın olması, yəni yalnız müəyyən nisbətlə enerjilərdə və şüalandırma qabiliyyətinin olması ilə izah olunur.

Enerjinin kvantları haqqında konsepsiyaya müvafiq olaraq, Plank (1900) göstərmişdir ki, elektromaqnit şüalarının udulma və ayrılması diskret proporsiyalarla gedir, yəni E enerjili kvantlar, şüalanmanın tezliyi ilə mütənasib olur:

$$E=hf \quad (13.2)$$

burada, h-Plank sabiti, $6.62491 \times 10^{-24} \approx 6.625 \times 10^{-27}$ erq.san bərabər olur.

Məlumdur ki, elektronların atomda vəziyyəti Şredinger tənliyi ilə təyin olunur. Bu tənliyə üç komponent daxil olur: ψ_{nlm_l} , E, H.

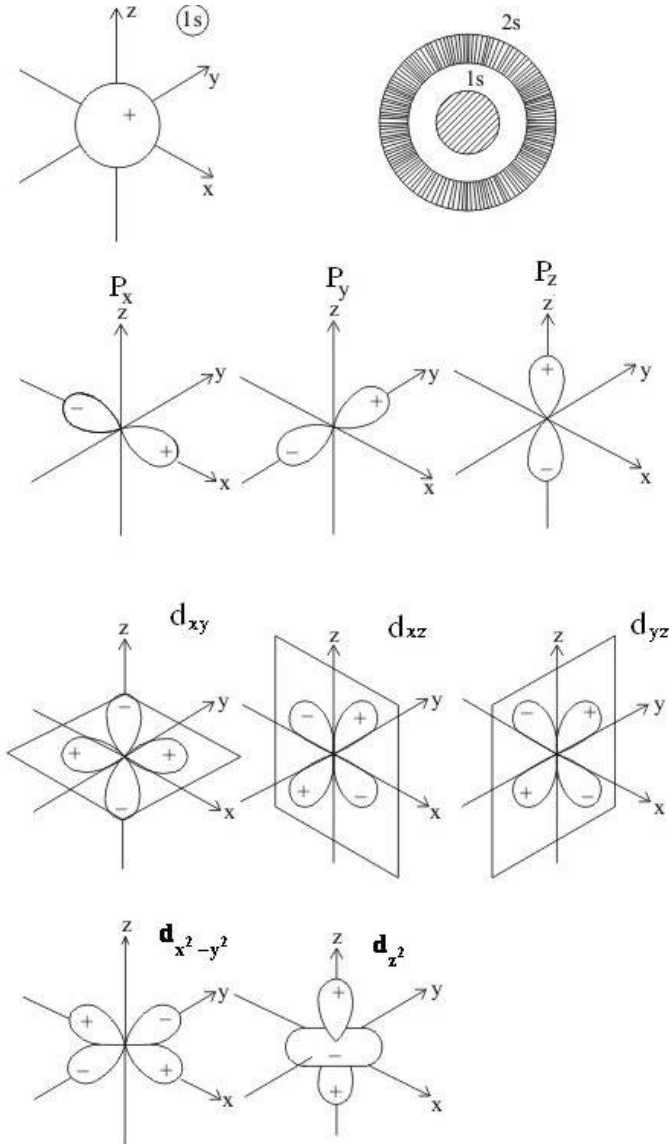
1. Şredinger tənliyinin həlli, xüsusi dalğa funksiyasını – ψ_{nlm_l} qiymətini təyin edir, bu da bir elektrona tətbiq olunduqda atom orbitalı (AO) adlanır və n, l, m_l kvant ədədləri ilə təyin olunur. AO təyin etmək, kvant ədədlərinin müəyyən qiymətlərinə uyğun elektron sıxlığının formasını, ölçüsünü və paylanmasını təsvir etmək deməkdir (şəkil 13.1).

2. Dalğa funksiyasına, Şredinger tənliyinin həlli ilə hesablanan E-nin müəyyən qiyməti uyğun gəlir.

3. Şredinger tənliyinin konkret forması hamiltonian operatoru (H) ilə təyin olunur.

Atom orbitlərinin işarələnməsi.

1) l-kvant ədədinə malik orbitallar aşağıdakı kimi işarə olunur:



Şekil 13.1. Atomlarda elektron sıklıklarının paylanma formları.

$$l = 0, 1, 2, 3, 4, 5, \dots$$

s, p, d, f, g, h, ...

energetik səviyyələrin sayı $z=2l+1$ və yarım qruplarda elektronların sayı $=2(2l+1)$ ilə təyin olunur.

2) n -baş kvant ədədi, göstərilən hərflər qarşısında qoyulur. Məsələn: 1s orbitində $n=1$, $l=0$; 2p orbitində $n=2$, $l=1$; 3d orbitində $n=3$, $l=2$; 4f-orbitində $n=4$, $l=3$ olur və s.

3) m_l – maqnit kvant ədədi sağda hərflərin indeksi kimi verilir: $2P_0$ (və ya $2P_z$); $3d_2$ (və ya $3d_{xy}$) və s. (şəkil 13.1).

Kvant ədədləri n , l , m_l aşağıdakı qiymətləri alır:

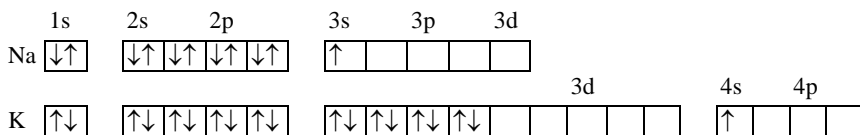
$$\begin{aligned}n &= 1, 2, 3, 4, 5, 6, \dots \\K, L, M, N, Q, P, \dots \\l &= (n-1), \dots, 0 \\m_l &= l, (l-1), \dots, 0, -(l-1), -l, \dots\end{aligned}$$

Cədvəl 13.1-də kvant ədədlərinin ixtiyari qiymətləri üçün Ψ_{nlm_l} uyğun mümkün elektron qruplarının quruluş cədvəli verilir.

Elektronun vəziyyəti spin (s) adlanan başqa bir kvant ədədi ilə səciyyələnir. Elektronun spin vəziyyəti, elektronun fırlanma hərəkət miqdarının xüsusi momenti ilə müqayisə olunur. Bu kvant ədədi yalnız iki qiymət alır $s = \pm \frac{1}{2}$. Pauli prinsipinə görə eyni bir energetik halda iki elektron ola bilməz. Buna görə də n, l və m eyni qiymətlərində iki elektronun s qiyməti işarəcə fərqli olur $\left(s = +\frac{1}{2}, s = -\frac{1}{2} \right)$. Bu halda spinlərin antiparalelliyindən söhbət gedir və bu ($\uparrow\downarrow$) və ya ($+ -$) işarələri ilə göstərilir.

Bu təsnifat əsasında Pauli qadağanlığını nəzərə alaraq, dövrü sistemdə atomların elektron quruluşunu asanlıqla təsvir etmək olar. Dövrü sistemdə hər növbəti atomun elektronları əvvəlki atomdan bir elektron çox olur və orbitalarda ardıcıl paylanır. Bu qanunauyğunluqdan kənar çıxma halı ilk dəfə kalium, kalsium, skandium atomlarında müşahidə olunub, belə ki, 3d yarım səviyyəsi dolmadığı halda elektron 4s yarım səviyyədə

yerləşir. Söylənənləri bir neçə misalda göstərmək olar:



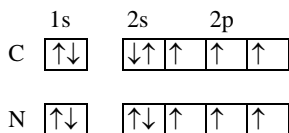
Cədvəl 13.1

Atomların elektron qruplarının quruluşu

| Elektron qrupu | n | $l \leq n-1$ | Yarımqruplar | Yarımqruplarda səviyyələrin miqdarı | Yarımqrup elektronların sayı | qruplarda səviyyələrin sayı | qruplarda elektronların sayı | Atom orbitallarının işarələnməsi |
|----------------|---|--------------|--------------|-------------------------------------|------------------------------|-----------------------------|------------------------------|---|
| K | 1 | 0 | s | 1 | 2 | 1 | 2 | 1s |
| L | 2 | 0 | s | 1 | 2 | 4 | 8 | 2s |
| | | 1 | p | 3 | 6 | | | $2p_x, 2p_y, 2p_z$ |
| M | 3 | 0 | s | 1 | 2 | 9 | 18 | 3s |
| | | 1 | p | 3 | 6 | | | $3p_x, 3p_y, 3p_z$ |
| | | 2 | d | 5 | 10 | | | $3d_{xy}, 3d_{xz}, 3d_{yz}$ $3d_{(x^2-y^2)}, 3d_{z^2}$ |
| N | 4 | 0 | s | 1 | 2 | 16 | 32 | 4s |
| | | 1 | p | 3 | 6 | | | $4p_x, 4p_y, 4p_z$ |
| | | 2 | d | 5 | 10 | | | $4d_{xy}, 4d_{xz}, 4d_{yz}$ |
| | | 3 | f | 7 | 14 | | | $4d_{(x^2-y^2)}, 4d_{z^2}$ $4f_{xyz}, 4f_{x^3}, 4f_{y^3}$ $4f_{z^3}, 4f_{xz^2}, 4f_{yz^2}$ $4f_{(x^2-y^2)}$, $4f_{z(x^2-y^2)}$ |

Dövri sistemdə elementlərin elektron quruluşunun ikinci

xüsusiyyəti valent yarım səviyyəsində, elektronların ilk etapda m qiyməti müxtəlif olan eyni kvant vəziyyətlərini doldurmasıdır, bu halda s qiyməti eyni olur, yəni valent elektronlarının spini paralel olur. Məsələn:



Bütün kimyəvi elementlərin atomlarının nüvəsi proton və neytronlardan ibarətdir. Hər bir proton $+1.6 \cdot 10^{-19}$ müsbət yükə malik olur, neytronun isə yükü olmur. Protonun kütləsi $1.675 \cdot 10^{-24}q$, elektronun kütləsi $9.1 \cdot 10^{-28}q$ olur. Hər bir atomun nüvəsində elementin atom nömrəsinə bərabər sayda proton olur (yəni elektronun sayı qədər). Eyni kimyəvi element atomlarının nüvəsində neytronların sayı müxtəlif ola bilər. Bu da kimyəvi elementlərin bir neçə izotopa malik olmasına gətirir. Beləliklə, elementlərin izotopları bir-birindən atom çəkilərinə görə fərqlənir. Göstərilən çəkilərin müqayisəsi göstərir ki, atomun kütləsi əsasən nüvədə cəmləşmişdir.

Normal halda elektronlar atomun daxili elektron örtüyünü tam doldurur, buna görə də bu halda minimum enerjiyə malik olur. Boş orbitallara elektronların daxil olması, atom sistemində müəyyən enerji porsiyasının udulması ilə müşayiət olunur. Bu da enerjinin yüksəlməsi ilə nəticələnir ki, bu vəziyyətə atomun həyəcanlanmış halı deyilir.

Atomda hər bir elektronun atomu tərk etməsi üçün enerjinin müəyyən maksimal qiyməti olur. Bu enerjiyə həyəcanlanma enerjisi deyilir və qiyməti ionlaşma enerjisinin qiymətinə uyğun gəlir. Elektronların hansı energetik səviyyədən qopmasından asılı olaraq ionlaşma enerjisinin qiyməti dəyişir.

Atomlar xarici elektron örtüklərinə bir və ya bir neçə elektron qəbul edə bilər. Bununla atom mənfi yüklənir və anion adlanır.

Hər bir atomda bu proses enerjisinin udulması və ya ayrılması ilə müşayiət olunur. Bu enerjinin qiyməti, atomun elektron hərisliyi adlanır. Elektron hərisliyi enerjisinin qiyməti atomun qəbul etdiyi elektronların sayından asılı olur.

Atomun elektron quruluşunun araşdırılması kimyəvi rabitənin təbiətini öyrənmək üçün dəyərlidir. Kristal quruluşların təsnifatında kimyəvi rabitə əsas kimi qəbul olunur. Quruluşların bir kimyəvi rabitədən digərinə keçməsi müəyyən kristallokimyəvi və quruluş əlamətlərinin dəyişməsi kimi qiymətləndirilir. Bu da quruluşda atomların yerləşməsinə müəyyən tələblər qoyur.

13.2. İon rabitəsi

Təsirsiz qazların adi şəraitdə kimyəvi birləşmələr əmələ gətirə bilməməsi, bu elementlərin atomlarının xarici elektron örtüyünün stabil olması ilə əlaqədardır. Helium atomunun xarici örtüyündə iki elektron, digər təsirsiz qazların xarici örtüyündə səkkiz elektron olur. Kimyəvi birləşmələrdə atomların elektron quruluşunun tədqiqi müəyyən etmişdir ki, bir sıra hallarda atomların elektron örtüyü təsirsiz qazların elektron quruluşuna analoji olur. Belə atomlar birləşmələrdə elektron itirərək və ya qəbul edərək ion halına keçir və bunun nəticəsində xarici elektron örtüyü stabilləşir.

Çox hallarda xarici elektron örtüyü 8, bəzən isə 18 tamamlanan anion və kation formaları yaranır. İontipli rabitəli, müxtəlif kimyəvi elementlərdən birləşmələrin əmələgəlmə prosesini iki etapa ayırmaq olar:

a) Neytral atomlardan müsbət və mənfi yüklü ionların yaranması;

b) Müxtəlifadlı ionların bir-birini cəzb etməsi nəticəsində kimyəvi birləşmənin yaranması.

Bu anlayışlar ilk dəfə Kossel (1916 il) tərəfindən inkişaf etdirilmiş və ion tipli rabitə adlandırılmışdır. İon tipli kristallarda atomlararası məsafə anion və kationların cazibə qüvvəsinin və onların elektron örtüklərinin itələmə qüvvəsinin tarazlaşması nə-

ticəsində yaranır. Həmçinin ölçülərindən asılı olaraq müxtəlif işarəli ionların bir-birini maksimum sayda əhatə etmə meyli müşahidə olunur. NaCl, CsCl birləşmələrində ionların birvalentli olması, o demək deyildir ki, quruluşda Na–Cl və ya Cs–Cl rəhbəri eyni olsun. Belə anlayış tamamilə səhvdir. Belə ki, NaCl tipli quruluşda hər bir ion altı, CsCl tipli quruluşda isə səkkiz əks-şarəli ionla əhatə olunur.

Ion tipli kristal quruluşlarında elektrostatik qarşılıqlı təsir enerjisinə hesablamaq üçün Kulon qanunundan istifadə edərkən, ionlar deformasiya olunmamış yüklü kürələr kimi təsəvvür olunur. Təbii ki, belə ümumi halda olan nəzəriyyə, yalnız zəif polyarlaşan ionlar üçün qənaətbəxş nəticələr verə bilər. Polyarlaşmanın artması ionların elektrostatik yükləri arasında əlavə qarşılıqlı təsir və ion dipolları yaradır, bu da atomlararası məsafənin qısalmasına və quruluş enerjisinin artmasına gətirir. Bu amilin effekti kristallarda ionların polyarlaşma və polyarlaşdırma qabiliyyətindən asılıdır.

Aşağıdakı tənlikdə «a» polyarlaşmanın mütənasiblik əmsalı adlanır:

$$\mu_1 = aE. \quad (13.3)$$

Burada μ_1 – qeyd olunmuş dipol momenti, E-bircinsli elektrik sahəsinin gərginliyidir. Ion tipli kristallarda hər bir ionun elektrik yükü hesabına yaranan sahəsi qonşu ionları polyarlaşdırır, yəni onların simmetrik elektron örtüyünü deformasiyaya uğradır və mənfi yükün ağırlıq mərkəzini uyğun istiqamətdə sürüşdürür. Bununla «a» polyarlaşması müəyyən ölçülü həcmə malik olur.

Beləliklə, ən böyük polyarlaşma iriölçülü ionlarda, yəni əsasən anionlarda olur. Ölçüləri iri olan anionlardan, bir valentliyə nisbətən ikivalentli anionlar daha çox polyarlaşır.

Quruluş enerjisi, polyarlaşma qarşılıqlı təsirinin payı μ_1 -dipol momentindən, sahənin gərginliyi E-dən asılı olur. Sonuncu sahə yaradan ionların yükü və radiusları ilə təyin olunur:

$$E = \frac{eZ}{r^2} \quad (13.4)$$

Buna görə də yükü böyük olan kiçik kationlar nəzərə çarpacaq dərəcədə polyarlaşma qabiliyyətinə malik olurlar.

Beləliklə, polyarlaşma effektinin quruluş enerjisininə payı, kristal ikivalentli iri anionlar və yükü böyük kiçikölçülü kationlara malik olan halda böyük olur.

Ionların polyarlaşma anlayışından istifadə edərək, kristallarda hissəciklər arasında qarşılıqlı təsiri səciyyələndirmək çox şərti amildir. Həqiqətən, qonşu kationun təsirindən iri anionun polyarlaşması, anionun xarici elektron örtüyünün kationa tərəf sürüşməsidir, yəni mahiyyətcə anionun elektronlarının anion və kationun «birgə istifadəsinə» keçməsidir, yəni təmiz ion rabitədən, təmiz kovalent rabitəyə keçiddir.

Deyilənlərə başqa nöqtəyi-nəzərdən baxmaq olar. Əlaqənin kvant mexanikası nöqtəyi-nəzərdən təsvirində kimyəvi rabitənin və ya molekulyar orbitalların polyarlığı anlayışlarına rast gəlinir ki, bu da rabitə yaradan atomlara nəzərən elektronların asimmetrik yerləşməsinə gətirir.

Rabitənin ionluq dərəcəsini keyfiyyətcə təyin etmək, bilavasitə rentgenquruluş təhlili (və ya elektronografiya) üsulu ilə kristallik fazada, elektron sıxlıqlarının paylanmasını təyin etməklə mümkün olur. Rabitənin ionluq dərəcəsini nəzəri hesablaşmaq üçün elektron sıxlığı ilə əlaqədar olan örtmə inteqralının qiymətindən və ya elektromənfilik anlayışından istifadə olunur. Təbiidir ki, rabitənin ionluğu, rabitəni yaradan atomların elektromənfiliyi arasındakı fərq kəskin olduqda yüksək olur. Əgər hər iki atomun elektromənfilikləri yaxın olarsa, valent elektronlarının hər iki atoma aid olması eynigüclü olur, yəni rabitə kovalent xarakterə malik olur.

V.S.Sobolyev (1948-ci il) quruluş enerjisi ilə ionun valentliyi və ölçüsü arasında aşağıdakı qanunauyğunluqları göstərmişdir:

1. Üçkomponentli sistemlərdə, kation və anionun yükü eyni olan halda, kiçikölçülü kation və anionların yaratdığı birləşmə

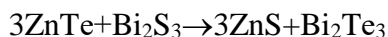
cütü stabil olur. Bu əlamət Qrimm tərəfindən verilmiş bərabərsizliklərdə də öz əksini tapır:

$$U_{\text{NaCl}} - U_{\text{NaBr}} > U_{\text{KCl}} - U_{\text{KBr}}$$

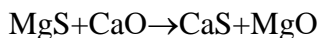
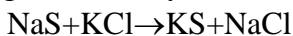
və

$$U_{\text{NaCl}} + U_{\text{KBr}} > U_{\text{KCl}} + U_{\text{NaBr}}$$

2. Reaksiyada yüksək polyarlaşan anionlar (əsasən S^{2-} başlayaraq) və güclü polyarlaşdırıcı kationlar (təsirsiz qazlar tipinə aid olmayan) iştirak edərsə, belə ionların birləşmə cütü daha stabil olur. Məsələn:



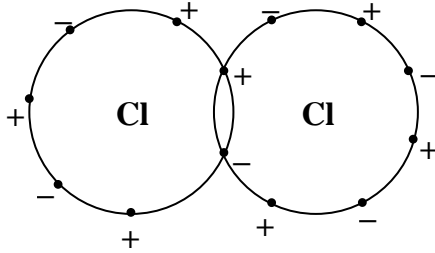
3. Üçkomponentli sistemlərdə, polyarlaşma enerjisinin qiyməti az olan halda, aşağı ion potensiallı kationlar və anionların yaratdığı birləşmə cütü daha stabil olur, bu mülahizə kation və anionlar yüksək ion potensialına malik olduqda da doğrudur. Bu qanunauyğunluğu aşağıdakı reaksiyalarda nümayiş etdirmək olar:



13.3. Kovalent rabitə

Kovalent rabitəni digər kimyəvi rabitə növlərindən fərqləndirən əsas əlamət, rabitənin doymuş və istiqamətli olmasıdır.

Kovalent rabitənin bu xassələri, atomlarda valent elektronlarının məhdud sayda olması, elektron orbitallarının yerləşmələri ilə səciyyələnir. Kovalent-homopolyar rabitə haqqında elementar anlayış, atomların səkkizelektronlu stabil örtük əmələ gətirməsinə əsaslanır. Bu stabillik bir atomun elektronları hesabına və ya bir neçə atomun elektronlarının «şərikləndirilməsi» hesabına ola bilər. Məsələn, Cl_2 molekulunun yaranması,



burada «+» və «-» xarici elektron örtüyündə spinlərin istiqamətini göstərir.

Əgər ion rabitədə əlaqə yaradan atomlardan biri, bir və ya bir neçə valent elektronları asanlıqla qəbul edirsə, kovalent rabitədə əlaqə yaradan atomların elektronları itirməsi və ya qəbul etməsi eyni ehtimallı olur. Ideal halda kovalent rabitə eyni tip atomlar arasında müşahidə olunur. Bunun üçün ümumi əks-istiqamətli spinli elektron cütünün olması əsas şərtidir.

Kovalent rabitə nəzəriyyəsi, Şredinger tənliyinin yaxınlaşma üsulu ilə həllindən sonra inkişaf etmişdir.

Haytler və London (1927) valent əlaqəsi üsulunu hazırlamış, sonralar bu üsul Polinq tərəfindən inkişaf etdirilmişdir. Valent rabitə üsulu, kovalent kimyəvi rabitələrdə, valent atom orbitallarının bir-birinin örtməsinə əsaslanır. Məsələn: şəkil 13.2-də A və B atomlarının müxtəlif tip orbitallarının kovalent rabitə yaratması verilir (örtülmə sahəsi ştrixlənmişdir). Şəkil 13.2a-da H_2 molekulunun hidrogen atomlarının $1s$ orbitallarının yaratdığı kovalent rabitə verilmişdir. 1927-ci ildə H_2 molekulunun stasionar halına əsaslanaraq, təyin olunmuşdur ki, hidrogen molekulunu iki antiparalel spinli $1s$ orbitalı yaradır. Bu nəticələr kovalent rabitənin iki əsas xüsusiyyətini izah etməyə imkan verir: birincisi, iki neytral atom arasında cazibənin olması, ikincisi, rabitənin doymuş olması, yəni H_2 molekuluna üçüncü hidrogenin birləşə bilməməsi.

Kovalent rabitənin doymuş olmasını Pauli prinsipi ilə də izah

etmək olar. Kovalent rabitə orbitalların örtülməsi ilə səciyyəndiyindən, örtülmə sahəsində kvant ədədlərinin dördü də eyni olan iki elektron ola bilməz. Hidrogen atomlarında $n=1$, $l=0$, $m=0$ olduğundan, elektronlar yalnız spinləri ilə fərqlənir. Spin üçün iki müxtəlif oriyentasiyanın olması, kovalent rabitədə üçüncü atomun elektronunun iştirak edə bilməməsinə gətirir.

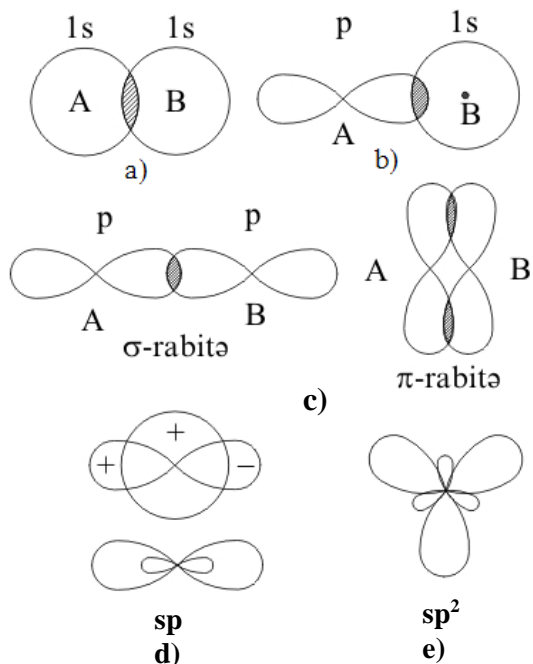
Kovalent rabitəni p-tip elektronlar əmələ gətirdikdə, orbitalların bir-birini örtməsi nüvələrarası məsafədən başqa, atomların hansı istiqamətdə yaxınlaşmasından asılı olur. Orbitlərin oriyentasiyası elə olmalıdır ki, onlar bir-birini çox örtmüş olsun. Belə qarşılıqlı istiqamətlənmə sistemin sərbəst enerjisinin minimum qiymətinə uyğun gəlir. Göstərilən sxemə uyğun olaraq, demək olar ki, rabitələr yalnız müəyyən oriyentirli bucaq altında əmələ gələ bilər. Deyilənləri d elektronları üçün də analoji olaraq göstərmək olar. p elektronlarının dalğa funksiyalarının örtməsinin digər tipi π -rabitəsi yaradır, σ -rabitədən fərqli olaraq π -rabitədə örtmə sahəsi az olduğundan π rabitəsi σ rabitəsinə nəzərən zəif olur.

Orbitalların hibridləşməsi. Karbon atomunun elektron quruluşuna görə ($1s^2 2s^2 2p^2$) orbitalında iki elektron olduğundan, karbonun normal valentliyi iki olmalıdır. Birləşmələrdə karbon atomu özünü dördvalentli kimi göstərir. Bu valent halı izah etmək üçün Polinq hibridləşmə nəzəriyyəsini irəli sürür. O göstərir ki, həyəcanlanmış halda, karbon atomunun 2s orbitalından bir elektron 2p orbitalına keçir və sonuncu orbitaldakı elektronlar cütləşmir, nəticədə karbon atomunun elektron quruluşunda dörd cütləşməmiş elektron olur: $1s^2 2s^1 2p'_x 2p'_y 2p'_z$ (sp^3 hibridləşmə). Belə keçidin yaranması üçün 96 kkal-mol enerji tələb olunur. Ümumiyyətlə, hibridləşmədə iştirak edən orbitalların enerjiləri bir-birinə yaxın olmalıdır. s və p orbitallarında hibridləşmə müxtəlif tip olur: bir s və bir p-orbitalı hibridləşdikdə sp, bir s və iki p halında sp^2 (şəkil 13.2d,e), bir s və üç p halında sp^3 hibrid orbitalları yaranır. Müxtəlif tip hibridləşmə halları üçün orbitalların formaları Kimbola tərəfindən müəyyən edilmişdir (cədvəl 13.2).

Kovalent rabitənin istiqamətli olması, valent bucağının müəyyən qiymətlərə malik olması ilə izah olunur: Məsələn: As, Sb, Bi elementlərinin quruluşlarında atomların yaratdığı ziqzaqvarı layda valent bucağı 90° -yə yaxın olur, bu p orbitalları arasındakı bucağın qiymətinə uyğun gəlir. Valent bucaqlarının qiyməti hibrid orbitallarının tipini təyin etməyə imkan verir. P_4 molekulunda rabitələr arasındakı bucaq 60° , pd^2 hibrid rabitəsinə uyğun bucağın hesablanmış qiyməti 66° -dir. N_4 molekulunun olmaması, yəqin ki, azotda müvafiq d-orbitalın olmaması ilə əlaqədardır.

Homodesmik kovalent-almaz tip quruluşlar müxtəlif tərkibli sadə birləşmələr üçün çox səciyyəvidir. Belə maddələrin əksəriyyəti yarımkeçirici xassələrinə malik olur. Bu tip quruluşlarda hər bir rabitə sp^3 hibridləşməsinə uyğun yerləşir və atomlar buna müvafiq düzgün tetraedrik koordinasiya yaradır.

Dövri sistemin IV qrup elementlərində sp^3 hibrid orbitalların olması mütləq deyil. Bunun üçün hər bir atomun dörd qonşu atomla kovalent rabitə yaratması və dörd cüt valent elektronunun rabitədə iştirakı tələb olunur.



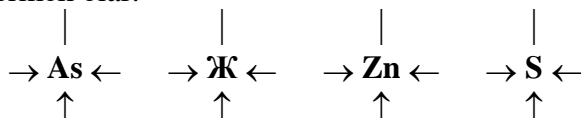
Şəkil 13.2. A və B tipli atomların müxtəlif orbitallarının kovalent rabitəyaratma (a,b,c) və hibridləşmə (d,e) sxemi.

Cədvəl 13.2

| k.ə. | hibrid orbitalları | koordinasyon çoxüzlünün forması | k.ə. | hibrid orbitalları | Koordinasyon çoxüzlünün forması |
|------|---|--|------|---|---------------------------------|
| 2 | sp və ya dp | xətti | 5 | dsp ³ və ya d ³ sp | Triqonal dipiramida |
| 3 | sp ² , dp ² , d ² s | müstəvi üçbucaq | 5 | d ⁴ s, d ² sp, d ⁴ p | tetraqonal piramida |
| 3 | d ² p | triqonal piramida (liqand oturacağa uyğun) | 6 | d ² sp ³ | oktaedr |
| 4 | d ² sp, dp ³ , d ³ p | triqonal piramida | 6 | d ⁴ sp | Triqonal prizma |
| 4 | sp ³ , d ³ s | tetraedr | | | |

| | | | | | |
|---|-----------------|-----------------|--|--|--|
| 4 | dsp^2, d^2p^2 | müstəvi kvadrat | | | |
|---|-----------------|-----------------|--|--|--|

Valent elektronlarının bu və ya digər atomlara nə dərəcədə mənsub olması əsas şərt deyildir, ancaq binar birləşmələrdə atomların valentlikləri cəminin 8-ə bərabər olması əsas şərtidir. Məsələn: sink və kadmiumun halogenidləri və oksidlər ($A^{II}B^{VI}$), indium və qaliumun arsenid və antimonidləri ($A^{III}B^V$), gümüş yodid və misin halogenidləri ($A^I B^{VII}$) və s. birləşmələr. Belə quruluşlarda hər bir atomda dörd rabitənin yaranmasını aşağıdakı kimi göstərmək olar:



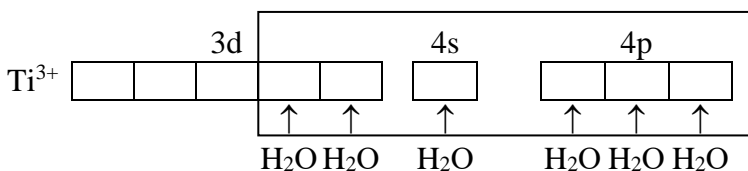
Koordinasyon tipli rabitə. Bu tip əlaqə kompleks birləşmələrin quruluşu üçün səciyyəvidir. Belə birləşmələrdə metal atomu ətrafında neytral və ya yüklü hissəciklər yerləşir, bu hissəciklərlə mərkəzi metal atomları arasındakı rabitə koordinasyon tipli rabitə adlanır. Bu rabitəyə donör-akseptor rabitəsi də deyilir. Kovalent rabitədən fərqli olaraq, rabitədə elektron cütü mərkəzi atomu əhatə edən hissəciklərə aid olur. Buna görə mərkəzi atomu əhatə edən hissəciklər donör (nuklefil), mərkəzi atom isə akseptor (elektrofil) adlanır. Kompleks birləşmələrin quruluşlarının təhlili göstərir ki, mərkəzi atomun k.ə. 2-dən 10-a qədər dəyişir. Müəyyən edilmişdir ki, əsas kompleks əmələ gətirən elementlər keçid elementlərdir. Liqand rolunda, sərbəst elektron cütü neytral və ya yüklü hissəciklər ola bilər. Liqandlar birdentantlı və çoxdentantlı olur. 2-dən artıq dentantlığı olan liqandlarda xelat effekti müşahidə edilir. İki və çox dentantlı liqand bir atomla birləşsə xelat həlqələri əmələ gəlir. Belə xelatların əmələ gəlməsi kompleks birləşmənin stabilləşməsinə səbəb olur. Xelat effektinin kompleks əmələ gəlməyə müsbət təsiri reaksiya nəticəsində entropiyanın artmasına səbəb olur. Bu effekt, dentantların arasındakı məsafə artdıqca, azalır.

Kompleks birləşmələrinin müasir nəzəriyyələri molekulyar

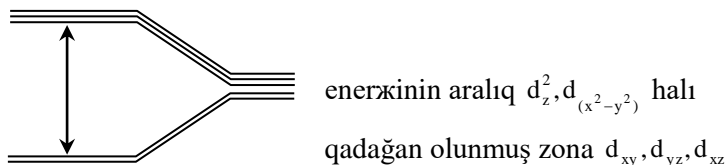
orbital nəzəriyyəsi və kristal daxili sahə nəzəriyyəsidir.

Molekulyar orbital nəzəriyyəsinə əsasən, kompleks birləşmələrdə molekulyar orbitallar s və p orbitallarından başqa, d orbitallarının da iştirakı ilə əmələ gəlir və kovalent rabitədə olduğu kimi σ və π rabitələri yaranır. Kompleks birləşmələrdə elektron cütü verən donör kimi, ikiqat rabitələr də iştirak edə bilər. Belə komplekslərə π komplekslər deyilir. Kompleks birləşmələrdə metal atomlarının koordinasiya ədədi boş d orbitallarının sayı və liqandların təbiətindən asılıdır. Molekulyar orbital nəzəriyyəsində koordinasiya çoxüzlülərin quruluşu aşağıdakı kimi izah olunur.

Oktaedrik koordinasiyanın əmələ gəlməsində 1s, 2p və 3d orbitalı iştirak edir. Məsələn: $[\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ kompleksində oktaedrik koordinasiyanın yaranmasını belə göstərmək olar.

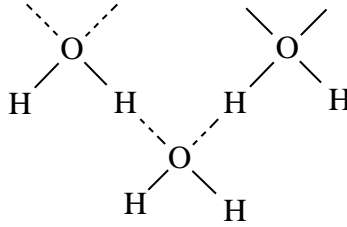


Beş d orbitalı, oktaedrik sahədə, enerjiləri fərqlənən 2 qrupa parçalanır:

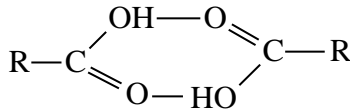


Tetraedrik koordinasiyanın yaranmasında d^3s hibrid orbitalının d_{xy}, d_{yz}, d_{xz} orbitalları iştirak edir.

Koordinasiya rabitəyə yaxın olan rabitələrdən biri hidrogen rabitəsidir. Bu rabitə donör-akseptor tipli əlaqə kimi təsvir edilir. Xarakter misal H_2O quruluşu:



Hidrogen rabitəsi, suyun buz halında quruluşunu təyin edən əsas faktordur. Buz kristallarının quruluşualmaz və SiO_2 quruluşunu xatırladır. Hidrogen rabitəsi ən çox oksigen, azot atomları ilə əmələ gəlir. Bu rabitə üçün atomlar arasındakı məsafə 2.7 \AA olmalıdır. Tərkibində hidroksid qrupları olan üzvi birləşmələr hidrogen rabitəsi yarada bilər. Məsələn:



Hidrogen rabitəsi Van-der-Vaals rabitəsindən çox qüvvəlidir, buna görə bu rabitənin maddələrin həll olmasında böyük əhəmiyyəti vardır.

13.4. Metallik rabitə

Metallar, digər kristallik fazalardan fərqli olaraq, xarakterik fiziki xassələri və kristal quruluşları ilə seçiyənlər. Metal kristalları yüksək elektrik və istilik keçiriciliyinə malik olur, kristal quruluşlarında metal atomları əsasən sıx yerləşmə əmələ gətirir. Hər bir metal atomu quruluşda maksimal sayda atomlarla əhatə olunma meylinə malikdir.

Metalların quruluşu haqqında Drude-Lorens (1900-1905) nəzəriyyəsinə əsasən, quruluşlar metal atomlarının asanlıqla itirdiyi valent elektronları hesabına yaranan elektron qazından və müsbət ionların yerləşməsindən təşkil olunur. Sərbəst

elektronlarla müsbət ionların cazibəsi və digər tərəfdən eyniyüklü hissəciklərin bir-birini itələməsi metalların quruluşunu stabilləşdirir. Sərbəst elektronların olması metalların yüksək elektrik keçiriciliyini və istilik keçiriciliyini izah edir.

Elektron qazının metalları tərk etməməsi potensial maneələrin olması ilə izah olunur. Temperaturun artması ilə sərbəst elektronların kinetik enerjisi yüksəldiyindən bu maneələr dəf oluna bilir, yəni termoelektron emissiyası hadisəsi baş verir. Rentgen quruluş təhlili üsulu ilə metalların quruluşunda atomlararası məsafə dəqiq təyin olunduqdan sonra metallar haqqında təsəvvürlər daha da dəqiqləşdirilmişdir. Kristallik fazalar üçün səciyyəvi olan yüksək nizamlılıq metallar üçün də səciyyəvidir. Məsələn: metallik natriumun quruluşunda Na-Na məsafəsi 3.68 \AA , natriumun atom (metallik) radiusu 1.84 \AA -dir. NaF kristalında $\text{Na}^+ - \text{F}^-$ məsafəsi 2.31 \AA -dir, yəni ion halında natrium ionunun radiusu, flüor ionunun radiusundan kiçikdir. Beləliklə, metallarda atomların effektiv radiusu, uyğun ion radiuslarından böyükdür. Bu sərbəst elektronların kinetik enerjisinin artması hesabına itələmə qüvvəsinin müəyyən qədər güclənməsi ilə izah olunur. Metalların quruluşunda, kovalent quruluşlar üçün xarakter olan rabitənin doymuş və istiqamətli olması və ion quruluşlar üçün səciyyəvi olan müxtəlifşarəli ionların növbələşməsi müşahidə olunmur.

13.5. Van-der-Vaals rabitəsi

Bir-birindən müəyyən məsafədə olan atom və ya molekullar arasında, öz xarakterinə görə kovalent, ion və metallik rabitələrdən fərqli cazibə qüvvəsi müəyyən olunmuşdur. Belə qüvvənin təsiri molekulyar sistemlərdə sadə sublimasiya prosesində və ya buxar kondensasiyasında aydın müşahidə olunur. Bu qüvvə, üzvi və bir sıra qeyri-üzvi kristal quruluşlarının stabilliyini təmin edən əsas əlamət hesab edilir.

Molekulyar quruluşlar, molekulun forması, ölçülərindən asılı

olan yüksək k.ə. ilə səciyyələnirlər. Bu tipli quruluşlar kovalent, ion və metallik quruluşlardan kəskin fərqlənən xüsusiyyətlərə malikdir. Quruluş enerjisinin qiymətinin az, molekullararası məsafəsinin böyük, rabitənin zəif, ərimə, buxarlanma temperaturunun və mexaniki xassələrinin-bərkliyin az olması səciyyəvidir. Bir sıra molekulyar və buna yaxın birləşmələrin quruluşu və xassələri yeni kimyəvi rabitənin fərqləndirilməsini tələb edir ki, bu da Van-der-Vaals və ya qalıq rabitə adlanır (Van-der-Vaals, 1873-ci il).

Van-der-Vaals rabitəsi adı altında neytral molekullar və ya atomlar arasında üç müxtəlif qeyri-kimyəvi qarşılıqlı təsir birləşdirilir: 1) oriyentirlənmiş qarşılıqlı təsir-daimi dipola malik molekulların qarşılıqlı cazibəsi; 2) induksion qarşılıqlı təsir-polyar molekullar və dipollar arasında əlavə cazibə; 3) dispersion qarşılıqlı təsir – daimi dipol yaranmayan simmetrik sistemlərdə müşahidə olunur, ani yaranan dipollar rabitə yaradır. Sonuncu qarşılıqlı təsir, qeyri-üzvi birləşmələrin quruluşunda neytral quruluş elementləri arasında da mümkündür.

13.6. Kristallarda keçid kimyəvi rabitələr

Ion-kovalent rabitə. Elektromənfilik. Frans ionların polyarlaşmasını nəzərə almaqla və ion rabitəni dəqiqləşdirməklə ion-kovalent rabitəsi anlayışı yaratmışdır. Bu anlayışın əsas amilləri, rabitəyə ion və ya kovalent rabitə baxımından üstünlük verilməsidir. Kovalent rabitəni eyni tip atomlar əmələ gətirdikdə rabitə simmetrik olur. Rabitəni müxtəlif tip atomlar yaratdıqda isə rabitədə asimetriklik müşahidə olunur. «Əlaqənin ağırlıq mərkəzi» atomlararası məsafənin yarısına uyğun gəlmir, yəni rabitədə müəyyən polyarlıq müşahidə olunur. Bu sürüşmənin faizlə ifadə olunmuş nisbi qiyməti, bir sıra müəlliflər tərəfindən rabitənin ionluq dərəcəsi adlanır.

Beləliklə, quruluş və molekullarda müxtəlif tipli atomların yaratdığı rabitə ion və kovalent rabitələrin aralığı vəziyyətinə uyğun gəlir.

Rabitənin ionluluq dərəcəsinə kəmiyyətə səciyyələndirmək üçün L.Polinq (1932) elektromənfilik anlayışını irəli sürür. Bu anlayış quruluş elementlərində, atomun valent elektronunun cəzətmə qabiliyyəti kimi qiymətləndirilir. Bu anlayış, iki müxtəlif atomun və eyni tipli atomların rabitələrinin yaratdığı enerjilər fərqi cəminin yarısı kimi təyin olunur, yəni

$$\Delta E = E(A - B) - \frac{1}{2}[E(A - A) + E(B - B)]$$

ΔE – qiyməti, adətən, istilik reaksiyasında $AA+BB=2AB$ bərabər olur. Buna görə də ΔE qiymətini təyin etmək üçün qəfəs enerjisindən yox, bilavasitə istilik reaksiyasından istifadə olunur. Dövri sistemin əksər elementləri üçün elektromənfilik qiymətini Polinq təyin etmişdir (1956-cı ildə Qordi və Tamas, 1962-ci ildə S.S.Basanov elektromənfilik qiymətini dəqiqləşdirmişlər). Elektromənfilik termokimyəvi məlumatlardan başqa, spektral analiz məlumatlarına görə ionlaşma potensialının və elektrona hərisliyin qiymətini ölçməklə təyin olunur. A.S.Povarennıx (1958-ci il) kristalların elektromənfiliyi ilə sınma əmsalı arasında asılılıq müşahidə etmişdir (cədvəl 13.3).

Cədvəl 13.3

Kristallarda sınma əmsalının rabitənin ion-kovalent təbiətindən asılılığı

| Birləşmə | Atom çəkiliəri | Xüsusi çəki | Atomlararası məsafə, Å-lə | Kovalent rabitə, % | Sınma əmsalı |
|----------|----------------|-------------|---------------------------|--------------------|----------------------|
| KBr | 119.01 | 2.75 | 3.29 | 36 | 1 559 |
| RbCl | 120.94 | 2.80 | 3.27 | 28 $\Delta=8$ | 1.494 $\Delta=0.065$ |
| KS | 166.02 | 3.13 | 3.53 | 48 | 1 667 |
| CsCl | 168.37 | 3.18 | 3.55 | 26 $\Delta=22$ | 1.534 $\Delta=0.133$ |

| | | | | | |
|------|--------|------|------|----------------|----------------------|
| MgS | 56.39 | 2.65 | 2.60 | 65 | 2 271 |
| CaO | 56.08 | 3.35 | 2.40 | 19 $\Delta=46$ | 1.838 $\Delta=0.433$ |
| CaTe | 167.69 | 4.34 | 3.17 | 75 | 2 510 |
| BaS | 169.43 | 4.31 | 3.19 | 24 $\Delta=51$ | 2.155 $\Delta=0.355$ |

Bu amillərlə kimyəvi rabitənin ionluq dərəcəsinin kristalların optiki xassələrinə təsiri aydınlaşdırılır.

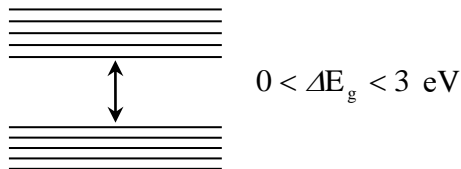
Kovalent-metallik rabitə. Yarımkəçiricilər. Məlumdur ki, metal və dielektriklərdən fərqli olaraq, bir sıra kristallik maddələr müəyyən şəraitdə izolyator olduğu halda, şəraitin dəyişməsi ilə keçiricilik yaranır. Belə kristallarda elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığı metalların elektrik keçiriciliyinin temperaturdan asılılığından kəskin fərqlənir. Bu kristallarda temperatur artdıqca elektrik keçiriciliyi artdığı halda, metallarda azalır. Bu tipli maddələrə yarımkəçiricilər deyilir.

Yarımkəçiricilərin xassələri zonalar nəzəriyyəsinə əsasən aydınlaşdırıla bilər. Belə kristallarda elektronlar xarici enerji təsirindən valent zonasından kvazi sərbəst hala keçir. Bu halda kristala aid olan sərbəst elektronlar olur. Bu da keçiriciliyin yaranmasına zəmin yaradır və elektronların miqdarı çox olduqca, kristalların elektrik keçiriciliyi yüksək olur. Valent zonasından elektronu keçiricilik zonasına atmaq üçün lazım olan enerji $-\Delta E_g$ kristalın əsas parametridir. ΔE_g qiyməti kristalların xassələrini səciyyələndirir. Belə kristallarda güclü parıltı, yüksək elektrik keçiriciliyi müşahidə olunur. ΔE_g qiymətindən asılı olaraq kristallik maddələr üç sinfə ayrılır:

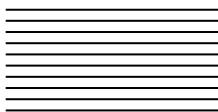
1 – dielektriklər (əsasən silikatlar, karbonatlar) – izolyatorlar, metallik xassələrə malik olmur, şəffaf olur, az parlaqlığa və zəif normal dispersiyaya malik olurlar.



2 – yarımkeçiricilər (sulfidlər ZnS, HgS; oksidlər – TiO₂, SnO₂ və s.), ΔE_g qiyməti kiçik olduqda metallik xassə artır, kristallar yarımşəffaf və şəffaf olur. Kəskin normal və anormal dispersiyaya malik olur.



3 – metallar-sərbəst elektronlara malik olur.
Zonalar örtülür



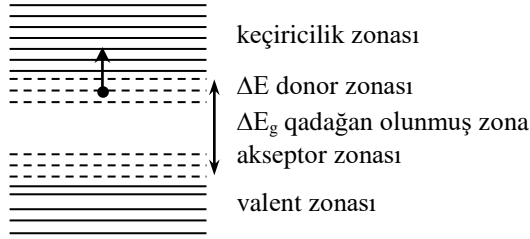
Yüksək təzyiq altında, aralıq vəziyyəti ləğv etməklə dielektriklərdə də metallik xassələr yaratmaq olar. Real kristallarda yuxarıda göstərilən modellər pozulur. Kristallarda olan defektlər qəfəsin energetik vəziyyətinə təsir göstərir və qadağan olunmuş zona daxilində kiçik səviyyələr yaranır. Kristal quruluşlarında (izomorf və ya defekt formalı) müəyyən aşqarların olması bir sıra əlavə energetik səviyyələr yaradır.

Akseptor səviyyəsinin iki: donor və akseptor növü fərqləndirilir.

Donor səviyyəsi qadağan zonasında keçiricilik səviyyəsinin altında yerləşir və elektronlarını keçiricilik zonasına ötürə bilər.

Akseptor səviyyəsi qadağan zonasında valent zonasından üstə yerləşir və elektronları valent zonasından qəbul edə bilər.

Anion vakansiyaları-donor, kation vakansiyaları isə akseptor səviyyələr yaradır.



Əgər kristallarda yalnız donor səviyyə mövcud olarsa, elektron yarımkeçirici və ya n tipli keçiricilik (n-neqativ, mənfi), akseptor səviyyə olarsa deşik keçiricilik və ya p-tipli keçiricilik (p-pozitiv, müsbət) yaranır.

İon-metallik rabitə. İon kristallarda, kovalent kristallara nisbətən qadağan olunmuş zonanın eni çox böyük olur. Məsələn: NaCl ion kristalında qadağan olunmuş zonanın eni 8 eV. olur. Buna görə də yarımkeçiricilərdə keçiricilik yaradan temperaturalar, ion kristallarda keçiricilik yarada bilmir, yəni bu kristallar elektron keçiriciliyinə nəzərən izolyator kimi özlərini göstərir. Müəyyən temperaturda ion kristallarda keçiricilik yarana bilər, bu temperatur ion kristalların ərimə temperaturuna uyğun gəlir və ion keçiriciliyi adlanır. İon keçiriciliyinin mahiyyətini aşağıdakı kimi göstərmək olar.

Real kristallarda mövcud olan vakansiyaların, temperaturun artması ilə konsentrasiyası artır. Xarici elektrik sahəsinin təsirindən ionlar bir vakansiyadan digərinə keçməklə müəyyən istiqamətdə keçiricilik yaradır. Vakansiyalarda elektronların hərəkəti müxtəlif olur və əsasən bir tipli yükə malik ionlar keçiricilik yaradır. Məsələn: NaCl elektrik keçiriciliyi Na ionu hesabına yaranır, yalnız çox yüksək temperaturda keçiricilikdə xlor ionu da iştirak edə bilər.

Qələvi və qələvi torpaq elementlərin mis saxlayan intermetallik birləşmələrində də (CsCl tipli quruluşlu) ion tipli keçiricilik müşahidə olunur.

MƏSƏLƏLƏR

13.1. NaCl tipli quruluşlarda, kristalın sıxlığı və ya qəfəs parametrləri məlum olduğu halda kimyəvi rəbitənin tipini təyin etməli:

| | | | |
|------|-------------------------------|------|----------------------------|
| NaCl | $\rho=2.163 \text{ q/sm}^3$; | CaO | $\rho=4.81 \text{ q/sm}^3$ |
| MgO | $\rho=2.10 \text{ q/sm}^3$; | FeO | $\rho=2.15 \text{ q/sm}^3$ |
| CaS | $a=5.70 \text{ \AA}$; | NaCl | $a=5.62 \text{ \AA}$ |

13.2. Almaz tipli quruluşlarda, kristalın sıxlığı və ya qəfəs parametrləri məlum olduğu halda kimyəvi rəbitənin tipini təyin etməli:

| | | | |
|----------------|------------------------------|------|-----------------------------|
| C(almaz) | $\rho=3.51 \text{ q/sm}^3$; | Si | $\rho=2.223 \text{ q/sm}^3$ |
| ZnS (sfalerit) | $a=5.41 \text{ \AA}$; | ZnSe | $a=5.67 \text{ \AA}$ |
| CdS | $a=5.82 \text{ \AA}$; | HgTe | $a=6.45 \text{ \AA}$ |

XIV FƏSİL

IZOMORFİZM, POLIMORFİZM VƏ POLISOMATİZM

14.1. İzomorfizm

Müasir elmi ədəbiyyatda «izomorfizm» anlayışının, bir neçə sinonimi mövcuddur: izomorf və ya qarışıq kristallar, izomorf qarışıqlar, bərk məhlullar, dəyişəntərkibli bərk fazalar, dəyişəntərkibli birləşmələr və s.

1815-ci ildə İ.N.Fuks «Kristalların tərkib hissəsinin dəyişməsi» haqqında ilk elmi əsərini yazmışdır. 1818-ci ildə F.S.Bedan müəyyən etmişdir ki, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ və $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ tərkibli birləşmələr, eyni şəraitdə birgə kristallaşdıqda dəmir və sink ionları saxlayan qarışıq kristallar əmələ gətirir.

Bir hadisə kimi «izomorfizm»i ilk dəfə 1819-cu ildə E.Mitçerlix öyrənmişdir. KH_2PO_4 , KH_2AsO_4 və $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ maddələri üzərində tədqiqat aparən E.Mitçerlix müəyyən etmişdir ki, kimyəvi tərkibləri yaxın olan maddələr, eyni fiziki-kimyəvi şəraitdə,

eyniformalı kristallar əmələ gətirir, bu hadisəni o, izomorfizm (eyniformalılıq) adlandırmışdır.

D.I.Mendeleyev də öz tədqiqatlarında izomorfizm hadisəsini araşdırmışdır. Onun 1856-cı ildə yazdığı dissertasiya işi «İzomorfizm – kristalların formaları ilə kimyəvi tərkiblərinin əlaqəsi» mövzusunda həsr olunmuşdur. O, izomorf elementlər Cl-Br-Ж; S-Se-Te; Ca-Sr-Ba sırası ayırmış və hesab edirdi ki, elementlər arasındakı izomorfizm hadisəsi onların dövrü sistemdə paylanmasının kriteriyası kimi qəbul olunmalıdır.

1889-cu ildə Recers qarışıq kristalların xüsusi çəkisinin (d), komponentlərin xüsusi çəkisindən (d_1 və d_2) və onların molekulyar həcmindən (V_1 və V_2) asılılığını göstərmişdir:

$$d = d_1 + \frac{V_2}{100}(d_2 - d_1) = d_1 + \left(1 - \frac{V_1}{100}\right)(d_2 - d_1)$$

1910-cu ildə V.I.Vernadski elementlərin izomorf sırasını ayırır və bununla izomorfizm hadisəsinin öyrənilməsinin yeni mərhələsi başlanır. İzomorfizm hadisəsinin fundamental tədqiqi kristal quruluşlarının rentgenquruluş təhlili üsulları ilə öyrənilməsindən sonra mümkün oldu. 1922-1926-cı illərdə V.M.Qoldşmidt, V.Q.Zaxariasen və T.V.Bart ionların ölçülərini təyin edir və 1922-ci ildə V.Qrimm izomorfizm hadisəsinin yaranma şəraitini müəyyənləşdirir. Bu izomorfizm hadisəsinin quruluş baxımından tədqiqinin yeni mərhələsi idi. 1936-cı ildə A.E.Fersman ionların energetik sabitləri və «polyar» izomorfizm haqqında yazdığı işlə, izomorfizm hadisəsinin öyrənilməsinin yeni energetik istiqamətini yaratmışdır. Son illər V.S.Urusovun «Energetik kristallokimya» monoqrafiyasında (1975) bu istiqamət geniş izahını tapmışdır.

V.S.Sobolev və O.S.Soboleva izomorfizm hadisəsinin müxtəlif fiziki-kimyəvi sistemlərdə, müxtəlif tipli bərk məhlullarla əlaqəsini göstərir. İzomorfizm hadisəsinin termodinamiki interpretasiyası E.Hüqenheyim, Q.Ramberq, N.S.Fatfa, V.S.Urusov, I.D.Ryabçikov və A.A.Marakuşev tərəfindən verilmişdir.

G.B.Bokiyə görə, mahiyyətə izomorfizm özündə iki müxtəlif hadisəni əks etdirir: 1 – bir sıra kimyəvi oxşar maddələrin eyni

formada kristallaşma qabiliyyəti və 2 – dəyişəntərkibli bərk fazalar əmələgətirmə qabiliyyəti. Bir sıra izomorf qarışıqlar bu xüsusiyyətin ikisinə də, digər hallarda yalnız birinə malik olur.

Kristal quruluşları haqqında dəqiq məlumatlar toplandıqdan sonra aydın olmuşdur ki, eyni formaya malik kristallar heç də həmişə izomorfizm hadisəsi yaratmır. Belə maddələri ümumiləşdirmək üçün izoqonizm (eynibucaqlılıq) anlayışından istifadə olunur. Bu anlayışla izotip anlayışı da yaxınlıq təşkil edir («izotipiya» termini bəzi müəlliflər tərəfindən «izoqonizm» termininə sinonim kimi istifadə olunur.). Izotip maddələr - kimyəvi tərkibi kəskin fərqlənən, simmetriyası, qəfəs sabitləri və kristal formaları yaxın olan maddələr adlanır. Məsələn: metallik maqnezium və sink oksid maddələri izotipdirlər. Birincidə maqnezium atomları, ikincidə isə oksigen atomları heksaqonal sıxyerləşmə əmələ gətirir, bir halda tetraedrik boşluqlar boş qalır, digər halda boşluqlarda sink atomları yerləşir.

Beləliklə, kristallik maddələr haqqında atom səviyyəsində δ məlumat toplandıqdan sonra izomorfizm hadisəsi aşağıdakı kimi göstərilir: «Kristal quruluşunda, kristallokimyəvi və kimyəvi oxşar hissəciklərin bir-birini əvəz etməsi, quruluşa əlavə hissəciyin daxil olması və ya çıxarılması ilə quruluş dəyişirsə belə hadisəyə izomorfizm deyilir». Göstərilənləri nəzərə alaraq izomorfizm hadisəsini üç kateqoriyaya ayırmaq olar:

I. hissəciklərin bir-birini əvəz etməsi – birinci növ bərk məhlullar;

II. quruluşa əlavə hissəciklərin daxil olması – ikinci növ bərk məhlullar;

III. quruluşdan müəyyən hissəciklərin çıxarılması – defekt quruluşlar – üçüncü növ və ya xüsusi növ bərk məhlullar.

Bu kateqoriyalar arasında fərq çox şərtdir. Ola bilər ki, sistem eyni vaxtda üç kateqoriyanın üçünə də aid olsun. Məsələn, kristal quruluşunda atomların bir hissəsi, eyni valentli digər atomla, bir hissəsi isə fərqli valentli atomla əvəz olunur, bu halda quruluşdan ya müəyyən atomlar çıxır və ya quruluşdakı mövcud boşluqlara əlavə atomlar daxil olur. Kristallarda göstərilən tipli proseslərin getməsi

onlarda dəyərli fiziki-kimyəvi xassələr yaradır. Məsələn: lazer, lyüminator, yarımkeçirici, ifratkeçirici, ferrit, seqneto- və pyezoelektrik, iondəyişdirici və s. Buna görə izomorfizm hadisəsinin eksperimental öyrənilməsi istiqamətində geniş tədqiqatlar aparılır.

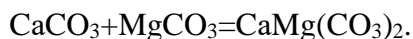
Əgər hal diaqramında homogenlik (bircinslilik) sahəsi çox kiçikdirsə və onu təyin etmək mümkün deyilsə həllolan maddə «aşqar» adlanır. Bu halda atomlar digər elementin atomları ilə əvəz oluna bilər və ya sonuncular quruluşdakı müəyyən ölçülü boşluqlara nüfuz edə bilər. Çox cüzi qarışıqlardan, yəni aşqarlardan söhbət getdikdə əsasən maddənin real kristalları nəzərdə tutulur. Real kristallarda nöqtəvi, xətti, müstəvi və ya müəyyən həcmə malik defektlər mövcud olur. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, yarımkeçirici birləşmələrdə aşqarlar əsasən defektlərdə yerləşir. Quruluşda aşqar atomla müəyyən kristalloqrafik vəziyyətlərdə yerləşməyi üçün, bəzən bu qarışıqlara mexaniki qarışıq kimi baxılır. Aşqar atomları əsasən dislokasiyada digər atomlarla kimyəvi rabitələr yaratdığından, bu sistemdəki atomların energetik xarakteristikaları arasında müəyyən uyğunluq mövcud olur. Bu baxımdan hadisə izomorfizmin bir növünə uyğun gəlir.

14.1.1. Birinci növ bərk məhlul

Müəyyən ekvivalent vəziyyətlər sistemində hissəciklərin bir-birini statistik əvəz etməsi hadisəsinə əvəzlənmə izomorfizm hadisəsi deyilir. Bir-birini əvəz edən A və B atomları quruluşda statistik yerləşirsə tərkib $(A, B)X$ kimi ifadə olunur. Bu göstərir ki, müəyyən həcmdə nA -hissəciyinə mB -hissəciyi uyğun olur, belə ki, hər iki növ hissəcik quruluşda bir kristalloqrafik vəziyyətdə yerləşir. Məsələn, $50\%AX+50\%BX$ izomorf qarışığı, tərkibcə eyni olan ABX_2 kimyəvi birləşməsindən kəskin fərqlənir. ABX_2 birləşməsində A və B atomları ayrı-ayrı kristalloqrafik vəziyyətlərdə yerləşirsə, $50\%AX+50\%BX$ izomorf qarışığında isə A və B atomlarının bir kristalloqrafik vəziyyətdə olma ehtimalı 0.5 olur. Əvəzolma $20\% AX$ və $80\%BX$ olarsa, bir ekvivalent vəziyyətdə A və B atomlarının yerləşmə ehtimalı uyğun olaraq 0.2

və 0.8 təşkil edir. Simmetriya nəzəriyyəsi nöqtəyi nəzərdən baxsaq, izomorf qarışıqda A və B atomları bir ekvivalent vəziyyətlər sisteminə aid olan nöqtələrdə yerləşir, kimyəvi birləşmədə isə iki müxtəlif ekvivalent vəziyyətlər sistemində yerləşir.

Izomorfizm hadisəsinə misal, bircinsli KCl kristalında kalium atomlarının 30%-nin rubidium atomu ilə əvəz olunmasını göstərmək olar. Belə izomorf qarışığın kimyəvi tərkibi ($K_{0.7}, Rb_{0.3}$)Cl kimi verilir. Bu kristalın termodinamiki xarakteristikaları və fiziki xassələri təmiz komponentlərin xassələrindən fərqli olur. Əgər göstərilən faiz nisbətində bu fazaların mexaniki qarışığı götürülsə, bu iki halın rentgenoqramları kəskin fərqlənir. Mexaniki qarışıq olan halda rentgenoqram ayrı-ayrı fazaların (KCl və RbCl) rentgenoqramları toplusundan ibarət olur. Bunun əsasında həm KCl və həm də RbCl fazaları üçün elementar qəfəs parametrlərini hesablamaq mümkün olur. Bu göstərir ki, birləşmələr arasında heç bir kimyəvi qarşılıqlı təsir mövcud deyildir. Izomorf qarışıqda isə komponentlər arasında qarşılıqlı kimyəvi təsir mövcuddur. Buna görə də izomorf qarışıqda elementar qəfəsin parametri a , komponentlərin (KCl və RbCl) qəfəs parametrləri arasında müəyyən qiymətə malik olur. Qeyd etmək lazımdır ki, hər bir kimyəvi qarşılıqlı təsirin izomorf qarışıq yaratması mütləq deyildir. Belə ki, komponentlərin qarşılıqlı təsirindən kimyəvi birləşmə və ya ikiqat duzlar da yarana bilər. Məsələn:



Hissəciklərin bir-birini əvəzetmə dərəcəsi asılı olaraq mükəmməl və qeyri-mükəmməl izomorfizm hadisəsi fərqləndirilir. Mükəmməl izomorfizm hadisəsində hissəciklər istənilən faiz nisbətində bir-birini əvəz edə bilər, yəni komponentlərin ixtiyari faiz nisbətində dəyişən tərkibli kristallik faza yaranır. Vant-Hoff (1890 il) maye sistemlərə analoji olaraq, bu hadisəni bərk məhlul adlandırmışdır. Qeyri-mükəmməl izomorfizm hadisəsində isə hissəciklər yalnız müəyyən faiz

nisbətində bir-birini izomorf əvəz edə bilir, digər faiz nisbətlərində əvəzolma olduqda quruluş pozulur və yeni tip kimyəvi birləşmə yaranır. Müxtəlif tip əvəzolunma üçün ikikomponentli sistemin müvafiq hal diaqramları şəkil 14.1 göstərilir.

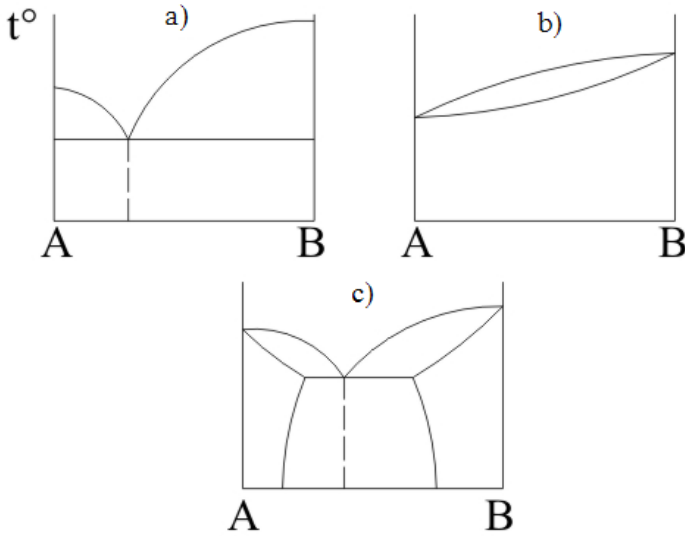
1901-ci ildə N.S.Kurnakov və S.F.Жемçужını NaCl-KCl sistemində maraqlı izomorfizm hadisəsi müşahidə etmişlər. Yüksək temperaturda, bu birləşmələr geniş bərk məhlul sırası yaradır, temperatur azaldıqca bu məhdudlaşır, aşağı temperaturda isə komponentlər, ümumiyyətlə, izomorf qarışıq yaratmır.

Müəyyən olunmuşdur ki, kimyəvi və kristallokimyəvi xassələrinə görə bir-birindən kəskin fərqlənən elementlər də geniş intervalda dəyişəntərəkibli kristallik fazalar yarada bilər, məsələn: karbonun dəmirdə bərk məhlulu.

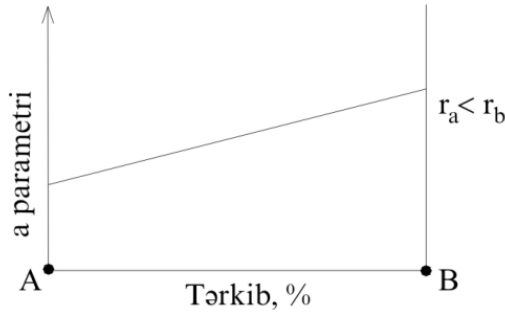
Veqard qaydasına görə izomorf qarışıqlarda tərkibin dəyişməsi ilə elementar qəfəsin parametrləri xətti dəyişir (şək. 14.2). Bu qaydadan istifadə edərək qarışıq kristallarda (izomorf qarışıqlarda) təxmini olaraq parametrin qiymətinə görə əvəzolunma tərtibini təyin etmək olar.

Izomorf maddələr üzərində aparılan çoxlu miqdarda tədqiqatlar göstərir ki, izomorf qarışıqlar o zaman əmələ gəlir ki, bir-birini əvəz edən hissəciklər eyni qarşılıqlı təsirə malik olsun, yalnız bu halda kristalların stabilliyi təmin edilmiş olar.

Izomorfizm hadisəsinin yaranması üçün aşağıdakı şərtlərin ödənməsi tələb olunur:



Şəkil 14.1. İki-komponentli sistemlərin hal diaqramı: a – komponentlər bərk məhlul əmələ gətirmir; b – komponentlər arasıkəsilməz bərk məhlul sırası əmələ gətirir; c – komponentlər əsasında məhdud bərk məhlul sahələri əmələ gəlir.



Şəkil 14.2. Qəfəs parametrlərinin əvəz olunan komponentlərin ölçüsündən asılılığı.

1. Bir-birini əvəz edən hissəciklərin radiusları fərqlinin nisbəti

$\frac{\Delta r}{r} 100\% = 15\%$ -dən çox olmamalıdır. Ancaq bu şərti mexaniki

qəbul edib, əvvəldən demək olmaz ki, hansı elementin atomları, hansı elementin atomları ilə izomorf qarışıq yaradacaqdır. Bu şərtin reallaşması üçün, yəni bir kimyəvi elementin digəri ilə əvəz olunması üçün komponentlərin «molekulyar həcmi», elementar qəfəsin ölçüləri, quruluş tipləri böyük rol oynayır. Məsələn: NaCl quruluşunda natrium ionu litium ionu ilə, radiusları fərqi ($r_{\text{Na}^+} = 0.98$, $r_{\text{Li}^+} = 0.68 \text{ \AA}$) çox olduğundan, izomorf əvəz olunmur, belə ki, kationların ölçüləri elementar qəfəsin ölçüsünə kəskin təsir edir: NaCl $a = 5.63 \text{ \AA}$, LiCl $a = 5.13 \text{ \AA}$ olur. Ancaq həmin ionlar mürəkkəbtərkibli LiMnPO_4 və NaMnPO_4 birləşmələrində asanlıqla biri-birini əvəz edir. Bu ondan irəli gəlir ki, həmin birləşmələrin quruluşunu əsasən $(\text{MnPO}_4)^-$ anion qrupu əmələ gətirir və bu qruplar bir-biri ilə Na^+ və Li^+ ionları vasitəsilə bağlanır.

2. Bir-biri ilə dəyişəntərkibli bərk fazalar əmələ gətirən maddələr, əsasən, bir simmetriya sinfində kristallaşır və elementar qəfəsinin parametrləri yaxın olur. Parametrlər arasındakı fərq, əsasən, 13%-dən çox olmur. Əgər A maddəsi kubik üzlərə mərkəzləşmiş qəfəsdə kristallaşarsa, B maddəsi isə romboedrik qəfəs (romboedr bucağı 60° -yə yaxın olduğu halda) əmələ gətirirsə, ilk baxımdan demək olar ki, qəfəslərin simmetriyaları fərqi böyük olduğundan bunlar arasında bərk məhlul yarana bilməz. Ancaq belə birləşmələrdə bərk məhlul yarandığı məlumdur. Bu çox asan izah olunur, belə ki, ixtiyari üzlərə mərkəzləşmiş kubik qəfəs primitiv romboedr (bucaq 60°) kimi təsvir oluna bilər. Buna görə də A maddəsinin romboedrik qəfəsinin parametri B maddəsinin uyğun parametrinə yaxın olarsa, göründüyü kimi, simmetriyaları kəskin fərqləndiyinə baxmayaraq bu maddələr bərk məhlul əmələ gətirə bilər. Buradan göründüyü kimi, izomorf qarışıqların yaranmasında əsas rolu simmetriya yox, kristal qəfəsinin forma və ölçüləri oynayır. Sadə quruluşlu və yüksək simmetriyalı birləşmələrdə qəfəs parametrləri fərqi kiçilir,

tərsinə mürəkkəbtərkibli laylı quruluşlarda bu fərqin qiyməti yüksək ola bilər. İzomorf əvəzolunmanı, ölçülərinə görə iki ion arasındakı, orta ölçülü ionlar da yarada bilər. Məs: sulfidlərdə kükürd selenlə izomorf əvəz olduğu halda, tellur əvəz olunmur, sellenidlərdə isə selen tellurla əvəz olunur. Buna görə də sulfidlərin tellurlu formasını almaq üçün kükürd atomları selen atomları ilə sonra həmin selen atomları, tellur atomları ilə əvəz edilir. Yəni kükürd atomları selen atomları ilə əvəz etməklə qəfəs parametrləri böyüdülmür, bu tellur atomlarının quruluşu daxili olması üçün energetik əlverişli olur.

3. Bir-birini əvəz edən atomların kimyəvi xassələri yaxın olmalıdır, dəqiq desək atomların polyarlaşıma qabiliyyətində uyğunluq olmalıdır (Qoldşmidt). Hazırda bu anlayış genişləndirilərək tək polyarlaşıma xassəsinin yaxınlığı yox, kimyəvi rabitənin eyniliyi də əsas qəbul olunur.

BaSO₄ və KMnO₄ kristallik fazaları müxtəlif həllolma qabiliyyətinə malik olmalarına baxmayaraq, kimyəvi rabitə eyni olduğundan, bu birləşmələr izomorf qarışıq əmələ gətirə bilər. İon tip KCl və PbS izostruktur olsa da izomorf qarışıq yaratmır, bu PbS quruluşunda rabitənin kovalent xarakterinin güclü olması ilə əlaqədardır. Bu həm də K¹⁺ və Cl¹⁻ ionlarının polyarlaşıma xassələrinin, Pb²⁺ və S²⁻ uyğun xassəsinə nisbətən, çox zəif olduğundan irəli gəlir. Bivalentli mis ionu ilə natrium ionunun ölçüsü eyni olsa da (0.98 Å), bu atomların birləşmələrində kimyəvi rabitənin kəskin fərqlənməsi səbəbindən, natrium və misin duzlarının izomorf qarışıqına rast gəlinmir. Natrium duzları ion tip birləşmələr, misin duzları isə kovalent tipdir. NaCl ion tip quruluş Na⁺ ionunun koordinasiya ədədi 6, CuCl isə kovalent tip quruluş, misin koordinasiya ədədi 4-dür (ZnS sfalerit tip quruluş).

4. İzomorf qarışıqlar əmələ gətirən komponentlərin kimyəvi formullarında uyğunluq olmalıdır: AX₁; AX₂; A₂X₃; ABX₂ və s. burada A,B-kationlara, X-anionlara uyğun gəlir. Bu halda əvəz olunmada iştirak edən ionların yüklərinin eyniliyi mütləq deyildir, məsələn: BaSO₄ və KMnO₄; CePO₄ və TiSiO₄.

İzomorfizm hadisəsinin ilk tədqiqatçıları, bir-birini əvəz edən

hissəciklərin yükünə xüsusi fikir vermişlər. İlk tədqiqatlarda, valentliklərin eyniliyi əsas şərt kimi qəbul olunmuşdur. Sonrakı tədqiqatlardan aydın olur ki, yükü müxtəlif olan ionlar da izomorf qarışıq əmələ gətirə bilər. Buna görə, qarşılıqlı əvəz olunan hissəciklərin yükündən asılı olaraq, 2 tip əvəzolunma ayrılır: izovalent - yükü eyni olan hissəciklərin bir-birini izomorf əvəz etməsi və heterovalent - yükü müxtəlif olan hissəciklərin qarşılıqlı əvəz olunması.

Izovalent izomorfizm hadisəsinə misal kimi müxtəlif yüklü: birvalentli $-K^+-Rb^+-(Tl)^+$ və ya $Cu^+-Ag^+-Tl^+$; ikivalentli $-Ca^{+2}-Sr^{+2}-Ba^{+2}-Pb^{+2}$ və ya $Mg^{+2}-Fe^{+2}-Mn^{+2}-Ni^{+2}-Co^{+2}$; $Zn^{+2}-Cd^{+2}$; üçvalentli $-Al^{+3}-Fe^{+3}-V^{+3}-Cr^{+3}-Mn^{+3}-Ti^{+3}-Ga^{+3}-In^{+3}$ və ya $Sc^{+3}-Y^{+3}-TR^{+3}$; $As^{+3}-Sb^{+3}-Bi^{+3}$; dördvalentli $-Zr^{+4}-Hf^{+4}-Th^{+4}-U^{+4}$ və s. kationlar sırasını göstərmək olar.

Dövri sistemin «diaqonal sırası» elementlərinin yaratdığı izomorf qarışıq heterovalent əvəzolunmaya tipik misaldır, məsələn: $Li^{+1}-Mg^{+2}-Sc^{+3}-Zr^{+4}-Ta^{+5}$; $Na^{+1}-Ca^{+2}-Y^{+3}-Th^{+4}-TR^{+3}$; $K^{+1}-Sr^{+2}$; $(TR^{+3})-Al^{+3}-Ti^{+4}-Nb^{+5}-W^{+6}$; $Fe^{+2}-Fe^{+3}-Ti^{+4}$.

Hematit Fe_2O_3 və ilmenit $FeTiO_3$ və ya maqnetit $Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$ və ulvoşpinel $Ti^{4+}Fe_2^{2+}O_4$ diaqonal sırası izomorfizminə aid edilə bilər.

Anionların əvəz olunmasında ilk növbədə $Cl^{1-}-Br^{1-}-\mathcal{X}^{1-}$ və $F^{1-}-OH^{-}-O^{2-}$ sırasına diqqət yetirilir (məs: $CaTiO_3$ və $KMnF_3$; torianit ThO_2 və flüorit CaF_2 ; barit $BaSO_4$ və avoqadrit $(K,Cs)BF_4$).

Xalkogen anionlar qrupunda S^{2-} və Se^{2-} izomorfizm hadisəsi geniş yayıldığı halda, S^{2-} və Te^{2-} arasında izomorfizm demək olar ki, müşahidə edilmir. Oksianion qrupları saxlayan birləşmələrdə də heterovalent izomorfizm müşahidə olunur: $[NO_3]^{1-}-[CO_3]^{2-}-[BO_3]^{3-}$ bəzi hallarda $[SiO_4]^{4-}-[PO_4]^{3-}-[SO_4]^{2-}$; $[VO_4]^{3-}-[MoO_4]^{2-}$ və $[MoO_4]^{2-}-[ReO_4]^{2-}$.

Heterovalent əvəzolunma əsasən aşağıdakı hallarda müşahidə edilir:

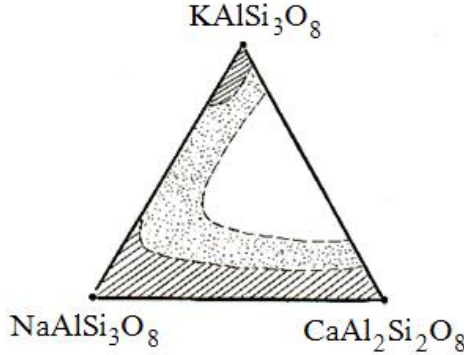
1. Yüklər ionların miqdarının dəyişməsi ilə kompensasiya olunur. Məsələn: birvalentli qələvi elementlərin ikivalentli qələvi torpaq elementlərlə əvəz olunması zamanı. Quruluşda kationun

ümumi sayı azalır və boşluqlar – vakansiyalar yaranır, yəni ümumi quruluş saxlanmaqla kation quruluşunda dəyişmə gedir;

2. Birinci hadisənin tərsi berill – $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18}$ mineralının quruluşunda müşahidə olunur. Be^{2+} -un bir hissəsinin Li^{1+} əvəz olunması, quruluşda yaranan boşluğa iriölçülü Na^+ , K^+ və bəzi hallarda Cs^+ kationunun daxil olması ilə müşayiət olunur;

3. CaF_2 – YF_3 sistemində, komponentlərin qatılığının geniş diapazonunda bərk məhlul yaranır. Quruluşda Ca^{2+} kationunun Y^{3+} -ilə əvəz olunmasında kompensasiya, əlavə anionunun quruluşdakı vakansiyaya daxil olması ilə müşahidə olunur. Bu vəziyyət kubik sıx yerləşmədə oktaedrik boşluğa uyğun gəlir, tetraedrik boşluqlarda isə digər anionlar yerləşir. Y^{3+} -atomlarının Ca^{2+} atomları ilə əvəz olunması isə anionların yerləşməsində defekt quruluşlara uyğun vakansiyalar yaradır. Bu hadisəyə iki müxtəlif izomorfizm hadisəsi kimi, yəni quruluşa əlavə hissəciyin daxil olması və ya çıxarılması ilə müşahidə olunan bərk məhlul kimi baxmaq olar;

4. Heterovalent əvəz olunmada sistemin elektroneytrallığı izomorf qarışıq əmələ gətirmədə iştirak edən ionların yükləri cəminin eyniliyi ilə müəyyən olunur. Məsələn: kalium permanqanat KMnO_4 saxlayan məhluldan BaSO_4 çökdürüldükdə $\text{Ba}^{2+}\text{S}^{6+} \leftrightarrow \leftrightarrow \text{K}^+\text{Mn}^{7+}$ ilə 50% əvəz olunur. Bu hala xarakter misal, çöl şpatlarında əvəz olunmanı göstərmək olar. Təbiətdə geniş yayılmış bu alümosilikatlarda $\text{Na}^+\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+}$ əvəz olunması böyük diapazonda bərk məhlul yaradır. Bu $\text{K}^+\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}\text{Al}^{3+}$ sırası üçün də doğrudur. Natrium atomunun və xüsusən, kalsium atomunun kalium atomu ilə əvəz olunması isə yüksək temperaturda da məhduddur (şəkil 14.3).



Şəkil 14.3. K, Na, Ca - çöl şpatlarında bərk məhlulun yaranması və məhdudluğu.

5. Eyni bir sistemdə həm izovalent və həm də heterovalent əvəzolunma mümkündür. Məsələn: ABX_3 formulası ilə ifadə olunan birləşmədə, A-vəziyyətində Ca, Sr, TR, Na, K atomları; B-vəziyyətində isə Ti^{4+} , Nb^{5+} , Fe^{3+} , Al^{3+} və s. atomları ola bilər, yəni kimyəvi tərkib (Ca, Ce, Na, K) (Ti, Zr, Nb, Fe) O_3 olur.

İdeal bərk məhlullarda atom atomla əvəz olunduğu halda, çoxlu miqdarda elə dəyişəntərkibli fazalar mövcuddur ki, atomlar, ölçüsü yaxın olan atom qrupları (anion qrupları, komplekslər, molekullar və s.) ilə əvəz olunur. Məsələn: K^+ ionu NH_4^+ qrupu ilə və s. Koordinasion və klatrat tip birləşmələrdə quruluş əsasən iriölçülü komplekslərin sıx yerləşməsindən əmələ gəlir, uyğun karkas boşluqlarında biratomlu və çoxatomlu qruplar yerləşir. Sonuncuların əvəzolunması ilə dəyişəntərkibli fazalar yaranır. Məsələn: Br^- ionunu ClO_4^- qrupu ilə və ya brom ionlarının yarısının $|SO_4|^{2-}$ qrupu ilə əvəz etməklə və s. Bunlardan başqa, ilkin birləşmədə müəyyən atom qrupları xətti, laylı, məhdud quruluş blokları ilə əvəz oluna bilər. Buna misal, qarışıq laylı gil minerallarının quruluşunda aşkar olunmuş əvəzolmaları göstərmək olar.

1937-ci ildə V.M.Qoldşmidt izomorfizm hadisəsinin polyarlığında aşağıdakı əlamətlərin əsas rol oynadığını göstərir:

1-ionların yükü eyni olduqda, kiçikölçülü ionlar böyükölçülü ionları daha asanlıqla əvəz edir, nəinki əksinə;

2-ionların yükü müxtəlif olan halda, yükü kiçik olan ionlar asanlıqla yükü böyük olan ionlarla əvəz olunur, nəinki əksinə;

3-ölçüsü eyni olan ionlardan, yükü böyük olan ionlar yükü kiçik olan ionları asanlıqla əvəz edir, nəinki əksinə.

Sonralar bu prinsiplərdən kənara çıxmalar da müşahidə olunur. Konkret quruluş tipinin əmələ gəlməsi və ya mövcudluğu əvəzetmə üçün xüsusi əhəmiyyətə malikdir.

Bəzi hallarda, əvəz olunmada bərk məhlulun yaranması üçün, komponentlərin izostrukturluğuna da şərt kimi baxılır. Bu oxşarlıq, izomorf qarışığın əmələ gəlməsinə şərait yaratsa da, əsas amil ola bilməz, yəni komponentlərin eyni quruluşa malik olması əvəz olunma üçün yalnız mümkün halın biridir. Təcrübə göstərir ki, komponentlərin qarşılıqlı əvəz olunması, onların quruluş oxşarlığından yaranır. Məsələn: NaNO_3 - kalsit tip - KNO_3 araqonit tip olsa da Na^+ - K^+ izomorf qarışıq yaradır. AgBr - $\text{Ag}\mathcal{K}$ sistemində $\text{Ag}\mathcal{K}$ -un AgBr -da həll olması 70% çatdığı halda, AgBr -un $\text{Ag}\mathcal{K}$ -da həll olması nəzərə alınmaz qədər kiçik olur.

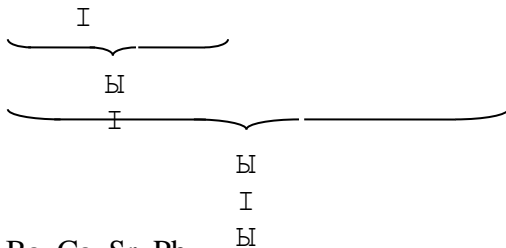
Metallik In-Tl sistemində radiuslar fərqi $\frac{\Delta r}{r} \approx 2\%$ olduğundan komponentlər geniş diapazonda bərk məhlul yaradır. Tl quruluşu kubik $a=4.84 \text{ \AA}$ (mis tip), In -quruluşu isə tetraqonal $a=4.59 \text{ \AA}$, $c=4.94 \text{ \AA}$ (γ -Mn tip), olsa da bu fərq əvəz olunmaya demək olar ki, təsir etmir, yaranan bərk məhlulda $\frac{c}{a}$ nisbəti 1.08-dən vahidə qədər dəyişir.

1910-cu ildə V.I.Vernadski göstərir ki, hissəciklərin bir-birini əvəz etməsi bilavasitə fiziki-kimyəvi şəraitdən asılıdır, yəni bir şəraitdə bir-birini əvəz edə bilən hissəciklər, digər termodinamik şəraitdə bir-birini əvəz etməyə bilər. V.I.Vernadski əvəz olunma izomorfizm hadisəsini dəqiqləşdirmiş və özünün hal-hazırda qədər əhəmiyyətini itirməyən izomorf sıralarını yaratmışdır. Bu sırada I-

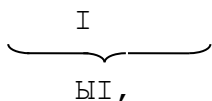
yer qabığının aşınma zonasında, II-metamorfik örtükdə, III-mağmatik örtükdə bir-birini əvəz edə bilən elementlər göstərilir.

V.I.Vernadskinin izomorf sırası:

1. Al, Fe, Cr, Mn, Ti, Y, (Ge), V, Жn(?)



2. Ba, Ca, Sr, Pb



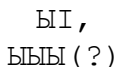
3. B, Ж, Cl, F



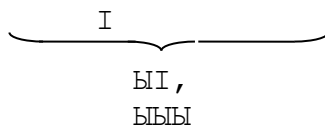
4. V, P, As, Sb(?)

I

5. Bi, Sb, As



6. K, Na, Cs, Rb, Tl, Li, H



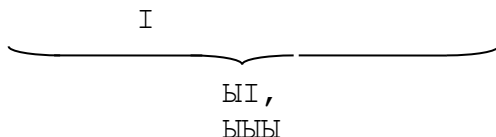
7. W, Mo, Re

I

8. Ge, Sn

Ы
I

9. Mo, Mn, Fe, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, In(?)



10. Au, Ag, Hg, Cu, Pb, Tl

I

ЫИ,
ЫЫЫ

11. Pt, Fe, Pd, Жр, Rh, Cu

ЫЫ
Ы

12. Os, Ru, Rh, Ir

ЫЫ
Ы

13. Ca, Mg, Mn, Fe

I

ЫИ,
ЫЫЫ

14. O, F

ЫЫ
Ы

15. Co, Fe, Ni

I

ЫЫ

16. Si, Ti, Zr, Mn

ЫИ,
ЫЫЫ

17. Th, U, Ca

ЫЫ
Ы

18. Zr, Hf

ЫЫ
Ы

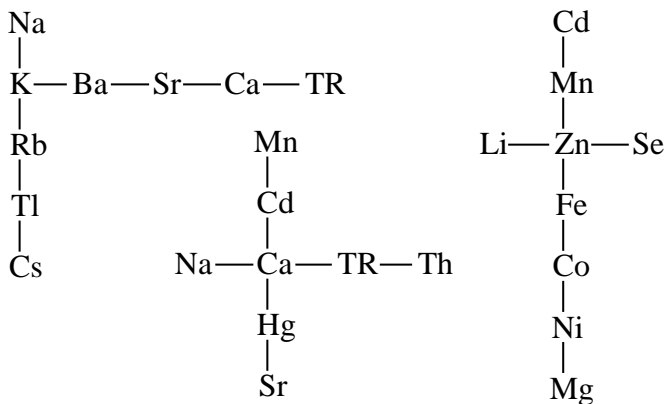
19. Nb, Ta

ЫЫ
Ы

20. S, Se, Te

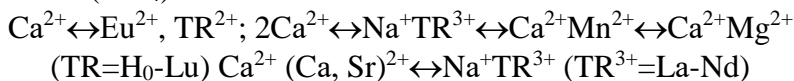
Ы,
ЫИ,
ЫЫЫ

1933-cü ildə A.E.Fersman elementlər arasında əlaqəni əyani nümayiş etdirən «izomorfizm ulduzu» yaradır.

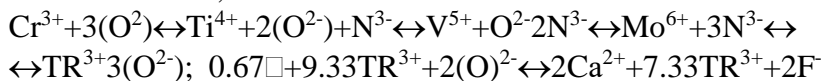
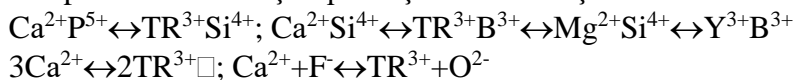


1988-ci ildə M.I.Çıraqov kalsium və nadir torpaq elementlərinin müqayisəli kristallokimyasını araşdıraraq, müxtəlif tipli təbii və sintetik Ca və TR-silikatlarının quruluşuna görə Ca və TR-kationlarının izomorf sırasını yaratmışdır:

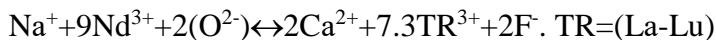
1. AB(SiO₄) tərkibli ortosilikatlarda:



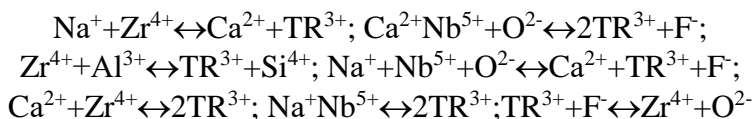
2. Apatit-britolitə oxşar quruluşa malik birləşmələrdə:



;



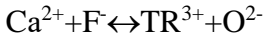
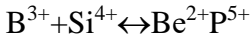
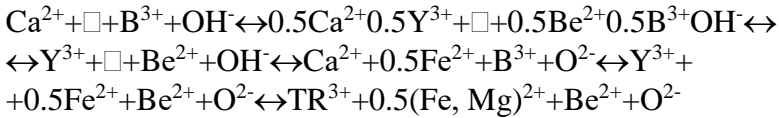
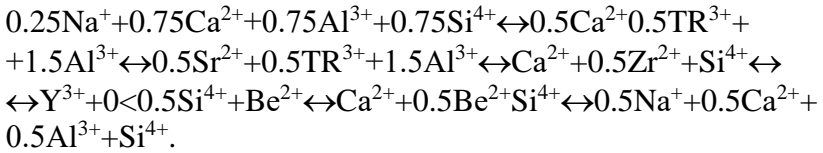
3. Diortosilikatlarda



4. Mürəkkəb Si-O radikallı silikatlarda



5. Mellit-datolit-nordit sırası minerallarda



□-vakansiyalardır.

Eyni quruluş tipli müxtəlif birləşmələrdə quruluşlar kation və anionların yerdəyişməsinə görə fərqlənə bilər. Məsələn: CaF_2 ilə Na_2O -quruluşunda natrium ionunun flüor ionu, oksigen ionunun isə kalsium ionu ilə əvəz olunması ilə kristal quruluşu dəyişmişdir. Belə hadisəyə antiizomorfizm deyilir. Aydındır ki, antiizomorfizm hadisəsində ixtiyari faiz nisbətində əvəzətmə mümkün ola bilməz.

14.1.2. İkinci növ bərk məhlul

Göstərdik ki, hissəciklərin bir-birini əvəz etməsi ilə müşahidə olunan izomorfizm hadisəsi birinci növ bərk məhlul adlanır. Bu hadisədən fərqli olaraq, ikinci növ bərk məhlulda atom atomla əvəz olunmur. Əlavə hissəciklərin atomlararası boşluğa daxil olması ilə kristal quruluşu dəyişmişdir. Bu tipli bərk məhlul komponentlərin ölçüləri kəskin fərqli olduqda daha çox yaranır. Belə birləşmələr əhəmiyyətli fiziki-kimyəvi xassələrə malik olduğundan son illər, onların tədqiqatı genişlənmişdir. Belə kristallik fazalara əsasən keçid metalların nitridləri, karbidləri, boridləri və hidridləri, həmçinin lantanoid və aktinoidlər aiddir.

Bu birləşmələrin əsasən çətinəriyən ərintilərin hazırlanmasında böyük rolu var. Bu tipli bərk məhlul əsasən bir komponent metal və ikinci komponent qeyri metal olan fazalar üçün xarakterdir. Fazalarda qeyri-metalın ölçüsü, metalın ölçüsünə nisbətən xeyli kiçik olur. Bunlar əsasən aşağıdakı qeyri-metal atomlarıdır: N(0.46 Å), N(0.71 Å) və C(0.77 Å).

Bu tipli quruluşlarda metall atomları sıx yerləşmə əmələ gətirir, kiçikölçülü $\left(\frac{r}{R} < 0.6\right)$ qeyri-metallik atomlar isə tam və ya qismən tetraedrik və oktaedrik boşluqlarda yerləşir. Metal atomları çox hallarda kubik üzlərə mərkəzləşmiş, bəzi hallarda isə heksaqonal və kubik həcmə mərkəzləşmiş sıx yerləşmələr əmələ gətirir. Oktaedrik boşluqlar tam tutulduqda NaCl, bəzən NiAs tipli, tetraedrik boşluqlar tam tutulduqda CaF₂ tipli, tetraedrik boşluqların yarısı tutulduqda isə ZnS tipli quruluşlar əmələ gəlir.

Quruluşa əlavə hissəciklər daxil olduğu halda, metallik atomların əmələ gətirdiyi sıx yerləşmənin, təmiz metalın əmələ gətirdiyi sıx yerləşməyə uyğun olması mütləq deyil, eyni bir sistemdə müxtəlif tipli sıx yerləşmələr əmələ gələ bilər. Məsələn: Zr-H sistemində Zr₄H üzlərə mərkəzləşmiş kubik quruluş yaradır, bütün hallarda hidrogen atomu tetraedrik boşluqlarda yerləşir. Beləliklə, metallarda quruluşa əlavə hissəciklərin daxil olması hadisəsinə, qeyri-metalların metallarda həll olması kimi baxmaq olar. Bu tipli kristallik fazaların, bir sıra fiziki-xassələri: qeyri-şəffaflığı, metallik parıltısı, metallik keçiriciliyi, yüksək termoemissiya qabiliyyəti və s. metallarla eyni olur. Digər tərəfdən bu birləşmələr metallardan yüksək bərkliyi və yüksək ərimə temperaturun olması ilə fərqlənir.

Bu tipli quruluşlarda, kimyəvi rabitənin təbiəti geniş tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, onlarda ciddi metallik rabitə müşahidə olunmur, kovalent rabitə üstünlük təşkil edir, bəzi hallarda metallik və ion tip rabitələrin də müəyyən rolu olur. Belə quruluşların xassələri elektron konsentrasiyasından çox asılı olur. Elektron konsentrasiyası tərkibdəki atomların valent elektronları

cəminin atomların sayları cəminə nisbəti kimi təyin edilir.

Məsələn: CuZn_3 birləşməsində elektron konsentrasiyası $\frac{1+6}{4} = 0.875$

bərabərdir. Elektron konsentrasiyası 8.5 olduqda quruluşlar daha stabil olur, kristallik fazalar yüksək bərkliyi, çətin əriməsi, az keçiriciliyə malik olması ilə səciyyəlidir. Elektron konsentrasiyası 8.5-dən böyük olan halda göstərilən xassələr kəskin dəyişməlidir, çünki elektron artıqlığının təsiri «dağıdıcı» rol oynayır. Göstərilən xüsusiyyətlər TiO-TiC ; TiN-TiC ; ZrC-TaC ; HfC-TaC sistemlərində öz təcrübi əksini tapmışdır, bu sistemlərdə elektron konsentrasiyası 8.5 - dir.

İkinci növ bərk məhlulə digər xarakterik misal Fe-C -sistemini göstərmək olar. Dəmirin müxtəlif polimorf formalarının mövcudluğuna və atomların ölçüləri nisbətinin $\frac{r_{\text{C}}}{r_{\text{Fe}}} \approx 0.6$

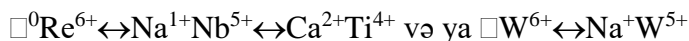
olduğuna görə bu sistemdə müxtəlifərkibli kristallik fazalar yaranır. Dəmir γ -modifikasiyası ilə karbonun əmələ gətirdiyi bərk məhlul sıx yerləşmə tipli quruluş yaradır və austonit adlanır. Austonit 920° -yuxarı temperaturda stabil olur, yəni dəmirin β -modifikasiyası göstərilən temperaturda γ -modifikasiyaya keçir. Ancaq austonit bu temperaturdan çox aşağı temperaturda çevrilməyə məruz qalır. Tablandırmaq, aşqarlanmış polad və üçüncü komponenti daxil etməklə, austonitin çevrilməsinin qarşısını almaq olar. Bu fazada γ -Fe-üzlərə mərkəzləşmiş kubik quruluşunun oktaedrik boşluğuna 7.5 at. %-qədər karbon atomları daxil olur. Fazanı tədricən 700°C qədər soyutmaqla perlitə çevirmək olur. Bu ferrit və sementitin mexaniki qarışığından ibarətdir. Ferrit α , β -dəmirin karbonla əmələ gətirdiyi bərk məhluldur. Ferritin quruluşunda karbonun miqdarı 0.3 at. %-qədər çatır. Karbon atomunun miqdarı artıqlıq təşkil etdikdə dəmirlə Fe_3C tərkibli kimyəvi birləşmə əmələ gətirir, bu da sementit adlanır.

Austonitin çevrilməsini 150°C qədər saxlamaqla bərk polad alınır, buna martensit deyilir. Bu fazanın tərkibində karbonun

miqdarı 1.6 % qədər olur. Quruluş deformasiya olunmuş tetraqonal qəfəs yaradır, parametrlərin nisbəti $\frac{c}{a} = 1.07$ -dir.

Bəzi hallarda metallik atomların yaratdığı boşluqlarda ikiatomlu qeyri-metal «molekulları» N_2 və ya S_2 yerləşir. Bu halda ikinci növ bərk məhlul MeX_2 tərkibi ilə səciyyəlidir. Məsələn: LaC_2 , ThC_2 , ZrH_2 və s. Bu tipli birləşmələrin quruluşunda qeyri-metal atomları metal atomlarının yaratdığı tetraedrik boşluqların hamısını tutur. Bu quruluşlar CaF_2 tipli quruluşdan fərqlidir.

Bu tipli bərk məhlul yalnız metallik birləşmələrin deyil, bir sıra qeyri-üzvi birləşmələrin quruluşu üçün də xarakterikdir. Belə bərk məhlulların yaranmasında əsas şərt quruluşda müəyyən vakansiyaların olmasıdır. Proses bu boşluqlara əlavə kationların daxil olması ilə başa çatır. Misal kimi natrium-volframlı bürünclərin alınmasını göstərmək olar. WO_3 quruluşu $CaTiO_3$ tiplidir. Bu birləşmələrdə oksigen və $Ti(W)$ atomlarının quruluşda yerləşməsində heç bir fərq olmur. WO_3 quruluşunda $CaTiO_3$ -dəki Ca-vəziyyəti vakant olur. Söylənənləri ReO_3 quruluşuna da aid etmək olar. Bu tipli bərk məhlulun yaranmasında əvəzolunmanı aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

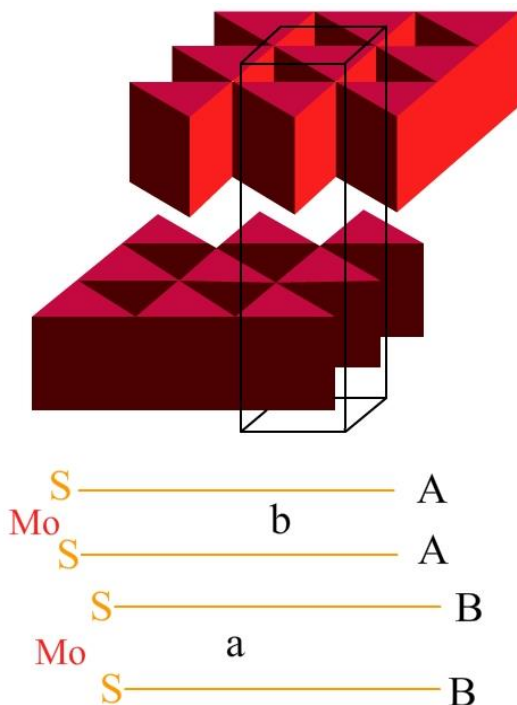


Belə bərk məhlulun əmələ gəlməsini həm hissəciklərin əvəz olunması (I növ) və həm də quruluşa əlavə hissəciklərin daxil olması (II növ) kateqoriyasına aid etmək olar.

1973-cü ildə M.I.Çıraqov, Q.A.Ağayev və V.Ə.Qasımov molibdenit MoS_2 mineralının quruluşunda (şəkil 14.4) vakant vəziyyəti nəzərə alaraq, $\square^0Mo^{4+} \leftrightarrow Tl^{1+} + In^{3+}$ əvəzolunması əsasında $TlInS_2$ -birləşməsinin yeni polimorf formasının varlığını quruluşu dəqiq təyin etməklə isbat etmişlər.

Birinci və ikinci növ bərk məhlullarda fazaların fərqi daha da aydın göstərmək olar. Birinci növ bərk məhlulda həll edən və həll

olunan komponent anlayışı itir, ikinci növ bərk məhlulda bu anlayış öz mənasını saxlayır. Misal kimi tərkiblərində dəyişən miqdarda su saxlayan alümosilikat-seolitləri göstərmək olar. Burada həlledici seolitlərin özü, həll olan maddə isə su molekuludur. Bu tipli quruluşda boşluqlar kanal və ya «boru» formasındadır və boşluğa su molekulu asanlıqla daxil olub çıxarılır. Digər fərqləndirici xüsusiyyət, 1-ci növ bərk məhlulda əvəz olunan komponentlərdə kimyəvi rəbitənin eyni olması, 2-ci növ bərk məhlulda hər iki komponentdə rəbitə tipinin tamamilə fərqli ola bilməsidir.



Şəkil 14.4. Molibdenit-MoS₂ quruluşu.

14.1.3. Defektli quruluşlar

Bu tipli izomorfizm hadisəsi dəyişən və qeyri-stexiometrik tərkibli fazaları özündə cəmləşdirir. Bu fazaların quruluşu ilkin fazanın quruluşundan stexiometrik tərkiblərinə görə fərqlənir, yəni kristal qəfəsdə müəyyən vakansiyalar yaranır. Vakansiyaların yaranmasını aşağıdakı sxem üzrə göstərmək olar:



Bu hadisəyə klassik misal Fe-S sistemini göstərmək olar. Təbii pirrotinin (NiAs tip) quruluşunda FeS stexiometrik tərkibinə görə kükürd artıqlıq təşkil edir. Buna görə də çox hallarda bu mineral üçün Fe_6S_7 və ya Fe_nS_{n+1} tərkibləri göstərilir. Təkcə kimyəvi analizlərin nəticələri hadisəni düzgün araşdırmağa imkan vermir, bunun üçün dəqiq quruluş məlumatları tələb olunur.

Rentgenquruluş təhlili üsulu ilə pirrotinin quruluşu dəqiq öyrənildikdən sonra məlum olmuşdur ki, quruluşda kükürd artıqlıq təşkil edə bilməz. Kükürd atomları heksaqonal sıxyerləşmə əmələ gətirir, oktaedrik boşluqlarda dəmir atomları yerləşir. Quruluşda sıxyerləşmənin stabilliyini nəzərə alaraq, qeyd etmək olar ki, oktaedrik boşluqlarda yerləşən dəmirlərin vəziyyətlərində vakansiyalar yaranır. Buna görə pirrotinin formulunu Fe_nS_{n+1} şəklində yox, $Fe_{n-1}S_n$ və ya $Fe_{1-x}S$ kimi yazmaq daha doğru olardı. Sonuncu, tərkibdə Fe çatışmazlığını daha düzgün əks etdirir. Bu halda çox güman ki, dəmirin atomlarının bir hissəsinin oksidləşmə dərəcəsi iki yox, üç olur.

Bu tipli izomorfizm hadisəsi, ümumi formulu AB_2X_4 olan şpinel tipli quruluşlar üçün də səciyyəvidir. Şpinel mineralının kimyəvi tərkibi $MgAl_2O_4$ -dur. Bu tipli quruluşlar müxtəlif metalların oksidləri, sulfid, selenid və flüoridləri üçün səciyyəvidir. Bir qayda olaraq A-ikivalentli, B-üçvalentli kation olur. Normal şpinelin quruluşu da $32X$ ionu kubik sıxyerləşmə əmələ gətirir, qəfəsdə olan $8A$ ionu tetraedrik boşluğun $1/8$ tutur, $16B$ ionu isə oktaedrik boşluğun yarısında yerləşir. Hər bir X ionu bir A və üç B ionu ilə koordinasiya yaradır.

Çevrilmiş şpinellərin (məsələn: $MgFe_2O_4$, $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$) quruluşunda kationların oktaedrik və tetraedrik boşluqları doldurmalarının ümumi mənzərəsi eyni olur. Fərq ondan ibarətdir ki, tetraedrik boşluğu A atomu yox, qəfəsə düşən B atomunun yarısı doldurur (8B). Oktaedrik boşluğun yarısında isə 8A və 8B atomları yerləşir, yerləşmə statistik və nizamsız ola bilər, bu xüsusiyyəti düzgün əks etdirmək üçün kimyəvi formulu $Fe(MgFe)O_4$ kimi göstərmək daha düzgün olardı. Normal şpinellərdə $A=Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Cr, Cu, Cd$. $B=Al, Cr, Fe, V$, çevrilmiş şpinellərdə $A=Mg, Fe, Ti, Co, Ni, V$; $B=Fe, In, Mg$; $X=O^{2-}, S^{2-}, Se^{2-}, F^-(BeLi_2F_4)$ olur.

Bir sıra birləşmələrdə, məsələn $\gamma-Al_2O_3$ defekt quruluşlar yaranır. Birləşmənin quruluşunda elementar qəfəsdə 32 oksigen olur. Oksigenlər şpinelin quruluşunda necə yerləşirsə $\gamma-Al_2O_3$ quruluşunda da elə yerləşir. Şpinel quruluşunda tetraedrik və oktaedrik boşluqda $24(Mg+Al)$ yerləşdiyi halda, $\gamma-Al_2O_3$ quruluşunda, boşluqların yalnız $21\frac{1}{3}$ -də alüminium atomları yerləşir, qalan boşluqlar boş qalır, defekt quruluş yaranır. Analoxi vəziyyət, Fe_2O_3 -quruluşunda da müşahidə olunur, digər misal Ce_3S_4 quruluşunu göstərmək olar. Bu tipli birləşmələrdə yaranan defektlər cədvəl 14.1-də öz əksini tapır.

Cədvəl 14.1

Şpinel və $\gamma-Al_2O_3$ tip quruluşlar

| Quruluş tipi | Kimyəvi tərkibi | Eyni miqdarda oksigenə (kükürdə) gətirilmiş tərkiblər | Atomların elementar qəfəsdə miqdarı |
|--------------|-----------------|---|-------------------------------------|
| Normal | Fe_3O_4 | Fe_9O_{12} | $Fe_{24}O_{32}$ |
| Defekt | Fe_2O_3 | Fe_8O_{12} | $Fe_{21\frac{1}{3}}O_{32}$ |
| Normal | Ce_3S_4 | Ce_9S_{12} | $Ce_{12}S_{16}$ |
| Defekt | Ce_2S_3 | Ce_8S_{12} | $Ce_{10\frac{1}{3}}S_{16}$ |

Qeyd etmək lazımdır ki, hər bir sistem üçün kimyəvi birləşmə və bərk məhlul anlayışlarına baxılmalı və araşdırmalar mütləq quruluş məlumatları ilə dəqiqləşdirilməlidir.

Rentgenoqrafik üsullarla defektliyin və ya izomorfizm hadisəsinin hansı kateqoriyaya aid olmasını asanlıqla təyin etmək olar. Rentgenoqrafik məlumatlar əsasında «rentgenoqrafik sıxlıq» hesablanır və piknometrik sıxlıqla (ρ) müqayisə olunur:

$$\rho = 1.66 \frac{M \cdot z}{V},$$

burada M – birləşmənin molekul kütləsi, V – qəfəsin həcmi, z – formul vahididir.

Normal quruluşlarda $\rho_{\text{rent.}}$ və $\rho_{\text{pik.}}$ kiçik xətalara uyğun gəlir. Qiymətlərin fərqli olması isə quruluşun defektliyini müəyyən edir. Məsələn: təmiz mis üçün $M=63.55$, $a=3.615 \text{ \AA}$, $n=4$ və ya

$$\rho = 63.55 \times 4 \times \frac{1.66 \cdot 10^{-24}}{3.615^3 \cdot 10^{-24}} = 8.95 \text{ q/sm}^3$$

olur. 33 at.% qızıl və 67 at.%- mis saxlayan əvəz olunma izomorfizmi üçün $a=3.76 \text{ \AA}$ və

$$\rho = \left(\frac{1}{3} \cdot 197.2 + \frac{2}{3} \cdot 63.55 \right) \cdot 4 \cdot \frac{1.66 \cdot 10^{-24}}{3.76^3 \cdot 10^{-24}} = 13.50 \text{ q/sm}^3$$

olur.

Bu üsulla izomorf qarışıqlarda atom nömrələri kəskin fərqlənən elementlərin %-lə miqdarını asanlıqla təyin etmək olar. Bunun üçün piknometrik sıxlığı, bir qəfəsin həcmi və formul vahidini (quruluş tipini) bilmək tələb olunur.

Məlumdur ki, ideal kristal quruluşlarında yüksək nizamlılıq dedikdə kristalın bütün elementar qəfəslərinin forma və ölçülərinin, kimyəvi tərkiblərinin eyniliyi nəzərdə tutulur. Izomorf qarışıqlarda, sözün tam mənasında, belə yüksək nizamlılıq müşahidə olunmamalıdır. Izomorf qarışıqlarda nizamlılıq dedikdə yalnız quruluşun statistik bircinsliliyi nəzərdə tutulur. Tam nizamlılığa yalnız müəyyən tərkibli sistemlər malik ola bilər, bu nizamlılıq fəsiləsiz dəyişməyə məruz qalmır, yəni belə sistemlər kristallik kimyəvi birləşmələrə uyğun olur.

1936-cı ildə A.E.Fersman müəyyən element atomlarının bir qrup birləşmələrdə asanlıqla bir-birini əvəz etdiyi halda, digər tipli birləşmələrdə əvəz edə bilməməsini göstərir. Bu xüsusiyyət maddələrin quruluşu ilə əlaqədar asanlıqla izah olunur. Məsələn: spodumendə $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ 1.5-2.5% natrium atomuna rast gəlinir, albit və nefelində isə litium atomları demək olar ki, olmur. Barium və bəzən qurğuşun atomlarının çöl şpatlarında mövcudluğu və barium, qurğuşun atomları saxlayan birləşmələrdə kalium atomlarının olmaması və s. Maqnezium və dəmirli birləşmələrdə skandiumun olması və tortveytit ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) mineralında maqnezium və dəmirin rast gəlməməsi, Ca-birləşmələrində Cd-rast gəlməsi, Cd-birləşmələrində Ca olmaması, sirkon mineralında ZrSiO_4 -də titanın rast gəlməsi, rutil TiO_2 mineralında sirkonun rast gəlməməsi və s. buna misaldır. Fersman bu uyğunsuzluğu energetik «əlverişsizliklə» izah edir. Belə polyar izomorfizm hadisəsinin ciddi kristallokimyəvi izahı mövcuddur.

Məlumdur ki, izomorfizm hadisəsinin mövcudluğu şərtlərindən kənara çıxmalar olduqda bu hadisə pozulur, yəni quruluş çevrilməsi yaranır. Deyilənləri isbat etmək üçün Qoldşmidt bir sıra nümunələr göstərir. Məsələn: BaZrO_3 birləşməsi, perovskit CaTiO_3 tip quruluşda kristallaşır. Bu birləşmələrdə sirkoniumu ($R_{\text{Zr}}^{4+}=0.82 \text{ \AA}$), qalay ($R_{\text{Sn}}^{4+}=0.67 \text{ \AA}$) və titanla ($R_{\text{Ti}}^{4+}=0.64 \text{ \AA}$), bariumu ($R_{\text{Ba}}^{2+}=1.48 \text{ \AA}$) isə stronsium ($R_{\text{Sr}}^{2+}=1.20 \text{ \AA}$) və kalsiumla ($R_{\text{Ca}}^{2+}=1.04 \text{ \AA}$) əvəz etmək olar və bu hallarda quruluş tipləri dəyişmişdir. Bu törəmə maddələr izomorf qrupa aid olunur. Kalsiumu maqneziumla ($R_{\text{Mg}}^{2+}=0.74 \text{ \AA}$) əvəz

etdikdə isə, radiuslar fərqinin böyük olması izomorfizm həddini keçir və yeni quruluşlu maddə alınır, bu hadisəyə morfotropiya deyilir. Morfotropiya dedikdə kimyəvi tərkibin qanunauyğun dəyişməsindən asılı olaraq, kristal forması və quruluşunun qanunauyğun dəyişməsi nəzərdə tutulur. Qoldşmidt polimorfizm hadisəsinə morfotropiya hadisəsinin xüsusi növü kimi baxır. Bu zaman, iki müxtəlif energetik halda olan maddələrin quruluşları bir-biri ilə müqayisə olunur. Şəraiti kəskin dəyişmədikdə maddələr öz-özlüyündə izomorf olaraq qalır, mümkün deformasiya həddini keçən kimi polimorf keçid yaranır (avtomorfotropiya).

Göstərilən mühakimə əsasında demək olar ki, izomorfizm, morfotropiya və polimorfizm hadisələri bir-biri ilə sıx əlaqədardır və ümumi səbəblərin nəticələridir. Buna misal olaraq ikivalentli metalların karbonatlarının və qələvi metalların nitratlarının izoquruluş sıralarını göstərmək olar (cədvəl 14.2).

Cədvəl 14.2-dən görünür ki, karbonatlarda izomorfizm həddi kalsium duzlarına uyğun gəlir, kiçik ölçülü kationlara tərəf kalsit, böyük ölçülü kationlar istiqamətində isə arqonit tipli quruluşlar əmələ gəlir. Nitratlarda bu sərhəd KNO_3 -dən keçir, bu birləşmənin yüksək temperaturlu forması arqonit, aşağı temperaturlu forması kalsit tip quruluş yaradır.

Cədvəl 14.2

| | | | | | | |
|------------------|----------------------|-----------------|-----------------|-----------------------|-----------------|-----------------|
| Birləşmələr | MgCO_3 | CoCO_3 | FeCO_3 | ZnCO_3 | MnCO_3 | CdCO_3 |
| kationun r, Å | 0.74 | 0.78 | 0.80 | 0.83 | 0.91 | 0.99 |
| | kalsit tipli quruluş | | | | | ← |
| | CaCO_3 | | CaCO_3 | SrCO_3 | PbCO_3 | BaCO_3 |
| | 1.04 | | 1.04 | 1.20 | 1.26 | 1.38 |
| | | | → | arqonit tipli quruluş | | |
| birləşmələr | LiNO_3 | NaNO_3 | KNO_3 | KNO_3 | PbNO_3 | CsNO_3 |
| | | | aşağı temp. | yuxarı temp. | | |
| kationun r, Å | 0.68 | 0.98 | 1.33 | 1.33 | 1.43 | 1.65 |

Izomorf sıranın tədqiqi, izomorfizm və morfotropiya hadisələrinin təyini, kristallik fazalarda dəyişmə proseslərini kəmiyyət və ya keyfiyyətə izah etməyə imkan verir.

14.2. Polimorfizm

Polimorfizm hadisəsi qanun forması aldığından çox-çox əvvəl məlum idi. 1798-ci ildə Klaprot müəyyən etmişdir ki, kalsit və araqonit minerallarının kimyəvi tərkibi eynidir – CaCO_3 . Bu hadisəni qanun kimi ilk dəfə 1822-ci ildə V.Mitçerlix vermişdir. O, göstərmişdir ki, eyni kimyəvi tərkibə malik olan maddələr müxtəlif termodinamik şəraitdə müxtəlif formalı kristallar əmələ gətirir. O, bu hadisəni polimorfizm (çoxformalılıq), hər bir polimorf formanı isə modifikasiya adlandırır. Bundan sonra bir sıra kristallik maddələrdə polimorfizm hadisəsi müəyyən edilir və onların keçid mexanizminin aydınlaşdırılmasına başlanılır. Xüsusi çəki ilə molekulyar həcm arasında xətti əlaqənin olmasına əsaslanaraq Y.V.Vulf adi şəraitdə müşahidə edilməsi mümkün olmayan polimorf modifikasiyaları göstərir və onların xüsusi çəkisini təyin edir.

Polimorfizm hadisəsi kristallik maddələrdə çox geniş yayılmışdır. Demək olar ki, əksər fazaların uyğun şəraitdə müxtəlif polimorf formalarını almaq olar.

Faza tarazlığının (V.Gibbs) termodinamik nəzəriyyəsinin və bununla əlaqədar sistemlərin təcrübi tədqiqinin inkişafı polimorfizm hadisəsinin ciddi öyrənilməsinə tələb yaratmışdır. Polimorfizm hadisəsinin ilkin araşdırmaları termodinamikanın prinsiplərinə əsaslanır. 1912-ci ildə rentgen şüalarının kristallardan difraksiyası Laue tərəfindən kəşf olunduqdan sonra polimorfizm hadisəsinin quruluş izahı verilir. Buna görə hazırda polimorfizm hadisəsinə baxımın-termodinamiki və quruluş aspekti ayrılır. Bu hadisənin quruluş aspekti polimorfizmlə sıx əlaqədar olan politipizm və polisomatizm hadisəsinə aşkar edilir.

Polimorfizm hadisəsi əsasən Frangenheym, Leman, Osvald, Niqqli, Qoldşmidt, Bürger, Bluma və başqalarının işlərində geniş və dəqiq araşdırılmışdır.

Məlumdur ki, hər bir maddə temperatur və təzyiqdən asılı olaraq müxtəlif aqreqat formalarında bərk, maye və ya qaz halında ola bilər. Ərintidən, məhluldan və ya qaz halından əmələ gələn bərk kristallik faza, yarandığı şəraitdən asılı olaraq, kristallaşma anında yalnız bir quruluş tipində kristallaşa bilər. Elə polimorf formalar da olur ki, onlar şəraiti dəyişməklə yalnız bərk halda, faza keçidi yaradaraq bir-birinə çevrilir.

Ayrı-ayrı polimorf modifikasiyalar bir-birindən quruluşuna və fiziki-kimyəvi xassələrinə (simmetriyası, quruluş tipi, sıxlığı, xüsusi istilik tutumu, keçiriciliyi, ərimə nöqtəsi, optiki sabitləri, bərkliyi və s.) görə kəskin fərqlənirlər. Məsələn: karbonun modifikasiyalarında biri qrafit heksaqonal simmetriyalı, qara rəngli, qeyri-şəffaf, elektrik cərəyanını yaxşı keçirən, yumşaq, xüsusi çəkisi 2.22 q/sm^3 olan maddədir, digər modifikasiya-almaz (kubik quruluş), şəffafdır, elektrik cərəyanını keçirmir, mövcud kristallik fazaların ən bərkidir, xüsusi çəkisi 3.51 q/sm^3 -dur. Kalsium karbonatın iki modifikasiyası olan kalsit romboedrik formalı kristal əmələ gətirir, sıxlığı 2.71 q/sm^3 , araqonit isə rombik simmetriyalı kristal əmələ gətirir, sıxlığı 2.94 q/sm^3 -dur.

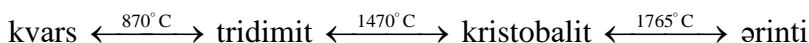
I.Berselius 1841-ci ildə sadə tərkibli birləşmələr üçün polimorfizm hadisəsinə sinonim kimi «allotropiya» anlayışından istifadə edir. Bu anlayışlar arasında ciddi fərq olmasa da, allotropiya anlayışına, qeyri-kristallik maddələrdə yaranan keçidlər də aiddir. Məsələn: oksigen və ozon, aktiv və adi azot və s. fosfor, karbon, kükürd kimi elementlərin allotropiyası, polimorfizmə tam uyğun olur. Allotropiya hadisəsi yalnız termodinamiki mahiyyət daşıyırsa, polimorfizm hadisəsi yalnız kristallik maddələr üçün xarakter olub, həm termodinamiki, həm də forma və quruluş mahiyyətini özündə əks etdirir.

1839-cu ildə Frangenheym göstərir ki, HgJ çökdürüldükdə ilk növbədə sarı çöküntülər əmələ gəlir, bu çöküntülər tezliklə qırmızı rəngə çevrilir. Qırmızı rəngli çöküntünü 126°C

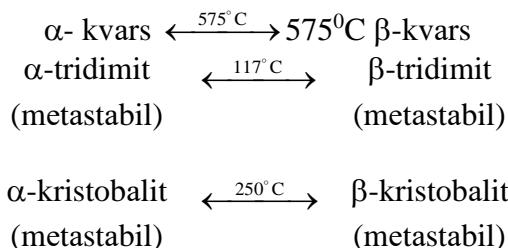
qızdırdıqda yenidən sarı rəngə keçir və soyutmaqla əvvəlki rəng bərpa olunur. Beləliklə, polimorf modifikasiyaların adi şəraitdə qarşılıqlı çevrilməsi müəyyənləşdirilir. Polimorf formalar bir-birinə temperaturun müəyyən nöqtəsində keçir, buna çevrilmə nöqtəsi deyilir. Əgər A forması keçid nöqtəsindən aşağı temperaturda stabil olarsa, aşağı temperaturlu, B forması isə keçid nöqtəsindən yuxarı temperaturda stabil olarsa, yuxarı temperaturlu modifikasiya adlanır.

Leman iki tip polimorf keçidin, monotrop və enantiotrop keçidin olduğunu göstərir. Əgər A forması temperaturun artması ilə B-yə keçərsə və soyutma nəticəsində proses əks istiqamətdə gedirsə, buna enantiotrop keçid deyilir. Məsələn: HgЖ, qalay və kükürdün polimorf çevrilmələri. Digər tip çevrilmə yalnız bir istiqamətdə müşahidə olunur, yəni istənilən temperaturda «qeyri-stabil» forma «stabil» formaya keçir, polimorf çevrilmələrdə keçid nöqtəsi müşahidə edilmir. Belə keçid monotrop çevrilmə adlanır. Məsələn: fosforun, kalsium karbonatın və s. polimorf formaları. Qeyd etmək lazımdır ki, belə keçidlər yalnız atmosfer təzyiqində müşahidə olunur. Ola bilər ki, yüksək təzyiqdə bu proseslərin mahiyyəti tamamilə dəyişsin.

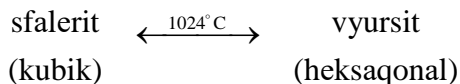
SiO₂-nin üç əsas polimorf formaları kvars, tridimit və kristobalit enantiotrop çevrilmə ilə səciyyələnir:



hər bir modifikasiya aşağı (α) və yuxarı (β) temperaturlu formalar əmələ gətirir:

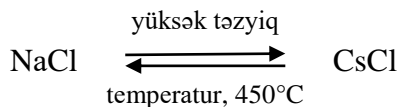


ZnS polimorf formaları-hekaqonal vyursit və kubik sfalerit bir-birilə enantiotrop keçid yaradır:



Adi təzyiqdə CaCO_3 iki modifikasiyalı monotrop keçidlə səciyyələnir. Araqonit forması bütün temperaturlarda metastabildir, buna görə yalnız araqonitdən kalsitə çevrilmə mövcud olur, tərsinə keçid müşahidə olunmur. Araqonit formasının 30°C aşağı temperaturda stabilliyi bunu təyin etmir, buna görə kristallaşma prosesində metalstabil forma yaranmalıdır, stabil formaya keçid sonrakı mərhələdə baş verməlidir.

Adi şəraitdə polimorf formaları mövcud olmayan kimyəvi birləşmələrin yüksək təzyiq şəraitində modifikasiyaları yarana bilər. 1914-cü ildə Bricmen eksperimental texnikanı təkmilləşdirərək 12000 kq/sm^2 təzyiq və 0°C -dən 200°C qədər temperatur intervalında tədqiqat apararaq, bir sıra birləşmələrdə yeni polimorf formalar aşkar etmişdir. 1959-cu ildə Bouvengerk və onun əməkdaşları 55000 -dən 100000 kq/sm^2 qədər təzyiqə və 1200°C -dən 2400°C -yə qədər temperaturda qrafitin almaza çevrilməsini müşahidə etmişlər, bunun üçün «katalizatorlar» kimi Cr, Mn, Ni, Pd, Pt və Fe_2O_3 istifadə olunmuşdur. İlk dəfə Evdokimova və Verşaqin rentgenoqrafik üsulla 18000 kq/sm^2 təzyiqə qədər NaCl tip quruluşun CsCl tip quruluşa çevrilməni tədqiq etmişlər. Tərsinə çevrilmə 450°C temperaturda müşahidə olunmuşdur:



NaCl → CsCl tip çevrilmədə, yeni fazanın elementar qəfəs parametri ($a=3.36\pm 0.04\text{Å}$) və sıxlığı (2.55 q/sm^3) adi atmosfer təzyiqində də saxlanılır.

Yüksək təzyiqdə müxtəlif polimorf çevrilmələr qəfəs həcmnin kəskin dəyişməsi ilə səciyyələnir.

Termodinamiki nöqteyi-nəzərdən hər bir polimorf forma, nisbi stabilliyi sərbəst enerjinin müxtəlif qiymətləri ilə təyin olunan ayrı-ayrı fazalar kimi göstərilir. Temperatur və təzyiqin müəyyən qiymətlərində, ən aşağı sərbəst enerjiyə malik olan faza ən stabil olur, buna görə də birləşmə belə fazada olmağa «cəhd» edir. Temperatur və təzyiqin dəyişməsi, sərbəst enerjinin minimumluq şərti ilə, birləşmənin bir formadan digər formaya keçməsinə imkan yaradır. Belə polimorf keçidlər birinci növ faza çevrilmələri adlanır.

İkinci növ faza çevrilmələri enerjinin tədricən azalması və xüsusi istilik tutumunun sıçrayışla dəyişməsi ilə səciyyələnir. Belə çevrilmə kristal quruluşunun kəskin dəyişməsi ilə müşayiət olunmur (məsələn, «ferromaqnit çevrilmələr»i, «ərintilərdə nizamlılıq dərəcəsinin dəyişməsinə» göstərmək olar).

Polimorf çevrilmə prosesində bəzən çevrilmələr gecikir və polimorf fazalar müəyyən müddət metastabil vəziyyətdə olur. Çevrilmənin sürətini və metastabil vəziyyətlərin yaranmasını, yalnız termodinamiki baxımdan izah etmək olmaz. Bu məsələləri aydınlaşdırmaq üçün polimorf formaların quruluş çevrilmələrini bilmək tələb olunur. Bunun üçün polimorfizm hadisəsinin quruluş aspekti xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Polimorfizm hadisəsinin quruluş aspekti. Məlumdur ki, termodinamika müəyyən (T və P) şəraitdə ayrı-ayrı modifikasiların tarazlıq və stabilliyi məsələlərini araşdırır. Termodinamika polimorf çevrilmənin sürətini, bərk halda faza çevrilmələrinin mahiyyətini izah etməyə, çevrilmədə yaranan fazalar arasında genetik əlaqəni təyin etməyə imkan vermir. Beləliklə, termodinamika polimorfizm problemini tam mənada izah edə bilmir. Problem haqqında daha geniş məlumat almaq üçün çevrilmədən əvvəl və sonra quruluşun xarakterini bilmək

vacibdir. Hazırda modifikasiyaların quruluşu məlum olan çoxlu miqdarda polimorf formalar mövcuddur. Polimorf çevrilmələri quruluş nöqteyi-nəzərdən araşdırıb, termodinamiki xassələrlə modifikasiyaların quruluş xüsusiyyətləri arasında əlaqə yaratmaq, müəyyən quruluş tiplərində çevrilmənin istiqamətini təyin etməyə imkan verər, belə araşdırmanın məqsədli sintezin aparılmasında əhəmiyyəti ola bilər. Polimorf fazaların quruluşu bir sıra tədqiqatçıların əsas obyektinə olmuşdur. Bu sahədəki əsas işlər Bürger və onun əməkdaşlarının adı ilə bağlıdır.

Kristallik maddələr temperaturun artması ilə konfigurasiya enerjisinin bütün mümkün hallarında çevrilməyə məruz qalmır, yalnız müəyyən diskret vəziyyətlərdə çevrilmə müşahidə olunur; aralıq vəziyyətlər qadağan olunmuş hesab olunur. Quruluş nöqteyi-nəzərdən bunu aşağıdakı kimi izah etmək olar. Quruluş təhlili müəyyən etmişdir ki, kristallik fazalarda atomlar və ya atom qrupları yüksək nizamlılığa malik olur. Bu qruplaşmalar üzvi kristallarda molekulardan, qeyri-üzvi kristallarda isə koordinasiya qruplaşmalarından ibarətdir. Sadə tərkibli birləşmələrdə koordinasiya qruplaşmalar əsasən tetraedr və oktaedr tip koordinasiya çoxüzlülərinin əmələ gətirdiyi qruplaşmalardır. Bu tip birləşmələrin quruluşunda anionlar əsasən sıx yerləşmə əmələ gətirir. Molekulyar tip kristalların quruluşu fərdi molekulardan təşkil olunduğundan, molekul daxili güclü rabitələr və molekullararası zəif rabitələr mövcud olur. Mürəkkəb tərkibli qeyri-üzvi birləşmələrin – mürəkkəb oksidlərin, sulfoduzların və s. quruluşunda isə birinci koordinasiya sferanı nəzərə almaqla, əsas koordinasiya çoxüzlülər yaranır, bu çoxüzlülərin müxtəlif tip polimerləşməsi nəticəsində müxtəlif quruluş minalları, quruluş vahidləri və nəticədə quruluş tipləri əmələ gəlir. İstənilən halda fərdi qrupların istilik hərəkətini nizamsız hesab etmək olmaz. Kristallara öz aralarında əlaqəsi olan osilyatorlar sistemi kimi baxılır və onlarda yayılan istilik rəqslərinin dalğa təbiətli olduğu müəyyənləşdirilir. Çevrilmə mexanizmini izah etdikdə, kristallara istilik dalğalarının individual atom qruplarının rəqsi kimi baxılır.

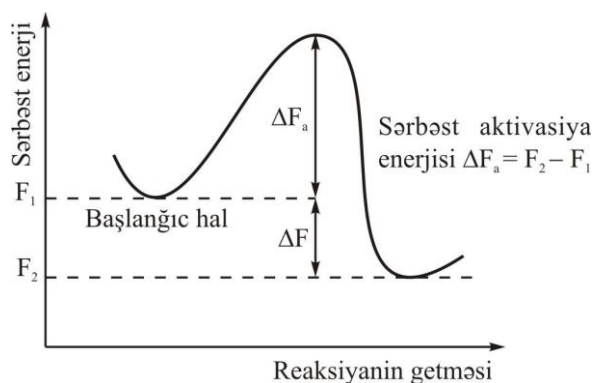
Polimorf çevrilmələrdə temperaturun artması ilə yaranan yeni quruluşlarda ilkin quruluşlar öz stabilliyini saxlayır, çevrilmə birinci yox, ikinci koordinasion sferada müşahidə olunur. Beləliklə, ilkin minallarda və ya quruluş vahidlərində əlaqə saxlanılır və hər iki koordinasiya sferasında rabitə pozulur.

Müəyyən olunmuşdur ki, yüksək temperaturlu modifikasiyalar yüksək simmetriyalı kristallar əmələ gətirir (bu qanunauyğunluqdan kənar çıxımlar da mövcuddur). Bu meyli aşağıdakı kimi izah etmək olar. Nöqtəvi qrupda simmetriyanın yüksək olması üçün fəza qrupunda simmetriyası yüksək olan xüsusi vəziyyətlər olmalıdır. Bu vəziyyətlərdə yerləşən atom komplekslərinin rəqslərinin xarakteri də bu simmetriyaya uyğun gəlməlidir. Belə yüksək simmetriyalı rəqslər atom qruplaşmalarının gərilməsi və ya sıxılması ilə müşayiət olunur; bununla əlaqədar atomlar arasında bütün rabitələrdə eyni anda gərginlik artır. Belə rəqslər, ayrı-ayrı rabitələrin məruz qaldığı gərginliklə yaranan rəqslərə nisbətən yüksək tezliyi və böyük «enerji tutumu» ilə xarakterizə olunur. Beləliklə, yüksək temperatur yüksək «enerji tutumuna» malik atom qruplaşmalarının rəqsini yaradır ki, bu da yeni yüksək simmetriyalı quruluşun yaranmasına gətirir. Buna görə də yüksəktemperaturlu modifikasiyalar əsasən yüksəksimmetriyalı kristal formasına malik olur.

Modifikasiyaların yüksək temperaturda entropiyaya malik olması, quruluşda sərbəst fazaların yaranmasına meyli artırır, bu da atomların istilik hərəkətini asanlaşdırır. Buna görə, yüksək temperaturda koordinasiyanın və sıxlığın azalması meyli yaranır. Temperaturun artması ilə atomun koordinasiyasının azalması Le Şatlye prinsipi ilə aydınlaşır. Koordinasiyanın azalması qonşu atomlar arasında rabitənin güclənməsi, rabitənin qısalması və rəqsin amplitudasının artmasına gətirir, bu da kristalın genişlənməsinə mane olur. Koordinasiya ədədinin azalması rabitənin uzunluğunu təxminən eyniləşdirir, bu kristal quruluşunda atomun yerləşdiyi vəziyyətin simmetriyasını yüksəldir. Bürgerə görə, çevrilmə üçün belə ənənə yalnız polimorfizm hadisəsi üçün deyil, kimyəvi tərkibin dəyişməsi ilə

müşayiət olunan ixtiyari çevrilmələr üçün də xarakterik olmalıdır. Başqa sözlə, əgər eyni bir atom müxtəlif koordinasiya ədədinə malik ola bilirsə, yüksək temperaturda onun k.ə. aşağı olacaqdır (Ca_2SiO_4 modifikasiyalarında isə bu meylin tamamilə əksi müşahidə olunur).

Qeyri-üzvi birləşmələrin çevrilməsinə səbəb olan sərbəst enerjini dəyişməsinə sxematik göstərmək olar (şəkil 14.5). Şəkilə ixtiyari dəyişən qiymətlər, yəni «reaksiyanın koordinatları» çevrilməni səciyyələndirir.



Şəkil 14.5. Qeyri-üzvi birləşmələrin çevrilməsində sərbəst enerjinin qiymətlərinin dəyişməsi.

Maneəni dəf etmək üçün sərbəst enerjinin ən kiçik çevrilməsi (ΔF_a), çevrilmənin sərbəst aktivasiya enerjisi adlanır. Modifikasiya dayanıqlı halından kənarda, aktivasiya enerjisi və çevrilmə sürəti çox kiçik olana qədər mövcud olur. Energetik maneənin qiymətindən asılı olaraq, sürət bir çevrilmədən digərinə keçdikdə kəskin dəyişir. Metastabil haldan stabil hala çevrilmə, yüksək energetik maneəli az sürətli çevrilmələr üçün xarakterikdir, yəni az energetik maneəli, sürətli çevrilmələrdə bu tam müşahidə olunmaya bilər. Göstərilənləri, bir sıra kənaraçıxmaları nəzərə almaqla, Osvald qaydası ilə izah etmək olar. Bərk maddə məhlul və ya ərintidən kristallaşdıqda, ilk

mərhələdə sərbəst enerjinin qiymətinə görə məhlula və ya ərintiyə daha yaxın, stabilliyi az olan fazalar əmələ gəlir. Əgər energetik maneə çox kiçik, aktivasiya enerjisi yüksək olarsa, metastabil fazanın əmələ gəlməsi, ümumiyyətlə, müşahidə olunmur. Digər tərəfdən, əgər energetik maneə böyük, aktivasiya enerjisi kiçik olarsa, temperatur və təzyiqin dəyişmədiyi halda metastabil faza qeyri-müəyyən vaxtadan qala bilər. Metastabil fazalara digər faktorlar-aşqarlar, başqa qarışıqlar da təsir edir. Metastabil vəziyyətdən stabil vəziyyətə keçiddə, hər dəfə mümkün aralıq metastabil fazaları müşahidə etmək olmaz. Metastabil fazaların mövcudluğu modifikasiyaların monotrop və enantiotrop keçidini təyin edir. Əgər atmosfer təzyiqində müəyyən modifikasiya, bütün temperaturlarda metastabil olarsa, modifikasiya stabil faza ilə monotrop keçidlə bağlı olur, yəni qeyri-stabil faza stabilə keçir, tərsinə keçid müşahidə olunmur. Bu halda modifikasiyalar arasında energetik maneə yüksək olur. Belə iki modifikasiya təzyiqin digər qiymətlərində enantiotrop da ola bilər. Energetik maneənin qiymətinin yüksək olması, modifikasiyaların quruluşu arasında əlaqənin olmaması demək deyildir.

14.2.1. Polimorf çevrilmənin quruluşa görə təsnifatı

Polimorfizm hadisəsinin təsnifatı Bürger tərəfindən verilmişdir. Yuxarıda qeyd etdik ki, çevrilmə birləşməyə daxil olan atomlararası rabitə enerjisinin dəyişməsi ilə müşayiət olunur. Temperaturun artması ilə yaranan çevrilmədə enerjinin udulması rabitə enerjisinin dəyişməsi ilə müşayiət olunur. Beləliklə, temperaturun artması ilə yaranan çevrilmədə enerjinin udulması rabitə enerjisinin artmasına və ya rabitənin zəifləməsinə gətirir. Bu iki əlamətlə müşayiət olunur:

1 - rabitənin sayının azalması ilə;

2 - rabitənin tipinin dəyişməsi ilə.

Quruluşda əlaqə qüvvələrinin azalması (atomlararası məsafənin artması) atomlararası qarşılıqlı təsirin zəifləməsinə

gətirir. Bu zəifləmə həm birinci və həm də ikinci koordinasiya sferasında müşahidə oluna bilər. Buna görə polimorf çevrilməni əlaqənin xarakterinin dəyişməsinə görə təsnif etmək olar.

Polimorfizm hadisəsini Bürger aşağıdakı kimi təsnif edir:

I. Birinci koordinasiya sferasının dəyişməsi ilə çevrilmə:

a) Deformasiya (yenidənqurma ilə) sürətli;

b) Rekonstruktiv (yenidənqurma ilə) zəif.

II. İkinci koordinasiya sferasının dəyişməsi ilə çevrilmə:

a) Rekonstruktiv (yenidənqurma ilə) zəif;

b) Sürüşmə ilə (yerdəyişmə ilə) sürətli.

III. Nizamlılığın pozulması ilə çevrilmə:

a) Fırlanma ilə sürətli;

b) Əvəzlənmə ilə zəif.

IV. Rabitənin tipinin dəyişməsi ilə çevrilmə.

I. Birinci koordinasiya sferasının dəyişməsi ilə çevrilmə. Bu çevrilmə kristal quruluşunun kəskin dəyişməsi ilə müşayiət olunur və bu prosesdə bir sıra atomların koordinasiya ədədi dəyişir. Bu tip polimorf çevrilmə çox geniş yayılmışdır. Bu halda bir sıra metalların quruluşu həcmə mərkəzləşmiş kubik qəfəsindən üzlərə mərkəzləşmiş kubik qəfəsə çevrilir. Belə çevrilmələrə CsCl, SrCO₃, HgS, C və CaCO₃-də müşahidə olunan çevrilmələr xarakterik misaldır (cədvəl 14.3).

Bu tip çevrilmələrin bir hissəsi zəif (CaCO₃), bir hissəsi isə sürətlə gedir (Fe, CsCl). Bu bilavasitə birinci koordinasiya sferada əlaqənin gücü ilə izah olunur.

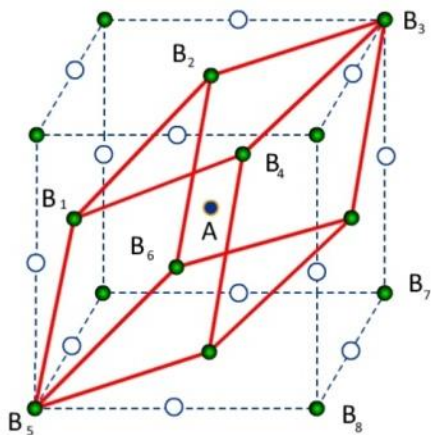
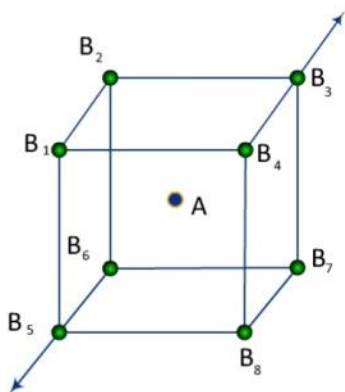
Deformasiya (dartılma ilə) çevrilmə. Quruluşda atomların koordinasiya ədədlərinin dəyişməsi, bir istiqamətdə quruluşun dartılması hesabına olur. Bu CsCl, NH₄Cl və

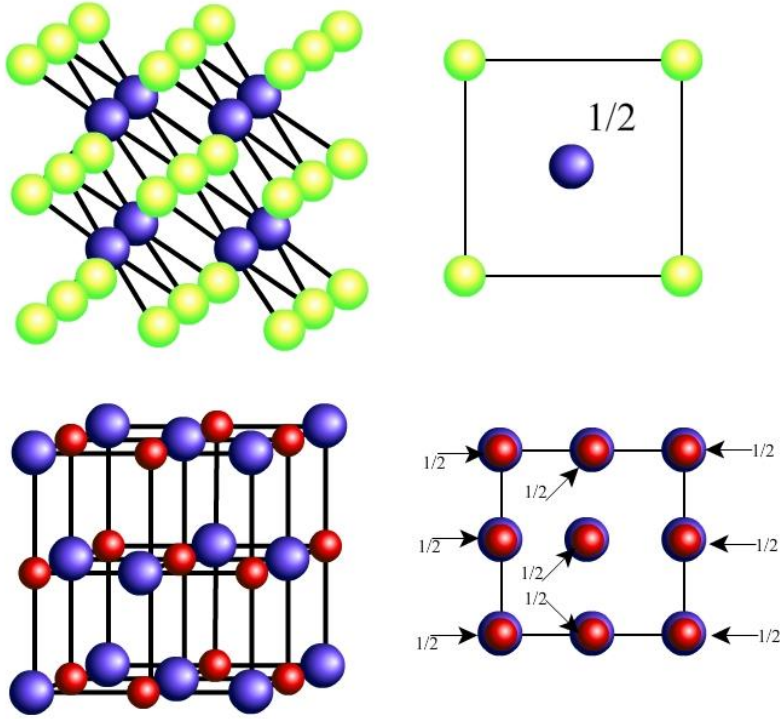
Cədvəl 14.3

Birinci koordinasiya sferasının dəyişməsi

| Birləşmələr | Forma | Koordinasiya |
|----------------|--------------------|--------------|
| Th, Ti, Sr, Zr | Six yerləşmiş | 12:12 |
| Ca, Fe | Həcmə mərkəzləşmiş | 8:8 |

| | | |
|--------------------------------|--|---|
| | kubik sıx yerləşmə | |
| CsCl | { Yüksəktemperaturlu Aşağıtemperaturlu | $\left. \begin{array}{l} 6:6 \\ 8:8 \end{array} \right\} 460^{\circ}\text{C}$ |
| SrCO ₃ | { Yüksəktemperaturlu Aşağıtemperaturlu | $\left. \begin{array}{l} \text{Sr}:0=6:2 \\ \text{Sr}:0=12:3 \end{array} \right\}$ |
| HgS | { Kinovar Metasinobarit | $\left. \begin{array}{l} 2:2 \text{ (stabil)} \\ 4:4 \text{ (metastabil)} \end{array} \right\}$ |
| Sn | Ağ qalay (iki məsafə yaxın olur) Boz qalay | $\left. \begin{array}{l} 6:6 \\ 4:4 \end{array} \right\} 18^{\circ}\text{C}$ Kimyəvi rabitənin dəyişməsi ilə müəyyən olunur |
| C | Qrafit Almaz | $\left. \begin{array}{l} 3:3 \text{ (stabil)} \\ 4:4 \text{ (metastabil)} \end{array} \right\}$ |
| CaCO ₃ | Kalsit Araqonit | $\left. \begin{array}{l} \text{Ca}:0=6:2 \text{ (stabil)} \\ \text{Ca}:0=3:3 \text{ (metastabil)} \end{array} \right\}$ |
| Hg ₂ X ₂ | Qırmızı (tetraqonal) Sarı (rombik) | $\left. \begin{array}{l} 4:2 \\ 6:3 \end{array} \right\} 126^{\circ}\text{C}$ |



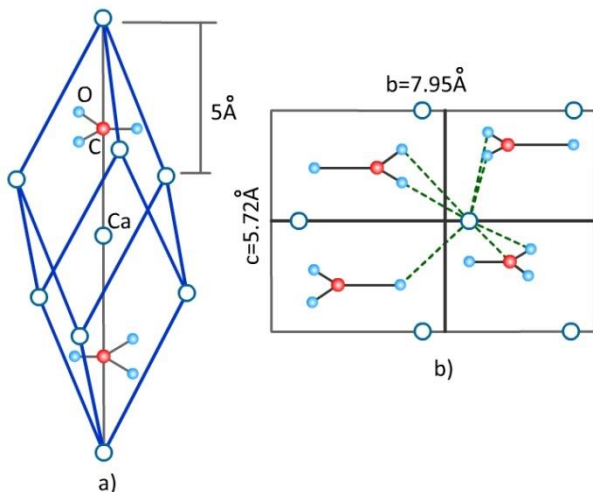


Şəkil 14.6. CsCl -quruluş tipinin NaCl quruluş tipinə deformasion (dartılmaqla) çevrilməsi.

NH_4Br tip sadə quruluşlar üçün xarakterikdir. $\text{CsCl} \rightarrow \text{NaCl}$ tip çevrilməsinin, koordinasiya ədədinin dəyişməsi ilə müşayiət olunmasının, həndəsi mexanizmi şəkil 14.6-da verilir. Çevrilmə, bir üçtərtibli ox istiqamətində quruluşun dartılması ilə yaranır. Bu tip çevrilmələrdə aralıq vəziyyətlər olmadığından, belə çevrilmələr energetik maneələrin olmaması ilə səciyyəlidir. Buna görə də çevrilmə sürətlə gedir və prosesdə həmişə dartılma istiqamətində olan simmetriya oxu saxlanılır. CsCl - çevrilməsində yüksək temperaturda koordinasiya ədədi azalır (CsCl tip, Cs^+ - k.ə. 8, yüksəktemperaturlu forma NaCl tip Cs^+ k.ə. 6).

Rekonstruktiv çevrilmə. Əgər iki polimorf modifikasiya bir-

birindən kəskin fərqlənirsə, belə çevrilmədə quruluş atom səviyyəsində tam parçalanır və onun material hissəciklərindən yeni quruluş yaranır. Bu proses rekonstruktiv çevrilmə adlanır. Məsələn: CaCO_3 -ın kalsit formasının araqonit formasına keçməsinə göstərmək olar (şəkil 14.7). Kalsitin quruluşunda (şəkil 14.7a) kalsium atomları iki CO_3^{2-} -anion qrupuna aid olan altı oksigen atomu



Şəkil 14.7. a) Kalsitin romboedrik elementar qəfəsində atomların yerləşməsi (Ca ionunun k.ə. 6); b) Araqonitin rombik elementar qəfəsdə atomların yerləşməsi (Ca-ionunun k.ə.9 olur, bunlardan şəkildə yalnız 7 göstərilir).

ilə rabitə yaradır. Romboedrik elementar qəfəsin fəza qrupu $R\bar{3}c$ olur. Araqonitin quruluşunda hər bir kalsium atomu (kalsium atomunun k.ə. 9) üç cüt CO_3^{2-} qrupunun oksigen atomları ilə rabitə yaradır, rombik sinqoniyada kristallaşır, fəza qrupu $Pnma$ olur. Beləliklə, bu çevrilmədə CO_3^{2-} anion qrupunun davamlılığına uyğun olaraq kalsium atomunun birinci koordinasiya sferası dəyişir. Bu halda, energetik maneənin qiyməti yüksək, yəni təxminən CaO_6 və CaO_9 qruplaşmalarının buxarlanma istiliyinə bərabər olur. Belə çevrilmə üçün aktivasiya enerjisinin yüksək olması

tələb olunur, buna görə də çevrilmə zəif gedir. Bəzi hallarda polimorf formaların quruluş tipindən asılı olaraq rekonstruktiv çevrilmə sürətlə də gedə bilər. Əgər iki quruluş rekonstruktiv çevrilmə ilə bağlıdırsa bunların simmetriyası kəskin fərqlənir. Quruluşun yenidən qurulması prosesində fiziki xassələr (qəfəs sabitləri, simmetriya, daxili enerji, xüsusi istilik tutumu və s.) kəskin dəyişir.

II. İkinci kooordinasiya sferasının dəyişməsi ilə çevrilmə.

Bu tip çevrilmə prosesində modifikasiyalarda birinci koordinasiya sferasında fərq olmur, yalnız ikinci koordinasiya sferasında dəyişiklik yaranır. Başqa sözlə, bu quruluşlar eyni quruluş minallarından və ya quruluş vahidlərindən təşkil olunur, modifikasiyaların fərqi bu quruluş elementlərinin bir-biri ilə əlaqəsində olur. Belə halda enerji dəyişməsi çox cüzi olur. İkinci koordinasiya sferasında yerləşən atomlararası rabitə əsasən zəif ion, hidrogen və ya Van-der-Vaals rabitəsindən ibarətdir. Belə ki, məsafədən asılı olaraq Van-der-Vaals enerjisi kəskin azalır. İki modifikasiya arasındakı enerjilər fərqi, bunun payı nəzərə alınmaz dərəcədə kiçik olur. Bu tip çevrilmədə bir modifikasiyanın quruluşundan digərinin quruluşuna keçiddə iki tip çevrilmə: rekonstruktiv (yenidənqurma ilə) və sürüşmə (yerdəyişmə ilə) çevrilmə ayrılır.

Rekonstruktiv çevrilmə. Əgər iki polimorf formada fərq yalnız ikinci koordinasiya sferasında müşahidə olunursa, çevrilmə prosesində bir modifikasiyanın birinci koordinasiya sferasında əlaqənin qırılması gedir və həmin konfigurasiya yenidən digər modifikasiyada yaranır. Formalar bir-birindən ikinci koordinasiya sferasında yaranan rabitəyə görə fərqlənir. Bu halda çevrilmə rekonstruktiv xarakterli olur və energetik maneənin qiyməti, 1-ci koordinasiya sferasında əlaqə enerjisi ilə eyni tərtibdə olur. Buna görə də həlledici iştirak etmədiyi halda, çevrilmə yüksək aktivasiya enerjisi tələb edir və zəif gedir. Bu proses yerdəyişmə çevrilməsində kəskin gedir və modifikasiyalarda simmetriya və quruluş dəyişir. Bu tip çevrilmələrə məruz qalan formalara misal: ZnS-polimorf formaları vyursit-sfalerit; FeS₂-formaları pirit-mar-

kazit; Sb_2S_3 -formaları senarmonit-valentinit və s. Bu tip çevrilmələrdə koordinasiya ədədi dəyişmir: SiO_2 -də 4:2; ZnS -də 6:3; Sb_2S_3 -də 3:2.

Rekonstruktiv çevrilmədə, aktivasiya enerjisi kifayət qədər olmazsa, metastabil forma saxlanılır. Belə birləşmələrin metastabil formaları SiO_2 -nin modifikasiyalarında olduğu kimi geoloji vaxt ərzində saxlanılır. Buna görə SiO_2 modifikasiyaları ikinci koordinasiya sferasında rekonstruktiv çevrilməyə ən yaxşı misaldır. Məlumdur ki, SiO_2 -nin minimum altı polimorf forması mövcuddur, bu formanın hər birində $|SiO_4|$ -i tetraedrləri dörd qonşu tetraedrlə oksigenləri şərikləşdirərək karkas tip quruluş yaradır. SiO_2 -nin polimorf formaları əsasən Si-O-Si bucaqlarının qiymətlərinin dəyişməsi ilə müşahidə olunur, yəni çevrilmə -Si-O-Si-O-Si- rabitələrinin qırılması ilə müşayiət olunur.

Başqa sözlə, polimorf çevrilmədə quruluşlar $|SiO_4|$ tetraedrləri səviyyəsində parçalanır və yenidən qurulur. Buna görə də çevrilmə rekonstruktiv adlanır və parçalanma ikinci koordinasiya sferasında gedir (şəkil 14.7a). Digər tərəfdən SiO_2 -nin aşağı və yuxarıtemperaturlu (α -, β - kvars, tridimit, kristabolit) çevrilmələrində polimorf çevrilmə əlaqələrin saxlanması ilə gedir. Bu çevrilmələr sürətlə gedir və dönən olur, buna görə bu çevrilmələr qarışıq çevrilmələr adlanır. Şəkil 14.7b bir tip quruluşun digərinə keçidi bu tip çevrilməyə çox əyani misaldır.

III. Nizamlılığın pozulması ilə çevrilmə. Temperaturun artması entropiyanın yüksəlməsinə, bu da müxtəlif tip nizamsızlığın yaranmasına gətirir, yəni çevrilmə nizamlılıqdan qeyri-nizamlılığa keçidlə müşayiət olunur, metallurgiya proseslərində, ferroelektrik çevrilmələri və s. Kristalloqrafik xarakteristikalarına görə bu çevrilmə yerdəyişmə ilə əlaqədar çevrilməyə daha yaxın olur. Nizamlılığın pozulması ilə iki tip çevrilmə ayırmaq olar: fırlanma və əvəz olunma ilə çevrilmə.

Fırlanma ilə çevrilmə. Əgər kristal kompakt atom qrupları və ya molekullar saxlayırsa, termiki həyəcanlandırma belə qruplaşmanın fırlanması ilə nəticələnir və quruluşda nizamsızlıq yaradır. Buna molekulların və ya radikalların fırlanması ilə

yaranan polimorf çevrilmələri misal göstərmək olar. Kristal quruluşunda molekulun fırlanması kristallik parafində - $C_{29}N_{60}$ dəqiq öyrənilmişdir. Belə ki, aşağıtemperaturlu rombik modifikasiya, temperaturun artması ilə heksaqonal modifikasiyaya çevrilir, bu keçiddə molekul quruluşda bir ox ətrafında fırlanır və bunun nəticəsində simmetriya yüksəlir.

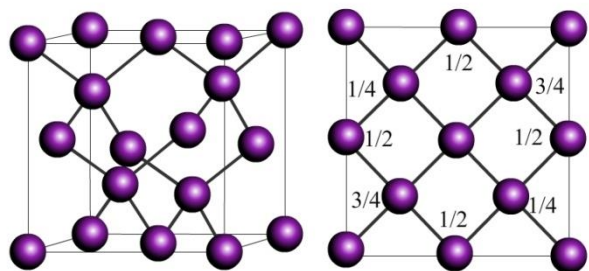
Ç.Bernal kristallik spirtlərdə, xüsusən $C_{12}N_{25}ON$ -da molekulun fırlanmasını tədqiq etmişdir. Bu maddə $24^{\circ}C$ -də heksaqonal sinqoniyada kristallaşır, temperaturu $16^{\circ}C$ -yə endirdikdə monoklinik modifikasiyaya keçir. Ancaq temperaturun artması ilə heksaqonal modifikasiyaya çevrilmə yaranmır. Prosesin dönən olması üçün görünür bu modifikasiyada molekulun valent bucaqlarında da müəyyən dəyişiklik olmalıdır.

Bu tip çevrilmə stabil anion qrupu olan birləşmələr (məs: $CaCO_3$, $NaNO_3$, NH_4NO_3 və s.) üçün də xarakterikdir. $970^{\circ}C$ temperaturda kalsitdə CO_3^{2-} qrupunun fırlanmasını, $NaNO_3$ -də $270^{\circ}C$ -də NO_3^- qrupunun fırlanmasını, NH_4NO_3 - 84° -dən $125^{\circ}C$ intervalda qızdırıldıqda üçtərtibli ox ətrafında $[NO_3]^-$ qrupunun və ya NH_4^+ qrupunun fırlanması ilə yaranan çevrilmələri göstərmək olar.

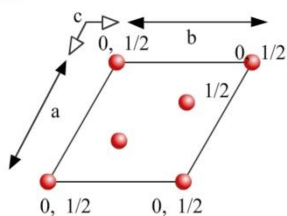
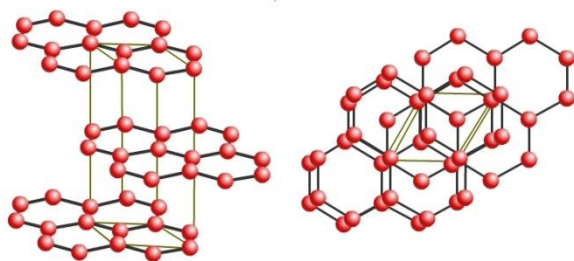
Əvəzolunma ilə çevrilmə – quruluşda bir atomun digəri ilə əvəz olunması ilə yaranan çevrilmə. Belə çevrilmə mürəkkəb oksidlərin quruluşu üçün xarakterikdir. Silikatlarda stabil $[SiO_4]$ tetraedrləri müxtəlif tip radikallar əmələ gətirir. Bu radikallar bir-birilə metallik kationlarla bağlanır. Məs.: karkas tip silikatlarda müəyyən həcmli boşluqlar olur ki, bu boşluqda kationların paylanması ilə nizamsızlıq yaranır. Bu çevrilmələr üçün və ya bir atomu onun koordinasiya əhatəsindən ayırmaq üçün çox hallarda (əvəz olunan və yerdəyişən atomların quruluşda tutduğu vəziyyətdən asılı olaraq) yüksək enerji tələb olunur. Buna görə belə çevrilmələr əsasən zəif gedir (rekonstruktiv çevrilmə xarakterli).

IV. Kimyəvi rabitənin dəyişməsi ilə çevrilmə. Bir çox polimorf modifikasiyalar kimyəvi rabitənin tipinə görə fərqlənir. Bəzən çevrilmədə homodesmik quruluşlar heterodesmik

quruluşlara çevrilir. Elə çevrilmələrdə mövcuddur ki, bir modifikasiya metallik, digəri isə qeyri-metallik xassəyə malik olur. Məsələn: almaz-qrafrit və boz qalay – ağ qalay və s. Qalay və karbonun polimorf çevrilmələrində birinci koordinasiya sferası dəyişdiyindən, rabitənin tipi də dəyişir. Boz qalay və almaz eyni quruluş tipi əmələ gətirir (şəkil 14.8a) və fəza qrupu $Fd\bar{3}m$ olur.



a)



b)

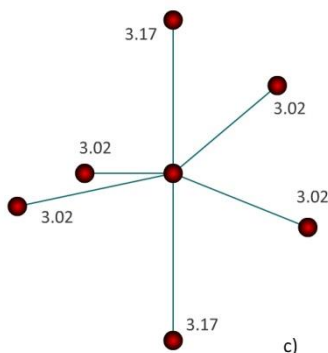
$$\begin{array}{l}
 a=b=c \\
 \alpha=\beta=90 \\
 \gamma=120
 \end{array}
 \begin{array}{l}
 (0,0,0) \\
 (0,0,1/2) \\
 (2/3,1/3,0) \\
 (1/3,2/3,1/2)
 \end{array}$$

Şəkil 14.8. a) almaz və ya boz qalayın quruluşu;

b) qrafitin quruluşu.

Hər bir atom eynitipli dörd atomla əhatə olunur və atomlarsı rabitə əsasən kovalent tipdir. Qrafitin quruluşu isə (şəkil 14.8b)

laylıdır, hər bir karbon atomu üç eyni atomla kovalent rabitəli koordinasiya yaradır, qonşu laylar zəif Van-der-Vaals əlaqəsi ilə bağlıdır. Laydaxili C-C məsafəsi 1.42Å , laylararası məsafə isə 3.35Å -dir. Əlaqələrin belə müxtəlifliyi quruluşa heterodesmik xarakteri verir. Elementar qəfəsə iki lay daxil olur. Heksaqonal qəfəsin parametrləri $a=2.456$, $c=6.69\text{Å}$, fəza qrupu $P6_3/mmc$ olur. Ağ qalayın quruluşu, boz qalayın (almaz tip) quruluşunun dartılmış forması kimi verilə bilər (şəkil 14.8c).



Şəkil 14.8. c) ağ qalayın quruluş elementi
(bir atomun əhatəsi verilir).

Bu quruluşda Sn-atomlarının yaxın əhatəsində 3.02Å məsafədə dörd atom yerləşir, dartılmış tetraedr yaranır. İki məsafə isə 3.17Å olur. Bununla tetraedr deformasiya olunmuş oktaedra çevrilir (şəkil 14.8c).

Karbonun, üçüncü modifikasiyasının olması haqqında ədəbiyyatda məlumat mövcuddur. Bu modifikasiyanın quruluşu $[0001]$ istiqamətdə növbələşən üç qrafit layından ibarətdir, elementar qəfəsin parametrləri $a=2.45$, $c=10.044\text{Å}$, romboedrik qəfəsin fəza qrupu $R\bar{3}m$ -dir. Bu modifikasiya ilə almazın quruluşu arasında uyğunluq daha böyükdür.

Polimorfizm hadisəsinin quruluş nöqtəyi-nəzərdən öyrənilməsi kristal quruluşlarında politipiya (çoxtiplilik) anlayışını yaratmışdır.

14.3. Politipizm

Politipizm ümumi şəkildə maddənin bir neçə modifikasiyada kristallaşa bilməsi kimi göstərmək olar. Bütün polimorf formalarda qəfəslərin iki parametrləri sabit qalır, üçüncü parametr isə ilkin qəfəsin uyğun parametrinin tam misli qədər dəyişir. Hesab etmək olar ki, politip modifikasiyaların quruluşu dəyişən parametərə perpendikulyar laylardan təşkil olunur və buna görə də layda seçilən iki qəfəs parametri bütün modifikasiyalar üçün eyni olur, üçüncü parametri isə layların qalınlığı qədər dəyişir. Layların müxtəlif tip polimerləşməsi nəticəsində müxtəlif quruluş tipləri yaranır və müvafiq olaraq quruluşda simmetriya da dəyişir.

Bu hadisəni Baumquær SiC kristallik fazalarını tədqiq edərək aşkar etmişdir. Politipiya hadisəsi heksaqonal və ya kubik sıx yerləşmələr üçün çox səciyyəvidir. Belə ki, bir tip sıx yerləşmədə, quruluşlar bir-birindən tetraedrik və ya oktaedrik boşluqların dolma dərəcəsinə görə fərqlənir. Bu boşluqların atomlarla müxtəlif tərtibdə doldurulması, politipiyanın müxtəlif modifikasiyalarını yaradır. Bu halda heksaqonal və ya kubik sıx yerləşməyə uyğun parametrlər, ilkin modifikasiyanın laya perpendikulyar parametrinə uyğun olur və polimorf formalarda bu parametr qanunauyğun dəyişir. Silisium karbidin SiC-bütün modifikasiyalarında heksaqonal elementar qəfəsin iki parametri $a=b=3.078 \text{ \AA}$ -dir, dəyişən üçüncü c parametri isə ilkin qəfəsin c parametrinin ($c_1=5 \text{ \AA}$) tam misli qədər artır. İkilyalı heksaqonal sıx yerləşmə yaradan politipdə son modifikasiyanın parametri $\approx 1500 \text{ \AA}$ -dir, yəni SiC tərkibinə ~ 300 -ə qədər modifikasiya uyğun gəlir.

Politipizm hadisəsi polimorfizmdən kəskin fərqlənir. Bir qayda olaraq polimorf birləşmələr müxtəlif temperatur və təzyiq şəraitində əmələ gəlir, hər birinin termodinamiki stabilliyi olur və hər birinə fiziki-kimyəvi xassələri fərqlənən fazalar kimi baxmaq olar. Mümkün çevrilmələr sərbəst enerjinin minimumluq şərti ilə təyin olunur və çevrilmənin sürəti energetik maneədən asılı olur. SiC modifikasiyaları isə (2N və α -SiC başqa) temperatur və

təzyiqin eyni qiymətlərində əmələ gəlir. Hətta SiC sənaye əhəmiyyətli məmulatında çox halda bir neçə modifikasiya saxlanılır, yəni bu formalar bitişərək göyərmiş olur. Müəyyən edilmişdir ki, bir monokristal kütləsində bir neçə modifikasiyaya rast gəlinir. Polimorf modifikasiyalardan fərqli olaraq β -SiC politipləri eyni fiziki xassəyə malik olur. Belə ki, SiC politip modifikasiyalarının sıxlığı 3.217 q/sm^3 olur. N_g və N_p üzrə sındırma əmsalları 2.6467-dən 2.6487 və 2.6889-dan 2.6930 qədər dəyişir.

Politipizm hadisəsi üçün əsas quruluş əlaməti, müəyyən qrup atomların sıx yerləşmə əmələ gətirməsidir. Bu halda stabil oktaedr və tetraedr formalı çoxüzlülər əmələ gəlir, bunların müxtəlif polimerləşməsi və ya sıx yerləşmədə kationların uyğun boşluqlarını müxtəlif cür doldurması politipiyanı yaranan quruluşlarda müəyyən stabil quruluş bloklarının mövcudluğu və onların müxtəlif tip polimerləşməsi politipiya hadisəsini yaradır. Bu məsələlər kitab müəllifləri tərəfindən kalsium və nadir torpaq elementləri saxlayan silikatların quruluşunda ətraflı araşdırılmışdır.

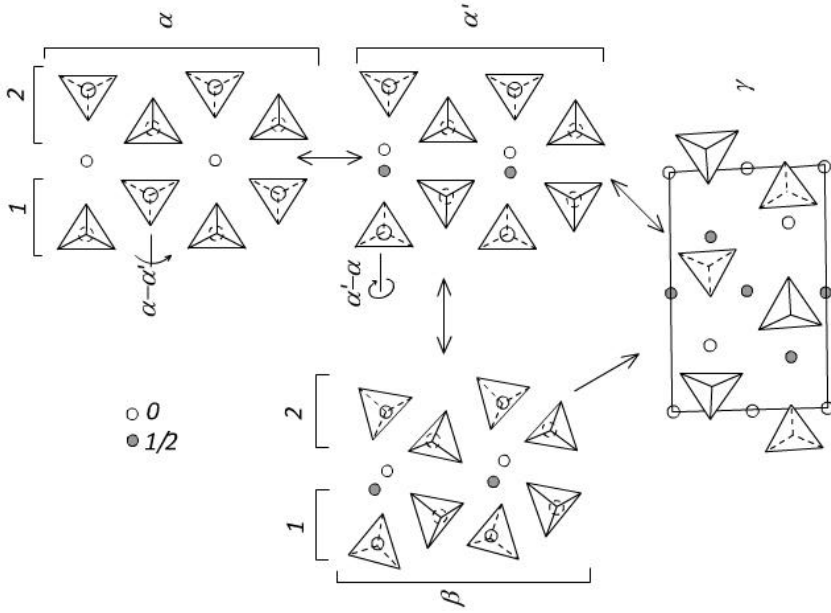
14.4. Kalsium və nadir torpaq elementlərinin silikatlarında polimorfizm və politipiya

Məlumdur ki, faza əmələgəlmə prosesində ilkin və son fazalar arasında, Osvald qaydasına tabe olan, aralıq kvazi tarazlığa malik aktiv konfigurasiyalar mövcud olur. Bu qaydaya görə fazaların əmələ gəlməsi pilləvari xarakter daşıyır, yəni prosesdə son fazanın müəyyən quruluş elementləri əmələ gəlir. Çox ehtimal ki, bu konfigurasiyalar müəyyən səthi məhdudluğa malik olur və onların polimerləşməsi nəticəsində kristal özləri yaranır. Quruluş elementlərinin polimerləşməsi flüktasiya və ya nizamlılığın dəyişməsi hesabına yarana bilər. Potensial qradientin əmələ gəlməsi məhz bununla əlaqədar olur, bu atomların və ya atom qruplarının miqrasiyasına gətirir, faza əmələgəlmə və ya

polimorf çevrilmə də bununla müşayiət olunur. Yuxarıda polimorf çevrilmənin müxtəlif tipləri haqqında ətraflı məlumat verildi. Faza çevrilmələrini bu xüsusiyyətləri Ca və TR silikatlarının quruluşunda ətraflı araşdırılmışdır.

Ca_2SiO_4 birləşməsinin polimorf formaları belit sementinin əsas komponentlərindən biridir. Bu birləşmənin polimorf modifikasiyalarının miqdarı haqqında son məlumat yoxdur. Adi temperaturda yalnız γ -modifikasiya stabildir, digər modifikasiyalarda stabillik yüksək temperaturlarda yaranır.

Brediqi sxeminə görə Ca_2SiO_4 birləşməsinin üç enantiotrop modifikasiyası mövcuddur: α -heksaqonal qlazerit tip quruluşlu, α' -rombik β - K_2SO_4 tip quruluşlu, γ -rombik olivin tip quruluşludur. Sonrakı tədqiqatlarda bu tərkibdə bir neçə yeni modifikasiyanın olduğu göstərilir. Bu modifikasiyalar arasında fiziki-kimyəvi şəraitdən asılı olaraq qarşılıqlı əlaqə mövcüddür. Ca_2SiO_4 modifikasiyaları arasında mürəkkəb qarşılıqlı əlaqə nə ilə bağlıdır? Ca_2SiO_4 modifikasiyaların quruluşları məlum olan halda polimorf çevrilmələri izləmək çox maraqlıdır. Şəkil 14.9-da dörd modifikasiyanın quruluşu təsvir olunur.

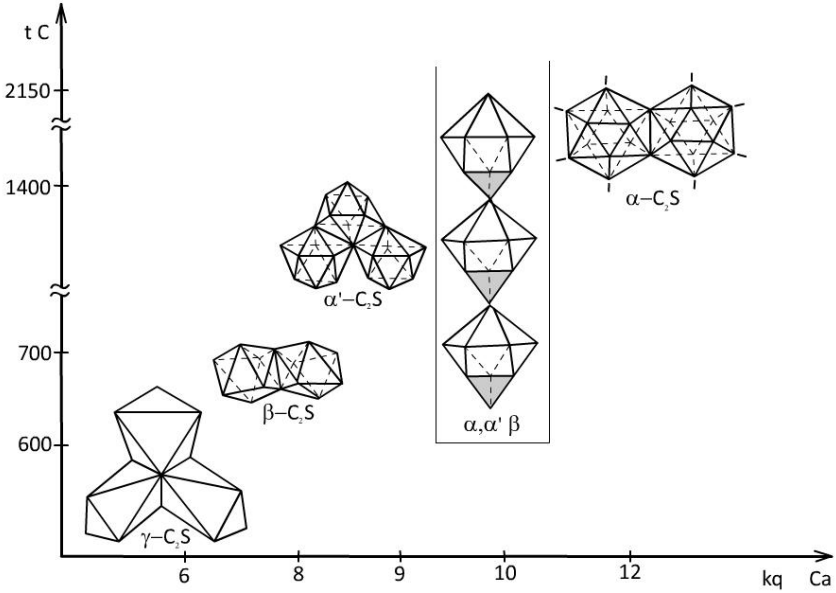


Şəkil 14.9. Ca_2SiO_4 məlum quruluşlarında qarşılıqlı polimorf çevrilmələr.

Şəkildən aydın olur ki, birinci tetraedrik lay bütün modifikasiyalar üçün eynidir. Bütün yüksək temperaturlu modifikasiyalarda birinci layda kalsium atomlarının $|\text{SiO}_4|^{-4}$ -tetraedrləri üzərində vəziyyəti dəyişmişdir. Bu göstərir ki, yüksəktemperaturlu modifikasiyalar topoloji eynidir, yəni bir-birindən quruluşların müxtəlif dərəcədə deformasiya olmalarına görə fərqlənir. Bu laylardan $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ formasının layına keçmək üçün kalsium atomlarının bir hissəsinin periodun-1/4 qədər sürüşdürülməsi tələb olunur. Ümumiyyətlə, modifikasiyaların quruluş fərqi tetraedrlər əhatəsində yerləşən kalsium atomlarının bu və ya digər istiqamətlərdə sürüşməsi ilə bağlıdır. Bu yerdəyişmə nəticəsində tetraedrlərin bir qismi fırlanır, bununla çevrilmə yaranır.

Şəkil 14.10-dan görünür ki, Ca_2SiO_4 modifikasiyalarında

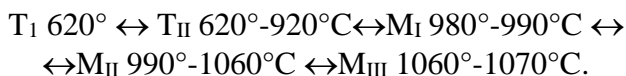
temperaturun artması ilə kalsium atomlarının k.ə. artır. Bu Bürger tərəfindən sadə quruluşlar üçün təyin olunmuş qanunauyğunluğa ziddir.



Şəkil 14.10. Ca₂SiO₄ modifikasiyalarında kalsium atomunun koordinasiya ədədinin t⁰- dan asılılığı.

Nizamlılığın pozulması ilə yaranan polimorf çevrilmə üçkalsiumlu silikatın Ca₃SiO₄O modifikasiyaları üçün səciyyəvidir. Bu halda polimorf çevrilmələr əsasən SiO₄ tetraedrlərinin orientasiyasının dəyişməsi ilə əlaqədardır. Bu modifikasiyaların quruluşlarının qəfəs parametrlərində psevdoperiodların yaranmasına gətirir. Yüksəktemperaturlu (1200°C) romboedrik modifikasiyanı triklinik modifikasiya ilə müqayisə etməklə aşağıdakı nəticəni çıxarmaq olar: modifikasiyaların quruluşlarında kalsium və silisium atomlarının paylanması demək olar ki, eynidir. Əsas fərq tetraedrlərin nizamlılığının xarakterindədir. Romboedrik modifikasiyanın

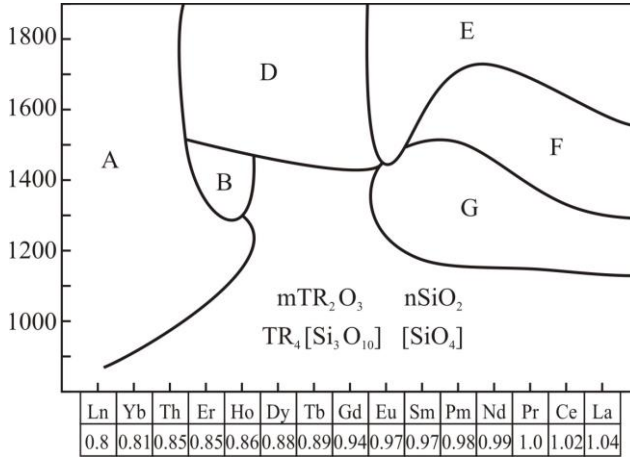
quruluşunda tetraedrlərin orientasiyasında nizamsızlıq müşahidə olunur. Modifikasiyanın quruluşunda 29 kalsium atomu oktaedrlərdə yerləşir, triklinik modifikasiyada isə 27 kalsium atomu oktaedrlərdə, qalan ikisi isə yedditəpəli koordinasiyası çox-üzlü ilə əhatə olunur. Beləliklə, bir sıra kalsium atomlarının k.ə. dəyişməsi və tetraedrik orientasiyada nizamsızlıq $\text{Ca}_3\text{SiO}_4\text{O}$ birləşməsində polimorf çevrilmənin əsasını təşkil edir. Son məlumatları nəzərə almaqla çevrilmə sxemini aşağıdakı kimi göstərmək olar:



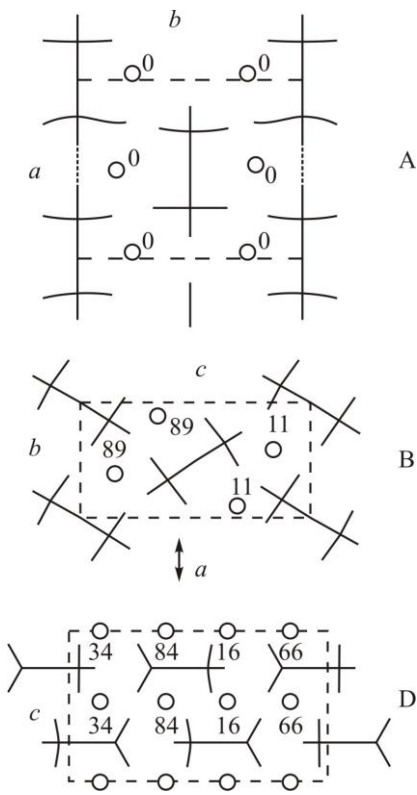
Göstərilən çevrilmələrin xarakterinə müxtəlif növ aşqarların təsir etməsi şübhəsizdir.

$\text{TR}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ tərkibli diortosilikatlarda polimorf çevrilmələr geniş yayılmışdır. Müxtəlif TR-kationlar üçün 30-a qədər polimorf modifikasiya təyin olunmuşdur, onlardan yeddi modifikasiya ən stabildir. Şəkil 14.11-dən aydın olur ki, TR diortosilikatların quruluş xüsusiyyətlərinə görə nadir torpaq elementləri sırasını üç qrupa ayırmaq olar: Lu-Er; Er-Eu və Eu-La. Polimorf çevrilmə bu qrupların sərhədində yerləşən TR kationların diortosilikatları üçün səciyyəvidir.

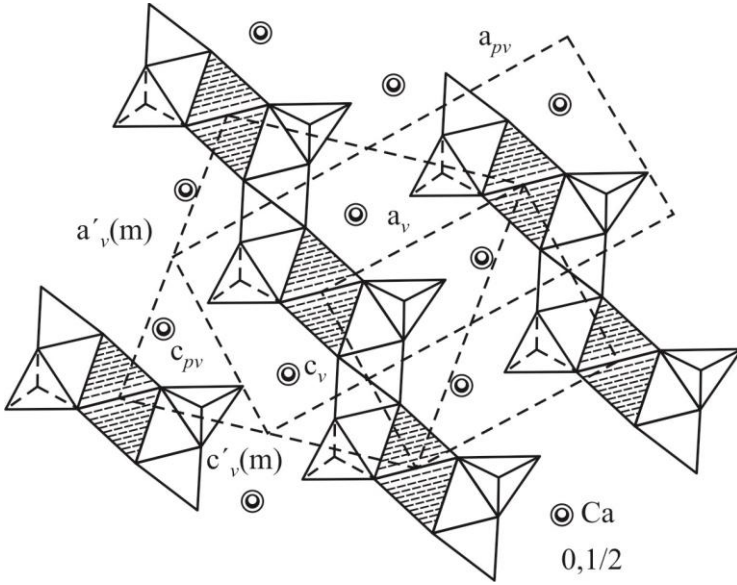
Er, Ho diortosilikatları üçün üç polimorf forma (A,B,D) xarakterikdir (şəkil 14.12). A və B formalarında diortoqrup (Si_2O_7) simmetriya mərkəzinə malikdir. Bu formalar TR-kationlarının nizamlılıq dərəcəsinə görə bir-birindən fərqlənir. «D» formasında $|\text{Si}_2\text{O}_7|$ diortoqrupu simmetriyaya malik olmasa da, kationlar bu quruluşlarda nisbətən yüksək nizamlılığa malikdir.



Şəkil 14.11. TR-diortosilikatların stabil formaları.



Şəkil 14.12. TR - diortosilikatlarda polimorf çevrilmələr.

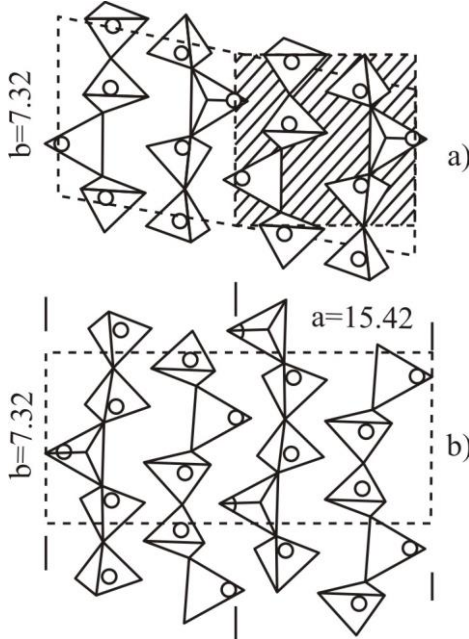


Şəkil 14.13. Vollastonitin mərkəzləşmiş paravollastonit quruluşuna çevrilməsi.

CaSiO_3 tərkibli birləşmələr üçün polimorf çevrilmələr çox səciyyəvidir. Bu tərkibdə üç stabil modifikasiya mövcuddur; triklinik-vollastonit, monoklinik-paravollastonit və triklinik-pseudovollastonit, sonuncu əvvəlinci iki formanın yüksəktemperaturlu (1125°C) formasıdır. Bu modifikasiyaların kristallokimyəvi xüsusiyyətləri şəkil 14.13-də əks olunur. Şəkil 14.14-də stabil quruluş motivlərindən (ştrixlənmə ilə ayrılmış) müxtəlif polimorf formaların yaranması aydın görünür. CaSiO_3 -ün yüksək temperaturalı forması digər formalardan quruluşuna görə kəskin fərqlənir, bu modifikasiyada kalsium oktaedrləri portlandit layı əmələ gətirir və ekvivalent laylar bir-birinə Si_3O_9 tərkibli tetraedr həlqəsi ilə birləşir.

Son illərdə (Acta Cryst 985, V. 41, 310-319) vollastonit minerallarının quruluş elementinin stabilliyini nəzərə alaraq (ştrixlə ayrılmış motiv), bu motivlərin bir-birinə nəzərən a parametri istiqamətində polimerləşməsi, yəni sürüşməsi

nəticəsində CaSiO_3 tərkibli fazalarda politipiya hadisəsinin yaranması müşahidə edilmişdir. Şəkil 14.15-də politipiya formaları, vollastonit bloklarının saxlamaqla, sxematik təsvir olunur.

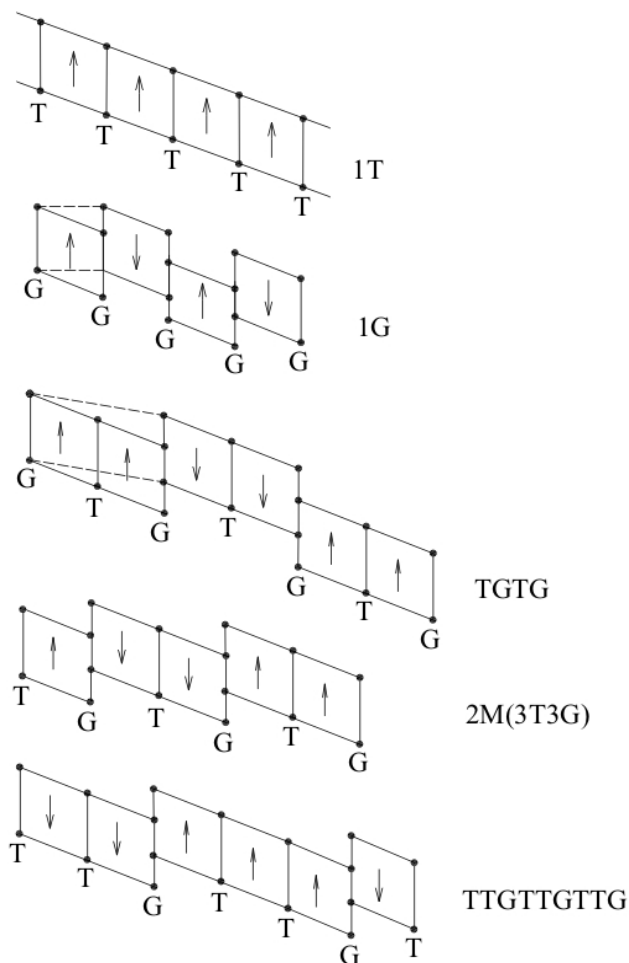


Şəkil 14.14. Quruluşlar: a) vollastonit ştrixlə rombik qəfəs ayrılır; b) paravollastonit.

CaSiO_3 tərkibli birləşmələrdə politipiyanın yaranması bu quruluşlarda vollastonitin quruluşu üçün səciyyəvi olan quruluş bloklarının saxlanmasıdır. Bu tip quruluş bloku c parametri ilə əlaqələndən oktaedr sütunlarının $[\text{Si}_3\text{O}_9]$ tərkibli iki vollastonit radikalı ilə birləşməsindən yaranır (şəkil 14.14, ştrixlə ayrılır). Quruluş bloklarının müxtəlif tip köçürülməsi (T) və sürüşməsi (G) nəticəsində müxtəlif politip formalar əmələ gəlir (şəkil 14.15). Bu formalarda qəfəsin bir parametri dəyişir, yəni modifikasiyalarda dəyişən parametrlərin qiyməti vollastonitin 7.88\AA parametrinin tam mislinə uyğun ($7.88n$) olur.

Sement silikatlarının tipik nümayəndəsi ksonotlitin quruluşu

X.S.Məmmədov tərəfindən açılmışdır. X.S.Məmmədov bu quruluşa əsasən $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ (ksonotlit) tərkibində politipiya hadisəsinin mümkünlüyünü nəzəri göstərmişdir. Ksonotlitin quruluşunda stabil quruluş blokunun olması, bu tərkibdə politipiya hadisəsinə yaranan əsas səbəbdir. Ksonotlit quruluş bloklarında kationların yerləşməsi vollastonit blokunda kationların yerləşməsi ilə topoloji eyni olduğundan, hər iki quruluşda ayrılan stabil quruluş bloklarının parametrləri ($b=7.33$, $c=7.03\text{Å}$) eyni olur. Ksonotlit bloklarının a parametri istiqamətində müxtəlif tip köçürməsi və ya sürüşməsi nəticəsində politipiyanın müxtəlif üzvləri yaranır, bu politipiya seriyasında üçüncü parametrin qiyməti $\sim 8.25n$ qədər dəyişir, yəni 16.50; 24.75; 33; 41.25 Å olur.



Şəkil 14.15. CaSiO_3 tərkibli fazalarda politipiya.

Beləliklə, polimorfizm və politipiya hadisəsinin yaranmasının əsas şərtlərindən biri kristal quruluşunda stabil atom qruplarının (anion qruplarının), quruluş bloklarının olmasıdır. Bu tip polimorf formalar arasında energetik fərq az olduğundan, modifikasiyalarda təmiz formaların rast gəlməsi çox az ehtimallıdır. Odur ki, təmiz monoklinik ksonotliti, təmiz triklinik

ksonotliti (elə də vollastoniti) təsəvvür etmək çətindir. Təbii proseslərdə və ya laboratoriya şəraitində əmələ gələn ksonotlit, vollastonit və onların başqa formaları ən azı iki modifikasiyanın qarışığı olmalıdır.

14.5. Polisomatizm

Məlumdur ki, qeyri-üzvi birləşmələrin quruluşu (minerallar da daxil olmaqla) bir-, iki- və üç-ölçülü quruluş elementlərindən əmələ gəlir. Bu elementlərin bir-birilə müxtəlif formada və nisbət-də birləşməsi nəticəsində kristallik fazalar müxtəlifliyi yaranır.

Yuxarıda qeyd etdik ki, quruluş eyni tip layların (ZnS, SiC) növbələşməsi nəticəsində, bunun üçün «politipiya» anlayışı istifadə olunur. Əgər müəyyən tip quruluşlarda (quruluş və tərkib-cə fərqli) müxtəlif quruluş elementləri növbələşirsə, bunun üçün daha geniş anlayışdan - «polisomatizm» («çoxqarışıq») anlayışından istifadə olunur. Bir polisomatik seriyaya daxil olan quruluşlarda kimyəvi tərkiblər müəyyən qanunauyğunluqla dəyişir. Müxtəlif tip quruluş elementlərinin (modulların) müxtəlif nisbətində polimerləşməsi nəticəsində polisomatik seriyanın ayrı-ayrı üzvlərinin quruluşu yaranır. Bundan başqa müəyyən polisomatik seriyaya daxil olan quruluşun kimyəvi tərkibinin modulların hansı nisbətində mümkünlüyü dəqiq aydınlaşdırılır.

Beləliklə, polisomatik seriya dedikdə, quruluşu məlum olan iki ilkin modulun nisbətini dəyişməklə uyğun olaraq, kimyəvi tərkibin dəyişməsi və qanunauyğun olaraq müəyyən seriya quruluşların yaranması nəzərdə tutulur. Bu quruluş aydınlığı qəfəs parametrlərini, quruluşun simmetriyasını və bir elementar qəfəsin kimyəvi tərkibini nəzəri təyin etməyə imkan verir. Polisomatik seriya quruluşlara misal biopiroamfibolları (biotit, piroksenlər, amfibollar), humit tip mineralları, piroksenoidləri və s. göstərmək olar.

Prinsipcə, məlum quruluşlu iki modulun kombinasiyasından qeyri-müəyyən sayda quruluş alınə bilər. Ancaq kristallokimyəvi faktorları nəzərə almaqla quruluşların miqdarı məhdudlaşır və bir

polisomatik seriyaya daxil olan quruluşları ayırmaq mümkün olur.

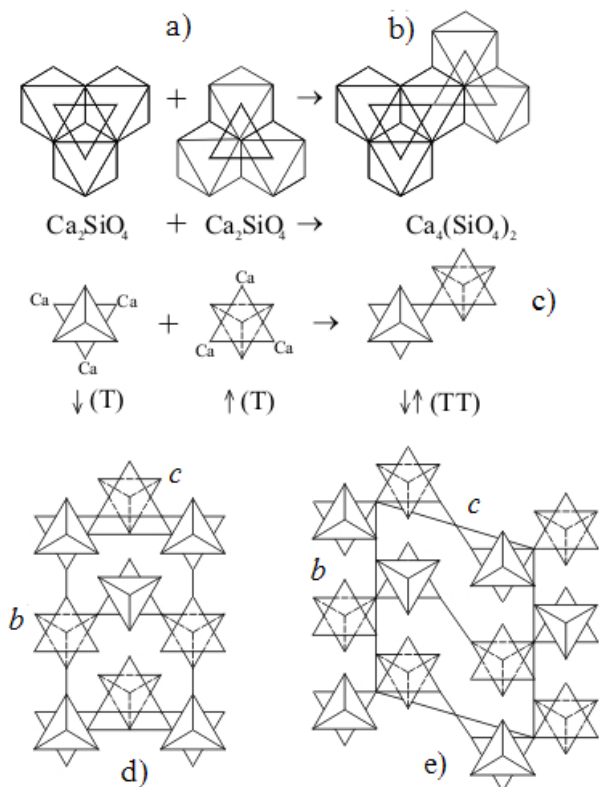
Polisomatik fazaların stabilliyi, əsasən, iki faktorla təyin olunur: a) müxtəlif modulların nisbətində nəzarət edən kimyəvi potensial; b) qonşu laylar arasındakı qarşılıqlı təsirin təbiəti. Polisomatizm ilə polimorfizm hadisələrinin fərqi ondadır ki, sonuncuda eynitərkibli quruluş fraqmentlərinin müxtəlif nisbətdə dəyişməsi kimyəvi tərkibin stabilliyi ilə müşayiət olunursa, birincidə müxtəlif tərkibli quruluş fraqmentlərinin tərkiblərinin müxtəlif nisbətlərində müxtəlif kimyəvi tərkibli quruluşlar yaranır.

Polisomatizm hadisəsini, keçmiş SSRI-də ilk dəfə kitabın müəlliflərindən biri qeyri-üzvi birləşmələrin (minerallar da daxil olmaqla) mürəkkəb oksidlərin (silikatların) və sulfoduzların quruluşunun modelləşdirilməsində istifadə etmişdir. Yeni tədqiqatları dərslikdə verməklə polisomatizm hadisəsini kimyəvi sistemlərin araşdırılmasında böyük əhəmiyyətə malik olduğunu əyani nümayiş etdirmiş olarıq (M.I.Çıraqov, Kristalloqrafiya, 1991, 1992).

γ -Ca₂SiO₄ (şennonit)-Ca(OH)₂ sisteminin araşdırılması

Təhlil olunan Ca-silikatlarının elementar qəfəslərinin iki parametrlərinin ($a \approx 5.05$ və $c \approx 11.30$ Å) şennonit γ -Ca₂SiO₄ mineralının müvafiq parametrləri ilə yaxın olması, onların quruluşlarında bu mineralın quruluş elementinin mövcudluğunu göstərən əsas amildir. γ -Ca₂SiO₄ quruluşunda üç tilləri ilə birləşmiş Ca-oktaedrləri (Ca-Ca¹=3.39 Å) və bir (SiO₄) tetraedri ilkin quruluş modulunu yaradır (şəkil 14.16a). Bu modulların bir Ca-oktaedri ilə ümumiləşdirməsi nəticəsində quruluş elementi yaranır (şəkil 14.16b). Belə quruluş elementləri əsasında Ca-silikatların quruluşlarını modelləşdirmək üçün yalnız üç kalsium atomlarının və (SiO₄) tetraedrlərinin vəziyyətlərini ayırmaq kifayət edir (şəkil 14.16c). (SiO₄) tetraedrlərinin üç Ca-atomlarına nəzərən vəziyyətləri spinlərlə (\uparrow və ya \downarrow) göstərilir. Struktur elementləri bu spinlər yalnız müxtəlif istiqamətlərə yönəldikdə polimerləşə bilər.

Cədvəl 14.4-də, şəkil 14.16c verilmiş quruluş elementləri əsasında və $n\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ $m\text{Ca}(\text{OH})_2$ tərkibində, n və m qiymətlərinin dəyişməsi ilə yaranan Ca-xondroditlərin kimyəvi tərkibi verilir və quruluşları simvollarla təsvir olunur.



Şəkil 14.16. Oktaedr və tetraedrlərdən ibarət quruluş elementlərinin polimerləşməsi (a), şennonit minerallarının quruluş motivi (b). Quruluş elementinin alınmasının sxematik təsviri (c), şennonit $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ (d) Ca-xondrodit- $\text{Ca}_2(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ quruluşu (e).

Ca-xondroditin quruluşunda (şəkil 14.16e) $\gamma\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ quruluş alqoritmi bir qədər mürəkkəbləşir, belə ki, quruluş elementləri

(şəkil 14.16b,c) bir-birilə bilavasitə əlaqədə olmur. Bu motivləri iki təpələrinə (OH) qrupları olan əlavə və Ca-oktaedrləri birləşdirir, yəni mineralın kimyəvi tərkibinə $-Ca(OH)_2$ əlavə olunur. Göstərilən hər üç tip işarə əsasında $Ca_5(SiO_4)_2(OH)_2$ tərkibli Ca =xondrotdinin quruluşunu..| $\downarrow\downarrow$ | $\uparrow\downarrow|\uparrow\downarrow$ |... və ya...TTGTTG..... və ya.....333.....kimi ifadə etmək olar (cədvəl 14.4).

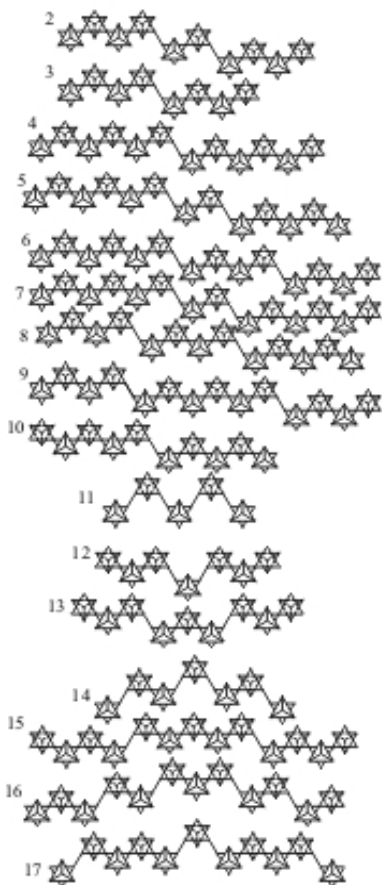
Cədvəl 14.4

Ca-xondrotdirlərinin quruluş xarakteristikaları

| Kimyəvi tərkibi | c parametri, Å | α^0 bucağı | Quruluşların simvollarla təsviri | Şəkillərin nömrələri |
|---|----------------|-------------------|--|----------------------|
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| İlkin quruluşlar | | | | |
| γ - Ca_2SiO_4 şennonit | 6.782 | | 222..., .. $\downarrow\downarrow\uparrow\downarrow$... və ya TTT.... | 14.17 |
| $Ca(OH)_2$ portlandit | 4.90 | | | |
| Monoklin fazalar (faza qrupu $P_{21/b}$) | | | | |
| $Ca_5(SiO_4)_2(OH)_2$ | 8.94 | 109^0_{18} | 333..., $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$.. və ya... TTGTTG... | 14.16d |
| $Ca_9(SiO_4)_6(OH)_2$ | 15.25 | 98 | 555..., $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$.. və ya TTTG TTTTG.... | 14.17(3) |
| $Ca_{13}(SiO_4)_6(OH)_2$ | 22.03 | 94 | 777..., $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$.. və ya ...TTTTTTGTTTTTTG... | 14.17(4) |
| $Ca_{14}(SiO_4)_6(OH)_4$ | 23.73 | 102 | 5353..., $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$.. və ya ...TTGTTGTTTT.... | 14.17(2) |
| $Ca_{17}(SiO_4)_8(OH)_2$ | 28.81 | 93 | 999.. $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$.. $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$... və ya... GTTTTTTTGTTTT... | 14.17(10) |
| $Ca_{18}(SiO_4)_8(OH)_2$ | 30.50 | 98 | 7373..., $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$.. və ya ...TTGTTGTTTT.... | 14.17(5) |
| $Ca_{22}(SiO_4)_{10}(OH)_4$ | 37.80 | 100 | 7575..., $\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$.. və ya ...TTGTTGTTTT.... | 14.17(6) |

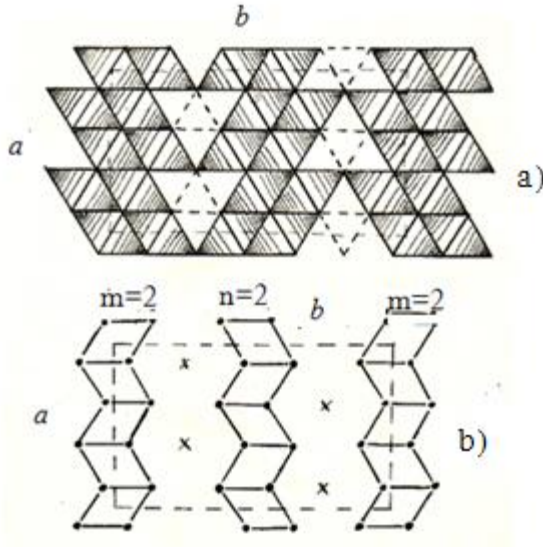
nit, m-portlandit) quruluş elementlərinin miqdarı rombik Ca-xondroditlərin (şəkil 14.17 11-17) sxematik quruluşları üçün c parametrlərinin (şəkil 14.18 1-10) qiymətini $c=1.695(2n+m)\sin\alpha$ ifadəsi ilə təyin etmək olar.

Ca-xondroditlərin quruluşlarının simmetriyasını bloklardakı zəncirlər istiqamətində Ca-oktaedrlərinin sayı ilə əlaqələndirmək olar. Şennonit quruluş elementləri zəncir istiqamətində tək sayda (535...) olması və tək quruluş elementinin iki cütlə növbələşməsi (3223...) nəticəsində monoklinik faza yaradır (şəkil 14.17_{2,5-9}). Ca-oktaedrlərinin cüt sayda (444 və ya 2424), həmçinin cüt və tək sayda növbələşməsi (2323...) və cüt sayın iki tək sayla növbələşməsi (2332...) rombik fazaları yaradır (şəkil 14.17₁₁₋₁₇).



Şəkil 14.17. Ca-xondroditlərin şennonit və portlandit tip ilkin quruluş elementləri əsasında quruluş modelləri: 1-10 monoklinik fazalar; 11-17 rombik fazalar.

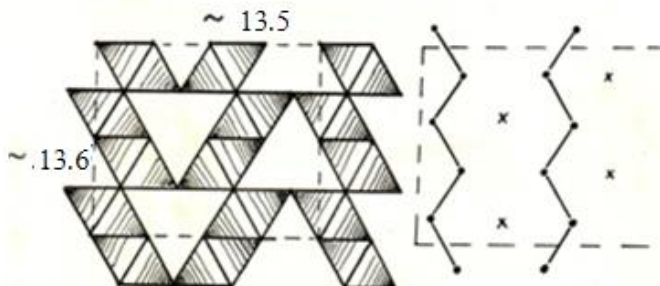
Polisomatizm hadisəsi ümumi kimyəvi tərkibi $Pb_nBi_2S_{3+n}$ olan qurğuşun vismutitlərin quruluşunda da müəyyən olunmuşdur (Çıraqov M.I., Ağayev Q.A.). Bu tip birləşmələrdən ilk dəfə lillianit ($PbBi_2S_6$) mineralının quruluşu öyrənilmişdir. Aşkarlanmışdır ki, $PbBi_2S_6$ tərkibli faza qəfəs parametrləri $a=13.5$, $b=20.43$, $c=4.1$ Å olan rombik sinqoniyada kristallaşır. Quruluşda (şəkil 14.18a) Pb və Bi atomlarının oktaedrləri ikiqat laylı bloklar əmələ gətirir. Enantiomorf quruluş bloklarının oktaedrləri boş təpələrini ümumiləşdirməsi nəticəsində lillianit ($PbBi_2S_6$) mineralının kristal quruluşu yaranır, quruluşda dörd triqonal prizma formalı boşluqlar olur ki, bunları



Şəkil 14.18. $Pb_3Bi_2S_6$ kristal quruluşu: a) kation oktaedrləri ilə quruluşun təsviri; b) quruluş bloklarına daxil olan kationların vəziyyətinə görə quruluşun təsviri.

da dörd Pb atomları doldurur. Beləliklə, qəfəsin kimyəvi tərkibi $Pb_4|Pb_8Bi_8S_{24}|$ olur. Ümumi tərkibə tabe olan digər fazaların qəfəs parametrlərinin müqayisəsindən aydın olur ki, bu fazalarda lillianitin a və c parametrləri saxlanılır. Əlamətlər bu quruluşlarda lillianitin quruluş blokunun saxlandığını göstərir və digər quruluşların yaranması quruluşa bir qat oktaedr laylarını ($4PbS$) əlavə olunmasının nəticəsi olur. Quruluşlarda triqonal prizmanın sayı həmişə 4 qaldığından, yəni lillianitdə olan uyğun vəziyyətlər dəyişmədiyindən polisomatik sıranın modulları kimi $Pb_3Bi_2S_6$ və PbS qəbul etmək olar. Polisomatik seriyaya daxil olan quruluşların bağlılığını göstərmək üçün quruluş bloklarında kationların vəziyyətlərinə baxılır, yəni bir bloka daxil olan boşluqda yerləşən Pb atomlarının vəziyyəti göstərilir. Məsələn: şəkil 14.18b $Pb_3Bi_2S_6$ quruluşunun bu qayda ilə təsviri verilmişdi.

Quruluşlarda birinci quruluş blokuna daxil olan layların sayına m , ikincini isə n işarə edib (şəkil 14.18b göstərilən kimi $Pb_3Bi_2S_6$ quruluşunda $m=2$, $n=2$ olur) quruluşları m və n qiymətindən asılı olaraq təsvir etmək olar.

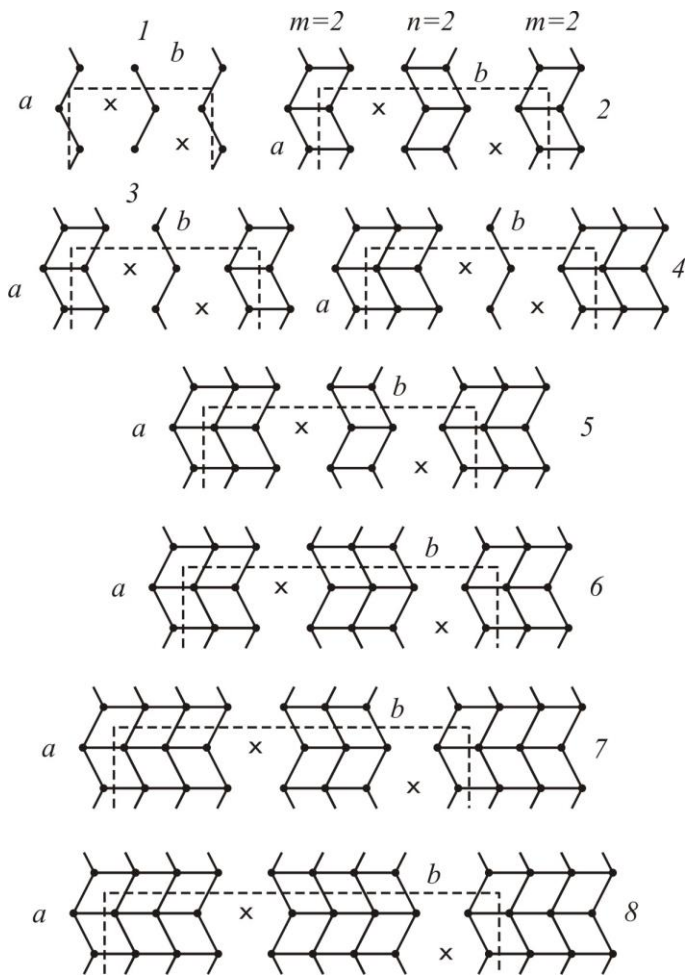


Şəkil 14.19. $Pb_4Bi_2S_7$ tərkibli hipotetik quruluşlar.

Kristallokimyəvi nöqtəyi-nəzərdən bir qat oktaedr laylarından təşkil olunmuş quruluşlarda mümkündür. Şəkil 14.19-də $m=1$, $n=1$ olan halda quruluş çoxüzlülərlə və kation motivləri ilə təsvir olunur, quruluşa uyğun kimyəvi tərkib $Pb_8Bi_4S_{14}$ və ya $Pb_4Bi_2S_7$ ($z=2$) və $b \approx 13.76$ Å olur. $m=2$, $n=1$ qiymətində, yəni birini iki qat laya çevirməklə ($4PbS$ əlavə etməklə), tərkib $Pb_{12}Bi_4S_{18}$ və ya $Pb_6Bi_2S_9$ ($z=2$), $b=17.20$ Å olur. Göstərilən quruluşlu kristallik fazaların ədəbiyyatda mövcud olması ehtimalıdır.

Polisomatik seriyanın bütün fazalarının kimyəvi tərkibində vismut atomlarının miqdarı bir qəfəsdə 8 olduğundan, ikinci fazanın üzərinə $2Bi_2S_3$ əlavə etməklə üçüncü fazanı almaq olar, yəni $Pb_{12}Bi_4S_{18} + Bi_2S_3 = Pb_{12}Bi_8S_{24}$ və ya $4Pb_3Bi_2S_6$ olur. Digər fazaların quruluş çevrilmələrində $4Pb_3Bi_2S_6$ tərkibi dəyişmir, uyğun olaraq bu tərkiblərə $4PbS$ əlavə etməklə alınar və yaxud da m və n qiymətini bir artırmaqla sıranın üzvlərinin quruluşunu almaq olar. Məsələn: 6-cı fazanın quruluşundan ($m=4$, $n=3$), 7-ci fazaya keçmək üçün $Pb_{24}Bi_8S_{36} + 4PbS \rightarrow Pb_{28}Bi_8S_{40}$ və ya $4Pb_7Bi_2S_{10}$ olur. Şəkil 14.20 (337,38)-də belə quruluş çevirməsi aydın müşahidə olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, $m+n$ cəmi eyni olan halda kimyəvi tərkib dəyişmir, ancaq müxtəlif tip quruluşlar alınır, yəni bu halda polimorf modifikasiyalar yaranır. Məsələn: $m=3, n=3$ olan halda kimyəvi tərkib, $m=4, n=2$ olan haldakı tərkiblə eyni olur, ancaq quruluşlar, birincidə eyni, ikincidə isə müxtəlif bloklardan təşkil olunur.



Şəkil 14.20. Müxtəlif quruluş tiplərinin kationların vəziyyətinə görə təsviri (qəfəsin a parametrisinin $1/2$

verilir).

Quruluş bloklarında oktaedr laylarının sayı eyni olan halda ($m=n$) quruluşun simmetriyası $Bbmm$ olursa, m və n qiymətləri müxtəlif olan halda simmetriya $Bm2m$ olur. Belə polisomatik sıra PbS fazasının yaranması ilə məhdudlanmalıdır.

Qəfəsin b parametrinin qiymətinin dəyişməsi bilavasitə oktaedr laylarının miqdarından (m və n) asılı olduğundan, polisomatik sıranın üzvlərinin quruluşu üçün b parametrinin nəzəri qiymətini aşağıdakı kimi hesablamaq olar: $b=3.405(m+n+2)$ (cədvəl 14.5).

Cədvəl 14.5-də qəfəsin b - parametrinin hesablanmış qiymətləri ilə təcrübədən alınan qiymətləri arasındakı uyğunluq polisomatik seriyanın seçilməsini və müvafiq tərkibli quruluşların etibarlılığını göstərən əlamətlərdir.

Cədvəl 14.5

$Pb_nBi_2S_{3+n}$ tərkibli polisomatik seriyalı birləşmələrin kristallokimyəvi səviyyəsi

| № | Kimyəvi tərkibi | Fəza qrupları | Z | b-parametri, Å | | Modullarla Uyğun tərkib dəyişmələri | m:n | Şəkillərin №-si |
|-----|---------------------|---------------|---|----------------|------------|-------------------------------------|-----|------------------------|
| | | | | təcr. qi.y. | hes. qi.y. | | | |
| 1. | $Pb_4Bi_2S_7$ | - | 2 | - | 13.76 | $Pb_4Bi_2S_7$ | 1:1 | 2,3 ₁ |
| 2. | $Pb_6Bi_2S_9$ | - | 2 | - | 17.20 | 1+4PbS | 2:1 | 3 ₃ |
| 3. | $PbBi_2S_6$ | Bbmm | 4 | 20.43 | 20.64 | 2+4PbS | 2:2 | 1 və ya 3 ₂ |
| 4. | $Pb_4Bi_2S_7$ | Bm2m | 4 | 23.41 | 24.08 | 3+4PbS | 3:2 | 3 ₅ |
| 5. | $Pb_5Bi_2S_8$ | Bbmm | 4 | 28.05 | 27.52 | 4+4PbS | 3:3 | 3 ₆ |
| 6. | $Pb_6Bi_2S_9$ | Bm2m | 4 | 31.64 | 30.97 | 5+4PbS | 4:3 | 3 ₇ |
| 7. | $Pb_7Bi_2S_{10}$ | Bbmm | 4 | 34.60 | 34.41 | 6+4PbS | 4:4 | 3 ₈ |
| 8. | $Pb_8Bi_2S_{11}$ | Bm2m | 4 | 37.60 | 37.85 | 7+4PbS | 5:4 | |
| 9. | $Pb_9Bi_2S_{12}$ | Bbmm | 4 | - | 41.29 | 8+4PbS | 5:5 | |
| 10. | $Pb_{10}Bi_2S_{13}$ | Bm2m | 4 | - | 44.73 | 9+4PbS | 6:5 | |

Polisomatizm hadisəsindən müəyyən olunan kristallokimyəvi qanunauyğunluqlar, hələlik sistemdə komponentlərin bir və ya bir neçəsinin kimyəvi tərkibi və quruluşu məlum olduğu halda

etibarlı olur. Yaxın gələcəkdə məlum tərkibli və xassəli yeni kristallik fazalar almaq üçün dəyərli olacaqdır, bunu da məqsədli qeyri-üzvi modulların sintezinin başlanğıcı hesab etmək olar.

REAL KRISTALLARIN QURULUŞU VƏ QURULUŞ DEFEKTLƏRİ

İdeal kristallarda müvafiq termodinamiki tarazlıq yarandıqda, material hissəciklər yüksək nizamlılığa və üç ölçüdə dövriyyə malik olur. Bu qanunauyğunluq fəza qəfəsi ilə səciyyə olunir və müəyyən həndəsi qanunlara tabe olur. Təbiətdə və laboratoriya şəraitində əmələ gələn kristallar, quruluş və formalarına görə ideal kristallardan müəyyən qədər fərqlənir. Bu fərqlənmədə ideal kristal formalarının və ya quruluşlarının əsas fraqmentləri (elementləri) saxlanılır. Buna görə kristalloqrafiyanın həndəsi qanunları real kristal quruluşlarının və formalarının təsvirində geniş istifadə olunur.

İdeal kristalların fiziki xassələri onların kimyəvi tərkibi, hissəciklər arasındakı rabitənin təbiəti və simmetriyaları ilə təyin olunur. Quruluşda yaranan kiçik pozulmalar, defektlər bu xassələrə az təsir edir. Məsələn: optiki indikatrissaların formaları yalnız kristalların simmetriyasından asılı olur. Bununla bərabər real kristallarda bir sıra xassələr, quruluşda müxtəlif tip defektlərin yaranmasından, yəni dövriyyənin və tarazlığın pozulmasından asılı olur. Belə xassələrə ion, yarımkeçirici, elektrikkeçiriciliyi, lüminessensiya, bərklik, rənglənmə və s. aiddir. Quruluşa görə həssas olan xassələrə müxtəlif tip defektlərin, kristalın göyərdilmə şəraitinin, təkrar kristallaşmanın, plastik deformasiyanın kəskin təsiri olur.

Quruluşun defektliyi yaxın atomlar arasındakı məsafənin və ya kimyəvi rabitənin dəyişməsi ilə bilavasitə əlaqədardır. Belə dəyişmə hər hansı vəziyyətdə atomun (ionun) olması, atom və ya ionların yerdəyişməsi, quruluşun müəyyən hissələrində nizamlılığın pozulmaları ilə əlaqədar olur. Quruluş pozulmaları müəyyən fiziki hadisələrin – işıq, rentgen və γ -şüalarının, α -hissəciklərin və ya neytronların təsirindən yarana bilər. Defektlər

dayanıqlı olduqda, onları quruluş əlamətlərinə görə təsnif etmək olur. Bu əlamətlərin kimyəvi rəbitə və quruluş tipləri ilə əlaqədar təsnifatı müxtəlif tip defektlərin yaranmasını izah etməyə imkan verir.

Kristal quruluşlarında atomlar səviyyəsində əsasən aşağıdakı tip defektlər yaranır:

1. *Nöqtəvi (sıfır ölçülü) defektlər* – kristal quruluşunda bir və ya bir neçə atomun quruluşa daxil olması, ya quruluşdan çıxması nəticəsində yaranan atom səviyyəsində pozulmalardır;

2. *Xətti defektlər və ya bir ölçülü defektlər* – quruluş pozulması dövrülyün bir istiqamətində, kristalın ölçüsü ilə müqayisə olunan məsafəyə qədər uzanır, digər iki istiqamətlərdə isə qəfəs parametrlərinin bir neçə qiymətini keçmir. Qeyri-stabil xətti defektlər, nöqtəvi defektlər zəncirindən yarana bilər. Xətti defektlər dislokasiya anlayışı ilə səciyyələnir;

3. *Səthi və ya iki ölçülü defektlər* – iki istiqamətdə kristalın ölçüsü ilə müqayisə olunan məsafə qədər yayıla bilər, üçüncü istiqamətdə pozulmalar parametrlərinin bir neçə qiyməti qədər uzanır. Bu tip defektlərə, ikiləşmələri, blokların və ya dənələrin sərhədlərini, domenlərin səthini, sıx yerləşmədə yaranan defektləri və kristalların səthlərini misal göstərmək olar;

4. *Həcmi və ya üçölçülü defektlər* – quruluşa müəyyən boşluqların yaranması, kənar faza hissəciklərinin quruluşa daxil olması, müxtəlif tərkibli möhtəvilər və s.

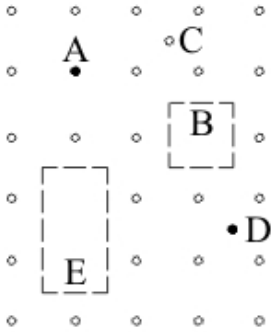
Belə defektlər, kristal əmələgəlmə prosesində və ya xarici təsir nəticəsində yaranan, onun xassələrinə kəskin təsir edən defektlərdir.

15.1. Kristal quruluşunda nöqtəvi defektlər

Metal kristallarında metal atomları qəfəsin müəyyən düyünlərində yerləşdiyindən quruluşa düyünlərin birində atomun olmaması və ya düyünlərarası boşluğa əlavə atomun daxil olması ilə sadə nöqtəvi defektlər yaranır. Ion tip quruluşlarda isə bu hadisə ionların yerdəyişməsi ilə səciyyələnir. Şəkil 15.1-də

müxtəlif tip nöqtəvi defektlər əks olunur.

Kristallara lazımı aşqarlar vurulması ilə onların xassələrinin dəyişməsinə nəzarət etmək üçün sintez prosesində yüksək təmizliyə malik komponentlərdən istifadə olunur və sintez şəraiti elə seçilir ki, bu prosesdə kənar qarışıqlar yaranan kristal quruluşuna daxil olmasın.



Şəkil 15.1. Kristal qəfəsində xarakterik nöqtəvi defektlər: A – aşqar atomu əvəz edir; B – vakansiya; D – aşqar atom daxil olur; C – atom düyünlər arasında yerləşir; E – divakansiya.

Vakansiyaların və quruluşa daxil olan atomların konsentrasiyası termodinamiki tarazlıqdan başqa, kristalın elektroneytrallığının dəyişkən olmasından da asılıdır. Ion və yarımqeçirici kristallarda nöqtəvi defektlər elektrik yükünə malik olur, yəni kationun daxil olması ilə müsbət, anionun daxil olması ilə mənfi yüklənir. Anion vakansiyası «mənfi yükün çatışmaması» effektiv müsbət, kation vakansiyası isə effektiv mənfi yük kimi təsir edir. Komponentlərin konsentrasiyalarının nisbətindən və nöqtəvi defektlərin tipindən asılı olmayaraq, kristal həmişə elektroneytral olur. Sonuncu, müsbət və mənfi yüklü vakansiyaların miqdarının eyni olması ilə əlaqədardır. Ion kristallarda nöqtəvi defektlər (M.P.Şaskolskaya, 1976) aşağıdakı kimi işarə olunur:

K_{0^+} -kation düyünlər arasında yerləşir (effektiv + yük);

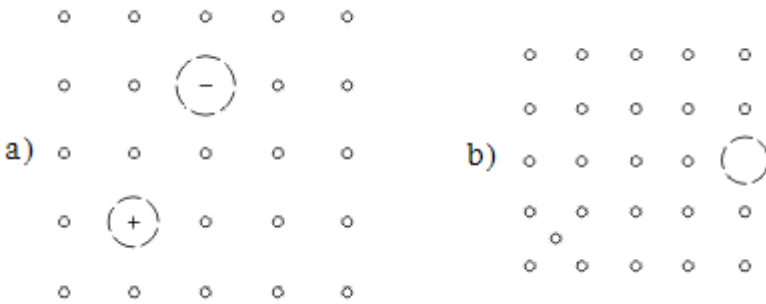
A_{0^-} -anion düyünlər arasında yerləşir (effektiv – yük);

K_{Π^-} -kation vakansiyası (effektiv - yük);

A_{Π^+} -anion vakansiyası (effektiv + yük);

e-elektron; r-deşik.

Kristallarda elektroneytrallıq göstərilən defekt tiplərinin qarşılıqlı təsirindən yaranır. Elektron və deşiklərin hesabına defektlərin neytrallaşması, elektron və deşiklərin keçiricilik zonasında olduğu halda, yəni qadağan olunmuş zona dar olduqda müşahidə olunur. Bu tip defektlər yarımkeçiricilər üçün səciyyəvidir. Qadağan olunmuş zonalarının qiyməti böyük olan kristallarda, yəni dielektriklərdə, nöqtəvi defektlərin bir-birini neytrallaşması cüt defektlər - Şotki və Frenkel defektləri olduqda çox ehtimallı olur (şəkil 15.2).



Şəkil 15.2. Ion tip kristal quruluşlarında nöqtəvi defektlər: a) AgBr tip quruluşlarda vakansiyaların yaranması. Şotki defekti; b) AgBr tip quruluşlarda əlavə ionların daxil olması. Frenkel defekti.

Şotki defektləri (şəkil 15.2a): $K_{\Pi^-} + A_{\Pi^+}$ kation və anion vakansiyaları cütündən ibarətdir. Bu tip defektlər əsasən qələvi halogenidlərin kristallarında rast gəlinir. Kristallarda belə defektlərin olması onların sıxlığını dəyişir.

Frenkel defektləri (şəkil 15.2b): $K_{\Pi^-} + K_{0^+}$ və ya $A_{\Pi^+} + A_{0^-}$ vakansiya, düyünlər arasında yerləşən atomlar hesabına yaranır, AgBr tip quruluşlar üçün səciyyəvidir. AgBr quruluşunda Br⁻

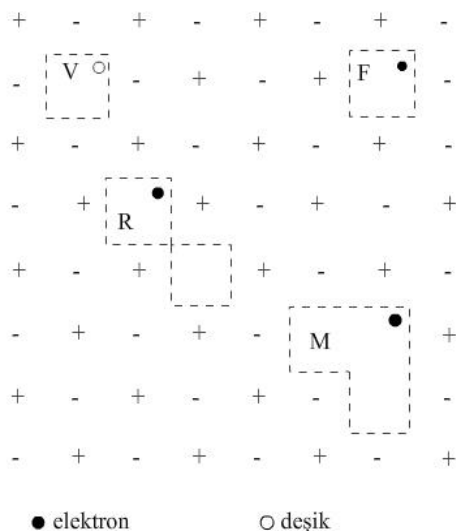
ionları ($r_{Br^-} = 1.95 \text{ \AA}$) kubik sıxyerləşmə əmələ gətirir, tetraedrik boşluqların $\frac{1}{2}$ -də Ag^+ ($r_{Ag^+} = 1.13 \text{ \AA}$) ionları yerləşir.

Ag^+ ionunun tetraedrik boşluqdan oktaedrik boşluğa keçməsi Frenkel defekti yaradır. Bu defekt almaz tip quruluşlar üçün səciyyəvidir. Bu tip defektlər kristalın sıxlığına təsir etmir.

Ümumi halda kristallarda Frenkel və Şotki defektləri müşahidə oluna bilər, bu zaman əmələ gəlməsi az enerji tələb olunan defekt üstünlük təşkil edir.

Müəyyən qrup nöqtəvi defektlər rənglənmə mərkəzləri adlanır. Bu mərkəzlər özlərinə məxsus udulma tezliyinə malik olduqlarından kristalların rənglənməsinə səbəb olur.

Şəkil 15.3-də qələvi halogenidlərin quruluşunda belə mərkəzlərin bir neçə növünün yaranması əks olunur.



Şəkil 15.3. NaCl tip quruluşlarda bir neçə rənglənmə mərkəzlərinin sxemi.

V-mərkəzi: $K_{II} + r$; R₁-mərkəzi: $F + A_{0^-} = 2A_{0^-} + e$ və M-

mərkəz: $F + A_{0^-} + K_{\Pi^-} = = 2 A_{0^-} + K_{\Pi^-} + e$. Nöqtəvi defektlər kristalların elektrik keçiriciliyinə böyük təsir göstərir. Yarımkəçirici kristallarda keçiricilik yüklü dəşiklərin hərəkəti hesabına olur.

Nöqtəvi defektlərin konsentrasiyası və vəziyyətinə görə kristalların sıxlığı, qəfəs parametrləri, ion keçiriciliyi, elektrik müqaviməti, işığın udulması və yayılması, elektrik, paramaqnit rezonansları haqqında mühakimə yürütmək olur.

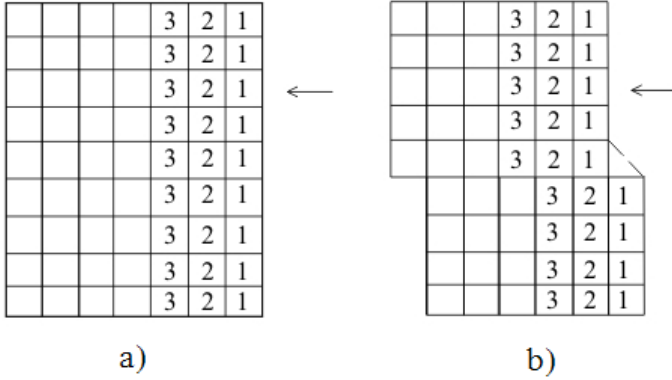
15.2. Kristal quruluşlarında dislokasiya

1930-cu ildə Teylor və Orovan metalların plastiki deformasiyası prosesini izah etmək üçün bərk cisimlər fizikasına dislokasiya anlayışı daxil etmişlər.

Kristallarda dislokasiyalar kristal quruluşunun pozulması nəticəsində yaranan xətti sürüşmələr və atom laylarının sürüşmələridir.

Xətti dislokasiya-nizamlı quruluşun müəyyən istiqamətdə pozulmasıdır. Belə defektlərin ən kəsiyi bir və ya bir neçə atomlararası məsafəni keçmir, uzunluğu isə kristalın ölçüsü qədər ola bilər.

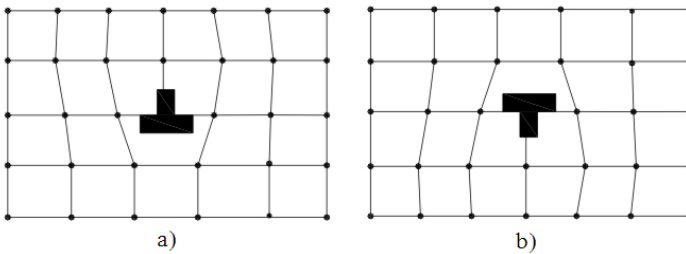
Kristalın bir hissəsini digər hissəsinə nəzərən sürüşdürməklə (şəkil 15.4) kristalın iki hissəsi bir-birinə nəzərən atomlararası məsafə qədər yerdəyişmiş olur. Bu sürüşmədə qəfəs yenidən öz ideal formasını alır. İlkin qəfəs, qəfəslərin yerləşmə ardıcılığının sürüşmə xəttindən etibarən dəyişməsinə görə fərqlənir.



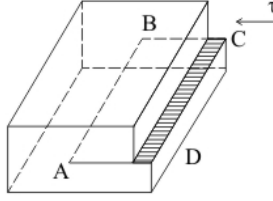
Şəkil 15.4. Sürüşmə nəticəsində kristalda atom müstəvilərinin yerdəyişməsi: a) sürüşməyə qədərki vəziyyət; b) sürüşmədən sonrakı vəziyyət.

Bəzi hallarda, kristalların müəyyən səthlərinin və ya atom müstəvilərinin atomlarla tamamlanmaması müşahidə olunur, buna səthi və ya kənar dislokasiyalar deyilir. Bu tip dislokasiya bir atom müstəvisi torunun pozulması hesabına yaranır. Belə kristalları, bir səhifəsi yarıcırlmış kitab kimi təsəvvür etmək olar.

Bəzi müəlliflər (M.P.Şaskolskaya, 1976) şərti olaraq, bir-birindən 180° fırlanma ilə bağlı olan iki kənar dislokasiyanı müsbət və mənfi dislokasiya adlandırırlar (şəkil 15.5). Belə dislokasiyalar kristalların bir hissəsinin sıxılması hesabına, əks hissədə yarım müstəvi torların yaranmasının nəticəsidir.



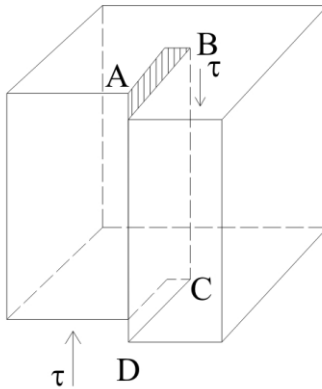
Şəkil 15.5. Müsbət (a) və mənfi (b) kənar dislokasiyalar.



Şəkil 15.6. Kənar dislokasiya yaradan sürüşmələr (yerdəyişmə): AB-kənar dislokasiya xətti; CD-kristalın səthində pillələr; τ -yerdəyişmə (sürüşmə) vektoru.

Şəkil 15.6-da, sürüşmə gərginliyinə məruz qalan kristal təsvir olunur. Bu kristalda plastik deformasiya yaranır, kristalın yuxarı hissəsi aşağı hissəsinə nəzərən sürüşmüş olur. AB xətti sürüşmənin sərhədini müəyyən etməyə imkan verir, yəni tərpənməz sahəni tərpənən sahədən ayıran və sürüşmə vektoruna perpendikulyar olan kənar dislokasiya xəttidir.

Vintvari dislokasiya (Bürger, 1939 il). Bu halda da kristalın bir hissəsinin digərinə nəzərən sürüşməsi müşahidə olunur. Kənar dislokasiyadan vintvari dislokasiyanın fərqi sürüşmə vektoruna vintvari dislokasiya oxunun paralel olmasıdır (şəkil 15.7). Tərpənməz hissə ilə tərpənən hissəni ayıran BC xəttinə vintvari dislokasiyanın oxu deyilir.



Şəkil 15.7. Vintvari dislokasiya yaradan yerdəyişmə: τ -yerdəyişmə vektoru, BC-vintvari dislokasiya vektoru, AD-kristal səthində pillələr.

Vintvari dislokasiya saxlayan kristallar, paralel atom müstəvilərindən ibarət olmur, vahid atom müstəvisinin vintvari oxla fırlanması kimi təsəvvür olunur. Dislokasiya xətti ya kristal daxilində qurtarır, ya kristalın səthinə çıxır, ya da ki, kristal daxilində digər dislokasiya xətləri ilə əlaqələnərək qapalı həlqə yaradır.

Beləliklə, dislokasiya-atomlarla tamamlanmamış yerdəyişmə sahəsinin sərhədidir, yaxud kristal daxilində kəsilməyən ixtiyari xətt boyu quruluşun nizamlılığının pozulmasıdır, hər iki təyinat ekvivalentdir.

Xarici təsir nəticəsində yaranan istənilən dislokasiya hadisəsi bilavasitə kristal quruluşunun tipindən asılı olur.

Dislokasiyaya məruz qalan quruluşlarda qəfəsin deformatsiya dərəcəsi, Bürger vektoru ilə təyin edilir. Dislokasiyaya məruz qalmamış kristal qəfəslərində paralel məsafələr qiymətəcə eyni olur. Dislokasiya sahəsi olan qəfəslərdə belə paralellik müşahidə olunmur, yəni paralel vektorların qiymətləri fərqi Bürger vektorunun qiymətinə bərabər olur. Ixtiyari dislokasiya tiplərində bu vektorun qiymətini təyin etmək mümkündür.

Kristallarda müxtəlif tip defektlərin yaranması, onların fiziki-kimyəvi xassələrinə kəskin təsir edir. Materialların quruluşunda defektlərin olması, onun nəzəri bərkliyinin bir neçə tərtib azalmasına səbəb olur. Bəzi iynəvari kristalların quruluşunda defektlərin olmaması onun bərkliyini demək olar ki, nəzəri bərkliyə yaxınlaşdırır.

Müxtəlif üsullarla alınmış kristallar bir-birindən real quruluşlarına görə fərqləndiyindən xassələri də fərqlənməlidir. Sintez şəraitindən asılı olaraq alınan kristalların tərkibinə az miqdarda aşqarlar qarışa bilər ki, bu da fiziki xassələrin dəyişməsinə səbəb olur. Maddələrin digər aqreqat formalarından (qaz, maye) fərqli olaraq kristallar tədqiq olunarkən onların

fərdiliyi mütləq nəzərə alınmalıdır.

KRISTALLIK MADDƏLƏRİN FİZİKİ-KİMYƏVİ XASSƏLƏRİNİN QURULUŞDAN ASILILIĞI

Kristallokimyanın problemlərindən biri məlum quruluşları araşdırmaqla quruluşların formalaşma qanunauyğunluqlarını aşkar etmək əsasında müəyyən fiziki-kimyəvi xassəli maddələrin quruluşunu və kimyəvi tərkibini söyləməkdir. Əsas məsələ, lazımı fiziki-kimyəvi xassəli məlum quruluş və kimyəvi tərkibli kristallik maddələrin sintezini proqnozlaşdırmaq və məqsədli sintez probleminin həllinə zəmin yaratmaqdır.

Müasir kristallokimya kristallik maddələrin fiziki-kimyəvi xassələrini quruluş baxımından izah etməyə imkan verir. Hər bir kristallik faza alındıqdan tətbiqə qədər aşağıdakı araşdırmalara məruz qalır: kristalların sintezi → kristal quruluşlarının təyini və məlum quruluşların kristallokimyəvi araşdırılması → fiziki-kimyəvi xassələrin tədqiqi. Bu elementlər arasında qarşılıqlı əlaqələrin müəyyən olunması göstərilən problemlərin həllinə imkan yarada bilər. Müəyyən tip birləşmələrin çoxlu sayda quruluşlarının təyin olunması, belə kristallarda fiziki-kimyəvi xassələrlə quruluş və tərkib arasında əlaqə yaratmağa imkan yaradır. Bu araşdırmalar kristalların xassələrini söyləməyə imkan verir və onların tətbiqi üçün perspektivli sahələri müəyyən edir.

Kristallik maddələrin fiziki-kimyəvi xassələri iki qrupa ayrılır: quruluşa həssas xassələr və quruluşa həssas olmayan xassələr. Birinci bilavasitə kristal quruluşlarından və kimyəvi rəbitənin təbiətindən, ikinci atomun elektron quruluşundan asılı olur. Birinciyə kristalların mexaniki, ikinciyə isə elektrik və optiki xassələrini misal göstərmək olar.

İon kristalların fiziki-kimyəvi xassələri əsasən quruluş tipindən, ionların yükü və ionlararası məsafədən asılı olur. Bir sıra fiziki-kimyəvi xassələrin quruluşlardan asılılığına nəzər salmaq.

16.1. Kristalların sərtliyi və ərimə temperaturu

Metallarda və duzlarda sərtlik və ərimə temperaturlarının qiyməti quruluş tipindən asılı olaraq geniş intervalda dəyişir. Qeyri-üzvi maddələr, üzvi maddələrə nisbətən bərk və yüksək ərimə temperaturuna malik olmaları ilə səciyyəlidir. Eyni bir quruluş tipində ionların yükü böyük və radiusu kiçik olduqca kristalın sərtliyi və ərimə temperaturu yüksək olur (cədvəl 16.1).

Cədvəl 16.1

Atomlararası məsafə, kationların yükü ilə kristalların sərtliyi və ərimə temperaturu arasında asılılıq (NaCl-tip quruluş)

| Birləşmələr | A-X məsafəsi, Å-lə | Ionların yükü | Moos şkalasında bərkliyi | Ərimə temperaturu, °C |
|-------------|--------------------|---------------|--------------------------|-----------------------|
| NaF | 2.31 | 1 | 3.2 | — |
| MgO | 2.10 | 2 | 6.5 | 2800 |
| ScN | 2.23 | 5 | 7-8 | — |
| TiC | 2.23 | 4 | 8-9 | 3180 |

Eyni quruluş tipində ion radiusu artdıqca kristalın sərtliyi və ərimə temperaturu azalır. Temperaturun artması ilə atomlararası məsafənin artması, kristalların sərtliyinin azalmasına səbəb olur. Bəzən quruluşla xassə arasında asılılığı araşdıran ədəbiyyatlarda sıx yerləşməni əsas götürərək, kristalların sərtliyinə ionların koordinasiya ədədlərinin də təsir etdiyi göstərilir və qeyd olunur ki, koordinasiya ədədi artdıqca kristalların sərtliyi artmalıdır. İki müxtəlif quruluş tipli maddələr təxminən eyniölçülü və eyniyüklü ionlardan təşkil olunmuşdursa, məsələn: bir qrup NaCl, digər qrup isə ZnS tip quruluşda kristallaşırsa, NaCl tip quruluşda kationun koordinasiya ədədi böyük olduğundan sərtliyi böyük olur (cədvəl 16.2).

Cədvəl 16.2-dən aydın olur ki, bərkliyə təsir edən əsas amil koordinasiya ədədi yox, kationun yükü və kation anion məsafəsidir.

Koordinasyon quruluş tipindən laylı quruluş tipinə keçdikdə kristalın sərtliyi və ərimə temperaturu müəyyən qədər azalır:

Sr F₂ (CaF₂ tip), Sr-F=2.58 Å ərimə temperaturu 1280°C;

MgCl₂ (CdCl₂ tip, Mg-Cl=2.63 Å ərimə temperaturu 712°C.

Cədvəl 16.2

Sərtliyin koordinasiya ədədindən asılılığı

| Birləşmələr | A-X məsafələri, Å-lə | Kationun yükü | Quruluş tipi | Moos şkalasında sərtliyi |
|-------------|----------------------|---------------|--------------|--------------------------|
| NaF | 2.31 | 1 | NaCl | 3.2 |
| NaCl | 2.81 | 1 | "- | 2.5 |
| CaO | 2.40 | 2 | "- | 4.5 |
| CuCl | 2.34 | 1 | ZnS | 2.5 |
| AgS | 2.81 | 1 | "- | 1.5 |
| BeTe | 2.43 | 2 | "- | 3.8 |

Ion tip kristallarda ionların qarşılıqlı cazibəsi bir qədər yüksək olduğundan, istilikdən genişlənmə əmsalı – β qiyməti, əksər hallarda böyük olmur. Ionların ölçüləri böyüdükcə β -qiyməti yüksəlir. Ionlararası məsafə eyni olduğu halda, ionların yükü böyük olduqca β -qiyməti kiçik olur. Məsələn:

$$\text{NaCl (2.81 Å)}, \beta \times 10^4 = 40; \text{CaS (2.84 Å)}, \beta \times 10^4 = 51$$

β -qiymətinə əsasən quruluş tipi təsir edir. Ionlar arasındakı məsafə kiçik olduğu halda, ionların yükü eyni olarsa, β -qiyməti kationun koordinasiya ədədindən asılı olur – CsCl > NaCl > ZnS.

Ion kristallarda sıxılma əmsalı γ ($\gamma = -\frac{1}{V} \cdot \frac{dV}{dP}$) ionların fəzanı doldurma dərəcəsiindən asılı olur. Ionların fəzanı doldurma

dərəcəsi az olduqca təzyiqin təsirindən (dP) kristalların həcmlərinin dəyişməsi (dV) bir o qədər yüksək olur.

Kovalent birləşmələrdə sərtliyin və ərimə temperaturunun qiyməti ion kristallardakı kimi atomlararası məsafənin dəyişməsindən asılıdır (cədvəl 16.3).

Göstərilən məsafələrə malik birləşmələr almaz və ya ZnS (sfalerit) tip quruluşda kristallaşır.

Cədvəl 16.3

Kovalent kristallarda sərtliyin və ərimə temperaturunun atomlararası məsafədən asılılığı

| | C-C | C-Si | Si-Si | Ge-Ge |
|-----------------------|-------|------|-------|-------|
| A-A, Å | 1.54 | 1.89 | 2.35 | 2.43 |
| Bərkliyi | 10.00 | 9.5 | 7.0 | 6.0 |
| Ərimə temperaturu, °C | 3500 | 2700 | 1420 | 958 |

16.2. Kristallarda ayrılma qabiliyyəti

Kristallarda ayrılma qabiliyyətini izah etməyə ilk dəfə O.Brave cəhd göstərmişdir. O, özünün kristal şəbəkəsi nəzəriyyəsinə əsaslanaraq göstərir ki, ayrılma müstəvisi retikulyar sıxlıqları ən yüksək olan şəbəkə toruna paralel olur.

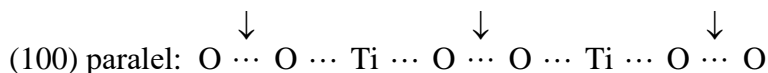
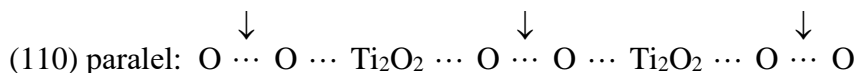
Quruluşlar müəyyən olunduqdan sonra kristallarda ayrılmanın bilavəsitə kristal quruluşlarından asılı olduğu müəyyənləşdirildi. Qrafitin quruluşunda (0001) toru istiqamətinə perpendikulyar Van-der-Vaals əlaqəsi mövcuddur, buna görə müstəvi torlar asanlıqla bir-birindən ayrılır. (0001) toru qrafit kristalının ayrılma səthinə uyğundur.

NaCl kristalı heksaedrin (100, 010, 001) üzrləri üzrə mükəmməl ayrılma və (110) üzrə isə ayrılma xüsusiyyətinə malikdir. Məlumdur ki, NaCl kristalın quruluşunda hər bir $\text{Na}^+ - 6\text{Cl}^-$ və hər bir $\text{Cl}^- - 6\text{Na}^+$ ilə əhatə olunur. Altı əlaqənin dördü (100, 010, 001) müstəvi torlar üzrə, ikisi digər torlara paralel yerləşir.

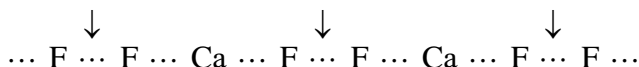
X.Vinklərə görə müstəvi torlar arasında əlaqələr eyni sayda olduğu halda, müvafiq istiqamətlərdə kristalların ayrılma

qabiliyyəti vahid sahəyə düşən əlaqələrin sayı ilə təyin olunur. NaCl üçün (100, 010, 001) üzünün a^2 sahəsinə 4 (A-X) əlaqəsi uyğun gəlir, vahid səthə isə 0.126 əlaqə düşür; (110) üzün $a^2\sqrt{2}$ sahəsinə 8 əlaqə, vahid səthə isə 0.18 əlaqə düşür. Buna görə mükəmməl ayrılma (100) (001) və ya (010) üzləri üzrə müşahidə olunur.

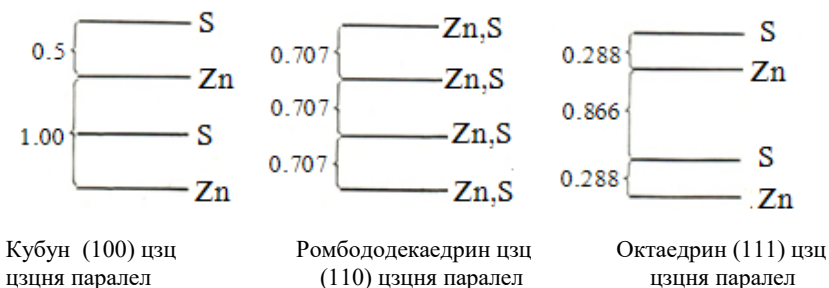
Zəif əlaqə müstəvisi əsasən eyni tip ionlardan təşkil olunmuş torlar arasından keçir, aydındır ki, ayrılma eyniyüklü ionlar arasında itələmə qüvvəsinin yaramasının nəticəsidir. Rutil TiO_2 mineralının quruluşunda ayrılmaya uyğun (110) və (100) üzələrinə paralel müstəvi torlar aşağıdakı kimi növbələnir:



Flüorit – CaF_2 kristalının oktaedr üzü üzrə mükəmməl ayrılma qabiliyyəti analoji yolla izah olunur, bu üzə paralel müstəvi torda atomların paylanması aşağıdakı kimi verilir:



Bu əlaməti asanlıqla sfalerit - ZnS (almaz tip) və almazın quruluşunda nümayiş etdirmək olar. ZnS -də ayrılma rombik dodekaedrin (110) üzü üzrə, almazda ayrılma oktaedrin (111) üzünə paralel olur (şəkil 16.1).



Şəkil 16.1. Sfalərit (ZnS) quruluşunun (100), (110), (111) üzləri üzrə kəsilişləri.

Elementar kubun parametri vahid qəbul olunduğu halda müxtəlif tip atom müstəviləri arasındakı məsafə 0.866 \AA olur, bu oktaedr üzünə paralel müstəviyə uyğun gəlir. Almazın quruluşunda bu istiqamət ayrılma istiqamətinə uyğun gəlir. ZnS quruluşunda bu məsafədəki laylarda müxtəlif tip atomlar (Zn və S) yerləşir. Buna görə də laylar arasında əlaqə qüvvəsi böyük olur. Zn və S atomları rombododekaedrin (110) üzünə paralel laylarda yerləşir. Laylar arasındakı məsafə 0.707 \AA -dir, yəni laylarda əlaqə qüvvəsi, laylararası əlaqə qüvvəsindən böyük olur, buna görə də ZnS üçün (110) ayrılma qabiliyyəti tipikdir (şəkil 16.1).

Real kristallarda ayrılma qabiliyyəti bəzən kristalların defektliliyi ilə də əlaqədar olur.

16.3. Kristalların rəngi və optik xassələri

Kristalların rənglənməsinin təbiəti onun kristallokimyəvi xüsusiyyətləri ilə sıx əlaqədardır. Məlumdur ki, işıq şüaları müəyyən mühitdən keçdikdə udulmaya məruz qalır. Buna görə işıq şüaları bu və ya digər dalğalardan məhrum olur ki, bu da maddənin rənglənməsinə gətirir. Atomların quruluşu nöqtəyi-nəzərindən udulan elektromaqnit dalğaları elektronların bir orbitaldan digərinə keçməsinə səbəb olur.

Bəzi kristalların quruluşunda kimyəvi rəbitənin təbiətindən

asılı olaraq atomlar tam dolmuş elektron örtüyü yaradır. Belə atomlarda elektronların orbitallarda vəziyyətinin dəyişməsi üçün işıq şüası enerjisiindən daha güclü enerji tələb olunur. Belə kristallar işığı udma qabiliyyətindən məhrum olurlar, buna görə də rəngsizdirlər (məsələn: NaCl, CaCO₃ və s.). Çoxlu sayda kristallar mövcuddur ki, tərkibində aşqar formasında və ya əsas komponent kimi, elektron orbitalları tam dolmamış atomlar (məsələn: Fe-qrupu və ya TR-qrupu atomları) iştirak edir. Bu tip atomlarda, xarici təsirdən elektronların bir orbitaldan digərinə keçməsi baş verir. Bu düşən şüanın bir hissəsinin kristallarda udulması ilə nəticələnir. Dolmamış elektron təbəqələrinə malik olan belə atomlara xromoforlar deyilir.

Kristal quruluşlarının defektliyi də kristalın rənglənməsinə təsir edir. Quruluş defektlərinin rənglənməyə təsiri ilə xromofor elementlərin təsiri arasında fərq müşahidə olunmur.

Rənglənməyə, xromofor elementlərin valent halı da təsir edir. Məsələn: üçvalentli dəmir üçün qəhvəyi rəng, Fe⁺² üçün yaşıl rəng səciyyəvidir. Əgər ionlar izomorf əvəz olunarsa, rəngin dəyişməsi əvəz olunan komponentlərin miqdarından asılı olur.

Kristalların rənglənməsinə kationların koordinasiya ədədləri də təsir edir. Yalnız müvafiq xromoforların yükü və koordinasiya ədədi eyni olduqda kristalların rəngi eyni olur. Ortoklaz mineralının qırmızı çalara malik olması və ya mikaların qırmızı-qəhvəyi rənglənməsi, tetraedrik koordinasiyaya malik üçvalentli dəmir ionu saxlamalarının nəticəsidir.

Ion kristallarının optiki xassələri bu maddələrin məhlullarının optiki xassələrinə çox yaxın olur. Düşən şüanın elektrik hissələri ionun elektron örtüyünü deformasiya edir. Bu deformasiyanın ölçüsü ayrı-ayrı ionların refraksiyası adlanır. Ionların refraksiyası onların ölçülərinin artması və elektron örtüyünün stabilliyinin azalması ilə artır (bu ionun yükünün artması ilə müşahidə olunur) (cədvəl 16.4).

Cədvəl 16.4

Refraksiyanın ionların ölçüsü və yükündən asılılığı

| İonlar | F ⁻ | Cl ⁻ | Br ⁻ | Ж ⁻ | O ⁻² | Ne | Na ⁺ | Mg ²⁺ |
|-----------------------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|-----------------|------|-----------------|------------------|
| Radiuslar, Å | 1.33 | 1.81 | 1.96 | 2.20 | 1.36 | 1.60 | 0.98 | 0.74 |
| Refraksiya, sm ³ | 2.5 | 9.0 | 12.6 | 19.0 | 7.0 | 1.0 | 0.5 | 0.3 |

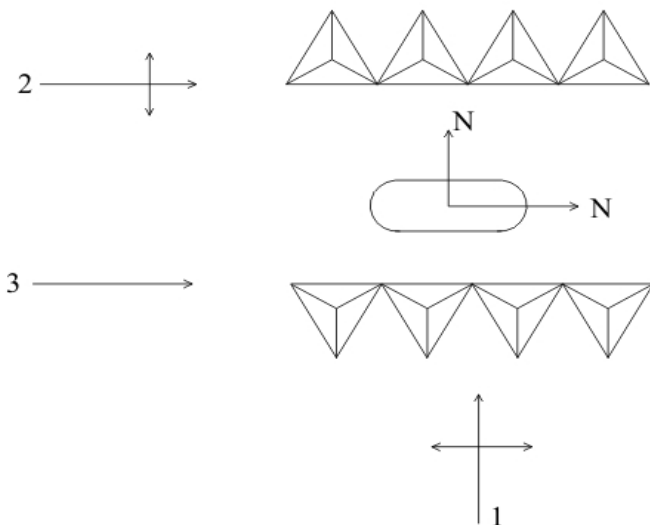
Cədvəldən görünür ki, ion tip birləşmələrdə refraksiyanın əsas payı aniona aid olur.

Kovalent maddələr optiki xassələrinə görə ion kristallardan kəskin fərqlənir, bu da maddələrdə eyni vaxtda iki atoma aid olan elektronların olması ilə əlaqədardır. Homopolyar birləşmələr yüksək sınıma əmsalına malik olurlar.

Molekulyar birləşmələr bərk, maye və qaz halında təxminən eyni optiki xassələrə malik olurlar. Van-der-Vaals rabitəli maddələr əsasən şəffaf və rəngsiz olurlar. Əgər quruluş xətti (əksər parafinlər) və ya müstəvi (k-dixlorbenzol) molekulardan təşkil olunarsa və quruluş elementləri təxminən bir-birinə paralel yerləşərsə, bu halda kristalda birinci halda (+), ikinci halda isə (-) işarəli, kəskin optiki anizotrop luq müşahidə olunur.

Kristalların optiki xassələri quruluşda izometrik olmayan molekulaların vəziyyətini təyin etmək üçün geniş istifadə olunur.

Əgər kristal üzərinə adi işıq şüaları göndərilərsə, digər istiqamətlərə nisbətən, atomlar sıx yerləşmiş istiqamətlərə paralel dalğaların rəqs sürəti kiçik olur. Tutaq ki, kristal laylı Si-O radikalına (Si₄O₁₀) malikdir. Bu kristala iki istiqamətdə şüa göndərilir (1,2). Birinci şüa lay müstəvisinə perpendikulyar, ikinci şüa isə lay müstəvisinə paralel yayılır (şəkil 16.2). İkinci şüanın kristalda yayılma sürəti böyük olur. İlk baxışda bu tərsinə olmalıdır, çünki, ikinci şüa öz yolunda daha çox atomlara rast gəlir. Işığın polyarizasiyasının istiqamətindən asılı olaraq kristala eyni istiqamətdə (2,3) düşən şüaların sürəti müxtəlif olur, 3-cü şüanın rəqsləri şəkil müstəvisinə perpendikulyar olduğundan, 2-ci şüaya nisbətən kristalda yayılma sürəti az olur.



Şəkil 16.2. Laylı Si-O radikalı kristallarda şüaların yayılması.

Əgər kristal quruluşunda laylar arasında əlavə atomlar yerləşərsə, bu da işığın yayılma sürətinə öz təsirini göstərəcəkdir.

Laylı, zəncirvari və lentli silikatlarda N_g oxu Si-O zəncirinin oxu ilə üst-üstə düşür. Digər müxtəlif koordinasiya ədədli quruluş elementləri də göstərilən tip quruluşlar əmələ gətirərsə, N_g -oxu yenə zəncirlər istiqamətində yerləşəcəkdir. Məsələn: sfen mineralının quruluşunda Ti^{+4} oktaedrləri zəncirlər əmələ gətirir və N_g -oxu da zəncir oxu istiqamətində yerləşir.

16.4. Kristalların elektrik xassələri

Metallarda sərbəst elektronların olması, onlara xas olan fiziki xassələr: elektrik keçiriciliyi, istilik keçiriciliyi, qeyri-şəffaflyq, metallik parıltı və s. yaradır. Elektronlar metal daxilində sərbəst hərəkət edərək, potensial maneə hesabına metalı tərk edə bilmir. Potensial maneəni dəf etmək üçün müəyyən enerji sərf

olunmalıdır. Əgər bu halda şüa enerjisi sərf olunarsa, elektronu qoparma effekti fotoelektrik effekti adlanır. Analoxi effekt kovalent birləşmələrdə də müşahidə olunur. Atom orbitallarından qoparılan elektronlar, kristalın daxilində qalır və metallik keçiricilik - daxili fotoelektrik effekti yaradır. Belə birləşmələrdə istənilən halda keçiricilik müşahidə olunmur.

Ion kristallarda da daxili fotoelektrik effekti müşahidə olunur və elektronu qoparma enerjisi ionlaşma potensialının qiymətinə bərabər olur. Kovalent kristallardan fərqli olaraq ion kristalları yalnız ərinti halında elektrik cərəyanını keçirir, burada keçiricilik ionların hərəkəti hesabına yaranır.

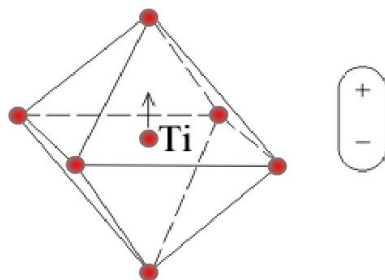
Defekt quruluşlar onlar üçün səciyyəvi olan fiziki xassələr yaradır. Misal kimi, AgX elektrik keçiriciliyinə nəzər salaq. AgX birləşməsinin üç polimorf modifikasiyası mövcuddur. İki aşağıtemperaturlu modifikasiya sfalerit və vyursit tip quruluş yaradırlar. Yüksəktemperaturlu modifikasiya isə 145.6°C-dən ərimə temperaturuna (552°C) qədər stabil olur və defekt quruluş əmələ gətirir. Bu modifikasiyanın quruluşunda yod atomları həcmə mərkəzləşmiş kubik sıx yerləşmə yaradır və tetraedrik boşluqların yarısında gümüş atomları yerləşir. Tetraedrik boşluqların miqdarı, tərkibdəki Ag atomlarının miqdarından çox olduğundan, bu atomlar boşluqlarda asanlıqla yerlərini dəyişə bilər. Bu quruluş əlaməti maddədə xüsusi fiziki xassə yaradır. ZnS tip quruluşa malik AgX modifikasiyasının elektrik keçiriciliyi çevrilmə temperaturuna (142.4°C) yaxın $0.00033 \text{ sm}^2/\text{mol}$ olduğu halda, yüksəktemperaturlu modifikasiyanın elektrik keçiriciliyi kəskin artaraq 146.5°C temperaturda $1.31 \text{ sm}^2/\text{mol}$ olur. Temperatur artdıqca elektrik keçiriciliyi yüksəlir, ərimə temperaturuna yaxın $2.64 \text{ sm}^2/\text{mol}$ -a çatır. Maraqlıdır ki, sonuncu qiymət ərimə temperaturundan yuxarı temperaturdakı keçiriciliyin qiymətindən böyükdür (554°C temperaturda keçiricilik $2.36 \text{ sm}^2/\text{mol}$ -dur).

Yarımkeçirici kristallarda atomlar xarici sahənin təsirindən hərəkət istiqamətini dəyişən elektronlara malik olurlar. Bəzən bir temperaturda izolyator olan maddələr, temperaturun artması ilə

yarımkeçiriciyə çevrilir. Yarımkeçiricilərdə əsas rabitə kovalentdir. Bu rabitə güclü olduqca yarımkeçiricilərdə qadağan olunmuş zonanın qiyməti böyük olur. Məsələn: almaz tip quruluşa malik Si, Ge, Sn yarımkeçirici maddələrdə. Atomların ölçüləri - Si=1.17 Å, Ge=1.22 Å, Sn=1.40 Å və yaxın atomlar arasındakı məsafə: Si-Si=2.35, Ge-Ge=2.44, Sn-Sn=2.80 Å-dir. Bu atomların sıra nömrəsi kəskin fərqlənir: Si-14, Ge-32, Sn-50. Kvant mexanikasından məlumdur ki, kovalent rabitə yaradan atomların sıra nömrələri azaldıqca quruluşda kovalent rabitənin gücü artır, bu əlaməti göstərilən atomlararası məsafələr də təsdiq edir.

Beləliklə, Si-Ge-Sn sırasında kovalentlik azalır, uyğun olaraq qadağan olunmuş zonanın eni də azalır: Si-1.11 eV, Ge-0.73 eV və Sn-0.08 eV olur.

Seqnetoelektrik kristallar yüksək spontan polyarizasiya qabiliyyətinə malik olurlar. Buna görə, belə kristallar elektrik sahəsinə daxil edildikdə sahə onlara kəskin təsir edir. Bu xəssə CaTiO_3 tip quruluşlar, əsasən BaTiO_3 birləşməsi üçün çox səciyyəvidir. BaTiO_3 kristalını qızdırıb, sonra soyutsaq temperaturun $+120^\circ\text{C}$ qiymətində, oktaedr daxilində yerləşən Ti-atomunun müəyyən yerdəyişməsi müşahidə olunur (şəkil 16.3).



Şəkil 16.3. Ti-oktaedri və bu atomun sürüşməsindən yaranan dipol.

Bu elektrik yüklərinin müxtəlif paylanmasına gətirir və sisteme elektrik dipolu kimi baxılır. BaTiO_3 kristalını soyutmaqda davam

etdirdikdə kristal quruluşu iki dəfə dəyişməyə məruz qalır (0° -da və -80°C). Hər bir quruluş dəyişməsi Ti-atomunun özünəməxsus istiqamətdə yerdəyişməsi ilə səciyyəli və müvafiq vektorlar istiqamətində spontan polyarizasiya təzahür edir. BaTiO_3 kristalının bu xassəsindən EHM-da yaddaş elementi kimi geniş istifadə olunur.

16.5. Kristalların maqnit xassələri

Maqnitləşmə qabiliyyətinə görə kristallar müxtəlif qruplara ayrılır. Ən güclü maqnitlənmə, dolmamış elektron örtüyünə malik atomları olan, ferromaqnitlərdə müşahidə olunur. Dolmamış elektron örtüyünün olması lazımı şərt olsa da, kifayət qədər şərt deyildir. Kristal quruluşunda atomlar bir-birindən elə məsafədə yerləşə bilər ki, maqnit momentləri ixtiyari oriyentasiyada olsun. Bu halda maqnit momentlərinin cəmi sıfır olur, yəni kristallarda maqnitləşmə yaranmır. Dolmamış elektron örtüklü atomlar yaxın məsafədə yerləşdikdə, onlar arasında xüsusi qarşılıqlı təsir yaranır və atomların maqnit momenti eyni istiqamətdə olur. Bu hadisə kristalların müəyyən hissələrində öz-özünə maqnitlənmə - «domenlər» yaradır. Domenlərin olması bütün ferromaqnitlər üçün səciyyəvidir.

Bir sıra tədqiqatçılar göstərir ki, iki maqnit ionları arasında oksigen ionu yerləşdikdə, kristallarda maqnit xassələri yaranır. Bu hadisədə qarşılıqlı təsir iki şəraitdə daha güclü olur: birinci, maqnit ionları ilə oksigen ionu arasındakı məsafə kifayət qədər qısa olduqda; ikinci, iki maqnit ionu və onların arasında yerləşən oksigen düz xətt üzrə yerləşdikdə, yəni $\angle\text{M-O-M}=180^\circ$ olduqda.

Qranat qrupu mineralları $\text{R}_3^{2+}\text{R}_2^{+3}(\text{SiO}_4)_3$ ümumi kristallokimyəvi formulu ilə səciyyəli, məs: $\text{Mn}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$. Mn^{+2} -k.ə. 8, Al^{+3} -k.ə. 6, Si^{+4} -k.ə. 4-dür. Bu atomlar dolmamış elektron örtüyünə malik atomlarla izomorf əvəz olunarsa, yəni $\text{Mn}^{+2} \rightarrow \text{TR}^{3+}$ və Al^{+3} , $\text{Si}^{+4} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$ əvəzləməsi ilə quruluşda atomlar arasında qarşılıqlı təsir yaranarsa, belə maddələrdə maqnit xassəsi yarana

bilər. Belə ki, $\text{Fe}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ bucağının 126.6° və Fe-O məsafələrinin kiçik qiymətində (Fe-O oktaedrdə 2 \AA , tetraedrdə 1.88 \AA olduqda) dəmir atomlarının orbitalları oksigen atomlarının orbitallarını kifayət qədər örtür, bu qarşılıqlı təsir də maqnit xassələrinin törəməsinə səbəb olur. Bu xassə $\text{TR}^{3+}\text{-O}^{2-}\text{-Fe}^{3+}$ bucağı 122.2° , atomlararası məsafə $\text{TR-O}=2.43 \text{ \AA}$, $\text{Fe-O}=1.88 \text{ \AA}$ olduğu halda da müşahidə olunur. Beləliklə, sadə izomorf əvəzləmələrlə dəyərli maqnit xassəli maddələr sintez etmək olar.

Kristal quruluşunda ionların və molekulların qarşılıqlı təsiri maddələrin fiziki-kimyəvi xassələrində-ərimə, qaynama, buxarlanma temperaturları və həll olmasında öz əksini tapır. Məlumdur ki, ion rabitəli molekullar, əsasən neytral olur və özlərində güclü dipol yaradır. Belə molekulun mənfi qütbünə digər molekulanın müsbət yüklü qütbü yaxınlaşır, yəni molekullarası cazibə güclənir və molekula yanlardan digər molekulların yaxınlaşma ehtimalı artır. Belə quruluşa malik olan birləşmələr çox asan kristallaşır və ərimə temperaturları yüksək olur.

CF_4 tip molekulda karbon atomu dörd iriölçülü və güclü elektromənfililiyi olan flüor atomları ilə əhatə olunduğundan digər molekulların mənfi qütbləri ilə assosiasiya meyilliyi azalır. Belə quruluşlarda molekullarası cazibə zəif olur, belə maddələr asanlıqla buxarlanır və ərimə temperaturu aşağı olur. Bu tip birləşmələr qapalı birləşmələr adlanır. Qapalı birləşmələr, quruluşda kiçik mərkəzi ionun, iri ionlarla əhatə olduğu birləşmələrdir, yəni kiçik ionların fəaliyyətini iri ionlar qapayaraq məhdudlaşdırır. Birləşmələrin quruluşunda mərkəzi ionun ölçüsü böyük və əhatəsində yerləşən ionların ölçüləri kiçik olduqda, belə birləşmələr açıq birləşmələr adlanır. Məsələn: SnCl_4 molekulunun quruluşunda dörd xlor ionu qalay ionunu tam qapayır. Sn^{+4} ölçüsü 0.67 \AA , Cl^- ölçüsü 1.81 \AA və $r_a:r_{\text{ж}}$ nisbəti 0.37 olduğundan, SnCl_4 qaynama temperaturu 114°C olur. Ancaq dörd flüor ionu Sn^{+4} ionunu tam qapaya bilmir, ona görə də SnF_4 birləşməsinin qaynama temperaturu 705°C -dir.

Ionların qapanması yalnız molekulyar birləşmələr üçün yox,

ionlar kompleksi üçün də səciyyəvidir. Bu halda, qapanmanı törədən əlamətlər bir-birindən fərqli olur. Xüsusi halda ərimə temperaturunun dəyişməsinə, qaynamanı və buxarlanmanı ionların qapanması ilə izah etmək olmaz, məsələn, SO_4^{2-} kompleksi quruluşda digər kationlarla daha güclü rəhbət yarada bilər.

Qapalı ionların ölçüsü kompleksin tərkib və yükünü təyin edir. Məsələn: müxtəlif oksigen turşularının kompleks anionlarına nəzər salsaq, S^{+6} (0.29), Si^{4+} (0.39) və P^{+5} (0.35) ion radiuslarının oksigen ionlarının radiuslarına nisbəti müvafiq olaraq 0.21, 0.29 və 0.26 olur. Bu münasibətlər kationların koordinasiya ədədlərinin dörd və koordinasiya çoxüzlünün tetraedr formasında olmasına gətirir və uyğun olaraq kompleksin tərkibi $|\text{SO}_4|^{2-}$, $|\text{SiO}_4|^{4-}$, $|\text{PO}_4|^{3-}$ olur.

16.6. Kristalların həll olması

$|\text{SO}_6|^{6-}$ ionu mümkün olmadığından, həndəsi $|\text{SO}_6|^{6-}$ konfigurasiyası da mümkün deyil. Həqiqətən ortokukurd turşusu və duzları mövcud deyil. Ortotellur turşusunun – H_6TeO_6 və ortoyod turşusunun – H_5JO_6 -duzları isə mövcuddur. Məsələn: Ag_6TeO_6 ($r_{\text{Te}^{6+}} = 0.56 \text{ \AA}$; $r_a:r_x=0.41$) və Ag_5JO_6 ($r_{\text{J}^{7+}} \approx r_{\text{Te}^{6+}}$). C^{4+} ionunun ($r_{\text{S}^{4+}} = 0.2 \text{ \AA}$) oksigen ionuna nisbətinin 0.15 bərabər olması koordinasiya ədədinin üç olmasını təmin edir. Bununla da $(\text{CO}_3)^{2-}$ ionunun mümkünlüyü, $(\text{CO}_4)^{4-}$ ionun isə qeyri-mümkünlüyü izah olunur.

Göstərilən misallardan aydın olur ki, ionların qapanma effekti elektrostatik vəziyyətdən baxıldıqda (belə vəziyyətdən quruluşları Qassel, Qoldşmidt və Van-Arkel araşdırmışlar) kəmiyyətcə müəyyən qanunauyğunluqlar aşkarlamaq mümkündür.

Bu bilavasitə kristal quruluşu ilə əlaqədar olduğundan, bu xassəyə nəzər salmaq lazım bildik.

Duzların suda həll olması üçün su molekulu ionları cəzb etmə qüvvəsi, qəfəs enerjisindən böyük olmalıdır. Cədvəl 16.5-də qələvi metalların halogenidlərinin 0°C -də həll olması verilir.

Həllolma temperaturu ədəbiyyatda olmadığı halda, uyğun temperaturalar mötərizədə göstərilmişdir.

Cədvəl 16.5-dən məlum olur ki, ion radiusları ilə həllolma arasında müəyyən qanunauyğunluq yoxdur. Aydındır ki, həllolma yalnız qəfəs enerjisinin qiymətindən yox, həmçinin hidratasiya istiliyinin qiymətindəndə asılıdır.

Cədvəl 16.5

Qələvi metalların halogenli duzlarının suda həll olması (0°C və ya uyğun temperaturda)

| Kationlar | Anionlar | | | |
|-----------------|----------------|-----------------|-----------------|----------------|
| | F ⁻ | Cl ⁻ | Br ⁻ | Ж ⁻ |
| Li ⁺ | 0.1 (18°C) | 16 | — | 11 |
| Na ⁺ | 1.0 (18°C) | 6.1 | 11 | 10 |
| K ⁺ | 16 (18°C) | 3.7 | 4.5 | 7,6 |
| Rb ⁺ | 12 (18°C) | 6.4 | 5.8 | 6.5 (7°C) |
| Cs ⁺ | 24 (18°C) | 9.6 | 6.0 (25°C) | 1.7 |

Hidratasiya istiliyi (H), həllolma istiliyi (L) və qəfəs enerjisi (U) arasında aşağıdakı asılılığı göstərmək olar:

$$H=U-L$$

LiCl, LiЖ, NaBr, NaЖ kristallarında həllolmanın artması, bu birləşmələrin quruluşunda (NaCl tip quruluş) radiuslar nisbətinin $r_k:r_a \approx 0.41$ olması və bununla da qəfəsdə ionlar arasındakı əlaqənin zəifləməsidir. NaCl-tip quruluşlarda təmasda olan anionlar arasında güclü itələmə qüvvəsi yaranır. KF, RbF və CsF birləşmələrində həllolmanın yüksəlməsi quruluşun sıxlığının (kompaktlıq əmsalının) azalması ilə izah olunur. $r_k:r_a$ nisbətinin qiymətinə görə bu quruluşlar CsCl tip olmalıdır, ancaq bu birləşmələr NaCl tip quruluşlarda kristallaşır.

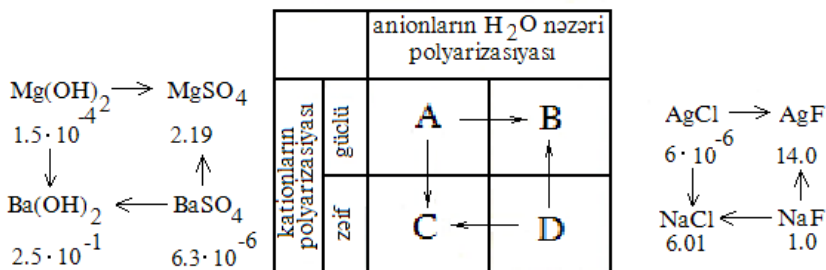
Kationların yükünün artması ilə kristalların həll olması azalır, belə ki, eyni quruluş tipinə malik qələvi elementlərin oksidləri ilə

qələvi torpaq elementləri oksidlərinin suda həll olmasında kəskin fərq müşahidə olunur.

Həllolmaya ionların elektron quruluşunun təsiri də böyük maraq doğurur. K.U.Stillvell göstərir ki, həllolmada əsas amil, quruluşda kationun anionu deformasiya etməsi və məhlulda su molekulunun olmasıdır. Anionun polarizasiya olunmasından asılı olaraq dörd hal göstərmək olar: anion asan və çətin polyarlaşır; kation zəif (yəni ölçüsü böyük, yükü kiçik və 8-elektron örtüklü) və güclü (ölçüsü kiçik, yükü böyük və 8-elektron örtüyünə malik olmur) polarizə edicidir.

Bu dörd hal sxemda ortada verilir (şəkil 16.4.) A, B, C, D. Cl^- , Br^- , Ж^- , OH^- anionlar su ilə müqayisədə asan polyarlaşır, F^- və kompleks ionlar SO_4^{2-} , ClO_4^- , PtCl_6^{2-} və s. sudan çətin polyarlaşır.

Əgər anion su molekulundan asan polarizasiya olunursa, güclü polarizasiya edici kation saxlayan maddələr üçün qəfəs enerjisi hidratasiya enerjisindən sürətlə artır. Buna görə asan polyarlaşan anion və ölçüsü kiçik yükü böyük kation (xarici örtüyü 18 elektronlu) saxlayan maddələrin həllolması iri kation saxlayan (xarici örtüyü 8 elektronlu) analoژی duza nisbətən aşağı olur (A→C halı). Şəkildə oxlar həllolmanın istiqamətini göstərir. Əgər A və B duzlarının həll olmasını müqayisə etsək, hər iki maddə güclü polarizasiyaedici kationa (məsələn: Ag^+) malik olsa, birində anion (Cl^-) su molekuluna nisbətən asanlıqla deformasiya olduğundan, fluor duzlarının həll olması xlor duzlarının həll olmasından yüksək olur. Xlor duzlarında anionun deformasiyası hesabına yaranan əlavə enerji qəfəs enerjisinə, fluor duzlarında isə hidratasiya enerjisinə uyğun olur.



Şəkil 16.4. Müxtəlif kimyəvi əlamətlərin maddələrin həll olmasına təsirinin sxemi.

Natrium ionu zəif polyarlaşdırıcı, əksinə gümüş ionu güclü polyarlaşdırıcıdır. Su molekulu F⁻-ionundan güclü polyarlaşdığından, Ag⁺ ionunda məhluləçmə meylli güclənir. Buna görə də AgF həll olması NaF həll olmasından böyük olacaqdır (D→B).

D→C istiqamətində həllolma qəfəs enerjisi ilə təyin olunur. Na-Cl məsafəsinin böyük olması qəfəs enerjisinin az və həll olmanın NaF-a nisbətən çox olması deməkdir. Aşağıda bir sıra duzların həllolma qiymətləri verilir (mol/l suda).

Cədvəl 16.6

| | F ⁻ | Cl ⁻ | Br ⁻ | Ж ⁻ |
|-------------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Na ⁺ | 1.0 | 6.1 | 11.3 | 10,6 |
| Ag ⁺ | 14.0 | 6x10 ⁻⁶ | 4.5x10 ⁻⁷ | 1.3x10 ⁻⁸ |
| Tl ⁺ | 3.6 | 9x10 ⁻³ | 8.5x10 ⁻⁴ | 6x10 ⁻⁵ |
| | Mg ²⁺ | Ca ²⁺ | Sr ²⁺ | Ba ²⁺ |
| SO ₄ ²⁻ | 2.19 | 1.3x10 ⁻² | 6x10 ⁻⁴ | 6.3x10 ⁻⁶ |
| 2 OH ⁻ | 1.5x10 ⁻⁴ | 2.5x10 ⁻² | 3.3x10 ⁻² | 2.5x10 ⁻¹ |

O²⁻ və S²⁻ sudan asan polyarizasiya olduğundan, bu anionların b-metallarla (məsələn: Zn, Cd) birləşmələri az həll olunur, nəinki a-metallarla (Mg, Ca və s.).

Beləliklə, həllolma quruluş tipindən çox asılıdır. Laylı və

molekulyar quruluşlara malik maddələr koordinasiya tip maddələrə nisbətən yaxşı həll olur. Məsələn: AgCl , PbCl_2 koordinasiya tip, ZnCl_2 , CdCl_2 isə laylı və molekulyar tip quruluşlar olduğundan sonuncular daha asan həll olmalıdır.

16.7. Kristal quruluşunun enerjisi

Cisimin daxili enerjisini mütləq qiymətə təyin etmək mümkün olmadığından, onu xarakterizə etmək üçün kristal quruluşunun enerjisi anlayışından istifadə olunur. Quruluş enerjisi 1 mol kristallik maddənin daxili enerjisinin artması kimi təyin olunur. Quruluş enerjisi maddəni təşkil edən ionların yükündən və ölçüsündən asılıdır və atomlararası (molekullarası) rabitənin qırılması ilə müşayiət olunur, yəni bu enerjinin sərfilə hissəciklər bir-birindən qarşılıqlı təsirdə olmayan məsafəyə qədər aralanır.

Kristal quruluşunun enerjisi quruluşun davamlılıq ölçüsüdür. Quruluşda ionun yükü böyük və ölçüsü kiçik olduqca bu qiymət böyük olur.

İlk dəfə 1918-ci ildə M.Born və A.Lande quruluş enerjisinin qiymətini aşağıdakı empirik ifadə ilə təyin etmişlər:

$$U = A \frac{z_1 z_2 N e^2}{R} \left(1 - \frac{1}{m} \right). \quad (1)$$

Burada A – Modelunq sabitidir, bilavasitə quruluş tipindən asılı olur; z_1, z_2 ionların valentliyi; N – Avoqadro ədədi ($N = 6.02 \cdot 10^{23}$ - 1 mol-da); e – elektronun yükü ($e = 4.802 \cdot 10^{-10}$ el. stat. vahid); $R = r_k + r_a$ – kation və anion arasındakı məsafə; m – qonşu atomların elektron örtüklərinin qarşılıqlı itələnməsini nəzərə alan əmsaldır, bu kəmiyyət 5-12 arasında dəyişir (ən ehtimallı qiyməti 9-dur). (1) formulundan kristal quruluşunun enerjisini hesablamaq üçün böyük təzyiq altında kristalın sıxılma qabiliyyətini tədqiq edib, quruluş tipini bilməklə, Modelunq sabiti $-A$ -nın qiymətini təyin

etmək olar.

Praktiki hesablamalar üçün (1) formulundan istifadə etmək həmişə əlverişli olmur. Binar birləşmələr üçün A.F.Kapustinskini aşağıda verilmiş ifadəsindən istifadə etmək daha məqsədə uyğundur:

$$U = 256.1 \frac{z_1 z_2 \Sigma n}{r_k + r_a} \quad (2)$$

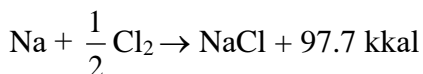
Σn – kimyəvi formulda ionların sayıdır (Məs: CaF_2 -də $\Sigma n=3$ olur).

A.F.Kapustinski göstərir ki, Modelunq əmsalı A, tərkibdəki ionların sayına (Σn -ə) mütənasib olduğundan (1) ifadəsindən A-nı çıxartmaq olar. Bundan başqa ümumi tərkibi A_nB_m olan birləşmələr üçün m – əmsalının təxmini qiyməti 9 olur. 1943-cü ildə A.F.Kapustinski (2) ifadəsini sadələşdirərək aşağıdakı kimi göstərir:

$$U = 287.2 \frac{z_1 z_2 \Sigma n}{r_k + r_a} \left(1 - \frac{0.345}{r_k + r_a} \right) \quad (3)$$

Kristal quruluşunun enerjisini Born-Haber tsiklinə görə eksperimental təyin etmək olar. Bunun əsasını Hess qanunu təşkil edir: istilik effekti prosesin aralıq mərhələsindən asılı olmur, yalnız sistemin başlanğıc və son halından asılıdır.

NaCl əmələ gəlməsi prosesində bu tsiklə nəzər salaq. Metallik natrium və qaz halında olan xlor molekulunun reaksiyası nəticəsində ayrılan E enerjisi:



olur.

Ayrılan enerji ($E = 97.7 \text{ kkal}$) aşağıdakı enerjilər cəmindən

ibarətdir:

1. Metallik natriumun buxar halına çevrilmə enerjisi. $S=26.91$ kkal sublimasiya istiliyi metallik natriumun ərimə və qaynama istiliklərinin cəmidir.

2. Qramm-atom natriumdan ekvivalent miqdarda qramm-ion natrim ($\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+$) alınmasına sərf olunan enerji $I_1=117.7$ kkal-dir. Ionlaşma istiliyi $I = \frac{2.84}{\lambda_\infty}$ ifadəsi ilə hesablanır, λ_∞ – spektr

seriyasının sərhədinə uyğun dalğa uzunluğu, neytral atomun həyəcanlanmamış səviyyəsindən elektronun sonsuz uzaq həyəcanlanmış səviyyəyə keçməsindən yaranan dalğa uzunluğu. Nəticədə, $(S+I)$ enerjisi sərf etməklə, qramm-atom metallik natrium qaz halında iona çevrilir.

3. $1/2$ mol xlor molekulunun atom halına çevrilməsi ($1/2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}$) üçün D istiliyinin sərfi tələb olunur. Dissosiyasiya istiliyi $D = 28.4$ kkal termokimyəvi üsullarla ölçülür.

4. Qram-atom xlorun ionlaşmasında ($\text{Cl} \rightarrow \text{Cl}^-$) $-I_2 = 87.4$ kkal enerji ayrılır.

5. NaCl kristall quruluşunun əmələ gəlməsi prosesi U enerjisinin ayrılması ilə əlaqədardır.

Hess qanununa əsaslanaraq tənliyi aşağıdakı kimi yazmaq olar

$$E = -S - I_1 - D + I_2 + U$$

E , S , I_1 , D , I_2 -nin qiymətləri məlum olan halda kristal quruluşunun enerjisini hesablamaq olar:

$$\begin{aligned} U &= E + S + I_1 + D - I_2 = \\ &= (97.7 + 26.91 + 117.7 + 28.4 - 87.4) = 183.31 \text{ kkal} \end{aligned}$$

Born-Haber sikli əsasında təyin edilmiş quruluş enerjilərinin qiyməti A.F.Kapustinski tənliyi ilə hesablanmış qiymətdən çox da fərqlənmir. Məsələn, CaF_2 -də kalsiumun valentliyi 2, flüorunku 1, $\Sigma n = 3$, ion radiusları $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.04 \text{ \AA}$, $r_{\text{F}^-} = 1.33 \text{ \AA}$ olan halda

$$U_{\text{CaF}_2} = 256.1 \frac{2 \times 1 \times 3}{1.04 + 1.33} = 642.9 \text{ kkal.}$$

Təcrübədən təyin edilmiş qiymət isə $U_{\text{CaF}_2} = 617.2 \text{ kkal}$ olur.

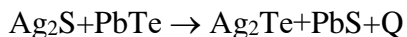
CsCl üçün hesablanmış enerjisi

$$U_{\text{CaF}_2} = 256.1 \frac{1 \times 1 \times 2}{1.65 + 1.82} = 147.6 \text{ kkal.}$$

Təcrübədən isə $U_{\text{CsCl}} = 148.9 \text{ kkal}$ təyin edilmişdir.

Kristal quruluşunun enerjisi ilə kristalların fiziki-kimyəvi xassələri arasında qanunauyğunluqlar müşahidə olunur: enerjinin qiyməti yüksək olduqca kristalın sərtliyi, ərimə və qaynama temperaturu böyük, sıxılma və istidən genişlənmə əmsalı kiçik olur. Quruluş enerjisi yüksək olan minerallar geokimyəvi proseslərin ilkin mərhələlərində ayrılırlar. Bu enerji birləşmənin istiliyi ilə təyin olunur. Əmələgəlmədə daha çox miqdarda enerji ayrılan birləşmə ən stabil olur.

Kimyəvi reaksiyada iştirak edən fazaların quruluş enerjilərinin qiymətləri məlum olan halda, reaksiyanın istilik effektinin (Q) - qiymətini təyin etmək olar. Məsələn:



Ag_2S və PbTe birləşmələrinin quruluş enerjilərinin cəmi.

$$U = U_{\text{Ag}_2\text{S}} + U_{\text{PbTe}} = 535.0 + 597.1 = 1132.1 \text{ kkal.}$$

Ag_2Te və PbS -in quruluş enerjilərinin cəmi

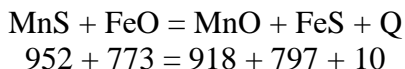
$$U = 474.26 + 669.54 = 1143.8 \text{ kkal-dir.}$$

Buradan reaksiyanın istilik effekti

$$Q = (1143.8 - 1132.1) = 11.7 \text{ kkal}$$

olur.

Kristal quruluşunun enerjisinin qiyməti eyni tip kimyəvi birləşmələr üçün kimyəvi reaksiyanın istiqamətini təyin etməyə imkan verir. A.F.Kapustinski aşağıdakı mübadilə reaksiyasında bunu əyani nümayiş etdirir:



Hər birləşmənin altında quruluş enerjisinin qiyməti (kcal) verilir. Reaksiyasının istilik effekti (Q) göstərir ki, temperaturun azalması ilə reaksiya MnO və FeS alınması istiqamətində gedir. Belə reaksiya təbiətdə də müşahidə olunur, dəmir sulfid pirrotin halında olduqda, MnO ankerit mineralının komponenti kimi və ya manqan saxlayan silikatlarda pirrotinlə paragenezisdə olur.

İon mübadilə reaksiyalarının istiqaməti məsələsini B.S.Sobol-yev (1948), A.Van Arkel (1949), Q.Remberq (1952) ion tip kristallar üçün həll etməyə cəhd etmişlər. Ümumi halda reaksiyanı $\text{AX} + \text{BY} \rightarrow \text{AY} + \text{BX}$ şəklində göstərmək olar. A.F.Kapustunskinin quruluş enerjisi ifadəsini iki komponentli kristalların biri üçün (məsələn, AX) yazsaq,

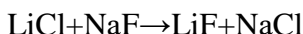
$$U_{\text{AX}} = -332 \frac{mz_A z_X}{z_A + z_X} \quad (3)$$

olur, burada m – AX birləşməsi tərkibində atomların sayı verilən halda, $m=2$, z_A və z_X ionların valentliyi, r_A və r_X ionların radiuslarıdır. Analoxi ifadəni qalan 3 kristal üçündə yazmaq və bununla reaksiyanın istilik effektinin (Q) qiymətini təyin etmək olar. Göstərilən reaksiya üçün istilik effektinin qiyməti yüksək və mənfi işarəyə malik olduqda ($\Delta Q < 0$) reaksiya ekzotermik olur, Bertlo prinsipinə görə, reaksiya AY və BX birləşmələri yaranan sağ tərəfə istiqamətlənir. Reaksiyanın bütün komponentləri üçün

istilik effekti

$$Q = -332mz_a z_k \left(\frac{1}{r_A + r_Y} + \frac{1}{r_B + r_X} + \frac{1}{r_B + r_Y} \right) \quad (4)$$

olur. Bu halda $Q < 0$ bərabərsizliyinin ödənilməsi üçün vacib şərt, kristalların stabil cütlərindən (AY və BX) biri, məs: AY ən kiçik kation və anionun birləşməsidir (məsələn: $r_A < r_B$ və $r_Y < r_X$), ikinci isə ən iri kation və anion (BX) cütünə uyğun birləşmə olmalıdır. Bu istiqamətdə reaksiyanın getməsi energetik daha əlverişli olur. Məsələn:



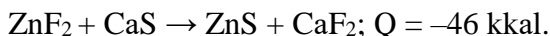
Reaksiya ekzotermik istilik effekti ilə ($Q = -11$ kkal) müşayiət olunur, stabil kiçik ölçülü ionlar ($r_{\text{Li}^+} = 0.70 \text{ \AA}$, $r_{\text{F}^-} = 1.33 \text{ \AA}$) və böyük ölçülü ionlar ($r_{\text{Na}^+} = 1.0 \text{ \AA}$, $r_{\text{Cl}^-} = 1.81 \text{ \AA}$) saxlayan kristallar yaranır. Həqiqətən təbiətdə halit NaCl çox geniş rast gəldiyi halda, villiomit NaF çox nadirdir.

Kapustinskinin (3) ifadəsini başqa hallarda da istifadə etmək olar. Əgər reaksiyada müxtəlif yüklü ionlar iştirak edirsə, yükü yüksək olan ionlar cütü kristallar əmələ gətirir, məsələn:



Burada ikivalentli ionlar iştirak edən MgSO_4 kristallarının əmələ gəlməsi energetik daha əlverişli olur.

Bu məsələyə daha çox sayda maddələrdə nəzər salsaq, ion qaydasında müəyyən uyğunsuzluq olduğunu görürük. Məsələn:



Ion qaydasına görə bu mübadilə reaksiyasında kiçikölçülü kationlar, ($r_{\text{Zn}^+} = 0.74 \text{ \AA}$; $r_{\text{Ca}^{2+}} = 1.04 \text{ \AA}$; kiçikölçülü anionlarla

$r_{F^-} = 1.33 \text{ \AA}$; $r_{S^{2-}} = 1.81 \text{ \AA}$) birləşmə əmələ gətirməli idi. Təcrübə göstərir ki, əksinə olan halda reaksiyada tarazlıq yaranan halda, sfalerit ZnS və flüorit CaF₂ alınır. Göstərilən minerallar təbiətdə geniş yayıldığı halda, ZnF₂ birləşməsinə təbiətdə rast gəlinmir, CaS-öldqamit mineralı isə nadir halda meteoritlərdə rast gəlir.

V.S.Sobolev 1948-ci ildə göstərilən kənara çıxmaları araşdıraraq aşağıdakı empirik qaydanı formalaşdırmışdır: sistemdə güclü polyarlaşdırıcı kationlar və güclü polyarlaşan anionlar olduqda, yüksək polyarlaşan anionla yüksək polyarlaşdırıcı kationun əmələ gətirdiyi cüt daha stabil olur. Bunu başqa cür ifadə etsək, daha çox kovalentliyə meyilli cütlər (ZnS elektromənfilikləri fərqi 0.9) və daha çox ion rabitəsinə meyilli (CaF₂, elektromənfilikləri fərqi 3.0) cütlər faza əmələ gətirir. Bunu klassik kimya qaydaları ilə ifadə etsək: güclü turşu güclü əsasla, zəif turşu isə zəif əsasla qarşılıqlı təsirdə olur.

Kristal quruluşunun enerjisinin qiyməti polimorf çevrilmənin istiqamətini də təyin etməyə imkan verir. 1957-ci ildə V.I.Lebedev müəyyən etmişdir ki, alüminium silikatın Al₂SiO₅ modifikasiyalarında əmələgəlmə istiliyi sillimanit üçün 648.9; kianit 642.7, andaluzit 642.2 kkal-dir, yəni monotrop çevrilmə nəticəsində andaluzit kianitə, kianit isə sillimanitə çevrilir.

A.F.Kapustinski quruluş enerjisinin qiyməti və anionun radiusu məlum olan halda, kationun ion radiusunu təyin etməyə cəhd etmiş və Sn²⁺ ionu üçün $r_{Sn^{2+}} = 1.04 \pm 0.02 \text{ \AA}$ olduğunu hesablamışdır.

**QEYRI-ÜZVI BİRLƏŞMƏLƏRİN
KRISTALLOKİMYASI**

17.1. Quruluş tiplərinin kristallokimyəvi təsnifatı

Kristallik maddələrin quruluşu haqqında atom səviyyəsində dəqiq məlumatlar, rentgen quruluş təhlili üsulunun tətbiqindən sonra alınmışdır. Kristallarda atomların bir-birinə nəzərən yerləşməsi, kimyəvi rəbitənin uzunluğu, valent bucaqlarının qiymətləri haqqında informasiyalar, tədqiqatçılar üçün ilkin materiallar mənbəyi olmuşdur. Kristal quruluşunun açılması tədqiqatın birinci mərhələsi hesab olunursa, quruluşların təhlili – quruluşla kimyəvi tərkib arasında əlaqənin araşdırılması kristallokimya elminin ikinci əsas mərhələsi hesab edilir. Qeyri-üzvi birləşmələrin quruluşunun kristallokimyəvi araşdırılması kimya, mineralogiya və geokimya elmlərinin bir sıra problemlərinin həllinə məsələn:

-kimyəvi sistemlərin quruluş baxımından aradırılmasına və məqsədli sintezin reallığına (M.I.Çıraqov, Kristalloqrafiya *jur.*, 1991, 92);

- bərk kristallik fazalarda çevrilmə və əmələgəlmə mexanizmlərinin atom səviyyəsində izahına;
- polimorf çevrilmə proseslərinə, ixtiyari çevrilməyə quruluş əsasında nəzarət olunmasına;
- faza çevrilmələrində və müxtəlif reaksiyalarda quruluş elementlərinin irsiliyinin prosesin kinetikasında rolunun öyrənilməsinə və s. zəmin yaradır.

Görkəmli alim X.S.Məmmədov faktiki quruluş materiallarını təhlil edərək, qeyri-üzvi kimyada «quruluş oxşarlığı», «quruluş xüsusiyyətlərində irslilik» anlayışlarını kristallokimyəvi nöqtəyindən nəzərdən araşdırmış və qeyri-üzvi kristal quruluşlarının təsvirində «quruluş vahidi» anlayışının izahını vermişdir. Bəzi hallarda

quruluş vahidi üzvi molekullar, qeyri-üzvi anion qrupları, sadə quruluşlarda ayrı-ayrı atom və ya ionlar olur. Quruluş vahidinin seçilməsi, müəyyən tip quruluşların araşdırılma səviyyəsindən asılı olur. Məsələn: bütün maddələr üçün atom və ya ionlar quruluş vahididir və ya silisium oksigen tetraedri bütün silikatlar üçün quruluş vahididir, yəni quruluş vahidi quruluşda müəyyən stabil atom qruplaşmasıdır.

Beləliklə, quruluş vahidi – kimyəvi əlaqənin möhkəmliyinə görə quruluşda kəskin ayrılan atom qruplaşmalarıdır. Bu qruplar kristalların parçalanma şəraitində müəyyən qədər öz stabilliyini saxlayır. Kimyəvi tərkibində müxtəlif adlı kationlar iştirak edən birləşmələrin quruluşlarının araşdırılması göstərir ki, quruluş vahidini yükü böyük və koordinasiya ədədi kiçik olan kationlar yaradır. Yükü kiçik və koordinasiya ədədi böyük olan iriölçülü kationlar (Li, Na, K, Rb, Cs, Ca, Sr, Br, Ag, Tl, (NH₄) və s.) isə quruluş vahidinə daxil olmayan – kənar kation rolunda olur. Quruluş vahidləri diskret, bir, iki və üç ölçüdə dövriyyə malik ola bilər.

Üzvi kristalların quruluş vahidlərindən fərqli olaraq qeyri-üzvi kristallarda quruluş vahidi elektroneytral olmaya da bilər, bu halda onun yükü kənar kationlar və ya anionlar hesabına kompensasiya edilir.

Kristal quruluşu əsasən bir quruluş vahidindən təşkil olunur, ancaq quruluşlarda bir neçə tip quruluş vahidlərinin olması da inkar olunmur. Quruluş təhlilinin ilk mərhələlərində quruluş vahidləri atomlararası məsafələrə və koordinasiya çoxüzlülərin polimerləşməsinə görə seçilirdi. Müxtəlif tip birləşmələrin quruluşları haqqında məlumatların çoxalması, oxşar quruluşların müqayisəli kristallokimyəvi təhlili, quruluş vahidlərinin yeni baxımdan seçilməsinə imkan yaratdı.

Quruluş vahidi nəinki oxşar quruluşlar arasında qanunauyğunluqlar yaratmağa imkan verir, onlara daxil olan koordinasiya çoxüzlülərin həndəsi elementlərinin polimerlənmə üsulunu bilməklə, yeni quruluş motivlərini proqnozlaşdırmağa mümkündür. Quruluş vahidlərinin mümkün kombinasiyalarını öyrənmək böyük

əhəmiyyət kəsb edir. Belə tədqiqatlar qeyri-üzvi birləşmələrin sintezinin quruluş əsası ola bilər.

Kristalların morfoloqiyası əksər hallarda quruluş vahidini düzgün seçməyə imkan yaradır. Məsələn, iynəvari və ya lövhəvari kristallarda quruluş vahidi uyğun olaraq bir və iki ölçüdə dövriliyə malik olur. Kristal quruluşlarında qəfəs parametrlərinin qiyməti mütləq quruluş vahidlərinin ölçüsündən böyük olur. Əgər qəfəs parametrlərində quruluş vahidi müəyyən sayda təkrar olunursa, bu həmin istiqamətdə rentgen şüalarının difraksiyasında psevdoperiodlar şəklində əks etdirilir.

Qeyri-üzvi kristallar, quruluşda kimyəvi rabitənin təbiətindən asılı olaraq iki qrupa ayrılır: homodesmik quruluşlar - bir tip kimyəvi rabitə ilə səciyyələnən quruluşlar və heterodesmik quruluşlar – bir neçə tip kimyəvi rabitəyə malik olan quruluşlar. Sonuncuların quruluş vahidində kovalent və ya ion tip rabitə, quruluş vahidləri arasında isə digər zəif rabitələr olur. Quruluş vahidinə görə qeyri-üzvi birləşmələr beş kateqoriyaya ayrılır:

1. Koordinasyon tip quruluşlar;
2. «Molekulyar» tip quruluşlar;
3. Zəncirvari tip quruluşlar;
4. Laylı tip quruluşlar;
5. Karkas tip quruluşlar.

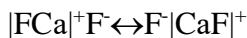
Koordinasyon tip quruluşlardan başqa, digər quruluşların kristallokimyəvi araşdırılmasında quruluş vahidlərini səciyyələndirən iki əsas əlamət nəzərə alınır:

a) Quruluş vahidi öz-özlüyündə valentliyə görə doymuş – elektroneytral olur;

b) Quruluş vahidi öz-özlüyündə valentliyi görə doymamış olur.

1. Koordinasyon tip quruluşlar. Bu tip quruluşlarda atomlar-arası məsafə müəyyən intervalda dəyişir, quruluş bir tip koordinasyon çoxüzlülərdən təşkil olunur və bir tip kimyəvi rabitə ilə səciyyələnir, yəni belə quruluşlara homodesmik birləşmələr, NaCl tip quruluşlar malik olur. Məsələn: Na-Cl məsafəsi 2.81Å, koordinasyon çoxüzlü oktaedr, ion tip kimyəvi rabitə ilə səciyyələnir. CaF₂ tip quruluşlar üçün ion modeli kifayət

etmədiyindən, atomların elektron quruluşunu nəzərə almaq lazım gəlir. CaF_2 quruluşunda tetraedrik koordinasiyalı F atomları 4 Ca atomu ilə əhatə olunur. Buna görə hesab etmək olar ki, rəbitədə F atomunun sp^3 hibrid orbitalları iştirak edir. Ca atomları 8F atomunun əhatəsində - kubun mərkəzində yerləşdiyindən, sp^3 orbitallarla (F) ən güclü qarşılıqlı təsirdə, Ca atomunun kubun diaqonalları istiqamətində yönəlmiş orbitalları olacaqdır. Belə xüsusiyyət d^3s hibrid orbitalları üçün səciyyəvi olduğundan, bu özünü $3d_{x,y}$, $3d_{x,z}$, $3d_{y,z}$, və $4s$ xətti orbitallar kimi göstərir. Valent quruluşu nöqteyi-nəzərdən CaF_2 sxematik aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Burada kvadrat mütərizədə metal atomu ilə kovalent rəbitə yaradan qeyri-metal atomu göstərilir, qeyri-metal atomunun digər hissəsi isə mənfi yüklənmiş ion halında olur.

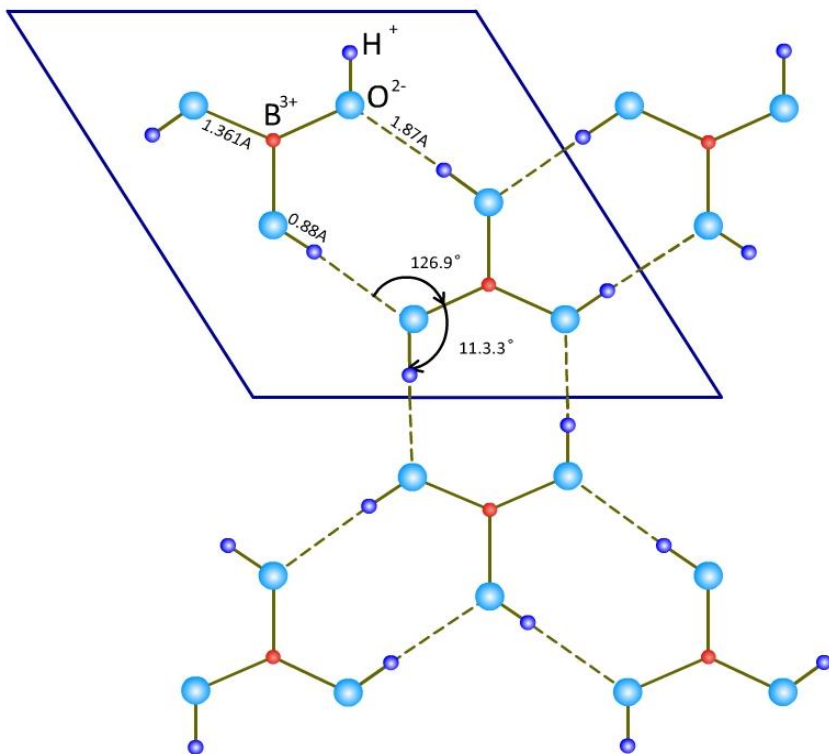
Koordinasyon tip quruluşlar sadətərəkibli birləşmələrin – müxtəlif metalların oksidləri və halogenləri üçün səciyyəvidir.

Koordinasyon tip quruluşlardan fərqli olaraq, digər 4 quruluş tipinə, heterodesmik kristalların quruluşları aiddir. Buna görə də quruluş vahidi elektroneytral, müsbət və ya mənfi yüklənmiş olur.

2. «Molekulyar» (diskret) tip quruluşlar. Bu quruluş tipinə molekulyar – üzvi birləşmələrin kristalları aiddir. Qeyri-üzvi birləşmələrdə quruluş vahidlərini diskret, elektroneytral, mənfi və ya müsbət yüklü atomlar qrupu – ionlar kompleksi yaradır. Elektroneytral «molekulyar» quruluş tipinə misal H_3BO_3 quruluşunu göstərmək olar (şəkil 17.1). B-O və H-O məsafələrinin 1.36 və 0.88Å olması atom qrupunda kovalent rəbitə, molekullararası ən qısa məsafənin 1.87Å olması isə molekullar arasında hidrogen rəbitəsi olduğunu göstərir. Beləliklə, H_3BO_3 tərkibli elektroneytral komplekslərin hər biri üç ekvivalent komplekslə əhatə olunaraq H_3BO_3 kristalının quruluşunu yaradır.

Silikatların quruluşu üçün səciyyəvi olan müxtəlifterkibli diskret Si-O tetraedrləri (SiO_4)⁴⁻ (Si_2O_7)⁶⁻ və s., fosfatların quruluşunda (PO_4)³⁻, sulfatların quruluşunda (SO_4)²⁻ tetraedrləri mənfi yüklü quruluş vahidlərinə aiddir (bax §17.5).

3. Zəncirvari tip quruluşlar. Bu tip quruluşlarda quruluş vahidi bir ölçüdə dövrülüyə malik olur, dövriliyin qiyməti və kimyəvi tərkibi ilə səciyyələnir. Şəkil 17.2 – bir ölçüdə dövriliyə malik motivlər – elektroneytral və yüklü quruluş elementlərinin mümkün variantlarının bir neçəsi göstərilir.

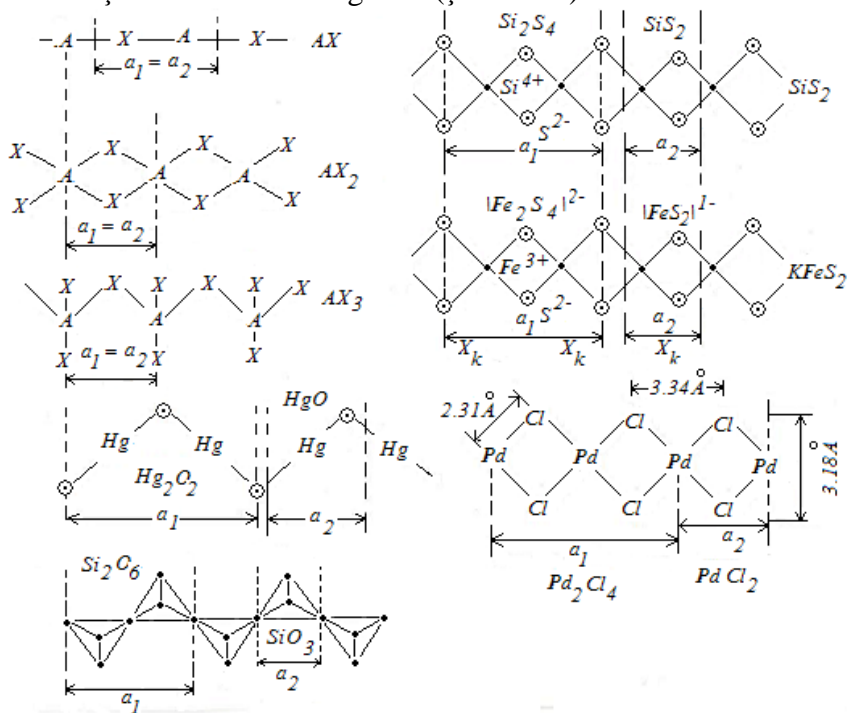


Şəkil 17.1. H_3BO_3 kristal quruluşu.

AX, AX₂, AX₃ motivlərində kristalloqrafik təkrarlanmanın

qiyməti (a_1) ilə kimyəvi təkrarlanmanın qiyməti (a_2) bərabər olur (şəkil 17.2).

HgO, SiS₂, PdCl₂ quruluşları bir ölçüdə dövrülüyə malik elektroneytral quruluş elementlərindən (şəkil 17.2) əmələ gəlir. HgO quruluşunda hər bir Hg²⁺ → 2O²⁻ və hər O²⁻ → 2Hg²⁺ əhatə olunaraq zəncir əmələ gətirir. SiS₂ quruluşunda Si⁴⁺ → 4S²⁻ və S²⁻ → 2Si⁴⁺ rabitə yaradır. Si-ətrafında yaranan tetraedrlər tilləri ilə birləşərək zəncir əmələ gətirir. PdCl₂ quruluşunda Pd²⁺ → 4Cl⁻, Cl⁻ → 2Pd²⁺ isə rabitə yaradır. Pd ətrafında yaranan kvadratlar tilləri ilə birləşərək zəncir əmələ gətirir (şəkil 17.2).



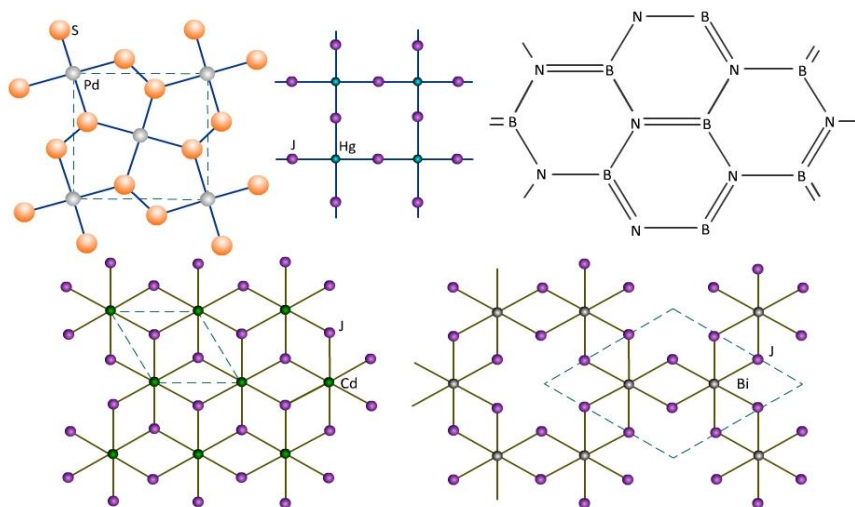
Şəkil 17.2. Bir ölçüdə dövrülüyə malik motivlər və quruluş elementləri.

Mg₂Si₂O₆, KFeS₂ quruluşunda, quruluş vahidləri mənfə yüküdür. Quruluşda elektroneytrallıq uyğun olaraq Mg və K atomları

hesabına yaranır. MgSiO_3 mineralında $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedrləri təpələri ilə birləşərək zəncirlər əmələ gətirir, quruluşda parallel Si-O zəncirləri bir-birilə qeyri-tetraedrik kationlarla bağlanır. KFeS_2 quruluşunda isə (FeS_4) tetraedrləri tilləri ilə birləşərək zəncir yaradır və paralel zəncirlər K atomları ilə bağlanır. Bu quruluşu $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ heterovalent əvəz etməklə, SiS_2 quruluşundan almaq olar ($\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{K}^+ \text{Fe}^{3+}$). Bu quruluşlarda kristalloqrafik dövrülüyn qiyməti (a_1), kimyəvi dövriliyin (a_2) qiymətindən iki dəfə çoxdur (şəkil 17.2).

4. Laylı tip quruluşlar. Bu tip quruluşlarda quruluş vahidi iki ölçüdə dövrülüyə malik olur. Hər bir laylı quruluş üç parametrlə a , b , $a^2b = \gamma$ və bu parametrlərlə təyin olunan paraleloqramın kimyəvi tərkibi ilə səciyyələnir. Quruluşda atomların yaratdığı laylar elektroneytral və müsbət və ya mənfi yüklü ola bilər. Laylararası boşluqlarda müxtəlif tip molekullar və ya ionlar yerləşə bilər.

Elektroneytral laylı quruluşlar qrafit tip quruluşlar üçün səciyyəvidir. BN quruluşunda hər bir B $\rightarrow 3\text{N}$ və hər bir N $\rightarrow 3\text{B}$ əhatə olunaraq qrafit tip heksaqonal tor yaradır (şəkil 17.3). HgS_2 quruluşunda: $\text{Hg} \rightarrow 4\text{Ж}$ və $\text{Ж} \rightarrow 2\text{Hg}$ əhatə olunur, Hg atomu ətrafında tetraedr yaranır və bu çoxüzlülər təpələrini ümumiləşdirərək tetraedr toru əmələ gətirir (şəkil 17.3). PdS_2 quruluşunda isə $\text{Pd} \rightarrow 4\text{S}$ kvadrat formasında əhatə olunur, $\text{S} \rightarrow 2\text{Pd} + 1\text{S}$ atomları ilə rəbitə yaradır və atomların belə yerləşməsi bütöv lay əmələ gətirir (şəkil 17.3). Kation ətrafında anionların yaratdığı oktaedr layları müxtəlif metalların halogenidlərində, hidratlarında geniş yayılmışdır. Kationun yükündən asılı olaraq iki tip oktaedr layı yaranır. AX_2 tərkibli bütöv oktaedr layı CdS_2 , CdCl_2 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ və s. birləşmələr üçün, AX_3 tərkibli, oktaedrik boşluqlara malik oktaedr layı isə AlCl_3 , $\alpha\text{-InCl}_3$, RhCl_3 , BiS_3 , ScCl_3 və s.



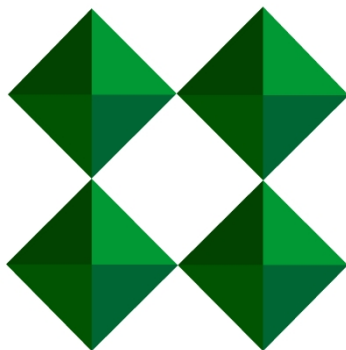
Şəkil 17.3. İki ölçüdə dövrülüyə malik quruluş elementləri.

birləşmələri üçün səciyyəvidir (şəkil 17.3). Bir-birinə paralel belə elektroneytral laylardan kristal quruluşu yaranır. Mürəkkəbtərkibli oktaedr və tetraedrlərdən təşkil olunmuş laylı quruluş blokları silikatların quruluşu üçün də səciyyəvidir.

5.Karkas tip quruluşlar. Bu tip quruluşlarda, quruluş vahidi üç ölçüdə dövrülüyə malik olur. Belə quruluş tipinə elə quruluşlar aid olur ki, onlarda daha kiçikölçülü qruplaşmalar ayırmaq mümkün deyildir. Karkaslar elektroneytral və yüklü ola bilər.

Birinciyə misal, tipik kovalent rabitəli almaza oxşar quruluşları göstərmək olar. SiO_2 -nin müxtəlif modifikasiyalarının quruluşu $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedrlərindən əmələ gəlir və elektroneytral olur. Əgər Si atomunun bir hissəsi Al atomu ilə əvəz olunarsa, karkas mənfi yüklənir, boşluğa daxil olan qeyri-tetraedrik kation karkası neytrallaşdırır. Belə stabil karkaslar alümosilikat (seolitlər də daxil olmaqla) qrupu birləşmələri və ya minerallar üçün səciyyəvidir. Bu tip birləşmələrin əhəmiyyəti ondadır ki, müxtəlif ionlar və ya molekullar quruluş saxlanılmaqla quruluşa daxil olur və ya quruluştan çıxıb bilər. Bir sıra kristallar göyərmə prosesində

öz boşluqlarına əlavə molekullar daxil edə bilirlər, bu hissəciklər birləşmənin həllolma prosesində quruluşu tərk edir. Belə kristallik maddələr klatrat birləşmələr adlanır.



Şəkil 17.4. ReO_3 quruluşunda oktaedr karkasından bir quruluş elementi.

Tetraedrik karkaslarla yanaşı oktaedrlərdən təşkil olunmuş karkaslar da səciyyəvidir. Bu halda kationların koordinasiya çox-üzlüləri təpələri və ya tillərini ümumiləşdirərək karkas tip quruluşlar yaradır. Məsələn, ReO_3 quruluşunda (şəkil 17.4) hər bir $\text{Re}^{6+} \rightarrow 6\text{O}^{2-}$ və hər bir $\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{Re}^{6+}$ əhatə olunaraq elektroneytral karkas əmələ gətirir. $\text{Re}^{6+} \rightarrow \text{Nb}^{5+}$ və ya $\text{Re}^{6+} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ heterovalent əvəz olunduqda yaranan mənfi yüklü karkası neytrallaşdırmaq üçün boşluğa uyğun olaraq Na və Ca atomları daxil olur. Bu halda kimyəvi tərkib uyğun olaraq NaNbO_3 və CaTiO_3 olur.

17.2. Sadətərkibli birləşmələrin kristallokimyası

Müxtəlif tip birləşmələrin quruluşunun kristallokimyəvi araşdırılması üçün bəzi anlayışlar haqqında düzgün təsəvvürə malik olmaq lazımdır.

Məlumdur ki, morforopiya kristal quruluşunun və kimyəvi tərkib

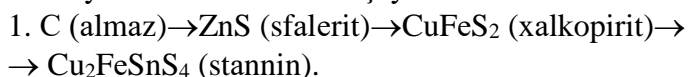
kibin qanunauyğun dəyişməsinin nəticəsidir. Kimyəvi qohumluğu olmayan birləşmələrin kristal quruluşunun oxşar olması, yəni quruluşun simmetriyasının eyniliyi, elementar qəfəs parametrlərinin qiymətinin atomların ölçüləri tərtibində dəyişməsi, qəfəsdə atomların koordinatlarının uyğun olması ilə səciyələnen quruluşlar izostruktur quruluşlar adlanır. Məsələn, NaCl-la izostruktur olan birləşmələr: MgO, PbS, SnSb, TiN və s.

Qoldşmidt model prinsipindən istifadə edərək, çoxlu miqdarda belə oxşarlıq göstərir: TiO_2 və MgF_2 ; Zn_2SiO_4 və Li_2BeF_4 ; $CaMgSi_2O_6$ və $NaLiBe_2F_6$; $Ca_3Al_2(SiO_4)_3$ və $Na_3Al_2(LiF_4)_3$ və s.

Çoxlu miqdarda quruluşların araşdırılması homolojiya anlayışına aydınlıq gətirmişdir. Homoloji sıra yaradan birləşmələrin kristal quruluşlarının oxşarlığı, sıra üzvlərinin bir-birilə aralıq forma ilə bağlılığıdır. E.S.Makarov CdS_2 -NiAs-Ni₂In quruluşlarının homoloji sıra əmələ gətirdiyini göstərir. Bu kimyəvi tərkiblər sırasında ikinci yerdə duran birləşmədə As atomları heksaqonal sıx yerləşmə yaradır.

CdS_2 quruluşunda Cd atomları S atomlarının sıx yerləşməsində oktaedrik boşluqların 1/2 doldurur. NiAs quruluşunda Ni atomu oktaedrik boşluqları tam tutur, Ni₂In quruluşunda isə In atomlarının yaratdığı sıx yerləşmədə oktaedrik boşluqlarda Ni atomları qismən yerləşir.

İlkin quruluşun bir və ya bir neçə atomunun uyğun atomlarla əvəz olunması «törəmə quruluş» yaradır. Belə quruluş çevrilməsi simmetriyanın azalması ilə müşayiət olunur. Məsələn:



Bu halda quruluşun simmetriyası kubikdən tetraqonala qədər azalır.



Kimyəvi birləşmələrin kristallokimyəvi sistemləşdirilməsinin əsasını iki faktor təşkil edir: 1-atomların kimyəvi fərdiliyini və qarşılıqlı təsirini müəyyən edən kimyəvi faktor; 2-atomların qarşılıqlı təsirlərini miqdarı müəyyən edən, quruluş faktoru. Bu iki əlamət maddələrin bir sıra fiziki-kimyəvi xassələrini

aydınlaşdırmağa imkan verir. Belə sistemləşmə müəyyən quruluşa və xassələrə malik maddələri qruplaşdırmağa imkan verir. Maddələrin quruluş dəyişmələri, bilavasitə kimyəvi tərkibin dəyişməsindən asılı olduğundan ilkin sistemləşmə tərkibə görə aparılır:

1. Elementlər A və X;
2. Binar birləşmələr AB, AX, XY;
3. Üçlü birləşmələr ABC, ABX, AXY, XYZ;
A, B, C-metallar; X, Y, Z –qeyri-metallardır.

Dördlü və digər mürəkkəb tərkibli birləşmələrdə quruluş mürəkkəbliyi yarandığından və bunlarda kristallokimyəvi araşdırmalar fərqli olduğundan onlar bu sistemləşməyə daxil edilməmişdir.

17.2.1. Elementlərin quruluşu və dövrü sistemin kristallokimyəvi qanunauyğunluqları

Kimyəvi elementlərin ən mükəmməl təsnifatı dövrü sistemdə öz əksini tapır. Sistemin sol hissəsində (a-yarımqrupu) əsasən metallik, sağ hissəsində (b-yarımqrupu) isə qeyri-metallik xassəli elementlər yerləşir. Elementlərin qrup daxilində yarımqruplara ayrılması kimyəvi xassələrdən başqa, quruluş xüsusiyyətlərində də öz əksini tapır. Kimyəvi elementlərin kristal quruluşunun məlum olması, müəyyən kristallokimyəvi qanunauyğunluqlar aşkarlamağa imkan vermişdir. G.B.Bokiy (G.B.Bokiy, 1971) elementlərin quruluş tiplərini altı qrupa ayırır:

1. Heksaqonal sıx yerləşmə;
2. Üzlərə mərkəzləşmiş kubik sıx yerləşmə;
3. Həcmə mərkəzləşmiş kubik sıx yerləşmə;
4. Molekulyar tip quruluşlar;
5. Koordinasiya ədədi $K=8-N$ qaydasına tabe olan quruluşlar;
6. 1, 2, 3, 4, 5 quruluş tiplərinə aid olmayan quruluşlar.

Dövrü sistemin sol hissəsi üçün birinci üç quruluş tipi səciyyəvidirsə, sağ hissəsində yerləşən elementlərin quruluşlarında müxtəliflik müşahidə olunur.

a-yarım qrupu elementlərinin kristal quruluşu. Metallik xassəli bu elementlərin quruluşları heksaqonal, kubik və kubik həcmə mərkəzləşmiş sıx yerləşmə ilə səciyyəlidir. Birinci iki tip sıx yerləşmədə metal atomları elementar qəfəs həcmının 74.05%-ni tutur və k.ə. 12-dir, sonuncuda isə bu atomlar elementar qəfəsin 68.01%-ni tutur və k.ə. 8 olur. Metallarda k.ə. yüksək olması metallik rabitənin istiqamətlənməməsi ilə əlaqədardır, yəni hər bir metal atomu maksimal sayda atomla əhatə olunmağa meyl edir.

Üzlərə mərkəzləşmiş kubik sıx yerləşmədə metal atomları qəfəsin düyünlərində yerləşir. Hər bir qəfəsə 4 metal atomu düşür (təpədə, yerləşən atomlardan $8 \times \frac{1}{8}$, üzlərin mərkəzində

yerləşənlərdən $6 \times \frac{1}{2}$). Ekvivalent atomların koordinatları 0, 0, 0;

$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}; 0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$ -dir. Bu tip sıx yerləşmə Ca, Sr, Al, γ -

Fe (906-1404°C), β -Co, β -Ni, Rh, Pd, Ir, Pt, Cu, Ag, Au, Pb, Cs metallarının quruluşları üçün səciyyəvidir.

Bir sıra metallar yüksək təzyiqdə sıxlığı az olan həcmə mərkəzləşmiş kubik sıx yerləşmədən sıxlığı böyük olan üzlərə mərkəzləşmiş kubik sıx yerləşməyə keçir.

Həcmə mərkəzləşmiş kubik sıx yerləşmədə metal atomları kubik elementar qəfəsin təpələrində və mərkəzində yerləşir. Mərkəzdə yerləşən atom bir qəfəsə aiddir, təpələrdə yerləşən atomlardan isə qəfəsə $8 \times \frac{1}{8}$ daxil olur. Belə qəfəsdə ekvivalent

atomların sayı 2-dir və bu atomlar 0,0,0; 1/2,1/2,1/2 koordinatlı vəziyyətlərdə yerləşir. Belə sıx yerləşmə Li, Na, K, Pb, Cs, Ca, Sr, Ba, U, Np, Pu, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe quruluşu üçün səciyyəvidir.

Heksaqonal sıx yerləşmədə bir elementar qəfəsə (000 və 2/3 1/3 2/3) koordinatları ilə təyin olunan iki atom düşür. Heksaqonal sıx yerləşmə Hf, Tl, Re, Ru, Os, α -Co, α -Ni, Zn, Cd, Be, Mg, Ti, Zr və lantanoidlərin bir qisminin quruluşu üçün səciyyəvidir

(altından xətt çəkilən elementlər müxtəlif tip sıx yerləşmələr yaradır). Bir sıra elementlər üçün heksaqonal sıx yerləşmədə müəyyən deformasiya müşahidə olunur. Ideal heksaqonal sıx yerləşmədə c/a nisbəti 1.633 olur və əsas 6-tərtibli ox istiqaməti deformasiyaya məruz qalmır. Belə quruluşlar üçün əsas kriteriya c/a nisbətinin hansı intervalda dəyişməsidir. Əksər elementlərin quruluşunda bu qiymət 1.633 yaxındır, c/a -nin minimal qiyməti Be elementinin quruluşunda (1.57); maksimal qiymətsə Cd və Zn quruluşlarında (1.89 və 1.86) müəyyən edilmişdir. Bir sıra metalların α və β -U, Ra, α -, β -, γ -, Mn, α -, β -Np quruluşlarında sıx yerləşmə prinsipləri pozulur. Bu elementlərin quruluşunda atomlar müxtəlif ekvivalent vəziyyətlərdə yerləşmələrinə görə fərqlənirlər. Məs.: α -Mn quruluşunda elementar qəfəsdə yerləşən 58 Mn atomu misilləri: 2,8, 24 və 24 olan dörd müxtəlif ekvivalent vəziyyətlərdə yerləşirlər. Bu atomların elektron hallarının və atomlararası məsafənin fərqli olmasına gətirir. Mn atomlarının belə fərdiliyinə baxmayaraq, α -Mn quruluşunda metallara xas olan k.ə. və simmetriyanın yüksək olması (kubik) saxlanılır, yəni atomlar mürəkkəb həcmə mərkəzləşmiş kubik qəfəs yaradır. α -U quruluşu rombik simmetriyalı olsa da, heksaqonal sıx yerləşməyə malik quruluşların əlamətlərini özündə saxlayır. Kubik sıx yerləşməyə yaxın β -Mn quruluşunda iki müxtəlif ekvivalent vəziyyətlərdə yerləşən Mn atomlarının k.ə. 12-dir, atomlararası məsafələr isə 2.36-dan 2.67 Å-ə qədər dəyişir. β -Mn quruluşunun dördtərtibli ox istiqamətdə sıxılması nəticəsində γ -Mn quruluşu alınır. Quruluşda $c/a'=0.93$, yəni vahidə yaxındır. Quruluşunun kubik sıx yerləşməyə yaxın olmasına baxmayaraq, onun tetraqonal simmetriyası γ -Mn-a ayrı quruluş tipi kimi baxmağa imkan verir. Bu halda dördtərtibli ox istiqamətində deformasiya iki dördtərtibli oxu və üçtərtibli oxları quruluşdan kənar edir. In elementinin quruluşu da bu tip quruluşa aiddir. γ -Mn quruluşundan fərqli olaraq, In elementinin quruluşunda dördtərtibli ox istiqamətində quruluşun dartılması nəticəsində $c/a'=1.08$ olur. Hg elementi

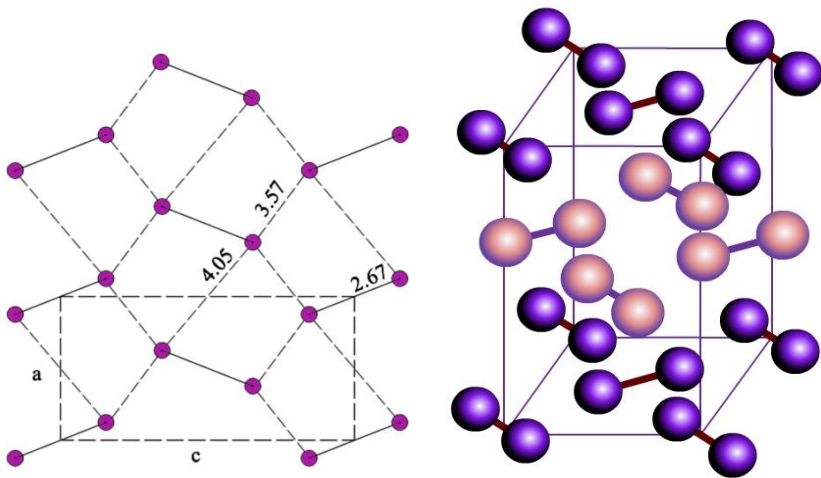
romboedrik simmetriyalı kubik üzlərə mərkəzləşmiş tipə yaxın quruluş yaradır. Kubik qəfəsin üçtərtibli ox istiqamətində dartılması ilə α bucağın 60° -dən $72^\circ 32'$ dəyişir, yəni quruluş kubik sıxyerləşmənin törəməsi olur.

Təsirsiz qazlardan Ne, Ar, Kr, Xe kubik, helium isə heksaqonal sıxyerləşmədə kristallaşır. Quruluşda təsirsiz qazların atomları bir-birilə zəif Van-der-Vaals rabitəsi ilə bağlı olur. Buna görə də onlarda ərimə temperaturu aşağı, atomlararası məsafə isə böyük olur.

Beləliklə, əksər metallik elementlərin quruluşu və təsirsiz qazların quruluşu göstərilən üç tip sıx yerləşmə prinsiplərinə tabe olur, bəzi elementlərin quruluşunda sıx yerləşmədən kənara çıxmalar müşahidə olunsada, ümumi quruluş əlamətləri bu prinsipə tabe olur.

δ -yarımqrup elementlərinin quruluşu. Qeyri-metalların quruluşu əsasən Yum-Rozeri (1930 il) prinsipinə tabe olur, yəni $K=8-N$, burada K - koordinasiya əlaməti, N elementlərin dövrü sistemində qrupun nömrəsidir. Bu qayda atomların oktet elektronlarla əhatə olunması və qonşu atomlarla ümumi elektron cütələrinin yaranmasına əsaslanır. Hər bir elektron cütünün, eyni vaxtda iki atoma mənsub olması isə bu atomlar arasında kovalent rabitə yaradır.

Yum-Rozeri qaydasına görə VII b yarımqrup elementlərinin halogen atomlarının və hidrogen atomunun k.ə. bir olmalıdır. Həqiqətən, Cl, Br, \mathcal{J} atomları iki atomlu molekullar yaradır və molekul daxilində atomlararası məsafələr uyğun olaraq 1.98; 2.27; 2.67 \AA -dir. Molekullarası məsafələr $\text{Cl}\dots\text{Cl}=3.32$; $\text{Br}\dots\text{Br}=3.31$ $\mathcal{J}\dots\mathcal{J}=3.57 \text{ \AA}$, laylararası məsafələr isə uyğun olaraq 3.82; 3.39; 4.05 \AA -dir. Yodun quruluşuna nəzər salaraq, ikiatomlu yod molekulları büzülmüş lay əmələ gətirir (şəkil 17.5). Quruluşun laylılığı kristalın xarici formasında öz əksini tapır.



Şəkil 17.5. J_2 (Cl_2 və Br_2) kristal quruluşu.

Şəkil 17.5-dən aydın olur ki, laylar iki atomlu yod (J_2) molekulundan təşkil olunur. Bu əlamət atomlararası məsafələrdə aydın müşahidə olunur.

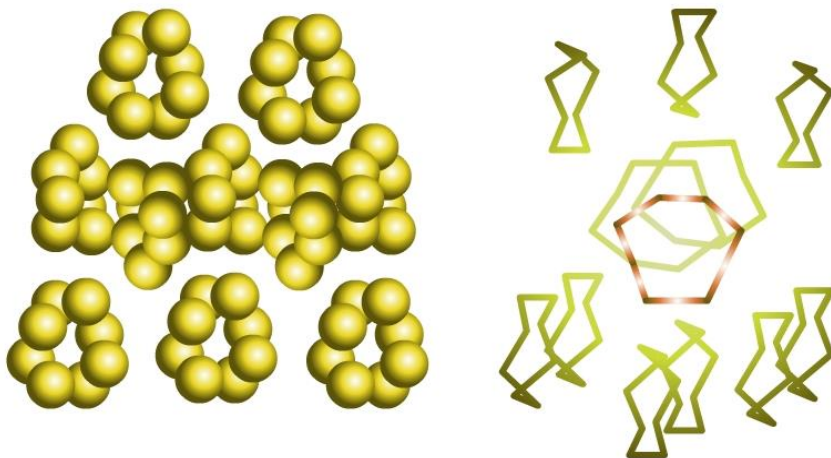
Laylar arasındakı molekulyar rabitənin zəif olması, kristalda layların səthinə paralel mükəmməl ayrılma qabiliyyəti yaradır. Bu yarımqrupa daxil olan ikiatomlu hidrogen molekulu (H_2) heksaqonal sıxyerləşmə əmələ gətirir, bu halda sıx yerləşmənin düyünlərində H_2 molekulu yerləşir.

Xalkogenlərə aid olan elementlərdən – oksigen molekulunda atomlararası məsafə 1.208 \AA olmaqla, molekulyar quruluş əmələ gətirir.

$K=8-N$ qaydasına uyğun olaraq VIb yarımqrupun elementlərinin atomlarının k.ə. iki olmalıdır. Buna uyğun olaraq S, Se, Te mümkün modifikasiyalarının quruluş elementi, müxtəlifsaylı atomlardan təşkil olunmuş həlqələrdən və ya zəncirlərdən ibarətdir.

Kükürd üçün beş kristallik modifikasiya mövcuddur, onlardan biri otaq temperaturunda stabil olan rombik kükürd (α -forma), $95.6^\circ C$ temperaturda enantiotrop çevrilmə nəticəsində monoklinik

kükürdə (β -forma) keçir. Bunlardan başqa kükürdün termodinamiki metastabil olan ikinci monoklinik (Mutman, 1976 il), ikinci rombik (M.Şmidt, 1966 il) və romboedrik modifikasiyaları da mövcuddur. Stabil romboedrik və hər iki monoklinik formaların əsas quruluş elementi 8 kükürdlü həlqələrdir - S_8 . Rombodrik forma - S_6 , qeyri-stabil rombik forma isə S_{12} həlqələrindən ibarətdir. S_8 həlqəsində rombik formada (şəkil 17.6) atomlararası məsafə $S-S=2.05 \text{ \AA}$, valent bucağı isə $S-S-S=108^\circ$ -dir. Quruluşda belə həlqələr üst-üstə yığılaraq sütunlar yaradır və hər bir sütun altı eyni sütunlarla əhatə olunur. Sütunlarda müxtəlif həlqələrə və sütunlara daxil olan kükürd atomları arasındakı məsafə uyğun olaraq 3.30 və 3.53 \AA -dir. Bu quruluş xüsusiyyəti səkkizlik həlqəyə malik monoklinik β -kükürd və 12 həlqəyə malik ikinci rombik kükürdün quruluşunda da saxlanılır.



Şəkil 17.6. S_8 həlqəsi (yandan və üstədən görünüşü).

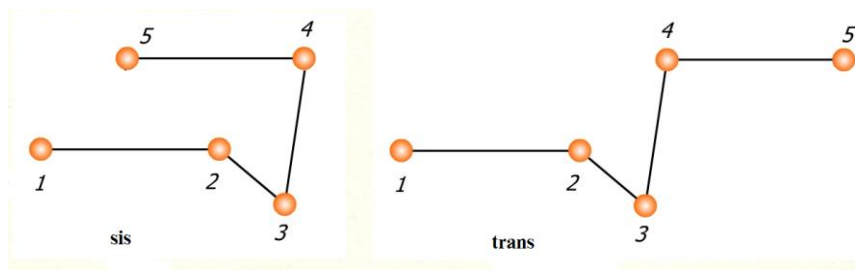
Rombodrik modifikasiyanın quruluşu altıkükürdlü (S_6) həlqələrdən ibarətdir, bu həlqədə $S-S = 2.057 \text{ \AA}$, valent bucağı $S-S-$

$S=102^\circ$ -dir. Bu quruluşda da həlqələr sütunlar əmələ gətirir, müxtəlif həlqələrə daxil olan S...S məsafəsi 3.50 \AA olur. Həlqələr arasındakı məsafə, quruluş elementləri arasında Van-der-Vaals qarşılıqlı təsirinin olduğunu göstərir.

Selen elementinin iki monoklinik modifikasiyasında da simmetriya eynidir və hər iki formanın quruluşu Se_8 həlqələrindən təşkil olunmuşdur. Həlqələrdə Se-Se məsafəsi 2.33 \AA , valent bucağı 106° -dir. Quruluşda müxtəlif həlqələrə daxil olan selen atomları arasındakı orta məsafə 3.80 \AA -dir. Heksaqonal selen və tellurun quruluşunda atomlar ziqzaq formalı zəncirlər əmələ gətirir, zəncirlərdə Se-Se və Te-Te məsafələri uyğun olaraq 2.32 və 2.86 \AA , zəncirlər arasındakı ən qısa məsafələr isə 3.46 və 3.74 \AA -dir. Se və Te elementlərinin hekşaqonal quruluşunda psevdokubik qəfəs də seçilir. Belə qəfəslərdə hər bir atom yaxın altı atomla əhatə olunur. Hekşaqonal selenin quruluşunda Se və Te atomları bərk məhlul yaradır.

VI-b yarımqrupuna daxil olan Po elementinin iki polimorf formasının quruluşları Yum-Rozeri qaydasına tabe olmur. Po kubik polimorf formasında sadə kubik qəfəsin ($a=3.34 \text{ \AA}$) düyünlərində Po atomları yerləşir.

Foss dəqiq quruluş tədqiqatından sonra xalkogenlərin quruluşunu səciyyələndirən iki quruluş fraqmenti ayırır (şəkil 17.7).

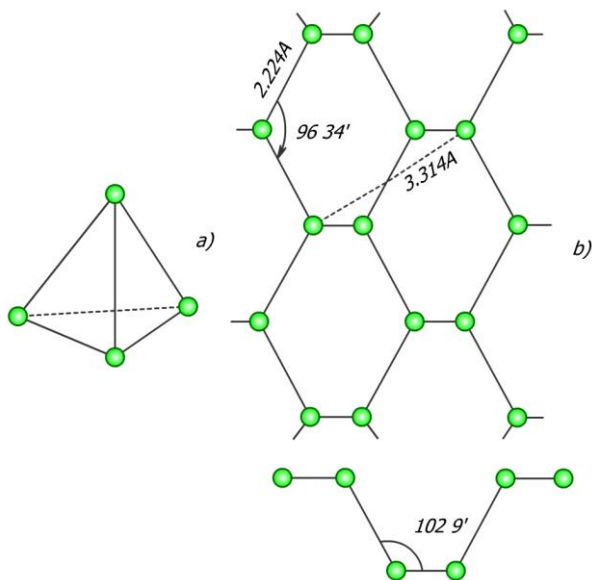


Şəkil 17.7. Kükürd atomunun sis- və trans- konfigurasiyası.

Əgər kükürd, selen, tellurun quruluşunda 1, 2, 3 atomlarının

(şəkil 17.7) vəziyyətini stabil saxlasaq, bu atomlara normal valent bucaqları saxlanılmaqla 4, 5 atomlarını iki variantda birləşdirmək olar: birinci halda 1,2 atomlarına nəzərən 4, 5 atomları sis-vəziyyətdə, ikinci halda isə trans-vəziyyətdə yerləşmiş olur. Birinci tip konfigurasiyada həlqəvari, ikinci tip konfigurasiyada isə zəncirvari quruluş elementləri yaranır. Xalkogenlərdən ölçüsü nisbətən kiçik kükürd atomları həlqəvari quruluş elementi əmələ gətirməyə meyllidirsə, iriölçülü Se və Te atomları zəncirvari quruluş elementi yaratmağa meyllidir.

Yum-Rozeri qaydasına görə Vb yarımqrupu elementlərində atomların k.ə. üç olmalıdır. Bu əlamət, həqiqətən qara P, As, Sb və Bi quruluşları üçün səciyyəvidir. Bu elementlərin quruluşunda müvafiq atomlar büzməli laylar yaradır (şəkil 17.8b). Lay daxilində atomlararası məsafə $P-P=2.17$, $As-As=2.51$, $Sb-Sb=2.87$; $Bi-Bi=3.10$ Å-dir. Laylar arasında ən qısa məsafələr: $P...P=3.87$; $As...As=3.15$; $Sb...Sb=3.37$; $Bi...Bi=3.47$ Å-dir. Bu qruplara daxil olan elementlər üçün molekulyar tip quruluşlar da səciyyəvidir. Azot elementinin N_2 quruluşunda molekullar kubik sıxyerləşmə yaradır.



Şəkil 17.8. a) P₄ molekulu, b) qara fosforun quruluş elementi (yuxarıdan və yandan görünüşü).

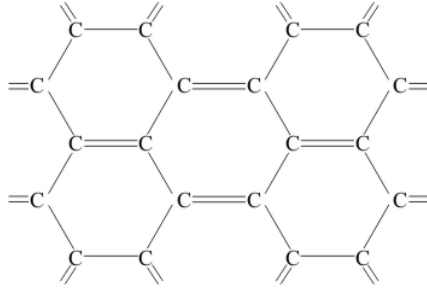
Qara fosforun quruluşunda fosfor atomları tetraedr formalı konfigurasiya yaradır. Modifikasiyanın metastabilliyi bu tetraedrlərdə valent bucaqlarının 60°-dən fərqli olması ilə izah olunur. Bu polimorf çevrilmə 180°C qızdırıldıqda yaranır, yəni qara fosfor qırmızı fosfora çevrilir. Sonuncunun quruluşunda hər bir fosfor atomu ondan 2.24 Å məsafədə olan üç fosfor atomu ilə birləşir və polimerləşmədə P-P-P bucağı 102° olur. Fosfor elementi 450°C yuxarı temperaturda mürəkkəb quruluşa malik polimorf forma yaradır ki, bu formaya hittorf fosforu deyilir. Bu konfigurasiyada P atomunun k.ə.3 olur. Hittorf fosforunun quruluş elementində P-P- məsafəsi 2.219 Å, orta valent bucağı 100°9'-dir. Maraqlıdır ki, Hittorf fosforunu 600°C yuxarı temperaturda qızdırdıqda yenidən P₄ konfigurasiyasına keçir.

IVb yarımqrupu elementlərinin quruluşunda atomların k.ə. 4 ol-

malıdır. Həqiqətən bu elementlər üçün almaz tip quruluş çox səciyyəvidir. Almazın quruluşunda bir elementar qəfəsdə olan 8 karbon atomu üzlərə mərkəzləşmiş kubik qəfəsdə iki müxtəlif ekvivalent vəziyyətlərdə yerləşir. Birinci və ikinci ekvivalent vəziyyətləri $1/4$ $1/4$ $1/4$ köçürməsi bağlayır. Nəticədə hər bir karbon atomu 4 karbon atomu ilə əhatə olunaraq tetraedr formalı koordinasiya çoxüzlülər yaradır. Almazın quruluşunda C-C məsafəsi 1.544 Å-dir. Buna görə almazın quruluşunun C-C əlaqəsi digər doymuş karbohidrogenlərdə olduğu kimi çox möhkəm dir, almazın ən yüksək bərkliyi bununla izah olunur. Karbondan başqa, almaz tip quruluşda Si, Ge və boz qalay kristallaşır. Metallik ağ qalay isə tetraqonal simmetriyalı quruluşda kristallaşır. Bu quruluşda hər bir Sn atomu altı Sn atomu ilə əhatə olunaraq, ətrafında düzgiin olmayan oktaedr yaradır, bu çoxüzlüdə dörd yaxın Sn-Sn məsafəsi 3.016 Å, iki Sn-Sn məsafəsi isə 3.175 Å-dir. Bu tip quruluşda 120 kbar təzyiqdən yuxarı təzyiqlərdə germanium, 250 kbar təzyiqdən yuxarıda isə Si elementi kristallaşır. Ağ qalay 314°K yuxarı temperaturda və 39 kbar təzyiqdə həcmə mərkəzləşmiş tetraqonal qəfəsə malik quruluş yaradır ($a=3.68$; $c=3.48$ Å).

Karbon elementinin qrafit modifikasiyası Yum-Rozeri qaydasına tabe olmur. Qrafitin quruluşunda karbon atomlarının sp^2 hibrid orbitalları rabitə yaradaraq lay əmələ gətirir, lay daxilində C-C məsafəsi 1.418 Å, valent bucaqları 120°-dir (şəkil 17.9), yəni karbon atomları ideal heksaqonal həlqələr yaradır. Quruluşda laylar arasındakı məsafə $c/2=3.35$ Å-dir.

Karbonun almaz və qrafit modifikasiyalarından başqa 1985-ci ildə karbonun üçüncü modifikasiyası – fulleron müəyyən edilmişdir. Fulleronun quruluşunda karbon atomlarının altılıq və beşlik həlqələri futbol topuna bənzər kürənin səthini tam örtür.



Şəkil 17.9. Qrafitin quruluşundan bir lay.

1991-ci ildə ABŞ Milli Elektron Şirkəti tərəfindən karbonun yeni kristallik forması – nanoboru formalı modifikasiyası kəşf olunmuşdur. Karbon atomunun nanoboruları diametri 0.5 nm-dən 10 nm-ə qədər dəyişən, uzunluğu təxminən 1mkm tərtibində olan, bükülmüş altıbucaqlı karbon atomlarının həlqələrindən təşkil olunmuşdur. Bu tip nanoborular hidrogen atomlarını udmaq və çoxlu miqdarda hidrogen atomları saxlamaq qabiliyyətinə malikdir. Bu xüsusiyyət müasir avtomobil sənayesində hidrogen yanacağı yaratmaq üçün çox dəyərlidir.

Elementlərin dövri sisteminin solunda metallik xassənin artması, atomları k.ə. artırır və mürəkkəb quruluş tipləri yaradır. Ancaq bu elementlərin quruluşunda formal olaraq K=8-N qaydası saxlanılır. Məsələn: Zn, Cd və Hg quruluşunda atomlar ətrafında koordinasiya sferası 6+6 olur, buna uyğun atomlararası məsafələrdə iki qrupa ayrılır: 2.66-2.91 Å; 2.97 – 3.47 Å olur.

Dövri sistemdə sağda yerləşən dörd elementin Al, α və β -Tl, Pb, In quruluşlarında atomlar kubik sıxyerləşmə yaradırsa, quruluşlar tetraqonal simmetriyaya malik olur. Bu hadisə atomlar kristal quruluşuna daxil olduqda valent elektronlarının qismən ayrılması ilə izah olunur, yəni quruluşda qəfəsin ümumi istifadəsinə valent elektronlarının bir hissəsi verilir. Atomlarda valent elektronlarının belə tam ayrılmaması onların quruluşunda qonşu elementlərlə müqayisədə, atomlararası məsafənin kəskin

artması ilə təsdiq olunur.

Kristallokimyəvi əlamətlərinə görə elementlərin dövri sistemdə paylanması. Hazırda elementlərin dövri sisteminin 10-dan çox variantı mövcuddur. Bu variantlarda ümumi prinsiplər saxlansa da bəzi elementlərin yerləşməsində dəyişikliklər müşahidə olunur. Bəzən elementlər fiziki xassələrinə görə qruplaşdırılır. Bu halda müəyyən fiziki xassəyə görə bir qrupda yerləşən element, digər fiziki xassəyə görə başqa qrupa düşür. Ümumi kimyəvi xassələrinə görə elementlərin yarımqruplara ayrılmasında da çatışmamazlıqlar müşahidə olunur. Belə ki, elementlərin xassələri digər elementlərlə qarşılıqlı təsirə görə təyin olunur, belə qarşılıqlı təsirdə hansı elementin xassəyə necə təsir etdiyini müəyyənləşdirmək çətindir. Elementlərin dövri sistemdə paylanmasına, onların quruluşu nöqtəyi-nəzərdən baxıldıqda göstərilən ziddiyyətlər müşahidə olunmur. Buna əsaslanaraq elementlər quruluş əlamətlərinə görə də sistemləşdirilir.

I a yarımqrupunun elementləri (Li, Na, K, Rb, Cs) adi şəraitdə həcmə mərkəzləşmiş kubik quruluş yaradır, atomlararası məsafə uyğun olaraq (3.03; 3.71; 4.62; 4.87 və 5.26 Å-dir, Ib yarımqrup elementlərinin (Cu, Ag və Au) atomları üzvlərə mərkəzləşmiş kubik quruluş yaradır və ən qısa atomlararası məsafələr, uyğun olaraq 2.55; 2.88 və 2.87 Å-dir, yəni yarımqrupda yerləşən elementlər atomlararası məsafələrinə görə fərqlənir.

II yarımqrup elementlərin quruluşunda kəskin fərq müşahidə olunmur. II a yarımqrupuna daxil olan elementlər (Be, Mg, Ca, Sr və Ba) normal metallik quruluşla səciyyəlidir, IIb yarımqrupunun elementləri (Zn, Cd və Hg) anomal metallik quruluşa malikdir və qismən K=8-N qaydasına tabe olur.

IIIa yarımqrupuna Sc, Y, La (lantanoidlər), IIIb yarımqrupuna isə B, Al, Ga, In və Tl elementləri daxildir. Sonuncu elementlər anomal kristal quruluşuna malikdirlər. B və Al elementlərinin Sc yarımqrupuna deyil, Ga yarımqrupuna aid edilməsinin səbəbi bu elementlərin xarici elektron örtüyünün oxşarlığı ilə izah olunur. B, Al və Ga atomlarının xarici elektron örtüklərinin quruluşu

uyğun olaraq $2s^22p'$, $2s^23p'$ və $4s^24p'$, Sc atomunun isə $3d^4s^2$ -dir.

IVa yarımqrupun (Ti, Zr, Hf və Th) elementləri metallara xas quruluşa malikdir, IVb yarımqrupun (C,Si, Ge,Sn və Pb) elementləri isə əsasən almaz tip quruluşlarla səciyyələnir.

Va yarımqrupun (V, Nb və Ta) elementləri həcmə mərkəzləşmiş kubik qəfəs, V b yarımqrupun (N, P, As, Sb, Bi) elementləri isə əsasən molekulyar sıxyerləşmə və molekulyar laylı quruluşlar yaradır.

VIa yarımqrupun (Gr, Mo, W) elementləri həcmə mərkəzləşmiş kubik qəfəs yaradır, VI b yarımqrupun (O, S, Se, Te) elementlərinin atomları $K=8-N$ qaydasını ödəyərək həlqəvəri və zəncirvari molekulyar quruluşlar əmələ gətirir.

VIIb yarımqrupunun elementləri halogenlər və hidrogen Yum-Rozeri qaydasına tabe olaraq molekulyar tip quruluşlar yaradır.

Beləliklə, kimyəvi elementlərin kristal quruluşu əsasında sistemləşdirilməsi, onların oxşar cəhətlərini aydınlaşdırmağa imkan verir.

17.3. Intermetallik birləşmələrin kristallokimyası

Intermetallik birləşmələr metalların bir-birilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gəlir (N.S.Kurnakov, 1900 il). Bu tip fazalarda metal atomları əsasən bərk məhlul yaratdığından, ilk tədqiqatlarda bu birləşmələr üçün dəqiq kimyəvi formul yazmaq mümkün olmurdu. Intermetallik birləşmələr kimyasının problemləri, rentgenquruluş təhlili üsulu ilə bu fazaların quruluşları öyrənildikdən sonra həll olunmuşdur.

Metal sistemlərinin hal diaqramlarında bir sıra fazalar dar və geniş homogenlik sahəsinə malik olur. N.S.Kurnakov kimyəvi tərkibinə görə, bu fazaları «daltonit» və «bertollid»lərə ayırır. Daltonitlər heç olmasa bir «sinqulyar» nöqtəyə malik daimi tərkiblə səciyyələnir, bertollidlər homogenlik sahəsi çox dar olan halda belə müəyyən bir tərkiblə səciyyələnir.

Kimyəvi birləşmələrin formullarında elementlərin əmsallarının tam ədədliyi (Dalton qanunu) valentliyin tam ədədliyi qaydası ilə

təyin olunur. Sintez şəraitindən və termodinamiki tarazlıqdan asılı olaraq birləşmədə bu və ya digər elementin əmsalları valentliyə uyğun gəlməyən ədədlər ola bilər, yəni bu birləşmələrdə elementlər müxtəlif valent halında olur. Məsələn: Fe_3O_4 ($Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$). Əmsallarını tam ədədlərlə ifadə etmək mümkün olmayan birləşmələr üçün ekvivalent vəziyyətlər sisteminin mislindən istifadə olunmalıdır. Valentliyin tam ədədliyi və buna uyğun əmsallar, geniş istifadə olunduğu halda, ekvivalent vəziyyətlər sisteminin mislinə uyğun kristallokimyəvi tam ədədlik inkişadək geniş inkişaf tapmamışdır.

Intermetallik birləşmələrin çoxlu sayda quruluşlarının açılmasına baxmayaraq, araşdırmalar nəticəsində ciddi qanunauyğunluqlar çıxarmaq mümkün olmamışdır. Quruluşların təhlilində iki məsələnin vacibliyi göstərilir:

1. Quruluş tipləri, onların sistemləşdirilməsi, oxşar cəhətləri və əsas nümayəndələri;

2. Birləşmələrin quruluşuna və kimyəvi tərkibinə təsir edən faktorlar.

Intermetallik birləşmələrin sistematikasını üçün aşağıdakı əlamətlər əsas götürülür: sadətərkibli birləşmələrin quruluş tiplərində ümumi və fərqli quruluş elementləri; kimyəvi tərkib; simmetriya; quruluşda müəyyən stabil atom qruplarının olması və atomların koordinasiyası. Bu tip birləşmələrin quruluşunda geniş yayılmış koordinasiya çoxüzlülər: kuboktaedr, rombododekaedr, ikosaedr, tetraqonal antiprizma (tomson kubu), triqonal prizma, oktaedr və tetraedrdir. Intermetallik birləşmələrin quruluş tipinə təsir edən əsas faktorlardan biri də kimyəvi rabitədir. Kimyəvi rabitə quruluş tipini təyin etməklə bərabər, quruluş vahidinin seçilməsində də xüsusi rolu var. Heterodesmik quruluşlarda əsas quruluş vahidləri 0-ölçülü (molekulyar), birölçülü (zəncirvari), ikiölçülü (laylı) və üçölçülü (karkas) tiptir. Belə fazalarda, kovalentlik zəif olduğundan, göstərilən quruluş tiplərini dəqiq ayırmaq çətinlik törədir. Buna görə də intermetallik birləşmələrin kristallokimyəvi təsnifatında atomların koordinasiyası əsas götürülür. Ancaq bu əlamətin seçilməsində də müəyyən ziddiyyətlər

yanır. Belə ki, birləşmənin tərkibində iri və kiçikölçülü atomlar ola bilər. Hansı tip atomların koordinasiyası əsas götürülməlidir? Iriölçülü atomların ətrafında müxtəlif tip koordinasiya çoxüzlülərin yaranma imkanı böyük, kiçikölçülü atomlar ətrafında məhdud sayda olur. Bu da sonuncunun koordinasiyasını əsas qəbul edib, iriölçülü atomun koordinasiyasının dəyişməsinə görə sistemləşmə aparmağın əlverişliyini göstərir.

Quruluşların kristallokimyəvi təsnifatında tiplər arasında düzgün genetik əlaqənin müəyyən edilməsi, yeni birləşmələrin proqnozlaşdırılmasında xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Göstərilənlər metalların quruluşu üçün də səciyyəvi olduğundan, ilk metallik elementlərin quruluşu əsasında intermetallik birləşmələrin quruluşunu araşdırmaq daha məqsədyönlüdür. Bəzi intermetallik birləşmələrin quruluşuna təmiz metalların quruluş tiplərindən törəmə kimi baxmaq olar. Məsələn: kubik sıx yerləşməyə malik misin quruluşunda Cu atomlarının bir hissəsi digər atomlar ilə əvəz olunduqda və quruluş bir 4-tərtibli ox və yaxud da bir 3-tərtibli ox istiqamətində dartıldıqda, uyğun olaraq, tetraqonal və romboedrik formalar yaranır. Bu deformasiya nəticəsində ilkin formanın bir elementar qəfəsi saxlanılır və ya ilkin qəfəsin bir neçəsindən yeni formanın qəfəsi yaranır.

Cədvəl 17.1

Mis quruluş tipindən törəmə birləşmələr

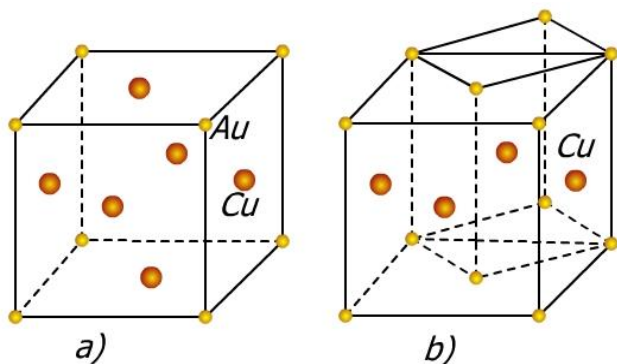
| Çevrilmənin tipləri | Kubik sıra | Tetraqonal sıra | Rombik sıra | Romboedrik sıra |
|----------------------------|--------------------------|--|--------------------|------------------------|
| I tip | Cu Cu ₃ Au | γ-Mn CuAu SrPb ₃ | PtCu ₃ | Hg |
| II tip | Pt ₇ Cu | TiAl ₃ ZrAl ₃ | — | PtCu |

Cədvəl 17.1-dən görüldüyü kimi, Cu-quruluş tipində Cu₃Au

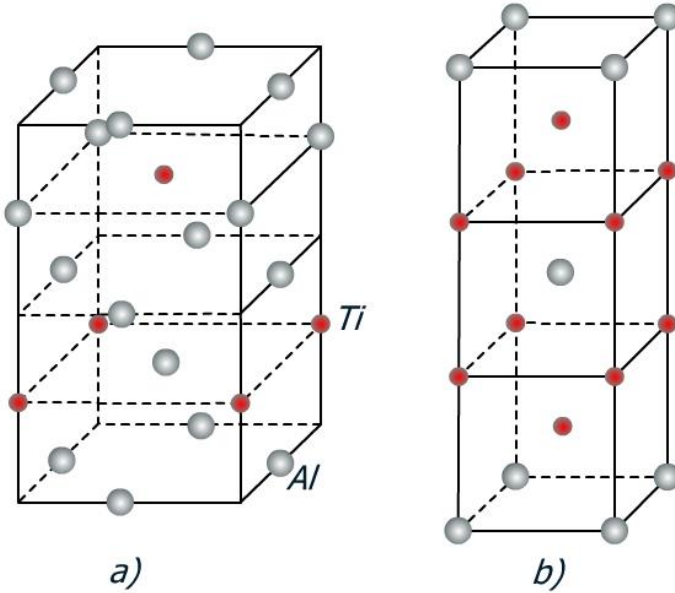
və SrPb_3 birləşmələri kristallaşır (şəkil 17.10a), birincinin quruluşunda $\text{Cu} \rightarrow \text{Au}$, ikincinin quruluşunda isə $\text{Cu} \rightarrow \text{Sr}$ və Pb əvəz olunması nəticəsində kubik sıxyerləşməyə malik quruluşlar əmələ gəlir.

2 $\text{Cu} \rightarrow 2\text{Au}$ əvəz olunması nəticəsində isə tetraqonal CuAu quruluşu yaranır (şəkil 17.10b).

II tip (cədvəl 17.1) quruluşlar atomların yerdəyişməsi hesabına əmələ gəlir. Həcmə mərkəzləşmiş kubik sıxyerləşmə ilə təyin olunan $\alpha\text{-Fe}$ quruluşunda Fe atomlarının Ti , Al və ya Cr , Al əvəz olunması nəticəsində tetraqonal simmetriyalı Cr_2Al , TiAl_3 tipli quruluşlar (şəkil 17.11a,b) yaranır.



Şəkil 17.10. Cu_3Au və ya SrPb_3 kristal quruluşu (a) CuAu quruluşu (b).



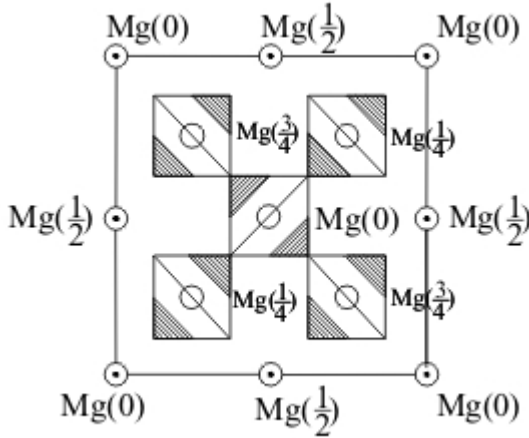
Şəkil 17.11. TiAl₃ kristal quruluşu (a)
Cr₂Al kristal quruluşu (b).

Intermetallik fazaların quruluş tipinə üç əsas faktor təsir edir: 1-atomların ölçüləri; 2-elektron konsentrasiyaları; 3-komponentlərin elektromənfiliklərinin fərqi.

Bu faktorlar komponentlərin təbiətindən və sintez şəraitindən asılı olaraq müxtəlif dərəcədə təsir edir. Atomların radiusları nisbətinin qiymətindən asılı olaraq Laves fazaları, valent elektronlarının kimyəvi tərkibdəki atomların sayına nisbətinin qiymətindən asılı olaraq Yum-Rozeri fazaları, komponentlərin elektromənfiliklərinin fərqi çox olduqda isə ion-metallik rəbitəli intermetallik fazalar yaranır. Birinci və ikinci faktorlar arasında kəskin fərq müşahidə olunmur.

Intermetallik birləşmələr sırasında ən geniş tədqiq olunan fazalar sıxyerləşmə ilə səciyyələnən Laves fazalarıdır. Bu fazalar, elektron konsentrasiyalarının 1.3 qiymətində, atomların həcmliəri nisbəti A:B-

2:1 olduqda və radiusların qiymətinin $r_A : r_B = \sqrt[3]{2} : 1 = 1.26$ münasibətində yaranır və AB_2 tərkibi ilə səciyyəlidir. Laves fazalarında A və B atomlarının radiusları 1.06-1.38 arasında dəyişir. Burada A-iri ölçülü, B-isə kiçik ölçülü atomlara uyğun gəlir.



Şəkil 17.12. Laves fazası $MgCu_2$ kristal quruluşu.

A=K, Na, Ca, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Fe, Cu, Au, Mg, Bi, Re, Ag, Pb; B=W, Fe, Cu, Au, Mg, Bi olur. Komponentlərin ölçüsündən asılı olaraq bir birləşmə üçün kiçik olan atom, digər komponent iştirak etdiyi halda, böyük ola bilər və tərsinə. Laves fazaları kompakt kristal quruluşlarına malikdir, koordinasiya ədədləri: $A=16(4A+12B)$, $B=12(6B+6A)$ olur. Maraqlıdır ki, bu fazalarda eyni tip atomlar arasındakı məsafə (A-A və ya B-B) adətən kristallarda həmin elementlərin A və B atomları arasındakı A-B məsafəsindən kiçik olur.

Laves fazaları üçün üç tip quruluş geniş yayılmışdır:

$MgCu_2$; $MgZn_2$ və $MgNi_2$ tip quruluşlar (şəkil 17.12). Mg atomları kubik almaz tip quruluş yaradır, Cu-atomlarının yaratdığı boş tetraedrlər təpələrini ümumiləşdirir (şəkil 17.12-də tetraedr formalı çoxüzlülər). Quruluşda hər bir Cu atomu 6 Cu ilə

$d_1 = \frac{a\sqrt{2}}{4}$ məsafədə və 6 Mg ilə bir qədər aralı $d_2 = \frac{a\sqrt{11}}{8}$ (a kubik qəfəsin parametridir) məsafədə yerləşir. Hər bir Mg atomu $4Mg\left(d_3 = \frac{a\sqrt{3}}{2}\right)$ və $2Cu\left(d_3 = \frac{a\sqrt{11}}{8}\right)$ məsafələrdə yerləşir. Aşa-

ğıda göstərilən kristallik fazalar Laves fazaları üçün səciyyəvidir: MgCu₂ (1.25); MgNiZn (1.23); MgCo_{0.7}Zn_{1.3} (1.20); MgNi_{1.8}Si_{0.2} (1.28); MgAg_{0.8}Zn_{1.2} (1.15); ZrW₂ (1.14); (FeBe)Be₄ (1.06); (PbBe)Be₄ (1.11); (Cu_{0.9}Ba_{0.1})Be₂ (1.12); AgBe₂ (1.27); (AuBe)Be₄ (1.14); TiBe₂(1.28); TiCo₂(1.15); PbAu₂(1.22); NaAu₂(1.33); KBi₂ (1.30); BiAu₂(1.26) (mötərizələrdə r_A/r_B nisbətlərinin qiymətləri verilir).

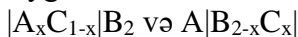
MgZn₂(z=4) tip quruluşda Zn atomları heksaqonal sıxyerləşmə əmələ gətirir, laylar arasında Mg atomları elə yerləşir ki, onların vəziyyəti vyursitin (ZnS) quruluşunda Zn və S atomlarının vəziyyətinə uyğun gəlir. Hər bir Mg atomu 12Zn atomları ilə, hər bir Zn atomu isə 6Zn və 6Mg atomları ilə əhatə olunur. MgZn₂ tip quruluşla səciyyələnən Laves fazaları: MgZn₂(1.17); MgCuAl (1.18); MgCu_{1.5}Si_{0.5} (1.24); MgAg_{0.9}Al_{1.1} (1.12); CaMg₂ (1.23); CaAgAl (1.37); CrBe₂(1.13); MnBe₂ (1.16); FeBe₂ (1.12); YBe₂ (1.20); ReBe₂ (1.21); MoBe₂ (1.24); WBe₂(1.25); WFe₂(1.11); TiFe₂(1.14).

MgNi₂ tip quruluşda da heksaqonal sıxyerləşmə yaranır, ancaq laya perpendikulyar istiqamətdə köçürmənin qiyməti iki dəfə artır. Bu tip quruluşlara aşağıdakı birləşmələr malik olur: MgNi₂ (1.29); MgCuAl (1.18); Mg(Zn, Cu)₂ (1.21); MgAg_{0.4}Zn_{1.6} (1.16); MgCu_{1.5}Si_{0.5} (1.24); TiCo₂ (1.15).

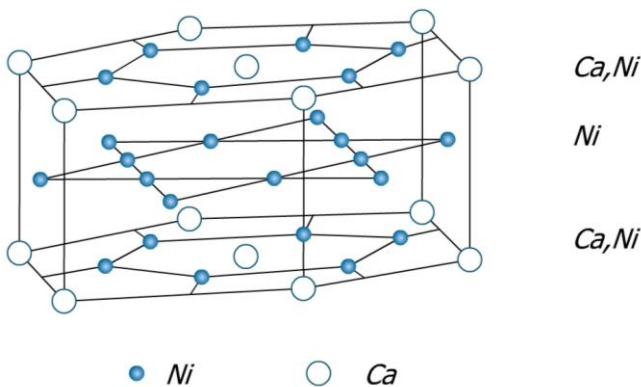
Göstərilən quruluş tipində A atomunun k.ə. 16(4+12), B atomunun k.ə. isə 12(6+6) olduğundan, quruluşlarda orta k.ə. – 13.33-dür, bu təmiz metalın koordinasiya ədədindən (12) çoxdur. Bu əlamət, Laves fazaları quruluşlarının sıxyerləşməyə meyilliyini göstərir.

Göstərilən birləşmələrdən aydın olur ki, Laves fazalarının

bəzilərinə formal AB_2 tərkibi saxlanılmır, yəni fazalar üçkomponentli kimi verilir. Bu halda komponentlərin bir qismi bərk məhlul yaratdığından, tərkiblər yalnız formal üçkomponentli kimi olur. Belə fazalar üçün ümumi formulları aşağıdakı kimi vermək daha məqsəduyğundur:



Laves fazalarından başqa, sıx yerləşmə ilə səciyyəlonən digər stexiometrik tərkibli fazalar da mövcuddur. Belə fazalar əsasən $MgZn$, $CaNi_5$, W_6Fe_7 , $TiNi_3$ tip quruluşlarda kristallaşır. $CaNi_5$ tip quruluşda ($z=1$), Ca atomları heksaqonal qəfəsin düyünlərində yerləşir, Ni atomları isə heksaqonal müstəvi tor yaradır (şəkil 17.13), $r_A/r_B \leq 1.6$ olur. Aşağıdakı intermetallik birləşmələr, $CaNi_5$ tip quruluş yaradırlar: $LiNi_5$, $CaCo_5$, $CeNi_5$, $PrNi_5$, $ThCo_5$, $ThNi_5$, $BaPt_5$, $CaCu_5$, $CaZn_5$, $SrAg_5$, $BaAg_5$, $BaAu_5$, $La_{1.2}Cu_{4.8}$, $LaZn_5$, $Ca_{1.2}Cu_{4.8}$, $CdNi_5$, $Th_{0.6}Zn_{5.4}$.



Şəkil 17.13. $CaNi_5$ kristal quruluşu.

Cədvəl 17.2-də atomların radiusları nisbətini, atomların koordinasiya ədədini və koordinasiya çoxüzlülərin formasını nəzərə almaqla, intermetallik birləşmələrin K.B.Bokiyə görə sistemləşdirilməsi verilmişdir. Kuboktaedr koordinasiyalı quruluşlarda atomlar sıxyerləşmə əmələ gətirir. Bu halda

radiusların nisbətinin qiyməti deyil ($r_{Zr}/r_{Al}=1.21$), effektiv radiusların eyniliyi əsas rol oynayır.

Cədvəl 17.2

**Intermetallik birləşmələrin təsnifatı
(koordinasion çoxüzlünün formasına görə)**

| Quruluş tipləri | | Uyğun quruluş tiplərinin kimyəvi tərkibi | Atomların radiusları nisbəti |
|-----------------|-----------------------------------|---|------------------------------|
| k.ə. | k.ç. | | |
| 12 | Kuboktaedr heksaqonal sıxyerləşmə | Mg, Mg ₃ Cd, MnCu ₂ Sn | 1-1.23 |
| 12 | Kuboktaedr kubik sıxyerləşmə | Cu, γ-Mn, Cu ₃ Au, CuAu, SrPb ₃ , PtCu ₃ , Hg, Pt ₇ Cu, TiAl ₃ , ZrAl ₃ , AlCu ₃ , PtCu | 1-1.21 |
| 12 | hər iki tip kuboktaedr | La, Ni ₃ Ti(4l.sıx.yer); (6l.s.y.); Au _{7.5} Cd ₁₀ In ₁₅ (8l.s.y.); Sm (9l.s.y.; 12 lay. sıx. yer; 5l.s.y.) | — |
| 12 | ikiosaedr | α-Mn, β-Mn, W ₃ O(β-W), β-U, Ti ₅ R ₂₄ , Cr ₃ Si, δ-V ₂ Ni, MgCu ₂ , MnZn ₂ , CaCu ₅ , Th ₂ Ni ₁₇ , ThMn ₁₂ , NaZn ₁₃ . | 1.05-1.50 |
| 10 | pentaqonal prizma | MnAl ₆ , Mn ₂ Hg ₅ | — |
| 8 (+6) | Kub | α-Fe, Pa, CsCl, MnAu, NaTl, Fe ₃ Al, Cr ₂ Al, AuCd, Tl ₇ Sb ₂ , Li ₂₂ Pb ₅ , γ-1, Cu ₅ Zn ₈ , Cu ₉ Al ₄ | 1-1.37 |
| 8 (+2) | Tomsonkubu | CuAl ₂ | 1-1.56 |
| 6 | Triqonal prizma | CrB(TlS), AlB ₂ , α-ThSi ₂ | 1-1.89 |

Müxtəlif ölçülü metal atomları saxlayan birləşmələrin quruluşu üçün ikiosaedr formalı koordinasyon çoxüzlü səciyyəvidir. Ikiosaedrin təpələrində yerləşən atomların ölçüsünün, onun mərkəzində yerləşən atomun ölçüsünə nisbəti 1.08-dir. Bu

koordinasyon çoxüzlülərdə k.ə. 14, 15, 16, 24 olur və üzləri üçbucaqlardan təşkil olunur.

Kubformalı koordinasyon çoxüzlü saxlayan quruluşlarda (α -Fe quruluş törəmələri) atomların paylanması, tərkibdən asılı olaraq parametrlərin müxtəlif istiqamətlərində psevdoperiodlar yaranır. Məsələn: Ti_7Sb_2 və $Li_{22}Pb_5$ fazalarında parametrlər uyğun olaraq $a'=3a$ və $6a$ olur.

Tetraqonal antiprizma formalı (tomson kubu) koordinasyon çoxüzlü, kiçikölçülü atomların böyükölçülü atomlarla əhatə olunmasından yaranan quruluşlar üçün səciyyəvidir. Bu quruluş tiplərində ($CuAl_2$) antiprizmalar kvadrat üzlərlə birləşərək sütun əmələ gətirir. Birinci koordinasiya sferasında 8 atom yerləşir ($Cu \rightarrow 8Al$), ikinci koordinasyon sferaya daxil olan Cu atomlarının Cu-Cu məsafəsi, Cu-Al məsafəsindən kiçik olur, Al atomu isə 15 təpəli koordinasyon çoxüzlünün daxilində yerləşir ($11Al+4Cu$).

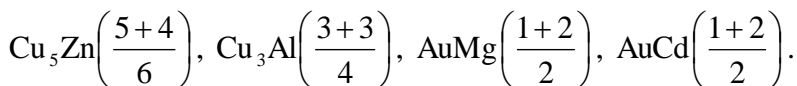
Atom radiuslarının nisbəti böyük olduqda triqonal prizma formalı koordinasyon çoxüzlü yaranır. Bu prizmalar tilləri, təpələri və ya üzləri ilə birləşərək müxtəlif quruluş tipləri yarada bilər. Belə polimerləşmə nəticəsində quruluşda tetraqonal piramida və tetraedr formalı boşluqlar yaranır.

Intermetallik birləşmələrin quruluşunda kiçik ölçülü atomlar ətrafında çox nadir halda 10 təpəli-pentaqonal prizma formalı koordinasyon çoxüzlülər yaranır.

Atomların radiusları fərqi daha kəskin artdıqca oktaedr ($r_A/r_B=2.42$) və tetraedr ($r_A/r_B=4.45$) formalı koordinasyon çoxüzlülər yaranır. Bu tip çoxüzlülər sadə və mürəkkəb tərkibli qeyri-üzvi birləşmələrin quruluşlarında geniş yayılmışdır.

Yum-Rozeri (1926-cı il) göstərmişdir ki, bir sıra intermetallik birləşmələrin və ya ərintilərin əmələ gəlməsi, elektron konsentrasiyası ilə əlaqədar olan müəyyən qanunauyğunluqlara tabe olur. Yum-Rozeri fazalarının əsasını keçid metalları Cu, Ag, Au, həmçinin Mn, Fe, Ni, Rh, Pd, Pt elementlərinin, Be, Mg, Zn, Cd, Hg, Al, Ga, In, Sn, Si, Ge, Sb elementləri ilə birləşmələri təşkil edir. Elektron konsentrasiyalarının qiyməti $3/2$ -yə yaxın olduqda, yeni kristallik β -fazası yaranır. Bu qiymət aşağıdakı

birləşmələrdə reallaşır:



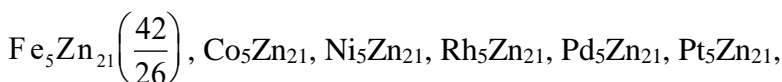
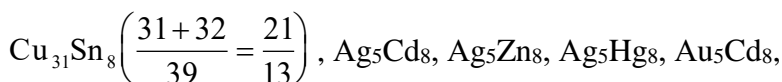
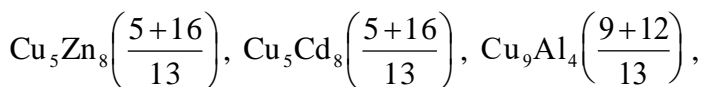
β -faza əsas üç quruluş tipinin birində təzahür edir:

1) Həcmə mərkəzləşmiş kubik quruluş (A:B=1:1) - CuZn, CuBe, CuPd, AgMg, AuZn, NiAl, FeAl, CoAl, MnAl, PdAs.

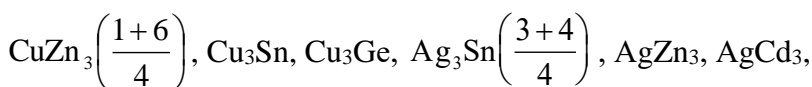
2) 20 atom saxlayan kubik quruluş (β -Mn tip quruluş) - Ag₃Al, Au₃Al, γ -Cu₅Si, CoZn₃;

3) atomları heksaqonal sıxyerləşmə yaradan quruluşlar - Cu₃Ga, Cu₅Ge, AgZn, AgCd, Ag₃Al, Ag₃Ga, Ag₃In, Ag₃Sn, Ag₇Sb, Au₅Sn.

Elektron konsentrasiyasının qiyməti 21/13 yaxın olduqda, kubik elementar qəfəslə γ fazası yaranır. Belə quruluş tipi aşağıdakı intermetallik birləşmələrdə müşahidə olunur:



Elektron konsentrasiyasının qiyməti 7/4 çatdıqda, sıxyerləşmə əmsalı yüksək olan, yeni heksaqonal faza yaranır. Belə quruluş aşağıdakı birləşmələr üçün səciyyəvidir:



$Ag_5Al_3(14:8)$, $AuCd$, $AuZn_3$, Au_3Sn , Au_3Hg , $FeZn_7$.

Beləliklə, Yum-Rozeri fazalarının əmələ gəlməsində atomların ölçüləri deyil, elektron konsentrasiyalarının qiymətləri böyük əhəmiyyət daşıyır.

Cədvəl 17.3-də müəyyən qanunauyğunluqlar çıxarmaq üçün bir metallik elementin, dövrü sistemin digər qrup elementləri ilə əmələ gətirdiyi fazalarının quruluşlarına nəzər salınır.

Cədvəl 17.3-də, III və IV qrupları Sintl xətti ayırır. Bu xəttədən sağda, adi valent qaydasını ödəyən və ion-kovalent quruluşlar üçün səciyyəvi olan birləşmələr kristallaşır, solda isə valent qaydasına tabe olmayan və quruluşu «elektron konsentrasiyası» ilə təyin olunan intermetallik birləşmələr yerləşir.

Cədvəl 17.3

Mg elementinin müxtəlif qrup elementlər ilə birləşmələri (MgB)

| B elementi yerləşən qruplar | I | II | III | IV | V | VI | VII |
|-----------------------------|----------------------|--------------------------------|------------------------------------|--------------|-----------------|-----------------|--------------------|
| Mg- birləşmələri | Mg_2Cu $MgCu_2$ | $MgZn_2$ $MgCd_2$ $MgCd$ | Mg_4Al_3 Mg_3Tl_2 $MgTl$ | Mg_2Si | Mg_3Bi_2 | MgO $MgTe$ | MgF_2 MgS_2 |
| Kristal quruluşları | elektron quruluş | | | anti-flüorit | anti- La_2O_3 | $NaCl$ ZnS | P CdS_2 |

Aktiv metallarla (qələvi, qələvi torpaq və nadir torpaq) IIb yarımqrupun (Zn , Cd , Hg) və III və IV qrupun (Ga , In , Tl , Sn , Pb) metallarının əmələ gətirdiyi bəzi birləşmələr elektron konsentrasiyasına və valentlik anlayışına tabe olmur, belə bərk fazalar Sintl fazaları adlanır.

Sintl fazalarının, yuxarıda göstərilən fazalardan fərqlinin biri də, bu tip birləşmələrin quruluşunda atomlararası məsafənin azalması, yəni quruluşlarda kimyəvi rabitənin metallik xarakterinin azalması və kovalentliyin artmasıdır. Sintl fazaları $CsCl$, $NaTl$ və AB_3 tip quruluşlarda kristallaşır.

Sintl fazalarının CsCl tip quruluşları β -fazanın quruluşuna oxşar olur, ancaq elektron konsentrasiyaları qiymətcə fərqlənir. Quruluşlarda formal həcmə mərkəzləşmə saxlanılmasına baxmayaraq, mərkəzləşmənin düyünlərində müxtəlif tip atomların yerləşməsi, quruluşların psevdoperiodlara malik olmasına gətirir. Bu tip quruluşlar aşağıdakı birləşmələr üçün səciyyəvidir:



(mötərizədə elektron konsentrasiyasının qiyməti verilir).

NaTl tərkibli Sintl fazasında almaz tip quruluş yaranır. Na atomları bir tip karbon atomunun vəziyyətində, Tl atomu bu vəziyyətdən $\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4}$ məsafədə digər karbon atomlarının vəziyyətində yerləşir. Hər bir Na və Tl atomları bərabər məsafələrdə 4Na və 4Tl atomları ilə əhatə olunur. Bu tip quruluşlar Li elementinin Zn, Cd, Ga və In elementləri ilə birləşmələrində reallaşır və radiusların nisbəti vahidə yaxın olur. NaSn fazası da bu tip quruluş yaradır.

AB₃ tərkibli fazaların quruluşunda kubik qəfəsin təpələrində nisbətən aktiv A atomları, üzələrində isə B atomları yerləşir. Bu tərkibli Sintl fazaları həndəsi AuCu₃ fazasının quruluşuna oxşardır, ancaq bundan fərqli olaraq kristallaşma prosesində bərk məhlul yaratmırlar. A komponentlərinə Ca, Sr, La, Ce elementləri, B-komponentlərinə isə Sn, Tl, Pb elementləri uyğun olur. AB₃ tərkibli fazalara LiBi₃, LiCd₃, LiHg₃, NaPb₃, CaTl₃, CaSn₃, CaPb₃, LaSn₃, LaPb₃, CeSm₃, CePb₃, SrPb₃ (tetraqonal simmetriya olan halda $c/a=1.014$) aiddir.

Məlumdur ki, güclü ion polyarlaşması nəticəsində ion-metallik və ya kovalent-metallik aralıq kimyəvi rabitə yaranır. Bu tip rabitələr AX tərkibli sadə oksidlərin və sulfidlərin quruluşunda reallaşdığından belə birləşmələrin kristallokimyəvi araşdırılmasına ayrıca baxılacaqdır.

17.4. Binar və üçkomponentli birləşmələrin kristallokimyası

Binar və üçkomponentli birləşmələrin quruluşu haqqında əsaslı məlumatlar qeyri-üzvi kristallokimyanın qaydalarını bu quruluşlar üzərində nümayiş etdirməyə və bir sıra qanunauyğunluqları aşkarlamağa imkan verir. Bu hissədə model konsepsiyalarından başqa, atomların qarşılıqlı təsiri kimyəvi rabitələrin yaranması baxımından da təhlil olunacaqdır. Bu tip quruluşlarda oksidlər, sulfidlər və halogenlər oxşar quruluş yaratdığından, hər üç qrup birləşmələr birgə təhlil edilir.

A. Binar birləşmələrin kristallokimyası. Binar birləşmələrin quruluşu haqqında məlumatların çox olması, araşdırmanın hansı istiqamətdə – tərkib kateqoriyasına, koordinasiya ədədinə və ya kimyəvi rabitənin tipinə görə aparılması seçimini yaradır. Quruluşların kimyəvi tərkibin dəyişmə kriteriyası əsasında araşdırılmasında, k.ə. və kimyəvi rabitənin nəzərə alınması kristallokimyanın təhlil üsullarından biridir. Yuxarıda qeyd etdik ki, tərkibə görə binar birləşmələr üç qrupa ayrılır: AB, AX və XY, burada A, B-metallik, X, Y isə qeyri-metallik elementlərdir. AB tip birləşmələrin quruluşu, inter-metallik birləşmələrə aid bəhsdə araşdırıldığından, bu hissədə AX və XY tərkibli binar birləşmələrin quruluşlarının təhlilinə baxılacaqdır.

Məlumdur ki, daimi tərkibli binar birləşmələrin tərkibə görə sistemləşməsində komponentlərin birinin digərinə nəzərən miqdarının dəyişməsi əsas kimi qəbul olunur. Söylənilənləri nəzərə alaraq tərkibin dəyişmə ardıcılıqlı aşağıdakı binar birləşmələr yazmaq olar:

AB, AB₂, AB₃, AB₄,
A₂B₃, A₂B₅, A₂B₇, A₂B₉,
A₃B₄, A₃B₅, A₃B₇, A₃B₈,
A₄B₅, A₄B₇, A₄B₉, A₄B₁₁,
:::

Bu sırada məhdudiyəti valentlik və simmetriya nəzəriyyəsi yaradır. Simmetriya nəzəriyyəsinə görə məhdudiyət, binar birləşmənin hər bir komponentinin fəza qrupunun yalnız bir ekvivalent vəziyyətlər sistemində olması ilə izah olunur. Əgər 230 fəza qrupuna nəzər salsaq, hər bir qrup koordinatları və misilləri ilə səciyyələnən müəyyən ekvivalent vəziyyətlər sistemində malikdir, yəni fəza qruplarında ekvivalent nöqtələrin miqdarında müəyyən məhdudiyət mövcuddur. Məsələn: $P2/m$ fəza qrupunda 000 və ya $0\frac{1}{2}0$ və ya $\frac{1}{2}00$ vəziyyətlərində yerləşən ekvivalent nöqtənin misli -1 , xoz və ya $x\frac{1}{2}z$ vəziyyətlərində yerləşən nöqtələrin misli -2 , xyz vəziyyətlərində yerləşən nöqtələrin misli 4 olur, yəni $P2/m$ fəza qrupuna uyğun ekvivalent nöqtələrin misli $1,2$ və 4 -dür və binar birləşmələrin hər bir komponenti bu vəziyyətin birində yerləşə bilər. Bu fəza qruplarına müvafiq binar birləşmələr A_1B_1 ; A_1B_2 ; $A_1B_4(A_2B_2=A_1B_1, A_2B_4=AB_2)$ olur. Mövcud qruplarında ekvivalent vəziyyətlər sistemini nəzərə alaraq simmetriyaya görə aşağıdakı binar birləşmələrin mümkünlüyünü göstərmək olar:

A_1B_1 ; A_1B_2 ; A_1B_3 ; A_1B_4 ; A_1B_6, A_1B_8 ;
 A_1B_{12} ; A_1B_{16} ; A_1B_{24} ; A_1B_{48} ;
 A_2B_3 ; A_3B_4 ; A_3B_8 .

Valentlik nəzəriyyəsi bu 13 münasibətdən ikinci sırada göstərilən 4 münasibəti kənar edir. Ancaq bu sıraya daxil olan «qeyri-valent» binar birləşmələrə də təsadüf edilir. Məsələn: UB_{12} birləşməsinin quruluşunda U və B atomları kubik sinqoniyasının fəza qrupunun, misli 4 və 48 olan olan ekvivalent vəziyyətlərində yerləşir, yəni binar birləşmənin tərkibi U_4B_{48} olur. Bu qayda binar birləşmələri çox ümumi şəkildə sistemləşdirir. Binar birləşmələrin quruluşunda atomların k.ə. və kimyəvi rabitələr müəyyən qədər

bir-birilə əlaqədar olduğundan bu hadisələr sonrakı araşdırmalarda birgə izlənilir.

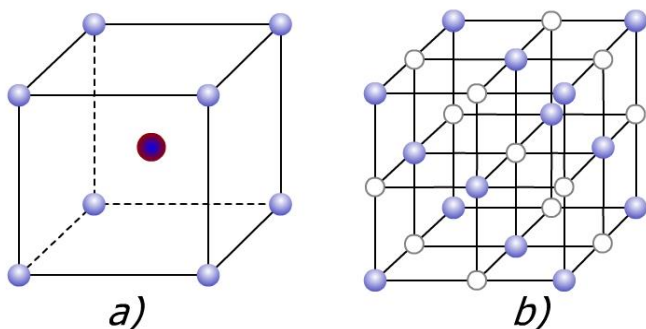
Ion tip rabitə əsasən halogenidlərin, oksidlərin və bir sıra qeyri-üzvi turşuların duzlarının quruluşu üçün səciyyəvidir. Bu quruluşların bəziləri ion tip rabitəyə aid edilsə də, kovalent rabitənin olması tam inkar olunmur.

Tam ion rabitəli quruluşların tipik nümayəndəsi qələvi metalların halogenləridir, bu quruluşlarda bir valentli ionlar, demək olar ki, tamamilə ionlaşır.

Halogenidlərin quruluşlarında əsasən anionlar sıx yerləşmə əmələ gətirirlər və quruluş A:X nisbəti ilə təyin olunur. Bu birləşmələr üçün CsCl, NaCl, CdCl₂, CaF₂ tip quruluşlar səciyyəvidir.

A:X=1:1 olan halda CsCl tip quruluşda, iriölçülü Cs⁺ kationu Cl⁻ anionu ilə birgə formal həcmə mərkəzləşmiş kubik sıx yerləşmə yaradır (şəkil 17.14a). Quruluşda Cs⁺→8Cl⁻ və Cl⁻→8Cs⁺ əhatə olunur. Kub formalı koordinasiya çoxüzlü yaranır. Bu quruluş tipində CsCl, CsBr, CsI, NH₄Cl, NH₄Br, NH₄S, TlCl, TlBr, TlI birləşmələri kristallaşır.

NaCl tip quruluşlarda Na və Cl ionları üzləmərkəzləşmiş kubik qəfəs yaradır və Na⁺→6Cl⁻; Cl⁻→6Na⁺-la əhatə olunaraq, oktaedri formalı koordinasiya çoxüzlü əmələ gətirir (şəkil 17.14b).



Şəkil 17.14. a) CsCl kristal quruluşu; b) NaCl kristal quruluşu.

Qələvi metalların halogenidləri CsCl, CsBr, CsJ, NH₄Cl, NH₄Br, NH₄I və keçid elementlərin oksidləri TiO, VO, MnO, FeO, NiO və sadə sulfidlərin bəziləri NaCl tip quruluşlarda kristallaşır. Bu quruluş tipində Na atomunun vəziyyətində metal atomlarının yerləşməsi bir neçə halda ola bilər:

a) metal atomları Na atomunun vəziyyətində statistik paylanır və NaCl quruluşunun simmetriyası saxlanılır. Məsələn: γ -LiTiO₂, α -NaTiO₂, NaErO₂, Na₂CeO₃ və s.;

b) metal atomları kubun həcm diaqonalına perpendikulyar lay əmələ gətirərək növbələşir...ABCABC..., quruluşun simmetriyası, kubik simmetriyadan romboedrikə keçir. Məs: LiNiO₂, AgBiS₂, AgBiSe₂, aşağıtemperaturlu TlSbTe₂, TlBiTe₂ fazaları və s.;

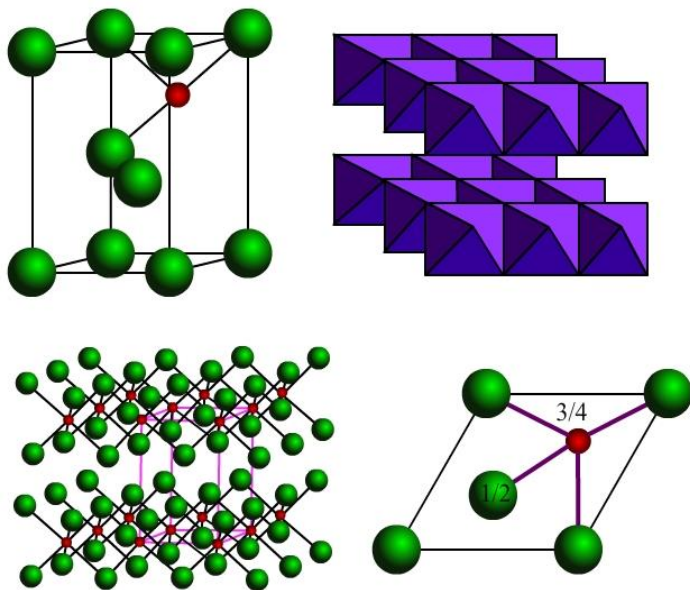
c) hər iki tip metal atomları tillərin birinə perpendikulyar laylar əmələ gətirir. Bu halda simmetriya kubikdən tetraqonala dəyişir. Məsələn: LiMe^{III}O₂, Me^{III}-Fe, In, Tl, TR və s.

Son illər sadə heterovalent izomorf əvəz etmə ilə ($2M^{2+} \rightarrow Na^+Me^{3+}$ və $J^- \rightarrow O^{2-}$), oktaedr layları aralarındakı boşluğa əlavə element atomlarını yerləşdirməklə NaCl tip quruluşa malik birləşmələr sintez edilmişdir. Belə birləşmələr ümumi Me^IMe^{III}O₂ tərkibi ilə səciyyələnir, burada M^I=Na⁺, K⁺, Rb⁺; M^{III}=Sc, In, Tl olur. Məsələn: NaCrSe₂, NaCrS₂ və Na₂SnO₃=Na(Na_{1/3}Sn_{2/3})O₂, NaVS₂, NaVSe₂, Na_{0.8}TiS₂ və Na_{0.95}TiSe₂. Bu kristallik fazalar qara rənglidir və yüksək elektrikkeçiriciliyinə malikdir. Titan atomları saxlayan birləşmələr metallik xarakteri və güclü paramaqnit xassəsi ilə səciyyələnir (293°C-də 1.73 əvəzində $\mu_{\text{eff}}=0.61$ olur).

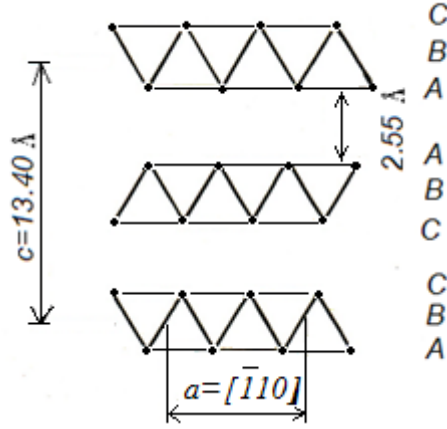
A:X=1:2 nisbətində, əsasən laylı kristal quruluşları yarıdır. CdCl₂ və PbJ₂ quruluşlarında hər bir Cd²⁺→6Cl⁻(Pb²⁺→6J⁻) Cl⁻→3Cd²⁺(J⁻→3Pb²⁺) ilə əhatə olunur. Anionlar kubik sıx yerləşmə əmələ gətirir və oktaedrik boşluqların yarısında kationlar yerləşir. Oktaedrlərin yaratdığı boş və dolu laylar qəfəs parametrlərinin biri istiqamətində növbələşir (şəkil 17.15). Bu quruluş tipində Mg(OH)₂, Ca(OH)₂, Cd(OH)₂ və bir sıra ikivalentli keçid metalların hidroksidləri Mn(OH)₂, Fe(OH)₂, Co(OH)₂, Ni(OH)₂

kristallaşır. Keçid elementləri Ti, V, Mn, Fe, Zn, Co, Mg, Ca, Cd, Ge və Pb diyodidləri; Mg, Mn, Fe və Co dibromidləri; dördvalentli elementlərin xalkogenidləri: TiS_2 , $TiSe_2$, $TiTe_2$, ZrS_2 , $ZrSe_2$, PtS_2 , $PtSe_2$, $PtTe_2$, SnS_2 və s. bu tip quruluşlar yaradır.

Oktaedr laylarında Me-O rabitələri müəyyən kovalentliyə malik olur (ion-kovalent xarakterlidir). Məsələn: $Mg(OH)_2$ quruluşunda hər bir oksigen atomu müəyyən qədər deformasiya olunmuş tetraedrdə yerləşir. Bu tetraedr üç metal və bir hidrogen atomundan təşkil olunur və tetraedre uyğun valent bucağı çox kiçilir ($Me-O-Me=100^\circ$). Bu göstərir ki, oksigen atomunun sp^3 hibrid orbitalına yaxın orbiti kovalent rabitə yaradır. $CrOOH$ birləşməsinin quruluşunda da oktaedr layı əmələ gəlir, ancaq burada hidrogen atomlarının miqdarı, $Mg(OH)_2$ layı tərkibində olan hidrogen atomlarının miqdarından iki dəfə az olduğundan, oksigen atomları hidrogen rabitəsinin yaranmasında iştirak edir. Buna görə də $CrOOH$ quruluşunda laylar elə yerləşir ki, oksigen atomları 2.55 \AA məsafəsində bir-biri üzərinə düşür (şəkil 17.16).



Şəkil 17.15. $CdCl_2$ kristal quruluşu.



Şəkil 17.16. CrOOH kristal quruluşunda oktaedr layları.

AX₂ tərkibli birləşmələrdə əsasən ion-kovalent təbiətli rabitələr müşahidə olunur, yəni rabitənin kovalentliyini və ya ionluğunu bir adla təyin etmək mümkün olmur, məsələn: CaF₂ və ya TiO₂ quruluşları. TiO₂ təbiətdə tetraqonal simmetriyalı üç modifikasiya yaradır – rutil, anataz və brusit. Hər üç polimorf formada Ti⁴⁺ → 6O²⁻ və O²⁻ → 3Ti⁴⁺ atomu ilə əhatə olunur, titan atomu ətrafında oktaedr formalı koordinasiya çoxüzü, oksigen atomu ətrafında isə bərabərtərəfli üçbucaq yaranır. Polimorf formalar (TiO₆) oktaedrlərinin tilləri ilə birləşmələrinə görə fərqlənir (şəkil 17.17a). Bu tip quruluş yaradan birləşmələrdə r_k/r_a nisbəti 0.41-0.73 arasında dəyişir ki, bu da k.ə. altı olan hala uyğun gəlir. Bu quruluş tipində MgF₂, MnF₂, FeF₂, CoF₂, NiF₂, ZnF₂, OsO₂, IrO₂, GeO₂, SnO₂, PbO₂ birləşmələri kristallaşır. Ferromaqnit xassəli CrO₂ və yüksək təzyiqlik və temperaturda (160 kbar, 1300°C) SiO₂ (stişovit) mineralı da bu tip quruluş yaradır. Anionların əhatəsi onların sp² hibrid orbitallarının rabitədə iştirakını göstərir. Bu tip quruluşlarda metal atomların koordinasiya çoxüzlülərinin deformasiya uğraması Yan-Teller effekti ilə izah olunur. Yan-Teller effekti - konfigurasiyanın qeyri-stabilliyinə və ya daxili asimetriyaya-

ya əsaslanır. Bu effekt haqqında ümumi təsəvvür üçün $\text{Cu}^{2+}(3d^9)$ ionunun oktaedrik sahədə - $t_{2g}^6(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})e_g^3(d_{x^2-y^2}$ və $d_{z^2})$ konfigurasiyasına baxmaq olar.

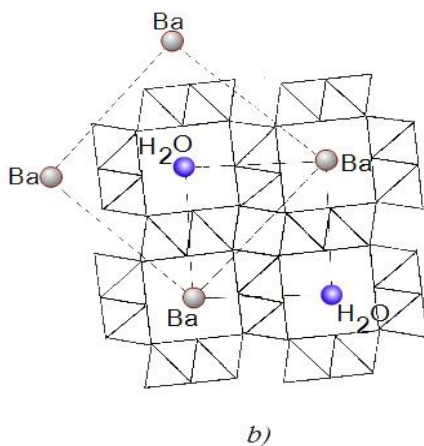
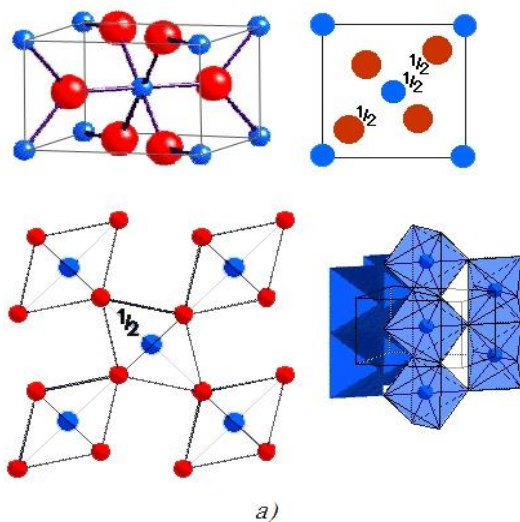
e_g^3 qrupunun $d_{x^2-y^2}$ və d_{z^2} orbitallarında üç elektron vardır, yəni orbitallar x və y oxu və z oxu istiqamətlərdə liqandlara yönəlmişdir, bu istiqamətlərdə qarşılıqlı təsir müxtəlif olduğundan e_g^3 orbitalları iki ekvivalent olmayan hissəyə ayrılır.

Bu atomlararası məsafənin iki qrupa ayrılmasına və ya oktaedrin deformasiyasına səbəb olur. Məsələn: CrF_2 və CuF_2 tərkibli kristallar güclü deformasiyaya uğramış rutil tip quruluşa malik olur, bunlar üçün A-X məsafələri:

$$\begin{aligned} \text{Cr-4F} &= 2.00 \text{ \AA} \text{ və } \text{Cr-2F} = 2.43 \text{ \AA} \\ \text{Cu-4F} &= 1.93 \text{ \AA} \text{ və } \text{Cu-2F} = 2.27 \text{ \AA} \end{aligned}$$

olur.

Mn", Fe", Co" və Ni" diflüoridlər otaq temperaturunda paramaqnitdirlər, aşağı temperaturda onlarda antiferromaqnitizm müşahidə olunur. Belə ki, FeF_2 -də t_{2g} vəziyyəti iki dəfə tutulur, iki yaxın məsafə $\text{Fe-F} = 1.99$ və dörd Fe-F məsafəsi 2.12 \AA olur.



Şəkil 17.17. a) Rutil TiO_2 quruluşu; b) $\text{BaMn}_8\text{O}_{16}\text{H}_2\text{O}$ quruluşu.

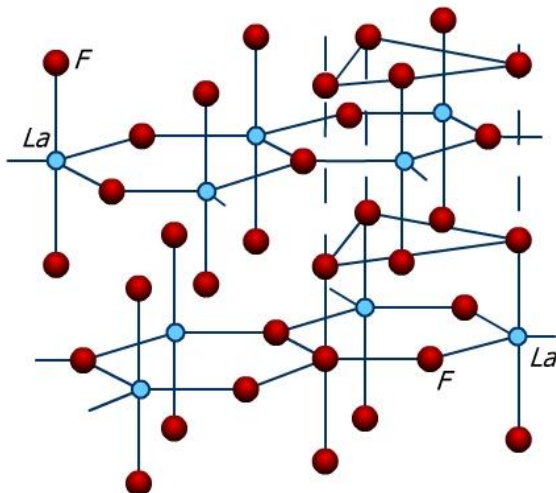


və həmçinin WGe_2O_6 , TaCr_2O_6 birləşmələri rutil tip quruluş yaradır. Bu qəfəslərdə Me^{II} və Me^{V} paylanması rutil qəfəsinin c parametrlərini üç dəfə artırır.

Məlumdur ki, rutil tip quruluşlar oktaedr sütunlarından təşkil olunmuşdur (şəkil 17.17a). Ədəbiyyatda bir sıra oktaedr sütunlu quruluşlar, bu mineralın quruluşundan törəmə kimi verilir. Məsələn: β - MnO_2 (piroluzit) və ramsdellit quruluşunda ikiqat oktaedr sütunları yaranır, bu sütunlar oktaedrlərin kənar təpələrini ümumiləşdirərək karkas tip quruluş yaradır. Rutil quruluşunda sütunların miqdarı 1:1 nisbətində, MnO_2 quruluşunda 2:2 nisbətində olur. Bəzi hallarda MnO_2 kristalları stexiometrik tərkibdən kənara çıxır, yəni oksigen atomunun OH qrupuna çevrilməsi nəticəsində $Mn^{4+} \rightarrow Mn^{3+}$ çevrilir. Ramsdellit tip quruluşda diaspor ($AlOOH$) və hetit ($FeOOH$) mineralları kristallaşır. Quruluşda H atomu hidrogen rabitəsi yaradır, $OH...O$ məsafəsi 2.65 \AA olur. Hidrogen saxlamayan birləşmələrdə bu məsafə $\sim 3.35 \text{ \AA}$ bərabərdir. Bu tip quruluşlardakı kanallara kiçikölçülü atomlar daxil olur. Məsələn: $LiMeO_2$ birləşməsinin quruluşu, $Me=Sm, Eu, Gd$. Oktaedr sütunlarının nisbətinin dəyişməsi quruluşdakı karkas boşluqlarının həcmi artırır və bu halda boşluqları iriölçülü Ba atomu və ya su molekulu doldurur (şəkil 17.17b). Bu tip birləşmələr ümumi $A_xMnO_2 \cdot yH_2O$ tərkibi ilə səciyyələndirilir ($A=K, Ba$). Oktaedr sütunlarının 2:3 nisbətində psilomelan mineralının quruluşu əmələ gəlir, iriölçülü kanallarda Ba və H_2O yerləşir, ümumi tərkib $Ba_x(H_2O)_{2-x}Mn_5O_{10}$ olur ($0.5 < x < 0.75$). Ba atomunun koordinasiyasına üç cüt oksigen atomu və 2 su molekulu daxil olur.

A:X=1:3 olan hal. Üçvalentli elementlərin halogenidləri və hidooksidləri AX_3 tərkibli laylı quruluşlar yaradır, bu laylarda hər bir $A \rightarrow 6X$ və $X \rightarrow 2A$ ilə əhatə olunur (şəkil 17.3). Quruluş metal atomlarının ətrafında anionların yaratdığı oktaedrlərin tillərini birləşdirməsi nəticəsində yaranır. Oktaedrik kationlar üçvalentli olan halda, layda oktaedr vakansiyaları yaranır, yəni bir anion və ya bir OH qrupu iki kationun koordinasiyasına daxil olur. Belə quruluş tipində $Al(OH)_3$, AsS_3 , SbJ_3 , BiJ_3 , $SeCl_3$, $AlCl_3$, α - $IrCl_3$, $RhCl_3$, α - $TiCl_3$, VCl_3 , $FeCl_3$ və aşağıtemperaturlu $CrCl_3$ və $CrBr_3$ birləşmələri kristallaşır. Oktaedrik vakansiyanın olması anion layında nizamlılığın pozulmasına gətirir.

AX_3 tərkibli birləşmələrdə yeni quruluş tipi tizonit $(La, Ce)F_3$ mineralının quruluşunda müəyyən edilmişdir. Bu mineral CeF_3 və LaF_3 birləşmələrinin yaratdığı bərk məhlulun nəticəsidir. LaF_3 quruluşunda (şəkil 17.18) La atomları ilə F atomlarının 1/3-i heksaqonal lay əmələ gətirir.

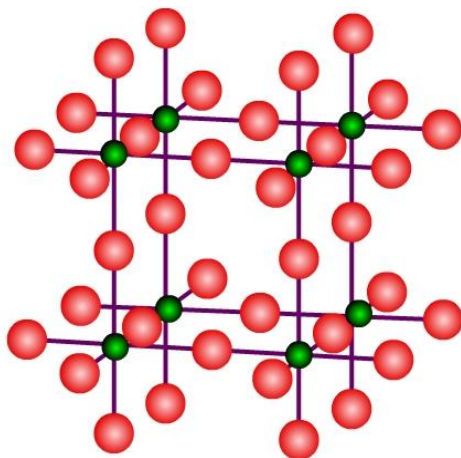


Şəkil 17.18. Tizonit LaF_3 kristal quruluşunda atom layları.

Digər F atomları La atomlarından yuxarı və aşağıda yerləşərək ($La-F=2.36 \text{ \AA}$) lantan atomu ətrafında triqonal piramida formalı koordinasiya çoxüzlü yaradır. Üçlüyü quruluş elementlərinin iki layı yalnız flüor, bir layı isə lantan və flüor atomları saxlayır. Qonşu quruluş elementlərində yerləşən flüor atomları heksaqonal həlqələrin mərkəzlərindən yuxarıda və ya aşağıda yerləşir. Bu atomlar lantan atomu ətrafında ($La-F=2.70 \text{ \AA}$) triqonal prizma formalı ikinci koordinasiya sferası yaradır. Tizonit tip quruluşda: CeF_3 , PrF_3 , NdF_3 , SmF_3 , EuF_3 , HoF_3 , TmF_3 , AcF_3 , $ThOF_2$, UF_3 , NpF_3 , PuF_3 və AmF_3 birləşmələri kristallaşır. Kation vəziyyətlərində müxtəlif tip metal atomları statistik paylanaraq $BaThF_6$ və $BaUF_6$ üçlü birləşmələr yaradır. Metal atomunun flüor

atomları ilə prizmatik əhatə olunması, metal atomlarının d orbitallarının rabitədə iştirakını göstərir.

ReO_3 quruluşunda Re atomları kubik qəfəsin təpələrində, oksigen atomları isə qəfəsin tillərinin ortasında yerləşir. Hər bir $\text{Re}^{6+} \rightarrow 6\text{O}^{2-}$ və $\text{O}^{2-} \rightarrow 2\text{Re}^{6+}$ -la rabitə yaradır və renium atomu ətrafında anionlar oktaedr formalı koordinasiya çoxüzü əmələ gətirir. Oktaedrlər təpələri ilə birləşərək irihəcmli vakansiyaya malik karkas əmələ gətirir (şəkil 17.19). ReO_3 tip quruluşlar və onların törəmələri müxtəlif tərkibli metal oksidləri, flüoridləri üçün səciyyəvidir. Məs: TiOF_2 , CaPbF_6 , $\text{Sc}(\text{OH})_3$, $\text{In}(\text{OH})_3$, VF_3 , RuF_3 , RhF_3 , PdF_3 , InF_3 və s.



Şəkil 17.19. ReO_3 kristal quruluşu.

$\text{Fe}(\text{CN})_3$ birləşməsi ReO_3 quruluşundan törəmə quruluş yaradır, dəmir atomlarının bir hissəsi CN quruluşunun C atomu ilə, digər hissəsi isə həmin quruluşun N atomları ilə birləşdiyindən, qəfəsin həcmi böyüyür və irihəcmli vakansiyalar yaranır. Bu vakansiyaları su molekulu və K atomları doldurur. Berlin abısının $\text{K}[\text{FeFe}(\text{CN})_6]\cdot\text{H}_2\text{O}$ quruluşunda H_2O və K atomları boşluqlarda növbələşir, $\text{K}[\text{FeFe}(\text{CN})_6]$ quruluşunda isə boşluğu yalnız K atomları doldurur. Berlin abısı tip quruluşlarda $\text{K}[\text{MnFe}(\text{CN})_6]$,

$K|CoFe(CN)_6|$, $K|NiFe(CN)_6|$, $K|CuFe(CN)_6|$, $K|RuFe(CN)_6|$ birləşmələr kristallaşır.

Kovalent rabitəli binar birləşmələr. Bu tip rabitəyə malik quruluşları IVb qrupun və ona yaxın qrupların elementləri yaradır. Kristal quruluşlarında kovalent rabitədən ion və ya metallik rabitəyə meyillilik, onların xassələrinin kəskin dəyişməsilə müşayiət olunur. Kovalent rabitəli quruluşlar $A^{III}B^V$ tərkibli GaP, GaAs, GaSb, InAs, AlP, $A^{II}B^{VI}$ tərkibli ZnO, ZnS, ZnSe, CdS, CdSe, CdTe, HgSe və $A^I B^{VII}$ tərkibli CuCl, CuBr, AgJ birləşmələri üçün səciyyəvidir. Kovalent rabitəli quruluşlar üçün bir sıra qanunauyğunluqlar müəyyən olunmuşdur. Tetraedrik quruluşlar üçün Qrimm-Zommerfeld (1926 il) qaydasına görə

$\frac{n_e}{n_a} = 4$ olur, burada n_e - valent elektronlarının sayı, n_a -

birləşmənin formulunda atomlarının sayıdır. $\frac{n_e}{n_a}$ ifadəsinə «valent elektronlarının konsentrasiyası» deyilir. B.Parte (1972 il)

xalkogenidlərin tetraedrik quruluşu üçün $\frac{b_L}{n_a} = \left(\frac{n_e}{n_a}\right) - 4$ ifadəsini

verir, burada b_L bölünməyən elektron cütünün sayıdır.

Koordinasiya ədədi dördədən fərqli olan yarımkeçirici birləşmələr üçün Muzer-Pirson (1960 il) oktet qaydasını göstərir:

$$\frac{n_e}{n_{an}} = 8 - b,$$

burada b – eyniadlı atomlar arasında yaranan rabitənin sayı, n_{an} – anionların ümumi sayıdır. Məsələn: ZnP_2 quruluşunda P atomu spiral formalı zəncirdə yerləşir və hər bir P atomu iki P atomu ilə əlaqə yaradır, yəni $b=2$ olur. Göstərilən qayda $n_e=12$, $n_{an}=2$ olduğu halda ödənilir. Bu qayda, bir sıra birləşmələrin quruluşları üçün doğrudur: $AgInTe_2$ ($n_e=16$, $n_{an}=2$, $b=0$): TiO_2 (16, 2, 0);

BaTiO₃(24, 3, 0); In₂Te₃(24, 3, 0); PbS(8, 1, 0) və s. Bu qaydadan kənara çıxmalar da müşahidə olunur.

Pirson kovalent-ion rabitəli mürəkkəbtərkibli birləşmələr üçün ümumiləşmiş qayda göstərir:

$$\frac{n_e - n_{xx} - n_{mm}}{n_a} = 8$$

Burada, n_e – birləşmənin kimyəvi tərkibindəki atomların valent elektronlarının cəmi; n_{xx} – anion-anion rabitəsində iştirak edən elektronların sayı; n_{mm} – kation rabitəsi yaradan elektronların sayı və ya L cütündən bölünməmiş elektronların sayıdır (rabitədə iştirak etməyən elektronların sayıdır). Bu halda kovalent rabitəyə daxil olan atomların valent elektronlarını istifadə etməsi mütləq deyildir. Belə ki, PbS və ya PbSe birləşmələrinin quruluşunda qurğuşun atomunun formal valentliyi 2 olursa, uyğun olaraq, rabitədə 4 valent elektronundan ikisi iştirak edir. Məsələn: PbSe üçün $\frac{10+0-2}{1}=8$; ZnP₂ üçün $\frac{12+4-0}{2}=8$ olur. Bu qayda k.ə.

altıdan yuxarı olan halda ödənilmir. Məsələn: qiymətli yarımkeçirici və seqnetoelektrik olan SbSJ zəncirvari quruluş yaradır, Sb k.ə. dəyişkən olduğundan qayda ödənilmir.

Kovalent kristalların klassik nümunəsi almaz tip quruluşdur, bu quruluşda hər bir karbon atomunun tetraedr formalı sp³ hibrid orbitalları kovalent rabitənin yaranmasında iştirak edir. Almaz tip quruluşa malik kristallar yarımkeçiricilər texnikasında geniş tətbiq olduğundan ətraflı tədqiq olunmuşdur.

Binar birləşmələr üçün tetraedrik koordinasiya iki quruluş tipi almaza oxşar kubik – ZnS (sfalerit) və eyni kimyəvitərkibli heksaqonal vyursit minerallarının quruluşu üçün səciyyəvidir. Almazın quruluşunda karbon atomlarının yarısını Zn, yarısını isə S-lə əvəz etsək sfalerit mineralının quruluşu alınır. Bu quruluşda Zn→4S və S→4Zn-ə əhatə olunaraq tetraedr formalı koordinasiya çoxüzlü (k.ç.) əmələ gətirir. Başqa sözlə, kükürd

atomlarının yaratdığı üzlərə mərkəzləşmiş kubik sıx yerləşmənin tetraedrik boşluqlarının yarsında Zn atomları yerləşir. Vyursit mineralının quruluşunu sfaleritin quruluşundan S və Zn tetraedrlərini [III] oxu istiqamətində 60° fırlatmaqla almaq olar. Bu halda atomların əhatələri saxlanarsa, kubik sıxyerləşmə heksaqonal sıxyerdəyişməyə keçir. Sfalerit və vyursit mineralının quruluşları eyni prinsip əsasında qurulmuş quruluşlardır. Belə quruluşlara homotip quruluşlar deyilir. A_mB_n tərkibli homotip quruluşlarda A atomu müəyyən məsafələrdə eyni sayda B atomu və eyni sayda A atomu ilə, B atomu da həmin məsafələrdə eyni sayda A və B atomları ilə əhatə olunur. Məsələn: kubik və heksaqonal sıxyerləşməyə malik sfalerit və vyursit tip quruluşlar, CdJ_2 tip laylı quruluşlar, Laves fazaları və s.

Cədvəl 17.4-də verilən birləşmələrdə, quruluşlarda hər bir atom cütünə (AX) səkkiz valent elektronu düşür. Belə birləşmələri yaradan komponentlər, karbon yarımqrupuna nəzərən simmetrik yerləşir (Qrimm-Zommerfeld qaydası). Cədvəl 17.4-də əksər birləşmələr sfalerit tip quruluş yaradır. Qeyri-metal atomlarının ölçüsü kiçik və elektromənfiliyi böyük olduqda vyursit tip quruluşlar reallaşır. Məsələn: BeO, ZnO, AlN və GaN quruluşlar.

Cədvəl 17.4

Sfalerit və vyursit tip quruluşlara malik birləşmələr

| Birləşmələr | Atomlararası məsafə, Å -lə | Birləşmələr | Atomlararası məsafə, Å -lə |
|-------------|----------------------------|-------------|----------------------------|
| AgJ | 2.815 | CuJ | 2.62 |
| CdTe | 2.807 | ZnTe | 2.642 |
| InSb | 2.805 | GaSb | 2.640 |
| SnSn | 2.810 | 1/2(Ge+Sn) | 2.630 |
| CuBr | 2.460 | MgTe | 2.760 |
| ZnSe | 2.447 | AlSb | 2.657 |
| GaAs | 2.448 | | |
| GeGe | 2.450 | 1/2(Si+Sn) | 2.581 |
| | | CuCl | 2.346 |

| | | | |
|------|-------|--------------|-------|
| AIP | 2.36 | ZnS | 2.345 |
| SiSi | 2.352 | GaP | 2.360 |
| | | 1/2(Ga+Si) | 2.401 |
| BeO | 1.645 | AlN | 1.87 |
| BN | 1.565 | β -SiC | 1.887 |
| CC | 1.54 | | |

Sfalerit tip quruluşda sink atomunun vəziyyətində müxtəlif tip metal atomlarının statistik paylanması, binarlıq əlaməti olan üç-komponentli birləşmələr yaradır, məs.: CuSi_2P_3 , CuGe_2P_3 , $\text{Cu}_2\text{Me}^{\text{IV}}\text{X}_3$, $\text{Me}^{\text{IV}}=\text{Ge}$, Sn ; $\text{X}=\text{S}$, Se , Te . Sfaleritin quruluşunda (bir elementar qəfəsin tərkibi Zn_4S_4), Zn atomlarının yarısı Cu və digər yarısı Fe atomları ilə əvəz olunarsa, kubik qəfəs tetraqonal qəfəsə çevrilir. Kubik elementar qəfəsin iki parametri saxlanılır və üçüncü parametr iki dəfə artır, elementar qəfəsin tərkibi - $\text{Cu}_4\text{Fe}_4\text{S}_8$ olur, yəni xalkoprit mineralının quruluşu yaranır.

Vyursit tip quruluşlardan törəmə AgInS_2 və Cu_3AsS_4 tərkibli kristallar da mövcuddur. Bu birləşmələrdə tərkibləri geniş intervalda dəyişən fazalar əmələ gəlir. Bəzi hallarda vyursit tip quruluşlarda müxtəlif tip defektlər yaranır. Məs: γ - $\text{Ga}_2\text{S}_3 \rightarrow \text{Ga}_2\text{S}_3$ -ün quruluşunda Ga atomları Zn atomlarının vəziyyətində statistik paylanır.

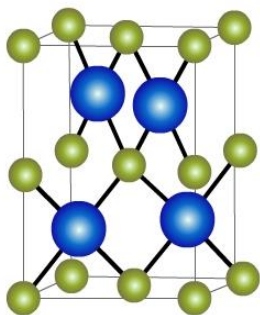
Sfalerit tip quruluşlarda Sc_2Se_3 , Er_2Se_3 , Lu_2Se_3 , Er_2Te_3 , Y_2Te_3 , Yb_2S_3 (vyursit tip defekt quruluş) birləşmələri kristallaşır. Sfalerit və vyursit tip quruluşlarda rabitənin kovalentliyi anion və kationların sp^3 hibrid orbitallarının qarşılıqlı təsiri ilə təyin olunur.

Tetraedrik və oktaedrik quruluşlarda atomlararası məsafə Polinq və Xaqqi tərəfindən təyin olunmuş kovalent tetraedrik və oktaedrik radiuslarla uyğunluq təşkil edir.

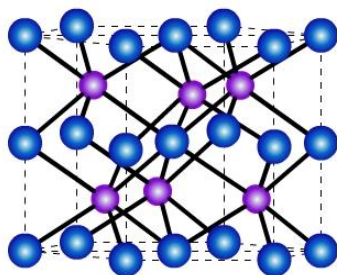
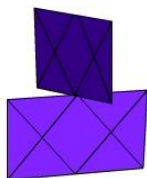
Kovalent rabitə ilə səciyyələnən quruluşlardan biri də PtS tip quruluşdur (şəkil 17.20,a). PtS tetraqonal simmetriyada kristallaşır, S atomu 4Pt atomu ilə tetraedr, hər bir Pt atomu sə 4S atomu ilə kvadrat formalı əhatə olunur. Kükürdün tetraedrik koordinasiyası sp^3 , Pt atomunun kvadrat formalı koordinasiyası isə dsp^2 hibridləşməsinin nəticəsidir. PtS tip quruluşda PdS, PtO

və PdO birləşmələri kristallaşır.

Ən geniş yayılmış quruluş tiplərindən biri də NiAs tip quruluşdur. Bu quruluşda hər bir Ni atomu 6As, hər bi As atomu 6Ni ilə əhatə olunur və uyğun olaraq, oktaedr və triqonal prizma formalı koordinasiya çoxüzlüsü yaranır (şəkil 17.20,b). Bu tip quruluşun əsas əlamətlərindən biri Ni atomlarının vəziyyətlərində vakansiyaların yaranmasıdır. Vakansiyaların son həddinin tərkibi $Me_{0.5}X_1$ uyğundur və bu tərkiblərdə NiAs tip quruluş CdS_2 tip quruluşa keçir. Quruluşda vakansiyada yerləşə biləcək metal atomları, beş qeyri-metal atomları ilə triqonal bipiramida formalı çoxüzlü yaradır, bu halda təkb Me_2X_1 olur. Bu quruluş tipində ümumi tərkibi $Me_{0.5}X_1$ -dən Me_2X_1 qədər dəyişən çoxlu miqdarda birləşmələr kristallaşır. NiAs tip fazalar üçün yarımkəçirici və metallik xassələr səciyyəvidir. Bu fazalardan PdTe və PtSb aşağı temperaturda ifrat keçiricidir və müxtəlif tip: paramaqnit, diamaqnit, ferromaqnit, ferrimaqnit və antiferromaqnit xassələri müşahidə olunur. Rabitədə Ni atomlarının d elektronları iştirak edir.



PtS



NiAs



Şəkil 17.20. a) PtS kristal quruluşu; b) NiAs kristal quruluşu.

Oktaedrik koordinasiyalı kovalent rabitəyə malik quruluşların tipik nümayəndəsi PbS və Bi_2Te_3 tip quruluşlardır. Bu tip quruluşlarda tetraedrik koordinasiyalı quruluşa nəzərən rabitənin ion xarakteri böyük olur. Oktaedrik koordinasiyalı quruluşlarda, hibridləşmədə s - və p - orbitallarından başqa d orbitalları da iştirak edir. Belə quruluşlarda rabitənin ion-metallik xarakteri artdıqca, anionların sıx yerləşmə yaratma meyli yüksəlir. $NaCl$ tip quruluşlarda PbS , $PbSe$, $SnTe$, $SnAs$ birləşmələri kristallaşır. Bu quruluşlarda «kovalent hissənin» təsiri atomlararası məsafədə öz əksini tapır. Belə ki, $Pb-S$ məsafəsi ion radiusları cəminə nisbətən çox kiçik, kristal isə çox aşağı həllolma qabiliyyətinə malik olur.

Bi_2Te_3 birləşməsi Bi_2Te_2S tip quruluşa malikdir. Üzlərə mərkəzləşmiş kubik qəfəsdə olduğu kimi, atomlar (Bi , Te , S) lay əmələ gətirir. Formal olaraq laylar: "ABC ABC" kubik sıx yerləşməyə uyğun olsa da, laylarda Bi , Te , S atomlarının paylanması beşliyəli quruluş elementi yaradır:



Quruluş elementləri daxilində atomlararası məsafə 3.05 və 3.12 Å, valent bucaqları 90° və 89.7° , quruluş elementləri arasındakı məsafə isə 3.69 Å-dir. Bi_2Te_2S quruluşunda Bi , Te , S atomları yerləşən laydan üç istiamətdə düz xətt keçirmək olur. Yuxarıda göstərilən növbələşmələrdə atomlar arasında p -orbitalları vasitəsilə rabitə yaranır.

AX_2 tərkibli birləşmələrin tipik nümayəndəsi FeS_2 (pirit) quruluşudur. Bu mineralın quruluşunda disulfid qrupu (S_2) yaranır. Cl atomunun vəziyyətində qrupun mərkəzi, Na vəziyyətində isə dəmir atomu yerləşir, yəni FeS_2 tip quruluş $NaCl$ tip quruluşun törəməsidir. Fe atomunun ətrafında yerləşən $6S$ atomu müxtəlif S_2 qruplarına aid olur və oktaedr formalı k.ç. yaradır. Pirit tip quruluşda aşağıdakı birləşmələr kristallaşır: RuS_2 , $RuSe_2$, $RuTe_2$, OsS_2 , $OsSe_2$, $OsTe_2$, $PdAs_2$, $PdSb_2$, PtP_2 , $PtAs_2$, $PtSb_2$, $CoPS$, $CoAsS$ və $MeXY$, $M=Rh$, Ir ; $X=P$, As , Sb ,

Bi; Y=S, Se və Te. Göstərilən birləşmələrdə metallik xassələr müşahidə olunsa da, əsasən yarımkeçiricidirlər.

PdSb₂ birləşməsi AuSb₂ birləşməsi ilə aşağı temperaturda bərk məhlul yaradaraq ifratkeçiriciliyə malik olur. PdSb₂ yarımkeçirici xassəli PtSb₂ fazası ilə bərk məhlul yaratmır. FeS₂ quruluşunun bir üçtərtibli ox istiqamətində dartılması nəticəsində pirit mineralının quruluş tipi saxlanılmaqla romboedrik simmetriyalı quruluş yaranır.

AX₂ tərkibli laylı quruluş tipi MoS₂ quruluşunda müşahidə olunur. Bu quruluşda hər bir Mo atomu 6S atomu ilə triqonal prizma formasında əhatə olunur. Hər bir S atomu isə 3Mo atomu ilə rəbitə yaradır. Triqonal prizmalar tilləri ilə birləşərək laylı quruluş yaradır. Bu tip quruluşlarda laylar arasında oktaedrik vakansiyalar mövcud olur. Bu quruluş tipində MoSe₂, MoTe₂, 900°C-dən aşağı temperaturalarda WS₂, WSe₂, α-NbSe₂, α-TaTe₂, NbTe₂ və TaTe₂ birləşmələri kristallaşır. Triqonal prizma koordinasiya çoxüzlü forması molibden atomunun d⁴sp hibrid orbitinin rəbitədə iştirakını göstərir. MoS₂ quruluşunda TI^IIn^{III} → Mo^{IV} tip heterovalent əvəzetmə nəticəsində TIInS₂ tip quruluş yaranır (Ağayev Q.A., Çıraqov M.I.). Bəzi hallarda MoS₂ quruluşunda laylararası boşluqlara qələvi metallar daxil olmaqla Me'_{0.5}MeX₂ tərkibli birləşmələr yaranır, burada Me'=Na, K, Rb, Cs, Me^{VI}=Mo, W, Re, X=S, Se. Məsələn: K_{0.5}ReS₂ və Rb_{0.8}ReS₂. Belə birləşmələr müxtəlif rənglidir və diamaqnit xassəsinə malikdir.

Y₂O₃ quruluşu CaF₂ quruluşlardan alınır. Bu halda Ca və F atomları, Y və O atomları ilə əvəz olunur, oksigen atomları flüor atomları vəziyyətlərinin bir qismini tutur. Bu quruluş tipində α-Mn₂O₃ və In₂O₃ birləşmələri də kristallaşır. Qeyd etmək lazımdır ki, oksigen vakansiyalarının yerini dəyişməklə, bu quruluş tipində nadir torpaq elementlərinin müxtəlif tərkibli oksidlərini almaq olar: Pr₂O₃, Pr₇O₁₂, Pr₉O₁₆, Pr₁₀O₁₈, Pr₁₁O₂₀, Pr₁₂O₂₂, PrO₂.

Al₂O₃ (korund) mineralının quruluşunda oksigen atomları heksaqonal sıxyerləşmə əmələ gətirir, Al atomları isə oktaedrik boşluqların 2/3-ni doldurur. Quruluşda hər bir oksigen atomu 4

alüminium atomu ilə əhatə olunur və kationlar anion ətrafında tetraedr formalı koordinasiya çoxüzlü yaradır. Bu quruluş tipində $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Ti_2O_3 , V_2O_3 , Cr_2O_3 , $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ və Co_2As_3 birləşmələri kristallaşır. Ilmenit FeTiO_3 mineralı da korund tip quruluş yaradır, bu halda növbələşən metal atomları layında Fe və Ti atomları yerləşir. Bu mineralda Fe atomu Mg, Mn, Co, Ni və Cd ilə izomorf əvəz olunur. FeVO_3 , LiNbO_3 , CrRhO_3 , FeRhO_3 birləşmələri və ferromaqnit NiMnO_3 və CoMnO_3 fazaları da korund tip quruluşlarla səciyyəlidir.

B. Üçkomponentli birləşmələrin kristallokimyası.

Üçkomponentli qeyri-üzvi birləşmələr kimyəvi tərkibinə görə iki qrupa ayrılır: ABX-tərkibli birləşmələr və AXY-tərkibli birləşmələr. Birinci halda iki metallik element bir qeyri-metallik elementlə, ikinci halda isə bir metallik element iki qeyri-metallik elementlə birləşmə əmələ gətirir. Kimyəvi tərkiblərindəki fərqlər, bu birləşmələrin quruluşunda da öz əksini tapır. ABX-tərkibli birləşmələrdə kimyəvi formulda olan anionların sayı kationların koordinasiya ədədindən az olur. Buna görə quruluşda xüsusi seçilən komplekslər və ya anion qrupları ayrılır. Məsələn: CaTiO_3 (perovskitin) quruluşunda, bir elementar qəfəsdə üç oksigen atomu olduğu halda Ca-atomunun k.ə. 12, Ti atomunun k.ə. isə 6-dır.

AXY-tərkibli birləşmələrin quruluşunda isə qeyri-metal atomları anion qrupları və ya komplekslər yaradır. Məsələn: CaCO_3 və ya Na_2SO_4 quruluşunda, uyğun olaraq $|\text{CO}_3|^{2-}$ və $|\text{SO}_4|^{2-}$ -tərkibli anion qrupları yaranır. Bu tip birləşmələr mürəkkəbtərkibli oksidlərin – karbonatların, sulfatların, fosfatların, silikatların və s. quruluşu üçün çox səciyyəvidir və belə birləşmələrin quruluşu xüsusi araşdırılacaqdır.

ABX tip birləşmələrdən geniş tədqiq olunan CaTiO_3 (perovskit) və MgAl_2O_4 (şpinel) kristallik fazaları və onların quruluş analoqlarıdır. Belə fazalar dəyərli fiziki xassələrə – seqnetoelektrik, ferromaqnit, antiseqnetoelektrik və s. malik olduğundan, bu birləşmələrin və onların törəmə quruluşlarının kristallokimyəvi araşdırılması xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

ABX_3 tərkibli quruluşlar əsasən ReO_3 quruluşunun (şəkil 17.19) törəməsi hesab olunur. B tip atom Re vəziyyətində və A-tip atom elementar kubun mərkəzində yerləşən halda, ABX_3 – tipli $CaTiO_3$, $NaNbO_3$ və digər birləşmələrin quruluşları yaranır. Bu tip quruluşlarda $Ti^{4+} \rightarrow 6O^{2-}$ (oktaedr); $Ca^{2+} \rightarrow 12O^{2-}$ (kuboktaedr) və $O^{2-} = 2Ti^{4+} + 4Ca^{2+}$ ilə rəbitə yara­dır. Müxtəlif tip koordinasi­on çoxüzlülərdən təşkil olunmuş quruluşlar üçün stabillik faktorunu və ya koordinasi­on çoxüzlülərin bir-birilə ən əlverişli birləşmə kriteriyasını təyin etmək mümkündür.

V.M.Qoldşmidt (1927 il) ABX_3 (perovskit) tip quruluşlar üçün belə bir məsələnin həllini göstərmişdir. Bu tərkibli birləşmələr kubik və deformasiyaya uğramış psevdokubik-tetraqonal və ya rombik qəfəsə malik olur. Kubik qəfəsin təpələrində B - atomu, mərkəzində A-atomu və tillərin ortalarında X atomu yerləşdiyindən, B-X məsafəsi $1/2a$, A-X məsafəsi - kubun üz diaqonalının yarısına $\frac{\sqrt{2}}{2}a$ -ya bərabər olur. Bu halda atom radiusları üçün aşağıdakı şərt ödənilməlidir:

$$r_A + r_X = \sqrt{2}(r_B + r_X)$$

Perovskit tip quruluşların əksəriyyəti kubik simmetriyalı olmadığından, Qoldşmidt bu şərti bir qədər ümumiləşdirmişdir:

$$r_A + r_X = t\sqrt{2}(r_B + r_X)$$

burada t – tolerantlıq (uyğunlaşdırmaq) və ya stabillik faktoru adlanır və quruluşun dəyişməsinə səciyyə­ləndirir. K.ə. 6 olan halda iriölçülü ion radiuslarının qiymətindən istifadə edərək, real perovskit tip quruluşlarda t -nin qiymətinin 0.8-1.0 intervalında dəyişdiyini asanlıqla görmək olar. Həqiqi kubik simmetriyalı nümayəndə tausonit $SrTiO_3$ bu intervalın ortasında ($t=0.9$) yerləşir. Kuboktaedrdə A-X məsafəsinin standart radiuslar cəmindən 6% çox olduğunu nəzərə alsaq, t – faktorunun ciddi

kubik qəfəslər üçün (SrTiO_3 , KNiF_3 , NaTaO_3) vahidə yaxın olduğunu müşahidə edirik. t -nin qiyməti göstərilən hədləri keçdikdə, ABX_3^- tərkibli başqa quruluş tipləri yaranır. Bu qiymət aşağı olduqda quruluş ilmenit - FeTiO_3 tipə, birdən yuxarı olduqda isə kalsit, araqonit, RbNO_3 tipinə keçir (cədvəl 17.5). Cədvəl 17.5-dən aydın olur ki, t -nin qiymətinin dəyişməsindən asılı olaraq, müxtəlif quruluş tipləri: ilmenit \rightarrow perovskit \rightarrow kalsit \rightarrow araqonit \rightarrow RbNO_3 tipləri yaranır. Quruluş tiplərinin sərhədində yerləşən maddələr dimorf xassəyə malik olur. Məs: CaCO_3 kalsit və araqonit tip quruluşlar. Araqonit tip quruluşun k.ə. böyükdür (ionlar daha kompakt yerləşir), buna görə də yüksək təzyiqdə stabilləşir.

Cədvəl 17.5-də birləşmələrin yerləşməsini morfootrop sıra adlandırmaq olar, yəni quruluş tiplərinin qanunauyğun dəyişməsi tərkibin və termodinamik şəraitin dəyişməsi ilə müşayiət olunur.

Perovskit CaTiO_3 quruluş tipində aşağıdakı birləşmələr kristallaşır:

1. Oksidlər ABX_3 , $A=\text{Ca, Sr, Ba}$; $B=\text{Ti, Zr, Hf, Ce, Tc}$; $\text{SrTiO}_{2.5}$; $\text{SrVO}_{2.5-2.7}$ və $\text{BaFeO}_{2.5}$ birləşmələrində ədəbiyyatda oksigen atomlarının vəziyyətində vakansiyalar olduğu göstərilir, ancaq oksigen atomları iriölçülü kationlarla (A) birgə sıx yerləşmə əmələ gətirdiyindən vakansiyaların yalnız B tip atomların vəziyyətində olduğunu görmək olar;

2. TRBO_3 tərkibli oksidlər, $B=\text{Ti, Al, Sc, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga, LaMnO}_3, \text{La}_{2/3}\text{TiO}_3$ (La vəziyyətində defektlər yaranır), $\text{Pb}(\text{Sc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Pb}(\text{Fe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{La}(\text{Me}^{\text{II}}_{0.5}\text{Ru}_{0.5})\text{O}_3$, $\text{Me}^{\text{II}}=\text{Mg, Ni, Zn}$; $\text{Me}^{\text{II}}(\text{Ni}_{0.5}\text{Me}^{\text{VI}}_{0.5})\text{O}_3$; $\text{Me}^{\text{II}}(\text{Ni}_{1/3}\text{Me}^{\text{V}}_{2/3})\text{O}_3$, $\text{Me}^{\text{II}}=\text{Sr, Ba}$; $\text{Me}^{\text{V}}=\text{Nb, Ta, Sb}$; $\text{Me}^{\text{VI}}=\text{W, U, Te}$; $\text{BaMe}^{\text{IV}}\text{O}_3$, $\text{Me}^{\text{IV}}=\text{Th}$ -dən Am qədər;

3. Flüoridlər KBF_3 , $B=\text{Mg, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn}$;

4. Oksiflüoridlər $\text{Me}^{\text{I}}\text{NbO}_2\text{F}$, $\text{Me}^{\text{I}}=\text{Li, Na, K}$;

5. Xloridlər və bromidlər CsBCl_3 və CsBBr_3 , $B=\text{Cd, Hg}$; CsAuCl_3 , CsCaCl_3 , KMnCl_3 ;

6. Sulfidlər ATiS_3 ; $A=\text{Sr, Ba}$; AZrS_3 , $A=\text{Ca, Sr, Ba}$;

7. Antiperovskit tip birləşmə: Ag_3JS .

Cədvəl 17.5

**ABX_3 -tərkibli birləşmələrdə t - qiymətlərindən
asılı olaraq quruluş tiplərinin dəyişməsi.**

| Mineral və birləşmələrin kimyəvi tərkibi | t | Quruluş tipi, k.ə. |
|---|----------|---------------------------|
| Heykilit $MgTiO_3$ | 0.76 | ilmenit |
| ilmenit $FeTiO_3$ | 0.78 | 6:6:4 |
| pirofanit $MnTiO_3$ | 0.80 | |
| perovskit $CaTiO_3$ | 0.86 | perovskit |
| tausonit $SrTiO_3$ | 0.91 | 12:6:6 |
| maqnezit $MgCO_3$ | 1.20 | kalsit |
| rodokrozit $MnCO_3$ | 1.26 | 6:3:3 |
| kalsit $CaCO_3$ | 1.35 | |
| araqonit $CaCO_3(KNO_3)$ | 1.35 | araqonit |
| stronsianit $SrCO_3$ | 1.47 | 9:3:4 |
| viterit $BaCO_3$ | 1.56 | |
| $RbNO_3$ | 1.65 | $RbNO_3$ |
| $CsNO_3$ | 1.75 | 12:3:5 |

Bu tip quruluşlarda ideal kubik tip qəfəs yalnız aşağıdakı birləşmələrdə müşahidə olunur:

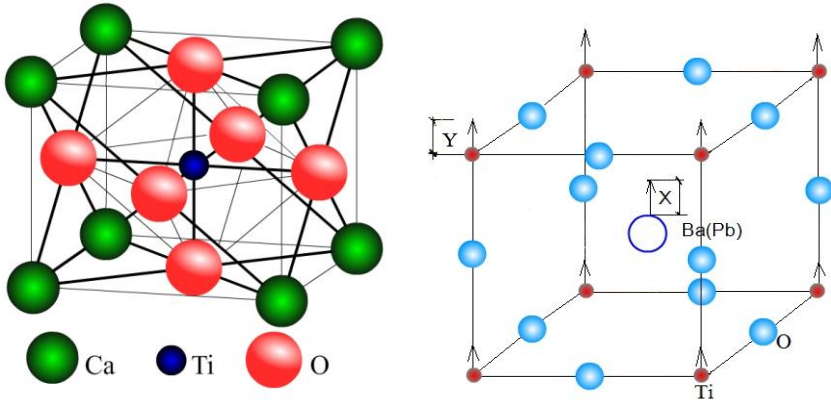
| | | | |
|--------|--------|--------|--------|
| $SrTi$ | $CaTi$ | $EuTi$ | KM |
| O_3 | O_3 | O_3 | nF_3 |
| SrZ | BaZ | LaM | KFe |
| rO_3 | rO_3 | nO_3 | F_3 |
| SrH | BaH | | KC |
| fO_3 | fO_3 | | oF_3 |
| SrS | BaS | | KNi |
| nO_3 | nO_3 | | F_3 |
| | | | KZ |
| | | | nF_3 |

Qəfəsləri qismən deformasiya olunmuş quruluşlar:

| | | |
|--------------------|----|-----------------|
| PbTiO ₃ | (3 | KM |
| forma) | | gF ₃ |
| PbZrO ₃ | | KCu |
| | | F ₃ |
| PbHfO ₃ | | RbC |
| | | uF ₃ |
| NaNbO ₃ | (4 | KCr |
| forma) | | F ₃ |
| KNbO ₃ | (4 | |
| forma) | | |

Bu kristallik fazalar böyük texniki əhəmiyyət kəsb edir. BaTiO₃ formaları aşağı temperaturlarda stabil olub, seqnetoelektrik xassələrinə malikdir. NaNbO₃, PbZrO₃, RbHfO₃ antiseqnetoelektrikdirlər. Ferromaqnit xassəyə dördvalentli manqanla bərk məhlul yaradan fazalar malik olur. LaCo_{0,2}Mn_{0,8}O₃ və La_xSr_{1-x}MnO₃; GdFeO₃ və LaFeO₃ antiferromaqnetikdirlər.

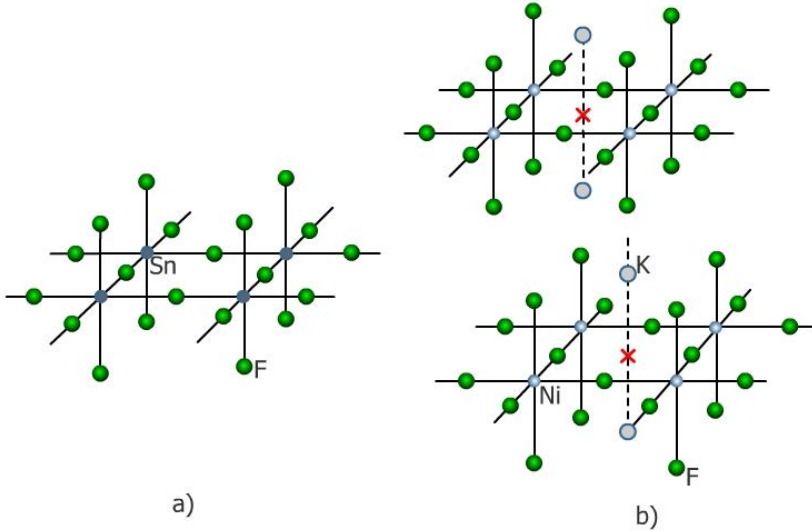
Perovskit tip quruluşlarda seqnetoelektrik xassələrinin olması, quruluş deformasiyası ilə əlaqələndirilir. Şəkil 17.21-də BaTiO₃ və PbTiO₃ formalarında, Br(Pb) atomlarının bir istiqamətdə sürüşməsi nəticəsində kubik qəfəsin tetraqonal qəfəsə çevrilməsi əks olunur. Bu tip quruluşlarda deformasiya əsasən kubik simmetriya saxlanılmaqla B vəziyyətində olan atomların yükü kəskin fərqlənən atomlarla əvəz olunması nəticəsində yaranır. Məsələn: Ba₂|BaMe^{IV}O₆| Me^{IV}=U, Np, Pu. Quruluşda oksigen atomu Ba və Me^{VI} atomları arasındakı məsafənin yarısında deyil, Me^{VI} atomuna yaxın yerləşir.



Şəkil 17.21. Perovskit tip quruluşun deformasiya olunmuş BaTiO_3 və PbTiO_3 formaları.

Deformasiya olunmuş perovskit tip quruluşda volframlı bürünc Na_xWO_3 ($X=0.32-0.93$) kristallaşır, metallik parıltıya malik bu birləşmə, elektriki yaxşı keçirir.

Perovskit CaTiO_3 və ReO_3 birləşməsinin əsas quruluş elementi-təpələri ilə birləşmiş oktaedr toru, öz stabilliyini bir sıra kristallik fazalarda saxlayır. Bu quruluş fraqmenti SnF_4 , PbF_4 , NbF_4 birləşmələrinin quruluşu üçün də səciyyəvidir (şəkil 17.22a). Quruluşlar diskret oktaedr torlarından təşkil olunur. Bəzən oktaedr torları ölçüsü böyük olan ionlarla sementləşir (şəkil 17.22b) və nəticədə MeAlF_4 -tərkibli fazalar yaranır, burada $\text{Me}=\text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Tl}$ ola bilər.



Şəkil 17.22. a) SnF_4 quruluş elementi; b) K_2NiF_4 quruluşundan iki lay.

Əgər quruluşda n sayda oktaedr toru olarsa, ümumi tərkibi $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ kimi səciyyələndirmək olar, burada $\text{A}=\text{K}, \text{Rb}, \text{NH}_4, \text{Tl}, \text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba}, (\text{La}, \text{Sr}), \text{Nd}, \text{Cs}$ ola bilər, $n=2$ və ya 3 olan halda tərkib uyğun olaraq $\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7$ və $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ olur.

Maraqlı quruluş tipi PbO layı ilə SnF_4 torunun növbələşməsindən yaranır. Belə quruluş tipində $\text{Bi}_2\text{NbO}_5\text{F}-(\text{NbO}_3\text{F})^{2-}(\text{BiO})_2^+$, həmçinin $(\text{TiO}_2\text{F}_2)^{2-}(\text{BiO})_2^+$ və $\text{Ba}_2\text{MeF}_6=(\text{MeF}_4)^{2-}(\text{BaF})_2^+$ -tərkibli birləşmələr kristallaşır. $\text{Me}=\text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cu}$. Bu quruluş tiplərində quruluş elementləri müxtəlif variantlarda növbələşə bilər, məsələn:

.... $\text{PbO SnF}_2 \text{PbO}$

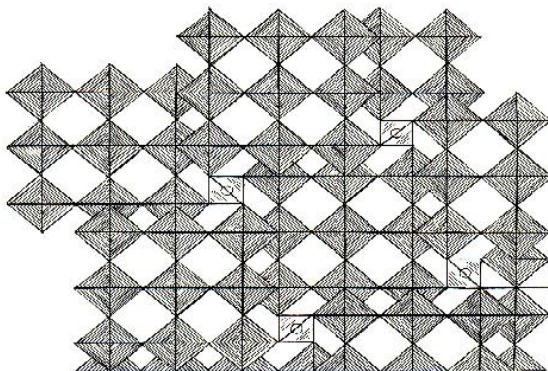
.... $\text{PbO CaTiO}_3 \text{PbO}$

... $\text{SnF}_2 \text{PbO PbO SnF}_2 \text{PbO PbO SnF}_2$

... $\text{SnF}_2 \text{PbO SnF}_2 \text{SnF}_2 \text{PbO SnF}_2$

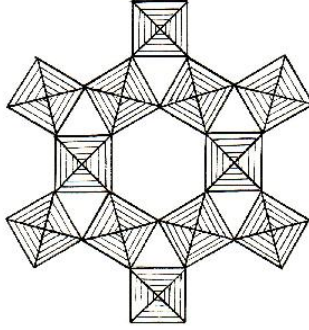
Əgər ReO_3 tip quruluşda, oktaedr torundan müəyyən miqdarda oktaedr saxlayan hüdudlanmış quruluş elementləri ayırısaq, onların polimerləşməsindən müxtəlif quruluş tipləri almaq olar.

Belə quruluş elementlərinin ümumi tərkibi $Me_nO_{3n-1-\delta}$ uyğun gəlir. Quruluş bloku $3 \times 3 = 9$ oktaedr saxlayan halda, iki belə blokun birləşməsindən (Nb_9O_{25}) -tərkibli quruluş yaranır (şəkil 17.23).



Şəkil 17.23. PNb_9O_{25} quruluşu.

Dörd quruluş elementinin kəsişməsində yaranan tetraedrik boşluq fosfor atomu ilə tutulduqda - PNb_9O_{25} yaranır. Belə quruluş elementlərində $Ta \rightarrow Nb$ atomları bərk məhlul yaradır. Quruluş bloklarında oktaedrlər müxtəlif sayda: 2×2 , 2×3 , 3×3 (şəkil 17.28), 3×4 , 4×4 və s. ola bilər. Göstərilən quruluş tiplərində quruluş elementləri tilləri və təpələri ilə birləşdiyi halda, bir sıra quruluş tiplərində oktaedrlər yalnız təpələri ilə birləşir (ReO_3). Polimerləşmənin müxtəlif tiplərində tetraqonal və heksaqonal simmetriyalı quruluşlar yaranır. Məsələn, volframlı bürüncün A_xWO_3 ($0 < x < 0.33$) quruluşunda ($A=K, Rb, Cs$)^h heksaqonal simmetriyalı quruluş yaranır. Quruluşun heksaqonal formalı boşluqlarında qələvi metalların atomları yerləşir (şəkil 17.24), $Rb_{0.27}MoO_3$ birləşməsi də bu quruluş tipində kristallaşır.

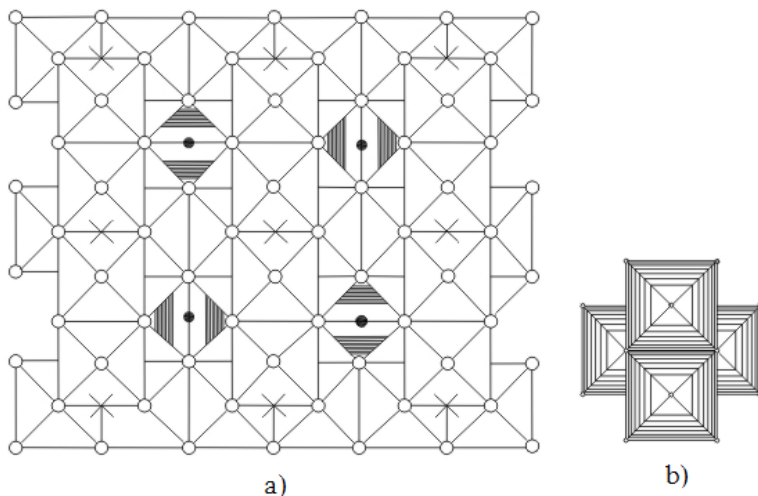


Şəkil 17.24. Heksaqonal volframlı bürüncün quruluş elementi.

Bu tip quruluşlar molibden atomlarının yüksək nizamlılığı müşahidə olunan $\text{MoW}_{11}\text{O}_{36}$ və $\text{MoW}_{14}\text{O}_{45}$ birləşmələrinin quruluşu üçün də səciyyəvidir.

Üçlü birləşmələrdən xüsusi əhəmiyyətə malik olanlardan biri də şpinel – MgAl_2O_4 tip kristallik fazalardır. Şpinel mineralının quruluşunda anionlar kubik sıxyerləşmə əmələ gətirir, tetraedrik boşluğun $1/8$ -də Mg atomları, oktaedrik boşluğun isə $1/2$ -də Al atomları yerləşir. AlO_6^- oktaedrləri dörd oktaedrdən ibarət quruluş elementi (şəkil 17.25b) yaradır. Belə ekvivalent quruluş elementlərinin polimerləşməsindən oktaedr sütunları yaranır, bunlar da öz növbəsində karkas tip quruluş əmələ gətirir və karkas boşluqlarını MgO_4 tetraedrləri doldurur. Quruluşda hər bir $\text{Al}^{3+} \rightarrow 6\text{O}^{2-}$, $\text{Mg}^{2+} \rightarrow 4\text{O}^{2-}$, $\text{O}^{2-} \rightarrow 3\text{Al}^{3+} + \text{Mg}^{2+}$ əhatə olunur. Şpinel tip quruluşlar üçün stabillik əmsalını və ya tolerantlıq faktorunu təyin etmək olar. İdeal AB_2X_4 -tərkibli şpinel tip quruluşda B-X məsafəsi $\frac{1}{4}a$, $\frac{1}{8}a\sqrt{3}$ olur. Bu məlumatlar aşağıdakı münasibətləri yazmağa imkan verir:

$$r_A + r_X = 0.87(r_B + r_X)$$



Şəkil 17.25. Şpinel – $MgAl_2O_4$ quruluşundan fraqmentlər (a, b).

və ya

$$r_t + r_X = 0.87(r_{ok} + r_X).$$

r_t və r_{ok} tetraedr və oktaedrdə olan kationların ion radiuslarıdır. Müxtəlif tip kation saxlayan şpinellərin quruluşunda ion radiuslarının münasibəti dəyişdiyindən, ifadəyə t -tolerantlıq əmsalı daxil edilir:

$$r_t + r_X = 0.87t(r_{ok} + r_X)$$

Normal və ya çevrilmiş stabil şpinellər üçün t -nin qiyməti 1.0÷1.2 intervalında dəyişir. Bu qiymətlər göstərir ki, şpinellərdə A və B kationlarının ölçüləri yaxın olmalıdır ($r_{ok} \approx r_t$). Bu əlamət kationların oktaedrik və tetraedrik vəziyyətlərdə nizamsız paylanmasına səbəb olur. Oksigenli şpinellər üçün 0.6-0.9 Å radiuslu kationlar səciyyəvidir: Al^{3+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Ge^{4+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Co^{2+} , Sn^{4+} , Ti^{4+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} . Bu kationların əksəriyyəti çevrilmiş şpinel tip quruluşlar ($MgFe_2O_4$ və ya $MnFe_2O_4$) da yaradır. t faktorunun vahiddən kiçik olmasına r_{ok}

artması və ya r_t -nin azalması hesabına nail olmaq olar. Belə olan halda şpinel tip quruluş olivin tip quruluşa keçir. Bu quruluş tipində $r_{ok} > r_t$ şərtini ödəyən çoxlu miqdarda silikat və ya germanatlar kristallaşır. Perovskit tip quruluşlarda olduğu kimi, şpinel tip quruluşlarda da t -nin kritik qiymətində (0.97) dimorf formalar yaranır (Mg_2GeO_4). Temperaturu artırmaqla olivin tip quruluşlar şpinel tip quruluşlara keçir. $t \geq 1,2$ qiymətində, yəni $r_t \geq r_{ok}$ olan halda, şpinel tip quruluşlu birləşmə fenakit - Be_2SiO_4 tip quruluşa keçir. Bu quruluşda hər iki kationun ölçüsü yaxın olduğundan, oksigen atomları ilə tetraedrik koordinasiya yaradırlar.

Tetraedrik və oktaedrik vəziyyətlərdə paylanan kationların yükündən asılı olaraq şpinellər üç qrupa ayrılır:

Normal şpinellər $R_{[4]}^{2+}R_{[6]}^{3+}R_{[6]}^{3+}O_4$; $8R_{tetraedr}^{2+} 16R_{oktaedr}^{3+}$

Çevrilmiş şpinellər $R_{[4]}^{3+}R_{[6]}^{2+}R_{[6]}^{3+}O_4$; $8R_{tetraedr}^{3+} 8R_{oktaedr}^{2+} + 8R_{oktaedr}^{3+}$

Qarışıq şpinellər $(R_{1-X}^{2+}R_X^{3+})_{[4]} [R_X^{2+}R_{1+X}^{3+}R_{[6]}^{3+}]_{[6]} O_4$

Normal şpinelə aid xüsusi növ titan şpinel

$Fe_{[4]}^{2+}Fe_{[6]}^{2+}Ti_{[6]}^{4+}O_4$ -də mövcuddur.

Şpinel tip quruluşları araşdırarkən 2 maraqlı sual meydana çıxır: a) nə üçün bir tip birləşmələr normal, digər tip isə çevrilmiş şpinel quruluşları yaradır? b) nəyə görə bəzi şpinellərdə pozulmuş (deformasiyaya uğramış) kubik simmetriya müşahidə olunur?

Adi elektrostatik nəzəriyyə əsasında, demək olar ki, yüklərin nisbəti 4:2 olan halda çevrilmiş, yüklərin nisbəti 2:3 olan halda isə normal şpinellər daha stabil olmalıdır. Ancaq 2:3 nisbətində «ferritlər» də daxil olmaqla, bir sıra birləşmələr çevrilmiş şpinel tip quruluşlar yaradır. Məsələn: $Ga(MgGa)O_4$. Şpinellərdə kationların paylanması kristal sahə nəzəriyyəsi əsasında əsaslandırılmışdır. Məlumdur ki, keçid metalların ionları düzgün tetraedrik və oktaedrik koordinasiya yaradırsa, rabitədə iştirak edən beş d-orbitaları enerjisinin yaxın qiymətləri ilə səciyyələnir və 2

qrupa ayrılır. Dublet $lg(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ və triplet $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{xz})$. lg və t_{2g} orbitallarının enerjilərinin orta qiymətləri arasındakı fərq (Δ) böyük olan halda, elektronlar oktaedrik əhatədə t_{2g} orbitallarında, tetraedrik əhatədə lg orbitallarında paylanır. Şpinellər üçün Δ -nın qiymətini təxmini hesablayıb, oktaedrik və tetraedrik koordinasiyalarda stabilləşmə enerjisi artımını təyin etmək olar.

Oktaedrik koordinasiya stabilləşmə enerjisi artımı (kC/mol)

| | | | | | | | | | |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-----------------|------------------|------------------|------------------|
| Mn ²⁺ | Fe ²⁺ | Co ²⁺ | Ni ²⁺ | Cu ²⁺ | Ti ³⁺ | V ³⁺ | Cr ³⁺ | Mn ³⁺ | Fe ³⁺ |
| 0 | 17 | 31 | 86 | 64 | 29 | 54 | 158 | 95 | 0 |

Buradan Cr³⁺ və Mn³⁺ üçün oktaedrik koordinasiyanın əlverişliliyi aydın olur. Əksər ferritlərin çevrilmiş şpinel tip quruluşlar yaratması, Fe³⁺ ionunun oktaedrik koordinasiya stabilləşmə enerjisi artımının sıfır olmasıdır.

Bir sıra şpinellərdə kubik simmetriyanın dəyişməsinə nəzər salaq. CuFe₂O₄ birləşməsi 760°C temperaturdan dərhal soyudulduqda, kubik simmetriyalı, tədricən soyudulduqda isə tetraqonal simmetriyalı faza alınır (c:a=1.06) və çevrilmiş şpinel tip quruluş yaranır. Sonuncuda Fe³⁺ deformasiya olunmuş tetraedrik koordinasiya yerləşir. Tetraqonal simmetriya CuO₆ oktaedrinin deformasiyasının nəticəsidir. Ekvatorial müstəvidə iki rəbitənin uzunluğunun artması (4+2) koordinasiyası yaradır. Belə koordinasiya ikivalentli mis atomlarının bir sıra birləşmələrində müşahidə olunur.

Tetraedrik sahədə t_{2g} -orbitalı daha yüksək enerjiyə malik olduğundan, bu halda Yan-Tellerə görə d^3 , d^4 , d^8 və d^9 konfigurasiyalar üçün güclü deformasiya gözlənilir. Simmetriyanın dəyişməsi ilə yaranan şpinel tip quruluş CuCr₂O₄ və NiCr₂O₄ birləşmələrində müşahidə olunur və Cu²⁺(d^9) və Ni²⁺(d^8) konfigurasiyaları ilə səciyyələnilir. CuCr₂O₄ tetraqonal simmetriyaya malikdir və c:a=0.91-dir. Bu birləşmələrdə

tetraqonal koordinasiyada O-Cu-O valent bucaqları 103° və 123° -dir. Tetraedrdə bucaqların qiymətinin belə dəyişməsi tetraqonal simmetriyanın yaranmasının nəticəsidir. Dəyişəntərkibli – $\text{CuFe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ şpinellər böyük maraq kəsb edir. $x=0$ olduqda tetraqonal simmetriyalı CuFe_2O_4 fazası $x=2$ olduqda, CuCr_2O_4 tetraqonal simmetriyalı ($c:a=1.06$) quruluş yaranır. x -qiyməti $0.4 < x < 1.4$ intervalında dəyişən halda birləşmələrin quruluşu kubik olur. $x=0$ olan halda çevrilmiş, $x=2$ olan halda normal şpinel tip quruluş yaranır.

CuFe_2O_4 - CuCr_2O_4 sistemində sıranın bir sonluğunda Cu atomunun oktaedrik koordinasiyada olması hesabına «dartılmış» oktaedr deformasiyası, sıranın digər sonluğunda mis atomunun tetraedrik koordinasiyada olması hesabına «sıxılmış» tetraedr deformasiyası yaranır. Oktaedrin deformasiyası $c:a > 1$, tetraedrin deformasiyası isə $c:a < 1$ münasibətinin olmasına gətirir. Şpinel tip quruluşlarda nizamlı vakansiyalar da geniş yayılmışdır.

| Birləşmələr | Tetraedrik vəziyyətlərdə kationların paylanması | Oktaedrik vəziyyətlərdə kationların paylanması | Qəfəsdə olan oksigen atomlarının sayı |
|------------------------------------|---|---|---------------------------------------|
| $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ | 8Fe^{3+} | $\frac{4}{3}\text{Fe}^{3+} + \frac{8}{4} 12\text{Fe}$ | O_{32} |
| Fe_3O_4 | 8Fe^{3+} | $\frac{\text{Fe}^{2+} \text{Fe}^{3+}}{16}$ | O_{32} |
| Fe_5LiO_8 | 8Fe | $4\text{Li} + 12\text{Fe}$ | O_{32} |
| In_2S_3 | $\frac{16}{3}\text{In} + \frac{8}{3}$ | 16In | S_{32} |
| $\text{Zn}_2\text{Ge}_3\text{O}_8$ | 2Zn | 3Ge | O_8 |
| LiGaTiO_4 | $2\text{Ga}, \text{Li}$ | $3\text{Ti}, \text{Ga}, 2\text{Li}$ | O_{12} |
| -vakansiya | | | |

Şpinel tip quruluşla səciyyələnən bir sıra birləşmələrin kimyəvi tərkibinə nəzər salaq:

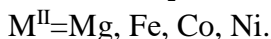
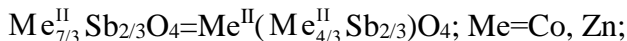
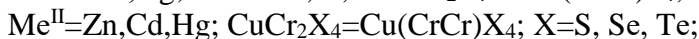
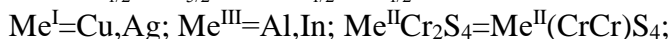
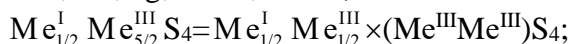
$\text{A}^{\text{II}}\text{B}_2^{\text{III}}\text{O}_4$, $\text{A}=\text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$; $\text{B}=\text{Al}, \text{Gr}, \text{Fe}$ bəzi

hallarda Mn və Co (NiAl_2O_4 , MgGr_2O_4 , FeGr_2O_4 , Mn_3O_4 , Fe_3O_4 , Co_3O_4); $\text{A}^{\text{IV}}\text{B}_2^{\text{II}}\text{O}_4$, $\text{A}=\text{Ti}$ və ya Sn ; $\text{B}=\text{Zn}$ və ya Co olur.

NiFe_2O_4 və TiZn_2O_4 tip şpinellərin quruluşunda, birincisində, ikivalentli Ni atomları tetraedrik koordinasiya, ikincidə ikivalentli sink atomunun bir hissəsi oktaedrik, bir hissəsi isə dördvalentli titan atomları ilə tetraedrik koordinasiya yerləşir. Şpinellərin dəqiq tədqiqatları göstərir ki, kimyəvi tərkibə görə metal atomlarının koordinasiyasını dəqiq söyləmək olmur. Əgər, A və B atomlarının rentgen şüalarının səpmə qabiliyyəti kəskin fərqlənirsə, rentgen quruluş təhlili üsulu ilə quruluşda atomların paylanmasını asanlıqla təyin etmək olur, tərsinə olduqda isə ciddi çətinlik yaranır.

Bir sıra quruluşlarda metal atomları oktaedrik və tetraedrik vəziyyətlərdə statistik paylanır. Məs: $(\text{Fe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1})(\text{Mg}_{0.9}\text{Fe}_{0.1})\text{O}_4$, $(\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.8})(\text{Mn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8})\text{O}_4$ və ya $\text{Fe}^{\text{III}}(\text{Fe}^{\text{II}}\text{Fe}^{\text{III}})\text{O}_4$ birləşmələrində temperatur artdıqca Fe^{2+} və Fe^{3+} kationlarının oktaedrik vəziyyətlərdə statistik paylanması güclənir, bu da kristallik fazanın elektrikkeçiriciliyinin artmasına gətirir. Aşağı temperaturda Fe^{2+} və Fe^{3+} ionlarının paylanmasında nizamlılıq yarandığından, elektrik müqavimətini kəskin artırır.

Şpinel tip quruluşlarla səciyyələnən bir sıra birləşmələrin kimyəvi tərkibini göstərmək olar:



Bu fazalar 810°C temperaturda olivin tip quruluşa çevrilir.



Sonuncu faza yalnız yüksək təzyiqdə yaranır.

Perovskit CaTiO_3 və şpinel MgAl_2O_4 tip quruluş yaradan kris-

tallik fazalar böyük texniki əhəmiyyətə malikdir. Perovskit tip quruluşlu $BaTiO_3$ seqnetoelektrik kristaldır. Üçvalentli metalların əmələ gətirdiyi şpinel tip quruluşlara malik kristallar qiymətli maqnit materiallarıdır.

Mürəkkəbtərkibli üçlü birləşmələrdə də dəyərli fiziki xassələr müşahidə olunur. Məsələn, qranat tip quruluş yaradan $Y_3Al_5O_{12}$ kristalı və digər uyğun birləşmələr lazer materialları kimi geniş istifadə olunur.

17.5. Mürəkkəbtərkibli oksidlərin kristallokimyası

Mürəkkəbtərkibli oksidlərin birləşmələri bir neçə metallik və qeyri-metallik atomların qarşılıqlı təsiri nəticəsində yaranır. Bu tip kristallik maddələrin quruluşunda qeyri-metallik elementlərin oksigenli birləşmələri anion qrupları (komplekslər və ya radikallar) əmələ gətirir. Mürəkkəbtərkibli oksidlər anion qruplarının tərkibindən asılı olaraq, silikatlar $(SiO_4)^{4-}$, fosfatlar $(PO_4)^{3-}$, sulfatlar $(SO_4)^{2-}$, arsenatlar $(AsO_4)^{3-}$, boratlar $(BO_3)^{3-}$ və ya $(BO_4)^{5-}$ və s. siniflərinə ayrılır.

Mürəkkəb oksidlərin hər bir sinfinin kristallokimyası geniş tədqiqat mövzusu olduğundan, dərslikdə yalnız silikatlar və boratlar sinfinin bir mühazirə səviyyəsində təhlilini verməyi məqsədəuyğun hesab edirik.

A. Silikatların kristallokimyası. Mürəkkəb oksidlər sinfinin ən geniş tədqiqat obyektlərindən biri silikalardır. Bunun əsas səbəbi təbiətdə süxur əmələ gətirən mineralların silikatlar olması və bu kristallik fazaların dəyərli fiziki-kimyəvi xassələrə malik olmalarıdır. Silikat birləşmələrinin suda həll olmaması, onların kimyəvi təbiətini aydınlaşdırmaq üçün problem yaratmışdır. Müxtəlif tip həlledicilərlə kristallik fazaların öyrənilməsinə isə N.V.Belovun obrazlı ifadəsi daha düzgün cavab verir: «Kimyaçılar

kristallik fazaları öyrənmək üçün əvvəlcə birləşməni «öldürür»-parçalayır, sonra araşdırır, bu proses komponentlərin birləşmədə rolunu, formasını, qarşılıqlı təsirinin təbiətini və ümumiyyətlə, kristallik fəzanın kimyəvi mahiyyətini açmağa imkan vermir». Bu baxımdan rentgen quruluş təhlili üsulunun silikatların quruluşunun öyrənilməsinə tətbiqi silikat kimyasının yeni fundamental mərhələsidir.

Kristallik silikat fazalarının quruluşunda (çox yüksək təzyiqdə yaranan stişovit – SiO_2 quruluşu – rutil tip, nəzərə alınmazsa) Si-atomları dörd oksigen atomları ilə əhatə olunan boşluqda yerləşir, yəni koordinasiya ədədi dörd, koordinasiya çoxluğu isə tetraedr formasında olur. $(\text{SiO}_4)^{4-}$ -tetraedrlərində Si-atomlarının sp^3 hibrid orbitalları oksigen atomlarının s orbitalları ilə güclü kovalent rabitə yaratması, tetraedrlərə ideal forma verir. Tetraedrlərdə Si-O məsafəsi $\sim 1.615 \text{ \AA}$, O-O məsafəsi $\sim 2.70 \text{ \AA}$ və O-Si-O bucağı $\sim 109^\circ$ tərtibində olur. Sulfatlar və fosfatlar üçün səciyyəvi olan $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{PO}_4)^{3-}$ -tetraedrlərində mənfi yüklərin az olması və yüklərin oksigenlər arasında düzgün paylanmaması bu tetraedrlərin zəif polimerləşməsinə gətirir. $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedrlərində dörd mənfi yük oksigenlər arasında bərabər paylanır və polimerləşmədə tetraedre aid olan hər bir oksigen atomu eyni ehtimalla iştirak edir. $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedrlərinin asan polimerləşməsi müxtəlif forma və tərkibli Si-O radikallarının yaranmasına imkan yaradır. Bu radikalların ilk nümayəndəsi $(\text{SiO}_4)^{4-}$ -tərkibli məhdud tetraedrlərdirsə, sonuncu yüksək polimerləşmiş nümayəndəsi SiO_2 -tərkibli tetraedr karkasıdır, yəni müxtəlif tip Si-O radikalları Si:O nisbətinin dəyişməsindən asılı olaraq yaranır.

Müxtəlif kimyovitərkibli və formalı Si-O radikallarına malik birləşmələrin quruluşunda $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedrlərində Si^{4+} bir hissəsinin Al^{3+} əvəz olunması və ya tetraedrik vəziyyətlərdə silisium və alüminium atomlarının statistik paylanması nəticəsində alümosilikatlar yaranır. Silikat birləşmələrinin quruluşunda iki tip alüminium atomunun olması yüksək dəqiqliklə müəyyənləşdirilmişdir: a) alümosilikatlar; b) silikatların quruluşunda altılıq koordinasiyada olan alüminium

atomları - alüminium silikatları.

Silikat quruluşunda (SiO_4) tetraedrlərinin və onun müxtəlif tip polimerlərinin stabilliyi silikatları Si-O radikalları əsasında təsnif etməyə imkan verir. Bu təsnifatlarda iki araşdırma – klassik araşdırma (Breqq, Libau, D.Puşarovskiy) və genetik araşdırma (N.V.Belov, X.S.Məmmədov, M.I.Çıraqov) fərqlidir. Birinci halda təsnifat Si-O radikallarının forma və tərkibinə əsasən aparılır. İkinci halda isə müəyyən tam Si-O radikallarının yaranmasına qeyri-tetraedrik kationların ölçülərinin təsiri araşdırılır. Birinci baxımda silikatların quruluşları yalnız Si-O radikallarının forma və tərkibinin dəyişməsinə görə qruplaşdığından, quruluşlar arasında genetik bağlılıq yalnız tetraedrik radikallarda müşahidə olunur, bu baxım quruluşlarda müəyyən tip radikalların yaranma səbəbini və mexanizmini aydınlaşdırmır, bu da yeni silikat quruluşlarının proqnozlaşdırılmasını məhdudlaşdırır. İkinci baxımda qeyri-tetraedrik kationun yükünün və ölçüsünün Si-O radikallarının formasına və tərkibinə təsiri müəyyənləşdirilir. Bununla müxtəlif tip koordinasiya çoxüzlülərin (tetraedr+oktaedr) qarşılıqlı təsiri, müəyyən stabil quruluş elementlərinin seçilməsinə zəmin verir ki, bunun əsasında yeni silikatların istiqamətli sintezinə və quruluşların proqnozlaşdırılmasına imkan yaranır.

Qeyd olunan baxımlar əsasında silikatların quruluşunun kristallokimyəvi təhlilini vermək məqsədi ilə quruluşlar üçün səciyyəvi olan Si-O radikallarının forma və tərkibinə müvafiq təsnifat əsas götürülsə də, kənar kationların müxtəlif tip radikalların yaranmasına təsiri ciddi araşdırılacaqdır. Si-O radikallarının forma və tərkibindən asılı olaraq silikat birləşmələrinin quruluşlarını aşağıdakı kimi qruplaşdırmaq olar:

A. Məhdud-diskret Si-O radikalları:

1. Hüdudlanmış (SiO_4)⁴⁻ tetraedr qrupları;
2. Hüdudlanmış (SiO_4)⁴⁻ tetraedr həlqələri.

B. Bir ölçüdə dövriliyə malik Si-O radikalları:

1. Zəncir formalı Si-O radikalları;
2. Lent formalı Si-O radikalları;
3. Boru formalı Si-O radikalları.

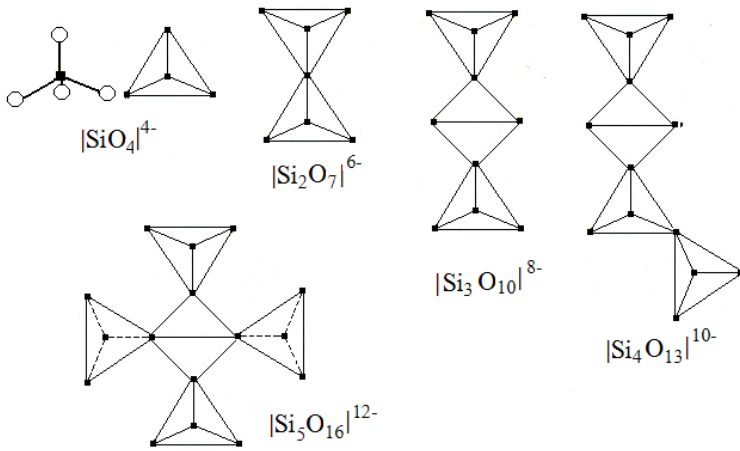
C. İki ölçüdə dövriliyə malik Si-O radikalları:

1. Bir qat Si-O radikalları ((SiO₄)⁴⁻ tetraedrləri toru):
 - a) Zəncir formalı Si-O radikalların polimerləşməsi nəticəsində yaranan (SiO₄) tetraedrləri toru;
 - b) Həlqəvari Si-O radikalların polimerləşməsi nəticəsində yaranan (SiO₄) tetraedrləri toru;
2. 2, 3 və ya 4 qat (SiO₄) tetraedr torlarının yaratdığı tetraedr layları.

D. Üç ölçüdə dövriliyə malik Si-O radikalları:

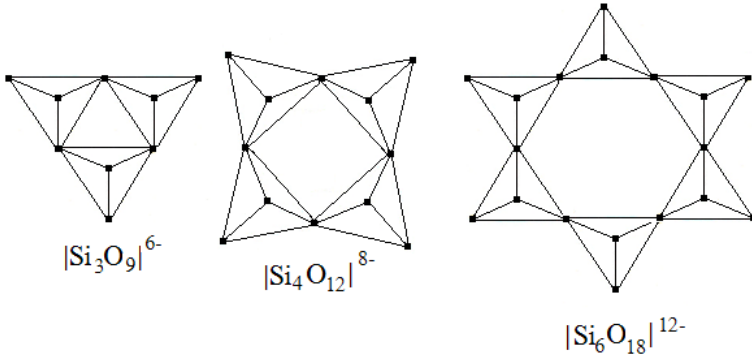
1. Zəncirvari Si-O radikalların polimerləşməsi nəticəsində yaranan (SiO₄)⁴⁻ tetraedr karkasları;
2. Həlqəvari Si-O radikallarının polimerləşməsi nəticəsində yaranan (SiO₄)⁴⁻ tetraedr karkasları.

Silikatların quruluşunun kristallokimyəvi təhlilini sadə radikalardan mürəkkəb radikallara araşdırmaq daha məqsədyönlüdür. Belə ki, bu tip təhlil kənar kationların quruluş motivi ilə tetraedrik radikalın əlaqəsi haqqında müəyyən qanunauyğunluqlar göstərməyə imkan verir, həmçinin quruluşun yaranma və çevrilmə mexanizmi silikatların quruluşla bağlı fiziki-kimyəvi xassələrini izah edə bilər. Silikatların quruluşuna kəskin təsir edən amillərdən biri də onların tərkibində Si-O tetraedrlərinə aid olmayan əlavə anion və ya anion qruplarının olmasıdır. Kimyəvi tərkibə əlavə anionların daxil olması qeyri-tetraedrik kationların yaratdığı koordinasiya çoxüzlülərin polimerləşməsinə səbəb olur, polimerləşmədə iştirak edən k.ç. miqdarı isə bilavasitə əlavə anionun yükündən asılı olur.



Şəkil 17.26. Hüdudlanmış Si-O radikalları

A. Hüdudlanmış $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedr qrupları. Bu tip silikatlar iki qrupa ayrılır: birincidə açıq tetraedr polimerləri (şəkil 17.26), ikincisi qapalı-həlqəvari tetraedr polimerləri (şəkil 17.27). Şəkil 17.26-da hal-hazıra qədər silikat birləşmələrinin quruluşunda aşkar edilmiş açıq tetraedr qruplaşmaları əks olunur. Belə radikalların ən sadə nümayəndəsi $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedridir – bu halda tetraedrlər bir-birilə rabitə yaratmır və belə silikatlar ortosilikatlar adlanır. Böyük qrup minerallar – olivin qrupu, xondroitlər, qranatlar və bir sıra qeyri-üzvi birləşmələr $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedri saxlayan quruluşlar yaradır. Ölçüsü kiçik kationlar (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Mn^{2+} ...) saxlayan ortosilikatlar üçün olivin tip quruluşlar səciyyəvidir. Bu tip kationlar və əlavə anionlar saxlayan birləşmələr üçün isə xondritlər (bax. polisomatizm) tip quruluşlar səciyyəvidir. Olivin $(\text{Mg}, \text{Fe})_2 \text{SiO}_4$ tip quruluşda oksigen atomları heksaqonal qanuna tabe olan iki layda

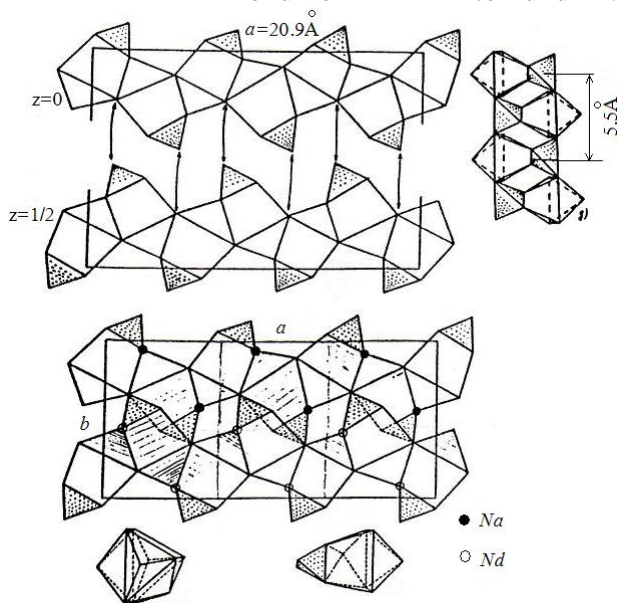


Şəkil 17.27. Həlqəvari Si-O radikalları.

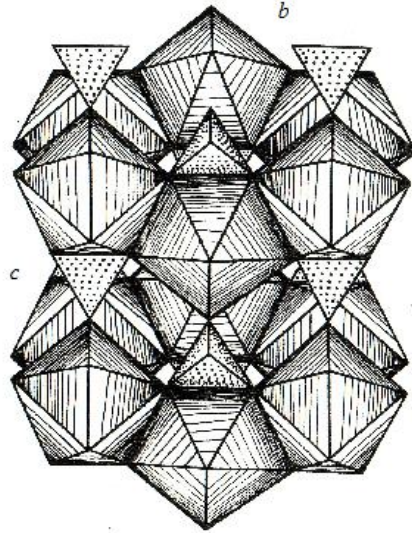
yerləşir, laylar arasındakı oktaedrik boşluqların bir hissəsini metal atomları tutur və nəticədə olivin quruluşu üçün səciyyəvi olan oktaedrik sütun yaranır və ekvivalent sütunlar $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedrlərilə bir-birilə bağlanır. Bu tip quruluşlarda metal atomlarının iki müxtəlif ekvivalent vəziyyətlərdə olması, sadə heterovalent izomorf əvəzləmə aparmaqla ($2\text{Mg} \leftrightarrow \text{Na}^+ + \text{TR}^{3+}$), qələvili nadir torpaq elementlərin ortosilikatlarının mümkünlüyünü göstərmək olar. Bu tərkibli birləşmələrin sintezi və quruluşu göstərmişdir ki, kiçik ölçülü, yəni ağır TR elementlərinin natriumlu ortosilikatları olivin tip quruluşlar yaradır, ölçüsü böyük TR-saxlayan ortosilikatların quruluşlarında TR-atomlarının koordinasiya ədədi 6-dan (triqonal prizma) 10-a (üç əlavə təpəli triqonal prizma) qədər dəyişir. İlk dəfə M.I.Çıraqov (M.I.Çıraqov, Doktorluq dissertasiyası, LDU, 1989) göstərmişdir ki, ortosilikatların quruluşunda yükü böyük metallik kationların koordinasiya çoxüzlüləri $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedri ilə tillərini şərikləşdirərək dimerlər yaradır və bu dimerlərdən TR-silikatların quruluşu yaranır və quruluşun boşluqlarında yükü kiçik qələvi metal atomları yerləşir. Bu amillər NaNdSiO_4 (şəkil 17.28) və $\text{Na}_2\text{La}(\text{SiO}_4)(\text{OH})$ (şəkil 17.29) quruluşlarında əksini tapır.

Birincidə Nd-atomunun bir əlavə təpəli triqonal pizma formalı koordinasiya çoxüzlüləri, $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedrləri ilə birləşərək quruluş elementi – dimer yaradır və belə dimerlərdən də NaNdSiO_4

birləşməsinin quruluşu yaranır (şəkil 17.28). $\text{Na}_2\text{LaSiO}_4(\text{OH})$ birləşməsinin tərkibində əlavə anionun olması TR-atomunun k.ə. artırır



Şəkil 17.28. NaNdSiO_4 quruluşu.



Şəkil 17.29. $\text{Na}_2\text{TR}(\text{SiO}_4)(\text{OH})$ quruluşu
(M.I.Çıraqov).

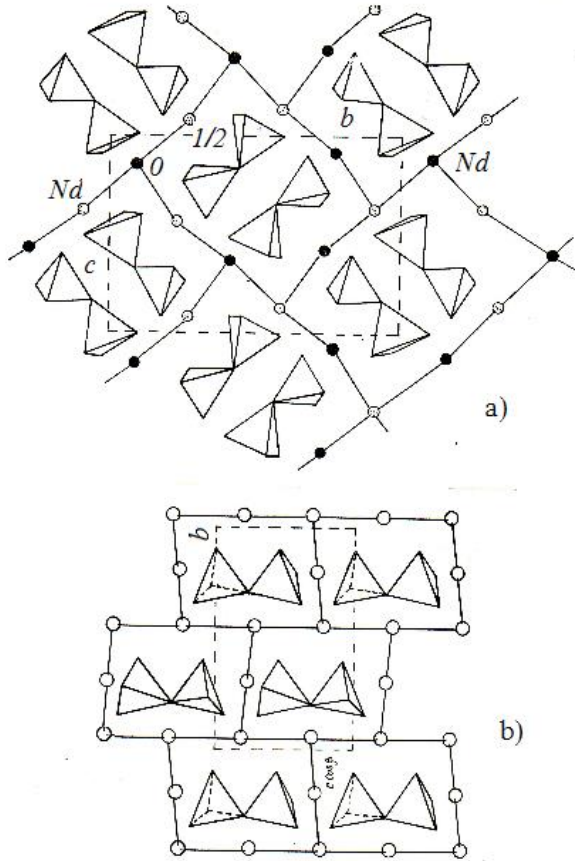
(6-dan 8-ə) və onun ətrafında yaranan koordinasiya çoxüzlülər polimerləşir. Bu halda əlavə anionlar yalnız metal atomları ilə rabitədə iştirak edir (şəkil 17.29). Hər iki halda qarışıq karkas tip quruluşlar yaranır və karkas boşluqlarında Na-atomları yerləşir.

Bir neçə tetraedrdən təşkil olunmuş açıq hüdudlanmış Si-O radikallarına Si_2O_7 , Si_3O_{10} , Si_4O_{13} , Si_5O_{16} tərkibli tetraedrlər qruplaşmaları (şəkil 17.26) daxildir. Birinci radikalda Si-atomları bir, ikincidə iki və üçüncüdə üçşərqli oksigen atomlarına malik olur, sonuncuda isə bir tetraedr (mərkəzi tetraedr) dörd tetraedrlə oksigen atomlarını şərikləşdirirsə, kənar tetraedrlərin hər biri üç doymamış oksigen anionuna malik olurlar. Beləliklə, hüdudlanmış Si-O radikalları iki və ya daha çox tetraedrlərin oksigenlərini şərikləşdirməsi nəticəsində yaranır. Bu halda iki silisium atomu arasında yerləşən oksigen atomları qeyri-tetraedrik metal atomları ilə rabitə yaratmır. Digər oksigen ionları (-1) sərbəst yükə malik olur və Si-O radikalı bu ionlar vasitəsilə, kənar metallik kationlarla rabitə yaradaraq uyğun silikatların kristal quruluşlarını əmələ gətirir. Açıq hüdudlanmış radikallar arasında

öz mürəkkəbliyi ilə ikinci yeri tutan $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ -dir. $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ iki $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedrinin bir oksigen atomunu şərikləşdirməsi nəticəsində əmələ gəlir. Bu radikal ilk dəfə tortveytit ($\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$) mineralının quruluşunda tapılmışdır. Sonralar isə TR-silikatlarının quruluşu üçün səciyyəvi olduğu göstərilmişdir. Şəkil 17.30-da Ca, TR-diortosilikatların quruluşunda $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{4-}$ diortoqruplarının və metallik atomların paylanması təsvir edilmişdir.

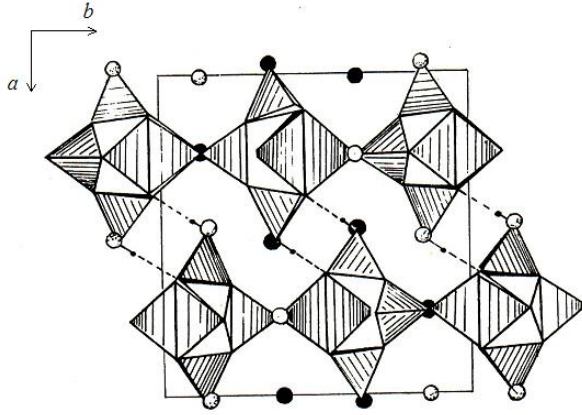
Silikat quruluşlarında müəyyən edilmiş son açıq hüdudlanmış Si-O radikalı $(\text{Si}_3\text{O}_{10})^{8-}$ -dur. Silikatların quruluşunda $(\text{Si}_3\text{O}_{10})^{8-}$ radikalı simmetriyasına (2, *m*, 1, 2*mm*) görə fərqlənən müxtəlif formalarda rast gəlir. Simmetriya müstəvisinə (*m*) malik Si_3O_{10} -radikalı K-atomu saxlayan holimosilikatın quruluşunda tapılmışdır (şəkil 17.31). $\text{K}_3\text{H}_0\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ birləşməsinin quruluşunda H_0 -oktaedri ilə Si_3O_{10} triortoqrupunun tetraedrləri oksigen atomlarını şərikləşdirərək ilkin quruluş elementi yaradırlar.

Belə quruluş elementlərinin polimerləşməsi nəticəsində qarışıq çoxüzvlülərdən təşkil olunmuş laylı quruluş əmələ gəlir. K-atomların bir hissəsi laylar daxili boşluqlarda, digər hissəsi isə laylar arasında yerləşir, laylar bir-birilə hidrogen rabitəsilə bağlanır. Bu maddəni hidrotermal sintez edib, quruluşunu açan M.I.Çıraqov ilk dəfə sadə radikalların mürəkkəb radikallara çevrilməsini nəzəri əsaslandırmışdır (Koordin. və qeyri-üzvi birləşmələrin kristallokimya konfran. materialları, Buxara, 1986).

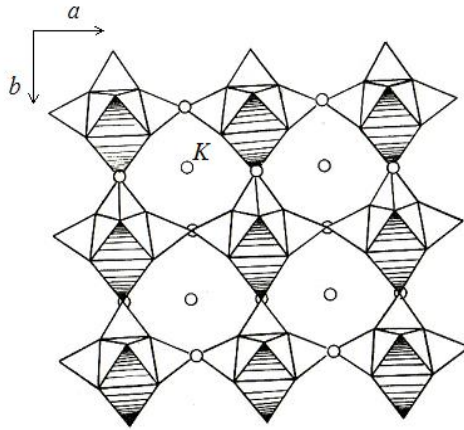


Şəkil 17.30. $\text{Nd}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ (a) və $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_7$ (b) kristal quruluşu.

Şəkil 17.32-də $\text{K}_3\text{H}_0\text{H}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \xrightarrow{t_0} \text{K}_3\text{H}_0\text{Si}_3\text{O}_9$ çevrilməsi öz əksini tapır. Bu nəzəri müddəanı çox sonra rus alimləri təcrübi yolla $\text{K}_3\text{H}_0\text{Si}_3\text{O}_9$ sintez edib və quruluşunu təyin etmişlər.



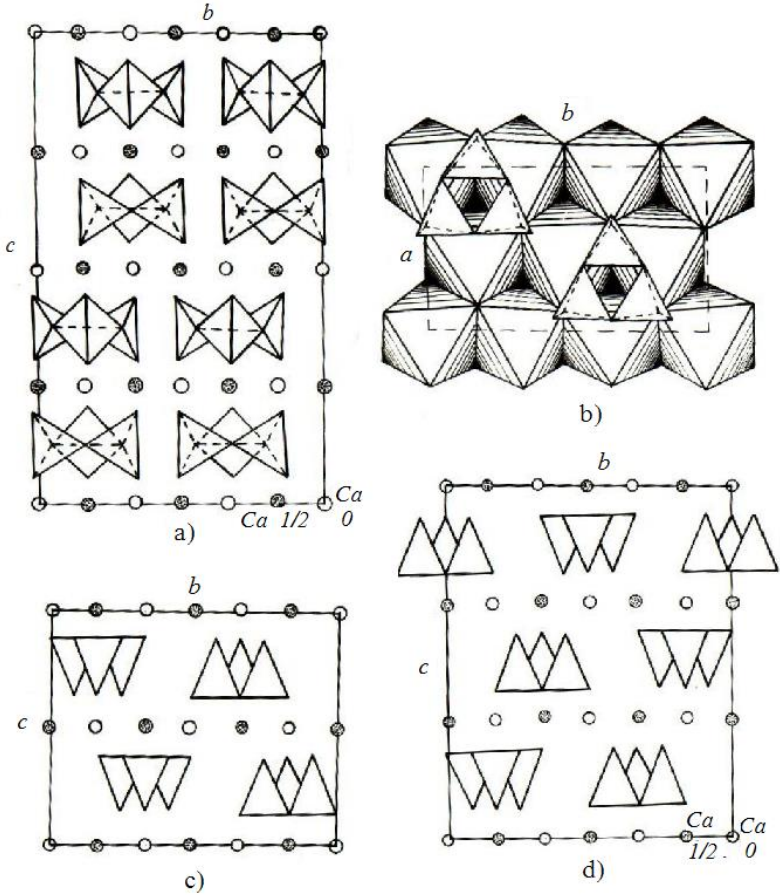
Şəkil 17.31. $K_3H_0H_2Si_3O_{10}$ kristal quruluşu (M.I.Çıraqov).



Şəkil 17.32. $K_3H_0H_2Si_3O_{10}$ quruluşunun $K_3H_0Si_3O_9$ çevrilməsi (M.I.Çıraqov).

Qapalı həlqəvari hüdudlanmış Si-O radikalları, kristallik maddələr üçün səciyyəvi olan simmetriya oxlarına (2, 3, 4, 6) uyğun olur. Belə radikallar həlqədə olan $(SiO_4)^{4-}$ tetraedrlərinin sayına görə fərqlənir və hər bir tetraedr iki doymuş oksigenə malik olduğundan Si:O nisbəti 1:3 olur. Mümkün həlqəvari

radikalların bir qismi şəkil 13.27-də öz əksini tapır. Göstərilən radikallardan başqa son illərdə silikatların quruluşunda Si_8O_{24} (simmetriyası - dördtərtibli ox), $\text{Si}_{12}\text{O}_{36}(\text{Na}_5\text{YSi}_4\text{O}_{12})$ -tərkibli (simmetriyası altıtərtibli ox) radikallar da tapılmışdır. Şəkil 17.33-də $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_9$ -tərkibli birləşmələrin müxtəlif polimorf formalarının quruluşunda Ca atomlarının və (Si_3O_9) tetraedr həlqələrinin paylanması əks olunur. Bu quruluşda Ca atomları laylar əmələ gətirir. Laylar arasındakı boşluqlarda Si_3O_9 tetraedr həlqələri yerləşir və bu həlqələrin paylanmasına görə polimorf formalar bir-birindən fərqlənir.



Şəkil 17.33. CaSiO_3 -tərkibli birləşmədə (Si_3O_9) -həlqələri saxlayan müxtəlif polimorf formaların quruluşu.

Digər qrup silikatların kristallokimyəvi təhlilini verməkdən öncə, bu tip birləşmələrin quruluşuna dair bəzi araşdırmaları qeyd etməyi lazım bildik. 60-cı illərdə silikatların kristallokimyasında akademik N.V.Belov (1960 il) iki fəsil ayırır:

1. Kiçikölçülü qeyri-tetraedrik metallik kationlar (Mg, Fe, Al və s.) saxlayan silikatlar, silikatlar kristallokimyasının I fəslİ;
2. İriölçülü qeyri-tetraedrik metallik kationlar (Na, Ca, Sc, TR

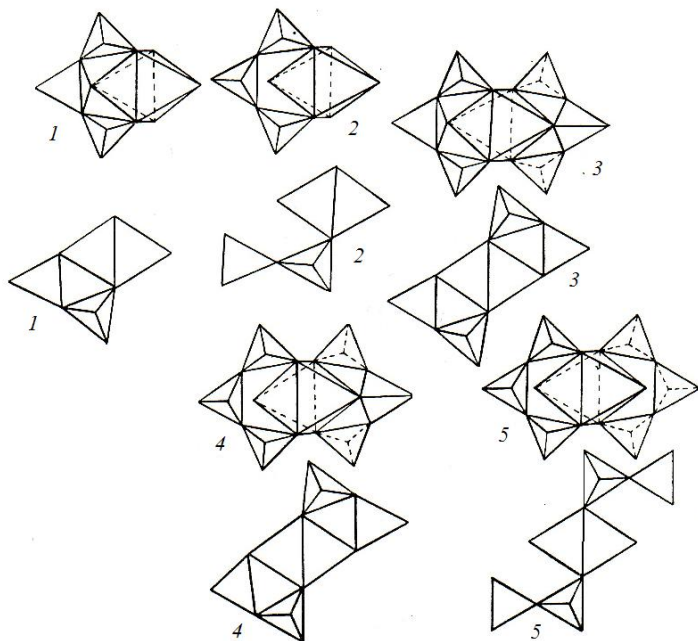
və s.) saxlayan silikatlar, silikatlar kristallokimyasının II fəslə.

Silikatlar kristallokimyasının iki fəslə ayrılması bilavasitə (SiO_4) tetraedrin tilinin ölçüsünün, kiçikölçülü Mg, Fe, Al oktaedrlərinin tillərinin ölçüləri ilə uyğunluğudur. (Silikat kristallokimyasının I fəslə Breqq.). N.V.Belov iriölçülü kationlar üçün əsas quruluş elementi kimi (Si_2O_7) diortoqrupunun qəbul edir. O, göstərir ki, bu qrupa daxil olan oksigenlər üçnövəli, triqonal prizma (nüvə- $2\text{Si}+\text{O}$ ibarət olur) yaradır və prizmanın tilinin ölçüsü oktaedrin tilinin ölçüsünə uyğun gəlir (Silikat kristallokimyasının II fəslə N.V.Belov). Bu halda diortoqrupanın oktaedre nəzərən vəziyyəti həddən çox ideallaşdırılır, yəni (Si_2O_7) qrupunda Si-O-Si bucağı 180° qəbul olunur, bu isə real quruluşlarda çox az təsadüf olunan haldır.

Son illərdə müxtəlif tip kation saxlayan silikatların quruluşları haqqında məlumatların çoxalması, bu tip birləşmələrin quruluşunun kristallokimyevi təhlilinə yenidən baxmağı tələb etmişdir. K, H₀-silikatın quruluşu açıldıqdan sonra məlum oldu ki, H₀ oktaedri ilə polimerləşən (Si_3O_{10}) triortoqrupu mürəkkəb Si-O radikallarının kation çoxüzlüləri ilə polimerləşməsindən heç də fərqlənmir. Silikatların quruluşunun yeni kristallokimyevi təhlili göstərdi ki, həqiqətən kiçik və iriölçülü kation saxlayan silikatlarda əsas quruluş elementi kation çoxüzlüsü və onunla tili ilə birləşmiş (SiO_4)⁴⁻ tetraedrindən ibarətdir. Bu quruluş elementlərinin polimerləşməsindən ortosilikatların quruluşu yaranır və sistemdə Si-miqdarının artması ilə (SiO_4)⁴⁻ tetraedrləri (Si_2O_7) diortoqruplarına çevrilir.

M.I.Çıraqov akademik N.V.Belovun iri kationlar saxlayan silikatların kristallokimyasında (II fəsil) çıxardığı nəticələri inkar edərək, irikationlu silikatların quruluşu üçün əsas quruluş elementi kimi kation oktaedrləri ilə (Si_3O_{10}) triortoqrupunun polimerləşməsini təklif etmiş və bu quruluş elementlərindən istifadə edərək Ca, TR-silikatlarının yaranmasının quruluş mexanizmini vermişdir (şəkil 18.34) (M.I.Çıraqov, Koordinasyon birləşmələrin kristallokimyası ümumittifaq konfransı, Novosibirsk, 1978). M.I.Çıraqovun bu kristallokimyevi

araşdırmaları N.V.Belovun və digər silikat kristallokimyası sahəsində tədqiqat aparən xarici ölkə alimləri tərəfindən qəbul olunmuşdur.



Şəkil 17.34. Iriöçlü kation saxlayan silikatların quruluşunda kristallokimyəvi mümkün quruluş elementləri (M.I.Çıraqova görə).

B. Bir ölçüdə dövriliyə malik Si-O radikalları saxlayan silikatlar. Belə Si-O radikalları bir ölçüdə dövriliyə malik olur, dövriliyin qiyməti və kimyəvi tərkibilə səciyyələninir. Bu halda hər bir tetraedr ikişərlik oksigenə malik olduğundan Si-O radikallarının tərkibində Si:O - 1:3 nisbəti saxlanılır və anion tərkibi $n(\text{SiO}_3)^{2-}$ olur, n-polimerləşməni göstərir.

Bu tip silikatlarda Si-O radikallarının forması, ölçüsü və dövrilikdə tetraedrlərin sayı bilavasitə qeyri-tetraedrik kationların ölçülərindən asılı olur. Cədvəl 17.6-da, $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedr

zəncirlərinin iriölcülü kationların çoxüzlülərinə uyğunlaşması göstərilir.

Cədvəl 17.6

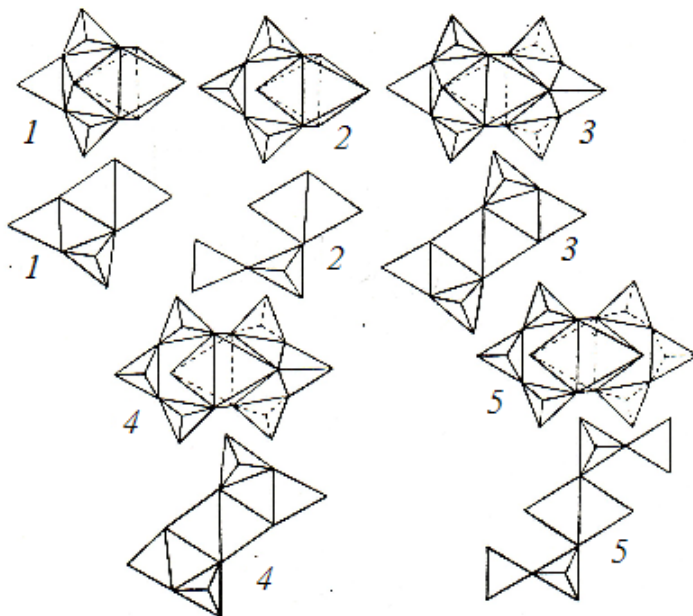
Qeyri-tetraedrik katonların ölçülərinin Si-O zəncirlərinin forması və ölçüsünə təsiri

| Kationlar | Mg²⁺, Fe²⁺ | Fe²⁺, Mn²⁺, Ca²⁺ | Ca²⁺, TR³⁺ | Ba²⁺ |
|---|---|--|---|------------------------|
| Dövrilikdə tetraedrlərin sayı | 2 | 5, 7, 9 | 3 | 2 |
| Ion radiusları (Å) | 0.68-0.77 | 0.77-1.04 | 0.85-1.14 | 1.36 |
| Si-O zəncirlərində dövriliyin qiyməti (Å) | 5.2-5.3 | 11.5; 12.5; 17.4 | 7.2-7.4 | 4.7 |

Cədvəl 17.6-dan aydın olur ki, qeyri-tetraedrik katon Mg²⁺ olan halda iki tetraedrlə Si-O radikalı yaranırsa, iriölcülü Ca²⁺ olan halda üç tetraedrlə Si-O radikalı yaranır. Mn²⁺ və Fe²⁺ kationları ölçülərinə görə maqnezium və kalsium ionları arasında yerləşdiyindən, belə kation saxlayan silikatların quruluşunda Si-O radikallarının tetraedrlərinin sayından kompromis yaranır. Məsələn: radonit CaMn₄Si₅O₁₅ mineralının quruluşu üçün səciyyəvi olan (Si₅O₁₅) radikalında, zəncirlər diorto- və triortoqruplardan - Si₂₊₃O₁₅ təşkil olunur. Piroksmanqit mineralında kationların ion radiuslarının orta qiyməti Mn²⁺, Fe²⁺, Ca²⁺-nin ion radiuslarının qiymətləri arasında yerləşir, bu halda tetraedrlərin sayı 2+2+3=7, yəni radikalın tərkibi Si₂₊₂₊₃O₂₁ olur. Şəkil 17.35-də bir tip iriölcülü kation saxlayan quruluşlarda (şəkil 17.35_{1,4}) Si₃O₁₀ triortoqrupları ilə oktaedrlərin polimerləşməsi, tərkibdə kiçik və iriölcülü kationlar olduqda isə Si₂O₇-diortoqruplar + Si₃O₁₀ triortoqrupların (şəkil 17.35_{2,3}) oktaedrlərlə polimerləşməsi təsvir olunur.

Şəkil 17.36 a,b-də kiçik və iriölcülü kənar kation saxlayan quruluşlar üçün səciyyəvi olan piroksen və vollastonit tip Si-O zəncirlərinin Mg- və Ca-oktaedrləri ilə polimerləşməsi və müvafiq mineralların kristal quruluşları göstərilir.

$(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedrləri zəncirinin ilkin nümayəndəsi (Si_2O_6) -tərkibli piroksen radikalıdır (şəkil 17.37a). Bu radikalda dövriliyin qiyməti 5.2Å olur, dövrilikdə tetraedrin sayı ikidir, yəni Si_2O_7 diortoqrupundan törəyən zəncirdir.

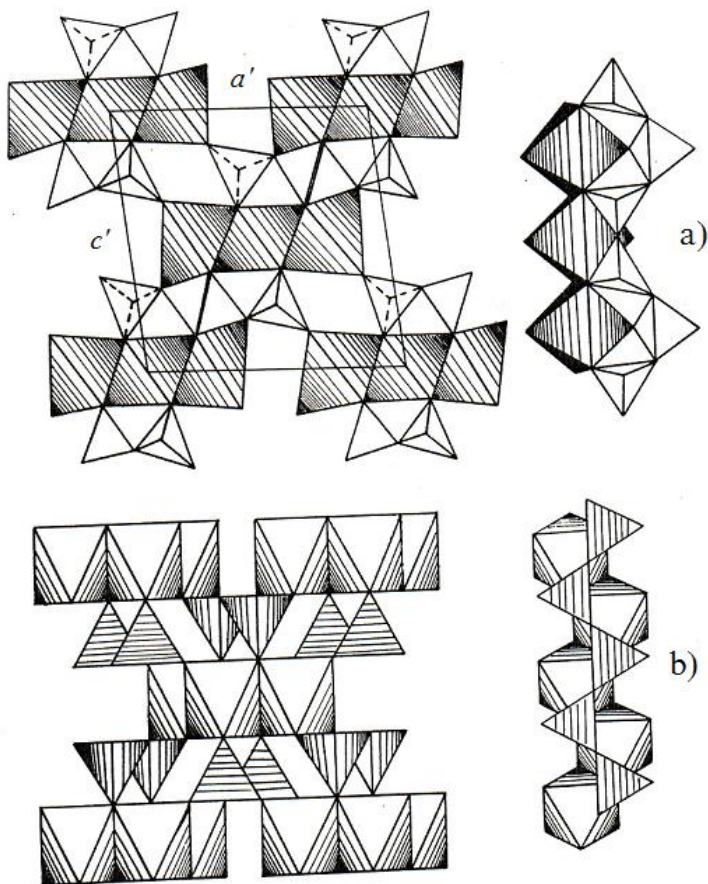


Şəkil 17.35. Qeyri-tetraedrik kation oktaedrlərinin (SiO_4) tetraedrləri ilə polimerləşməsi (M.I.Çıraqov).

Belə radikallar Mg, Fe, Mn saxlayan piroksen qrupu minerallar üçün səciyyəvidir. Məsələn: $\text{Mg}_2(\text{Si}_2\text{O}_6)$ və ya $\text{CaMg}(\text{Si}_2\text{O}_6)$. Sonuncuda iriölçülü kalsium atomu əsas quruluş elementi yaradan $(\text{MgSi}_2\text{O}_6)^{2-}$ qruplaşmalarını bir-birilə əlaqələndirən – bağlayıcı rolunda olur. Si-O tetraedrlər zəncirinin xarakter nümayəndələrindən biri də (Si_3O_9) tərkibli vollastonit radikalıdır (şəkil 17.37b). Bu radikalda dövriliyin qiyməti 7.2Å -dir, üç tetraedrli-triortoqrupdan törəyən Si-O zənciridir. Bu tip radikallar iriölçülü kənar kation saxlayan silikatların quruluşu üçün çox səciyyəvidir.

Si-O zəncirinin ikiqat polimerləşməsi nəticəsində ilkin zəncirin

dövriliyinin qiymətini saxlayan (SiO_4) tetraedrləri lenti yaranır. Silikat kimyasında (SiO_4) tetraedrləri zəncirlərinin hər birinə uyğun bir və ya bir neçə Si-O lenti mövcuddur. (Si_2O_6)-tərkibli piroksen zəncirinin polimerləşməsi nəticəsində (Si_4O_{11})-tərkibli bir tip amfibol radikalı (şəkil 17.38a) yaranırsa, (Si_3O_9)-tərkibli volla-tonit radikalının polimerləşməsi nəticəsində iki tip: (Si_6O_{17})-tərkibli ksonotlit (şəkil 17.38b) (X.S.Məmmədov, 1956) və (Si_6O_{16})-tərkibli okenit (şəkil 17.38c) lentləri yaranır.

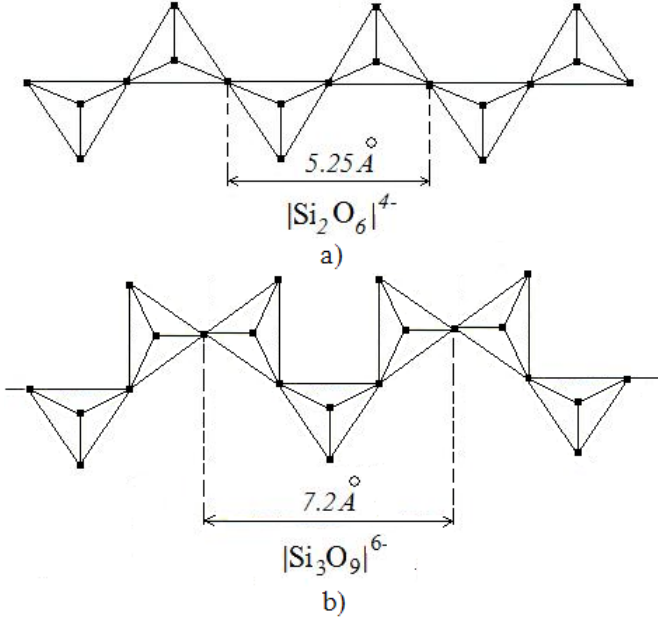


Şəkil 17.36. Oktaedr sütunlarının (SiO_4)-tetraedr zəncirləri ilə

polimerləşməsi və uyğun kristal quruluşları:

a) piroksenoid CaSiO_3 ;

b) piroksen MgSiO_3 .

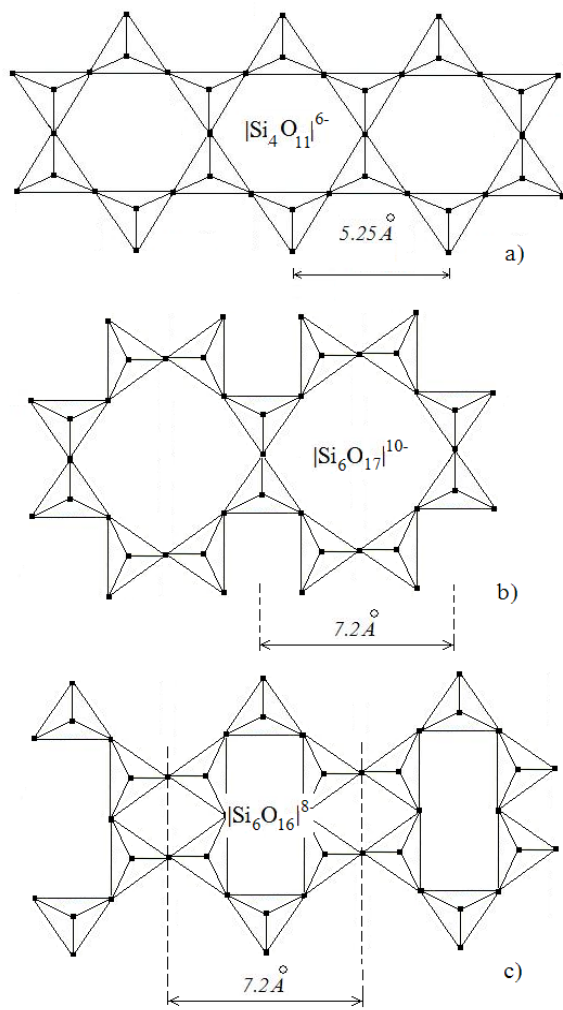


Şəkil 17.37. $(\text{SiO}_4)^{4-}$ tetraedr zəncirləri: a) Kiçikölçülü kənar kationlar saxlayan silikatlar üçün səciyyəvidir; b) İriölçülü kənar kationlara malik silikatlar üçün səciyyəvidir.

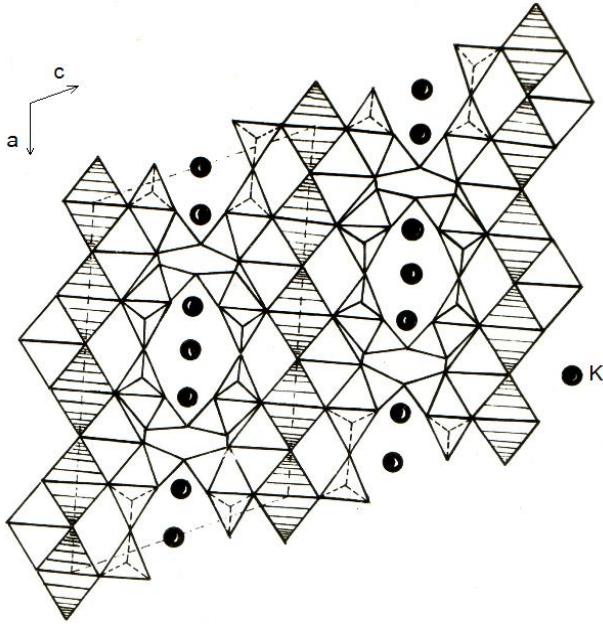
Si-O lentlərinin kənar kationların oktaedrləri ilə polimerləşməsi Si-O zəncirinin uyğun motivlə polimerləşməsindən fərqlənir.

(SiO_4) tetraedr lentlərinin ikiqat polimerləşməsi nəticəsində tetraedr boruları yaranır. En kəsilərində olan tetraedrlərin sayına görə 4, 6, 8 tetraedrlü borular fərqlənir. Məsələn: kanasit mineralının quruluşunda iki ksonotlit və ya iki okenit lentləri polimerləşərək boru formalı $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ -tərkibli Si-O radikalı (şəkil 17.39) (M.I.Çıraqov, X.S.Məmmədov,1969) yaradır. Bu tip silikatlarda kənar kationların əmələ gətirdiyi oktaedrik motivlərin

Si-O radikalları ilə polimerləşməsi, vollastonit və ksonotlitin uyğun motivlərinə analogi olur. Bu tip quruluşlarda tetraedr borularının boşluqlarında iriölçülü birvalentli kationlar (Na^+ , K^+ , Rb^+) yerləşir. Ca və TR silikatlarda oktaedr sütunları ilə Si-O radikalının polimerləşmə formalarını (şəkil 17.34) nəzərə alsaq, kanasit radikalı saxlayan hipotetik quruluşları modelləşdirmək olar. Məsələn: şəkil 17.40a,b oktaedr sütunları kanasit radikalı ilə qarışıq karkas yaradır. Si-O radikalının oktaedr sütununa nəzərən yerləşməsindən asılı olaraq Ca və TR kationları saxlaya bilən quruluşların (şəkil 17.40a) kimyəvi tərkibi $\text{K}_8\text{Ca}_8(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ və $\text{K}_8\text{Na}_4\text{TR}_4(\text{Si}_{12}\text{O}_{30})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ olur.



Şəkil 17.38. Müxtəlif tip (SiO_4) tetraedr lentləri: a) amfibol $(\text{Si}_4\text{O}_{11})$; b) ksonotlit $(\text{Si}_6\text{O}_{17})$ və c) okenit $(\text{Si}_6\text{O}_{16})$.



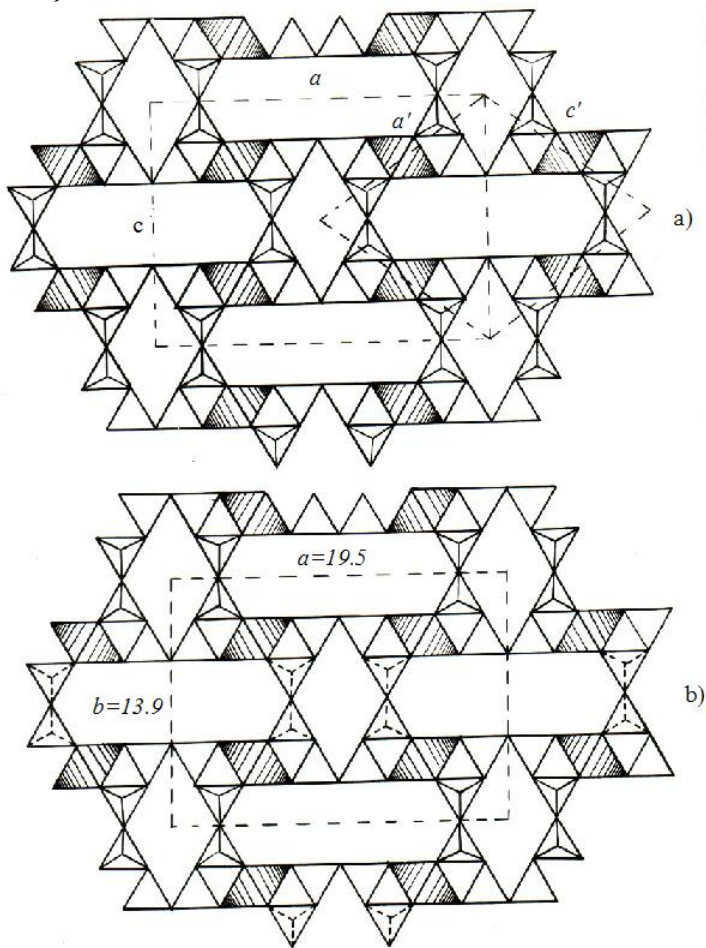
Şəkil 17.39. Kanasit mineralının kristal quruluşu
(M.I.Çıraqov, X.S.Məmmədov).

TR silikatlarında oktaedr sütunlarını Na, TR oktaedrləri, kalsium silikatlarında isə yalnız Ca oktaedrləri yaradır ($\text{Na}^+\text{TR}^{3+} \leftrightarrow \leftrightarrow 2\text{Ca}^{2+}$). Hər iki halda Si-O tetraedr borularında kalsium atomları yerləşir. Ca- və TR- silikatlarda Si-O radikalları vollastonit radikalından törəmə olduğundan qəfəs parametrlərinin birində vollastit zəncirinə uyğun dövriliyin *qiyməti* $\sim 7.2 \text{ \AA}$ saxlanılır.

C. İki ölçüdə dövriliyə malik Si-O radikallar, silisium-oksigen tetraedrləri layı. Silikatların quruluşunda hər bir tetraedr üç təpəsi ilə qonşu tetraedrlərlə birləşən halda iki ölçüdə dövriliyə malik (SiO_4) -tetraedrləri layı əmələ gəlir. (SiO_4) tetraedr laylarının genezisində iki əlamət kəskin ayrılır:

1. (SiO_4) -tetraedr layları, zəncirvari Si-O radikallarının iki ölçüdə sonsuz polimerləşməsinin nəticəsidir;

2. (SiO₄)-tetraedr layları, həlqəvari Si-O radikallarının polimerləşməsinin nəticəsidir.



Şəkil 17.40. Kanasit tip Si-O radikalı saxlayan hipotetik quruluşlar (M.I.Çıraqov).

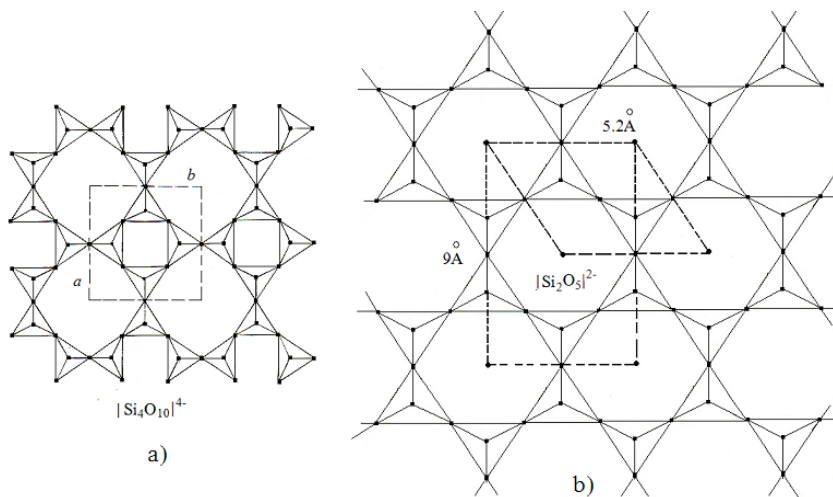
(SiO₄) tetraedr laylarında hər bir tetraedrin bir sərbəst təpəsi olur, digər üçü isə polimerləşməyə məruz qalır. Buna görə layların tərkibi və yükü aşağıdakı kimi ifadə olunur:

$$n^2(\text{Si}+\text{O}+3/2\text{O})^- \text{ və ya } n^2(\text{Si}_2\text{O}_5)^{-2}$$

$n=1$, Si_2O_5 ; $n=3$, Si_6O_{15} ; $n=5$, $\text{Si}_{10}\text{O}_{25}$.

$n=2$, Si_4O_{10} ; $n=4$, Si_8O_{20} ; $n=6$, $\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$.

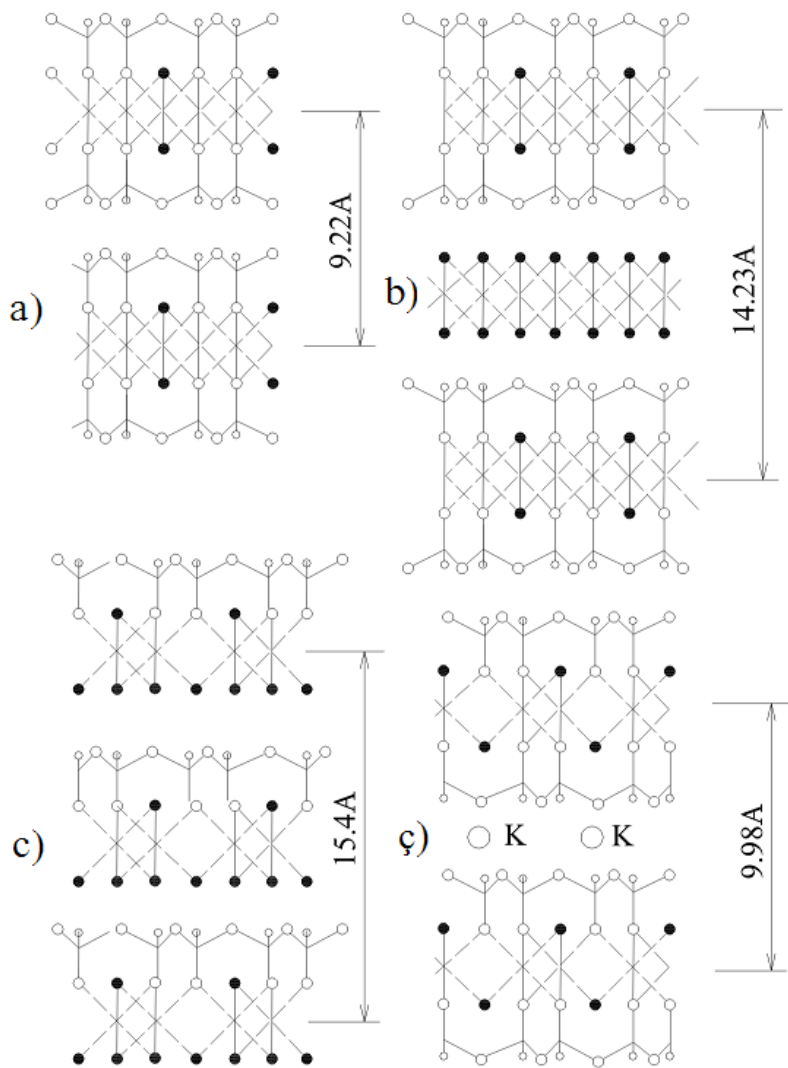
Burada n -iki ölçüdə polimerləşməni göstərir. Göstərilən tərkibli laylar bir sıra silikat quruluşlarının əsasını təşkil edir. Bəzi hallarda (SiO_4) tetraedr laylarında silisium atomlarının bir hissəsi alüminium atomları ilə heterovalent izomorf əvəz olunur, yəni layın tərkibi $(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})$ formulu ilə ifadə olunur. Piroksen tip (Si_2O_6) -tetraedr zəncirlərinin sonsuz polimerləşməsində heksaqonal həlqəyə malik tetraedrlər toru yaranır (şəkil 17.41a). Bu tip Si-O radikalları laylı silikatların – gil minerallarının quruluşu üçün səciyyəvidir. Bu minerallarda Mg atomları iri oktaedrik lay əmələ gətirir $(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ və ya $\text{Ca}(\text{OH})_2$ uyğun olaraq bu laylara hər iki tərəfdən və ya bir tərəfdən (Si_2O_5) -tərkibli tetraedr layı (şəkil 17.41a) birləşərək quruluş blokları yaradır.

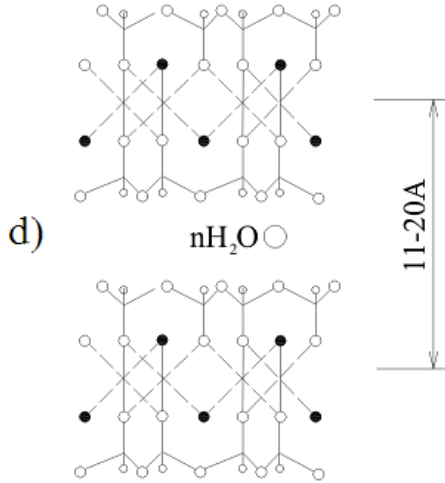


Şəkil 17.41. $(\text{SiO}_4)^{4-}$ -tetraedrləri layı.

Tetraedr və oktaedr laylarının polimerləşməsindən asılı olaraq bu minerallar aşağıdakı kimi qruplaşdırılır: talk-pirofillit qrupu (şəkil 17.42a); xlorit qrupu (şəkil 17.42b); kaolinit qrupu (şəkil

17.42c); slyuda qrupu (şəkil 17.42d); montmorillonit qrupu (şəkil 17.42d). Talk-pirofillit qrupunda oktaedr layı hər iki tərəfdən tetraedr layı ilə polimerləşərək quruluş bloku yaradır və belə bloklardan mineralların quruluşları əmələ gəlir (şəkil 17.42a). Oktaedrlərin tetraedrlərlə birləşməyən təpələrində OH qrupları yerləşir. Talk- $Mg_3(Si_4O_{10})(OH)_2$ minerallarının quruluşunda oktaedrik boşluqlar maqnezium atomları ilə tam dolur (trioktaedrik), pirofillit- $Al_2(Si_4O_{10})(OH)_2$ mineralının quruluşunda alüminium atomları oktaedrik boşluğun 2/3-ni tutur (dioktaedrik), yəni 1/3 vakansiya qalır. Belə kristallarda laylar arasında zəif Van-der-Vaals rabitəsi olduğundan, güclü ayrılma qabiliyyəti və ya layların bir-birinə nəzərən sürüşməsi müşahidə olunur.





Şəkil 17.42. Laylı silikatların kristal quruluşları: a) talk-pirofillit qrupu; b) xlorit qrupu; c) kaolinit qrupu; ç) muskovit (slyuda qrupu); d) montmorillonit qrupu.

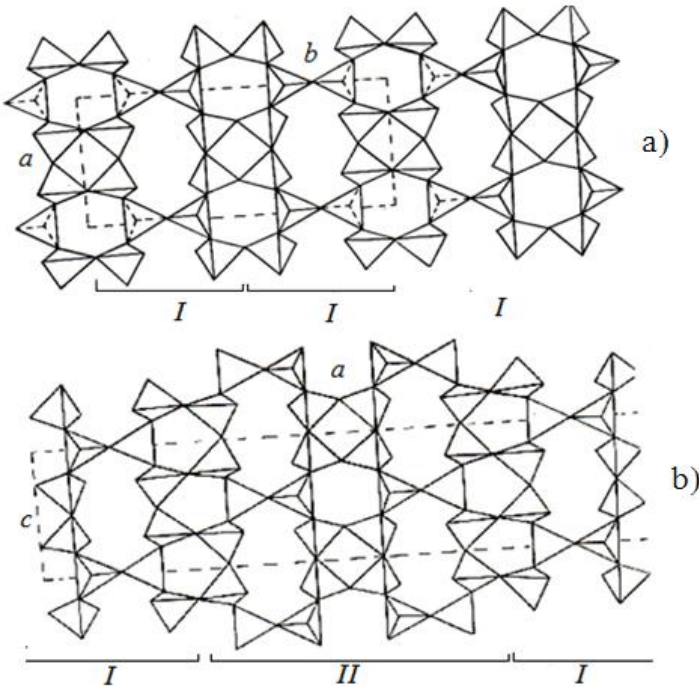
Talk və ya pirofillit quruluşlarında quruluş blokları arasında brusit – $\text{Mg}(\text{OH})_2$ layı yerləşdirməklə xlorit qrupu mineralların quruluşunu almaq olar (şəkil 17.42b). Bu halda kimyəvi tərkib $\text{Mg}_3(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Mg}(\text{OH})_2$ (xlorit) olur. Bu quruluşda Mg atomunun bir hissəsi üçvalentli Fe və ya Al atomları və ya ölçüsü yaxın olan digər metal atomları ilə əvəz oluna bilər. Xloritin quruluşunda müəyyən qədər Si atomları da alüminium atomları ilə əvəz oluna bilər.

Əgər pirofillitin quruluşundan $((\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2)^{6-}$ layını kənar edib, onu OH qrupu ilə əvəz etsək, kaolinitin laylı quruluşu alınır. Məsələn: kaolinit – $\text{Al}_4(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ quruluşu (şəkil 17.42c). Kaolinitin quruluşunda Al atomu Mg atomu ilə əvəz olunarsa, xrizotilasbestin $\text{Mg}_5(\text{OH})_8(\text{Si}_4\text{O}_{10})$ quruluşu alınır. Bu quruluşda Mg atomunun bir hissəsi Ni atomu ilə əvəz oluna bilər (qarnierit mineralı).

Pirofillitin quruluşunda hər dörd Si atomundan biri

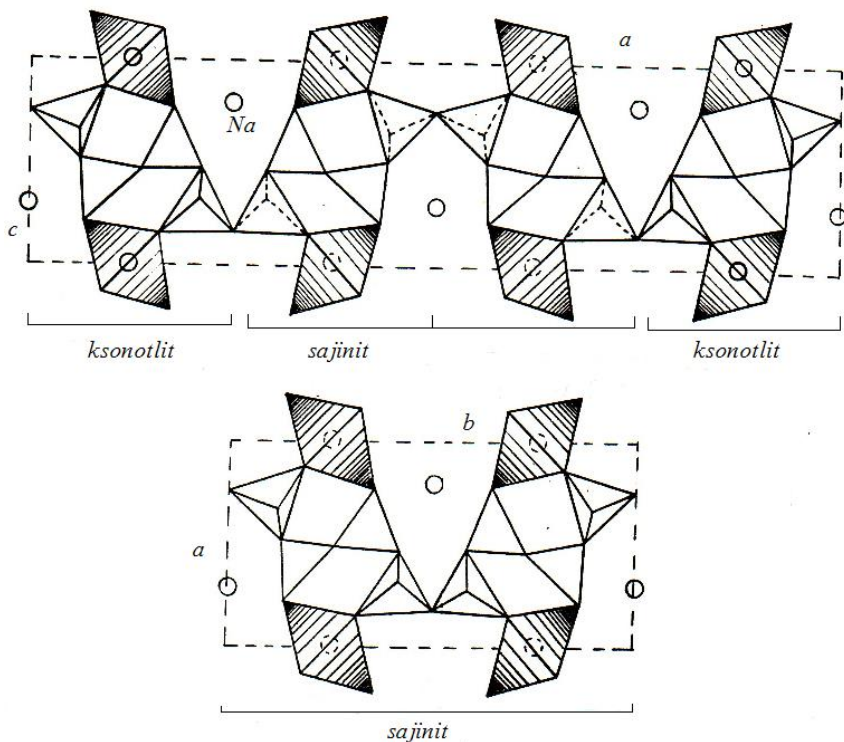
alüminiumla əvəz olunarsa, bu halda layın elektroneytrallığını saxlamaq üçün laylararası boşluğa qələvi metal atomları daxil olur. Məsələn: muskovit - $KAl_2(Si_3AlO_{10})(OH)_2$ mineralının quruluşunda (şəkil 17.42ç). Əgər Si atomunu əvəz edən Al-atomlarının sayı çox olarsa, K-ionları ikivalentli Ca, Sr və ya Ba kationları ilə əvəz olunur, bu sərt mikadan kövrək mikanın alınmasına gətirir, tərkib $CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})(OH)_2$ olur.

Pirofillitin quruluşunda cüzi miqdarda Si -atomları Al-atomları ilə əvəz olunarsa, quruluş blokları arasındakı məsafə böyüyür və bu boşluğa müəyyən miqdarda su molekulları daxil ola bilər. Bu halda, quruluşda laya perpendikulyar istiqamətdə qəfəs sabiti $\sim 10\text{\AA}$ -dan $\sim 20\text{\AA}$ -ə qədər dəyişir. Quruluşlarda su molekulları müxtəlif polyar qruplarla əvəz oluna bilər (şəkil 17.42d).



Şəkil 17.43. Ca və TR-silikatları üçün səciyyəvi olan tetraedr layları: sajanit (a) və sintetik $Na_3NdSi_6O_{15} \cdot 2H_2O$ (b).

Iriölçülü metallik kation saxlayan silikatlar üçün vollostanit zənciri - Si_3O_9 və ya ksonotlit lentinin - Si_6O_{17} iki ölçüdə sonsuz polimerləşməsi nəticəsində tetraedr torları yaranır. Ksonotlit radikalının müxtəlif formalı polimerləşməsi Si_6O_{15} -tərkibli, boşluqların formaları ilə fərqlənən tetraedr torları yaranır. Belə torların iki tipi sajinit mineralı (şəkil 17.43a) və sintetik $\text{Na}_3\text{NdSi}_6\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ birləşməsi üçün xarakterikdir (şəkil 17.43b).

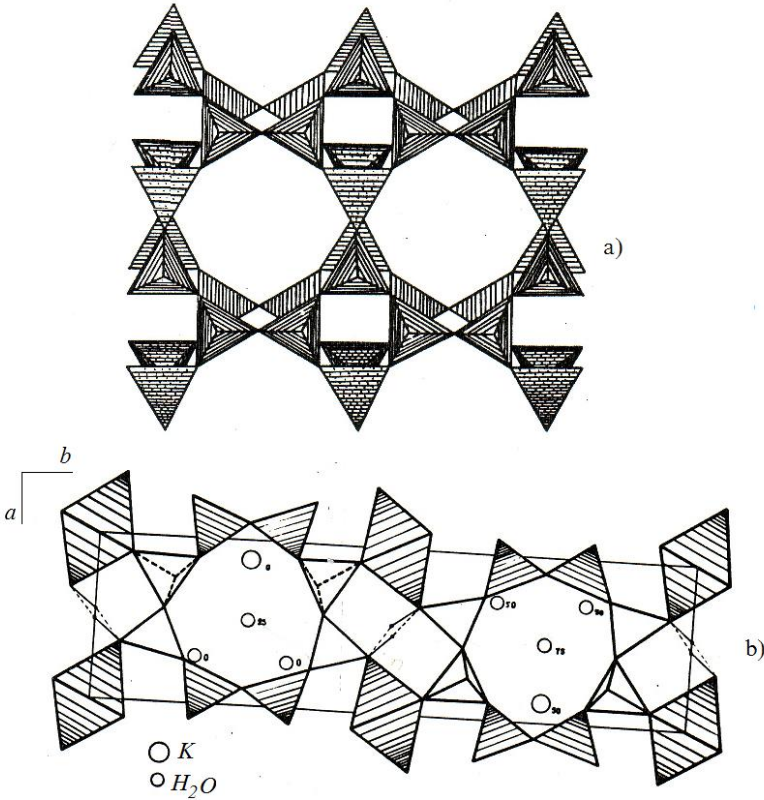


Şəkil 17.44. $\text{Na}_3\text{NdSi}_6\text{O}_{16} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (a) (M.I.Çıraqov) və sajinit (b) mineralının kristall quruluşu.

İkiqat tetraedr toru ilk dəfə M.I.Çıraqov və X.S.Məmmədov tərəfindən delxayelit mineralının quruluşunda tapılmışdır (şəkil 17.45a). $(\text{Si}_8\text{O}_{19})$ -tərkibli radikal Ca-oktaedrləri sütunları ilə

birləşərək delxayelit və hidrodexayelit minerallarının quruluşunu yaradır (şəkil 17.45b).

Silikat quruluşunda 3 və 4 qat tetraedr torları da məlumdur, ancaq tetraedr laylarının sayı artdıqca onun elastikliyi artdığından, belə radikalların yaranması energetik əlverişsiz olur və bu halda tetraedr karkasları yaranır.



Şəkil 17.45. Si₃O₉-tərkibli delxayelit radikalı (a); hidrodexayelit mineralının kristall quruluşu (b). (M.I.Çıraqov, K.Q.Rəhimov, X.S.Məmmədov).

D. Üç ölçüdə dövriliyə malik Si-O radikalları saxlayan silikatlar. Bu tip radikallarda (SiO₄) tetraedrləri üç ölçüdə dövriliyə

liyə malik karkaslar yaradır. Belə quruluşlara misal SiO₂-nin polimorf formalarını – kvars, tridimit, kristobalit və s. göstərmək olar. Bu quruluşlarda hər bir oksigen atomu iki silisium atomu ilə birləşdiyindən karkas elektroneytral olur. Quruluşda dördvalentli silisium atomunun az hissəsi alüminium atomları ilə əvəz olunarsa, karkasda elektroneytrallıq pozulur. Bu halda oksigen ionunun doymamış yükləri, karkas boşluqlarında yerləşən iriölçülü metallik kationların yükləri ilə kompensasiya olunur. Belə karkasların kimyəvi tərkibi (Si, Al)_nO_{2n} və ya n²(AlSiO₄)⁻ ilə ifadə olunur. Məsələn: Na(AlSi₃O₈), Na(AlSi₂O₆)·H₂O və s.

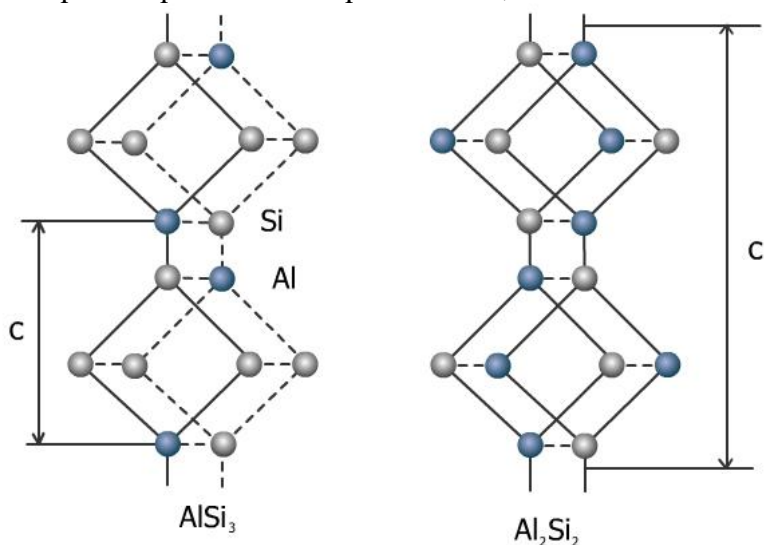
Karkas tip alümosilikatlar kimyəvi tərkiblərinə görə iki qrupa ayrılır: 1. Susuz alümosilikatlar-çöl ştapları, nefelin qrupu mineralları və s.; 2. Sulu alümosilikatlar – seolit qrupu mineralları. Sonuncuda bəzi hallarda metallik kationlar əvəzində karkas boşluqlarında Na₂SO₄, CaSO₄ və s. komponentlər yerləşir.

Bəzi hallarda karkas boşluqlarda su molekulası əvəzində S₂⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ anion qrupları yerləşir. Karkasların yaranmasında sadə radikalların iştirakı aydın müşahidə olunur. Belə ki, tetraedr karkasları piroksen, vollastonit və s. (SiO₄) tetraedrləri zəncirlərindən təşkil olunur. Bu halda karkasın qəfəs sabitlərindən birinin qiyməti uyğun zəncirin dövriliyinin qiymətinə uyğun gəlir və fərq yalnız tetraedrə daxil olan alüminium atomlarının ölçüləri tərtibində olur. Digər hallarda karkaslar həlqəvari Si-O radikallarının polimerləşməsi nəticəsində yaranır. Məsələn, (Si₄O₁₂), (Si₆O₁₈) və (Si₁₂O₂₄) həlqələrindən karkaslar (Si₄O₁₂+ Si₆O₁₈), (Si₄O₁₂+ Si₈O₂₄); (Si₆O₁₈+ Si₈O₂₄) tip polimerləşmələrdən də karkas yarana bilər (ultramarin karkası Si₄O₁₂+ Si₆O₁₈ qruplarından təşkil olunur). Bu tip karkasın qəfəs sabitlərinin qiymətləri ilə həlqəvari radikalların ölçüləri arasında qanunauyğunluq müşahidə olunmur.

Karkas tip quruluşa malik susuz alümosilikatların ən xarakterik nümayəndəsi çöl şpatlarıdır. Bu mineralların quruluşlarında (SiO₄) tetraedrləri 4-tetraedrli həlqələr yaradır. Daha doğrusu, dördlük həlqələr (SiAl)O₄ tetraedr lentləri yaradır, bu lentlərdən çöl ştaplarının quruluşu formalaşır. Belə quruluşların

boşluqlarında Na, K, Ca, Ba kimi iriölçülü kationlar yerləşir. Məsələn, kalium çöl şpatları-ortoklaz $K(AlSi_3O_8)$, natrium-çöl şpatı-albit $Na(AlSi_3O_8)$, kalsium çöl şpatı-anortit $CaAl_2Si_2O_8$ (şəkil 17.46). Sulu alümosilikatların dəyərli fiziki-kimyəvi xassələri ilə seçilən ən qiymətli nümayəndəsi seolitlərdir.

Seolitlər. Karkas tip alümosilikat birləşmələrində seolitlər xüsusi yer tutur. Seolitlər üçün xarakter xüsusiyyətlərindən biri, kristal qızdırdıqda onu asanlıqla tərk edən, rütubətli mühitdə isə



Şəkil 17.46. Albit və anortit minerallarının quruluşunda Al və Si atomlarının paylanması.

təkrar udulan su molekulunun olamasıdır. Su molekulu quruluşu tərk etdikdə onun yeri digər molekullarla tutula bilər (atmosfer qazı, amiak, spirtlər və s.). Dehidratlaşmış quruluşun suya və ya başqa birləşmələrə hərisliyi seolitlərdə adsorbsiya xassəsinin yaranmasına imkan verir. Seolitlərdə karkas boşluğunun həcmi o qədər böyük olur ki, boşluqlara su molekulu ilə birgə ölçüsü böyük, yükü kiçik olan kationlar da (Na, K, Ca, Ba, NH_4) daxil ola bilər. Xarici su buxarının təzyiqindən asılı olaraq seolitlərdə su molekulunun miqdarı böyük intervallarda dəyişir. Bu

minerallarda kationun asanlıqla digər kationla əvəz olunmasına görə seolitlər sənayedə iondəyişdiriciləri kimi geniş istifadə olunur. Seolit karkasları bir-birilə borularla və ya «pəncərələrlə» əlaqələnən iri boşluqlara malikdir. Bu su molekullarının və ya digər atom və ya atom qruplarının bir boşluqdan digərinə keçməsinə şərait yaradır. Seolitlərin quruluşunun araşdırılması göstərir ki, müxtəlif tip molekulların boşluğa daxil olması bilavasitə molekulların və boşluqların ölçüləri ilə sıx əlaqədardır. Seolitlərin quruluşlarında müxtəlif tip boşluqların bir-birinə paralel və əlaqəli olması xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Belə boşluqlar arasında əlaqə olmadıqda seolitlər istifadə üçün effektiv olmur, bu halda boşluqlar müəyyən quruluş defektləri ilə təcrid oluna bilər və bununla da seolitlərə xas olan xassələr dəyərini itirmiş olur.

Seolitlər karkas boşluqları bir-birilə hər üç istiqamətdə bağlı olan halda daha dəyərli olur. Bu halda bir istiqamətdə boşluqlar bir-birindən təcrid olunursa, digər istiqamətlərdə boşluqlar arasında əlaqə saxlanılır. Boşluqların ölçülərinə uyğun müəyyən atom qruplarının keçməsi və digər atom qruplarının saxlanması seolitləri «molekulyar» ələklər adlandırmağa imkan verir.

Karkas tip quruluşların əsas xassələrindən biri asanlıqla iriölçülü kationları dəyişməsidir. Məsələn, natrium asanlıqla kalsiumu və tərsinə əvəz edir. Məhlulda gedən bu proses məhlulun bulanması ilə nəticələnir. Analsim mineralında natrium gümüşlə, edinqtonit mineralında barium tellur, gümüş, natriumla əvəz oluna bilər. Seolitlər müvafiq ionları saxlayan məhlula daxil edildikdə ion mübadilə prosesi gedir. İondəyişmə prosesində iştirak edən kationun ölçüsü quruluşda boşluğun ölçüsündən asılı olur (cədvəl 17.7).

Cədvəl 17.7

Müxtəlif minerallarda natriumu əvəz edən ionlar (Barrer və Mayerə görə)

| Minerallar | Natriumu əvəz | Natriumu əvəz |
|------------|---------------|---------------|
|------------|---------------|---------------|

| | edən ionlar | etməyən ionlar |
|------------|----------------------------------|--|
| Ultramarin | K | Cs |
| Analsim | Rb | Cs |
| Kankrinit | Rb | Cs |
| Şabazit | Cs | N(CH ₃) ₄ |
| Fajazit | N(CH ₃) ₄ | N(C ₂ H ₅) ₄ |

Tetraedrik karkaslar yüksək stabilliyə malik olduğundan iondəyişmədə kristallar öz formalarını saxlayır. Karkas silikatlarında-seolit və ya çöl şpatlarında simmetriya karkasda Si və Al atomlarının nizamlı yerdəyişməsindən asılı olur. Yüksək simmetriyaya (kubik) malik seolitlərdə, karkas boşluqlarında su molekulu əvəzində Cl₂, SO₄, S₂ qrupları yerləşir.

Barrer, Kerr, Dent və Smit himelinit, levin və offetidə (erionit) dehidratasiyadan sonra atom və molekulaların absorbsiyası sahəsində maraqlı tədqiqatlar aparmışlar. Bu quruluşlar 4-, 6- və 8- tetraedrli həlqələrin birləşməsindən yaranır. 4-tetraedrli həlqənin ölçüsü ixtiyari atomun keçməsi üçün çox kiçikdir. Altıtetraedrli həlqənin diametri, oksigen atomlarının ölçüsünü nəzərə almaqla 2.2-2.7Å olduğundan həlqədən yalnız hidrogen atomunun keçməsi mümkündür. Yüksəksimmetriyalı 8-tetraedrli həlqələrin ölçüsü 4.3Å olduğu üçün bu həlqələrdən quruluşa atom və atom qruplarının daxil olması mümkündür.

Barrer və Kerr absorbsiya üçün aşağıdakı şərtlərin ödənilməsini göstərir:

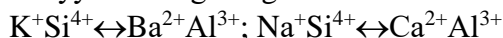
a) su molekulu çıxdıqdan sonra (dehidratasiya) quruluş öz stexiometrik konfigurasiyasını saxlamalıdır; bu şərt əsasən yerinə yetirilir;

b) kationların miqdarı elə olmalıdır ki, onlar kanalları təcrid etməsin. Məsələn, bir sıra alüminiumlu sintetik şabazitlərdə natrium atomlarının miqdarı o qədər çox olur ki, şabazit mineralı üçün səciyyəvi olan diffuziya hadisəsi baş verir;

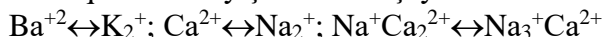
c) kanallar arasında səkkiztetraedrli «pəncərələr» ilə əlaqənin olması əsasdır, bu kristallarda atom və molekulaların ən azı iki istiqamətdə keçməsini təmin edir. Bir istiqamətdə diffuziyanı

təmin edən kanallar quruluşun qeyri-mükəmməliyi ilə asanlıqla təcrid olunur.

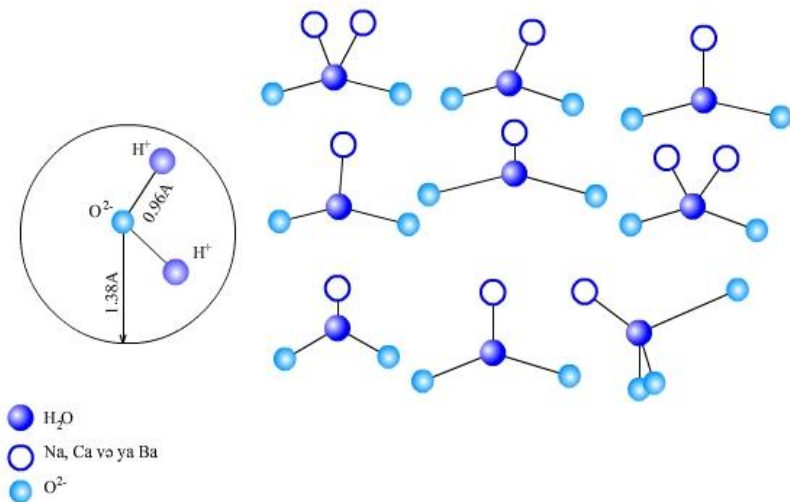
Şabazit $-(\text{Ca}_{0.9}\text{Na}_{0.1})(\text{Si}_{4.05}\text{Al}_{1.95})\text{O}_{12}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mineralında səkkiztetraedrlı həlqənin maksimal və minimal diametri 4.1 və 3.7Å-dir. Dent və Smitin məlumatlarına görə arqon (diametri 3.84Å) və metan (4.25Å) şabazitlə asan adsorbsiya olunur, propan (4.9Å) zəif adsorbsiya olunur, izobutan (5.6Å) isə tamamilə udulmur. Termiki rəqslər həlqələrin ölçülərindən böyük olan molekulaların həlqələrdən keçməsinə zəmin yaradır. Onikitetraedrlı kanalın diametri 6.4Å olur. Beləliklə, quruluş özünü «molekulyar» ələklər kimi aparır, yəni quruluşdan elə molekulur buraxılır ki, onların ölçüləri müəyyən həddən aşağı olsun. Çöl şpatlarının quruluşunda bütün karkas boşluqları kationlarla tutulduğu halda, seolitlərin quruluşunda kationlar bütün boşluqları tutmaya bilər. Natrolit və analsimin quruluşunda, hər bir natrium atomu dörd oksigen atomu, iki su molekulu ilə əhatə olunur. $\text{Na}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ məsafəsi 2.5 Å-dir. Skolesit mineralının quruluşunda kalsium atomu dörd oksigen atomu və üç su molekulu ilə əhatə olunur. $\text{Ca}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ məsafəsi 2.5Å-ə qədərdir. Tomsonit mineralının quruluşunda kalsium atomunun bir hissəsi yeddilik ($4 \llcorner\text{O}\llcorner + 3\text{H}_2\text{O}$), bir hissəsi isə səkkizlik ($6 \llcorner\text{O}\llcorner + 2\text{H}_2\text{O}$) koordinasiyaya malikdir. Edinqtonit mineralında barium atomunun koordinasiya ədədi səkkiz ($6 \llcorner\text{O}\llcorner + 2\text{H}_2\text{O}$) olur, $\text{Ba}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ məsafəsi isə 2.8-3Å intervalında dəyişir. Seolit mineralının quruluşunu araşdıran Teylor, Qeyda və Viar, bu tip minerallarda aşağıdakı tip izomorfizmin səciyyəvi olduğunu göstərir:



Kationun miqdarının dəyişməsilə müşayiət olunan izomorfizm:



Su molekulunun seolit karkaslarındakı vəziyyəti ilk dəfə Teylor tərəfindən araşdırılmışdır. Şəkil 17.47-də U.Breqq və Q.Klaringbull tərəfindən müxtəlif tip seolit karkaslarında su molekulalarının yerləşməsi verilir.



Şəkil 17.47. Seolit karkaslarında su molekullarının yerləşməsi.

Su molekulu bütün hallarda kationlarla əlaqədə olur. H_2O bir və ya ondan eyni tərəfdə yerləşən iki kationla rabitə yaradır. Digər tərəfdən su molekulu tetraedr karkasının iki oksigeni ilə əhatələnir ki, bu halda su molekulu ətrafında tetraedr konfigurasiyası yaranır.

Seolitlərin təsnifatı müxtəlif müəlliflər tərəfindən verilmişdir. Kristallokimyəvi və genesis baxımdan X.S.Məmmədovun (Geokimya №11, 1968) təsnifatı daha çox diqqəti cəlb edir. Bu təsnifatda seolitlər quruluşuna görə iki qrupa ayrılır, birinci seolit karkasları (SiO_4) tetraedr zəncirlərinin sonsuz polimerləşməsinin nəticəsidir; ikincisi, seolit karkasları (SiO_4) tetraedr həlqələrinin polimerləşməsinin nəticəsidir. Qeyd etdiyimiz kimi, birinci halda lifli seolitlər yaranır. Bu quruluşlarda karkasın qəfəs sabitlərinin bir qiyməti, uyğun Si-O zəncirinin dövrülüyünün qiymətinə ya bərabər olur, ya da onun tam misli qədər dəyişir. Si-O zəncirinin xüsusiyyəti seolitə xarici formasında da əksini tapır, yəni seolitlər lifli morfolojiyaya malik olur. Məsələn: offretit ($c=7.582\text{Å}$) və massit ($c=7.639\text{Å}$) seolitlərinin quruluşunda (şəkil

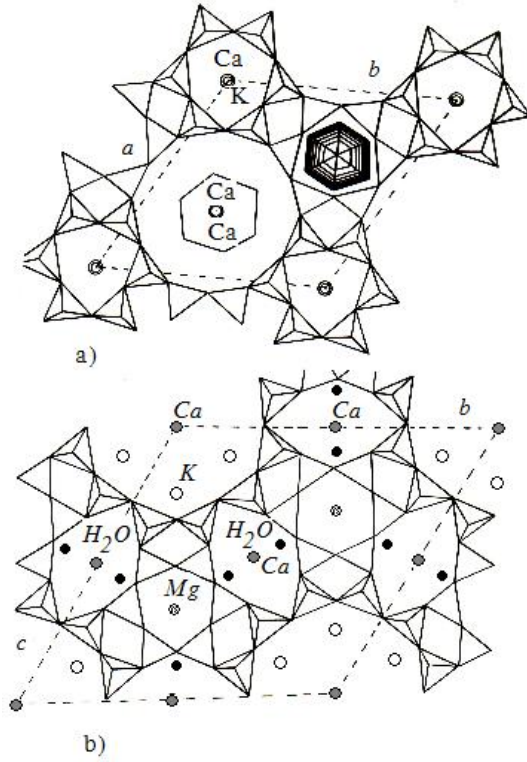
17.48a,b) iki vollastonit zənciri Si_6O_{15} tərkibli lent əmələ gətirir və bu seolitlərin quruluşu həmin lentlərdən formalaşır.

İkinci halda, (SiO_4) tetraedr həlqələrinin ölçüləri ilə seolitlərin qəfəs sabitləri arasında uyğunluq müşahidə olunmur, morfoloqiyasına görə seolitlər laylı və yüksək simmetriyalı olur. Məsələn: şəkil 17.49a,b-də şabazit (a) və himelinitin (b) quruluşunun altitetraedrlı - Si_6O_{18} həlqələrdən formalaşması aydın görünür. Şəkil 17.50-də, şabazitin quruluşunun yalnız Si, Al atomlarının vəziyyətinə görə təsvirində seolit quruluşunun 6-tetraedrlı həlqələrdən formalaşması aydın görünür.

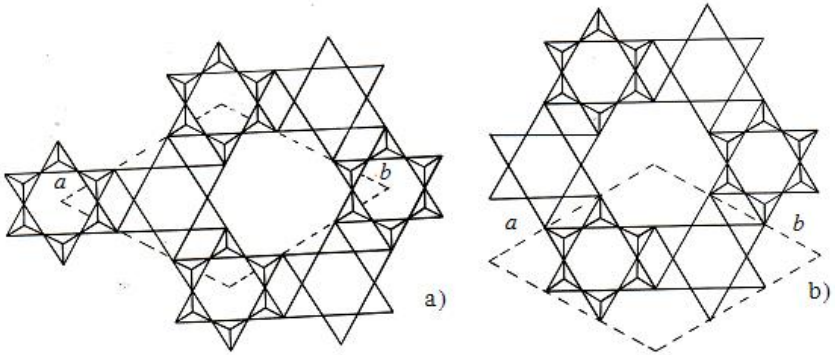
Şəkil 17.51-də seolit quruluşlarının və digər sadə (SiO_4) tetraedr motivlərinin hüdudlanmış Si-O radikalları ilə genetik əlaqəsi əyani nümayiş etdirilir. Bu halda yalnız tetraedr daxilində yerləşən (Si, Al) atomların vəziyyəti qeyd olunur. Bu şəkildə $(\text{Si}_4\text{O}_{12})$ -tərkibli həlqənin (a) $\rightarrow \text{Si}_4\text{O}_{11}$ -tərkibli zəncirə (b) $\rightarrow \text{Si}_8\text{O}_{20}$ -tərkibli boruya (c) və Si_8O_{16} -tərkibli karkasa (d) çevrilməsi təsvir olunmuşdur, yəni



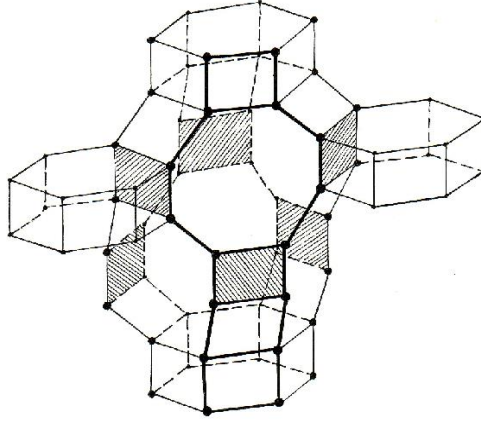
çevrilir.



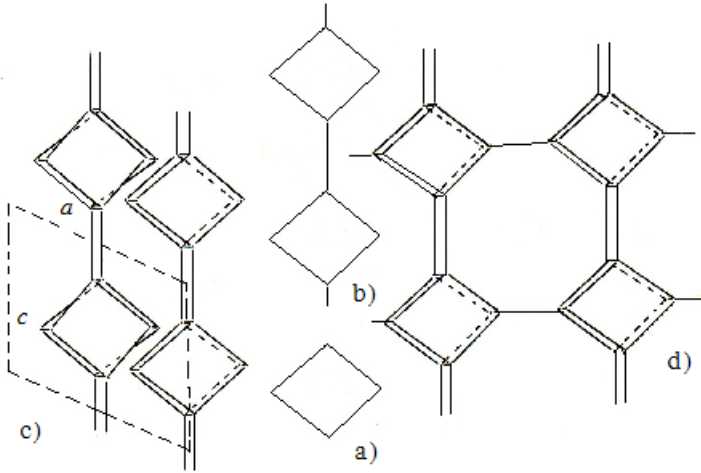
Şəkil 17.48. Offretit (a) və massit (b) seolit minerallarının quruluşu.



Şəkil 17.49. Şabazit (a) və himelinit (b) tetraedr karkasları.



Şəkil 17.50. Şabazit mineralının quruluş sxemi.

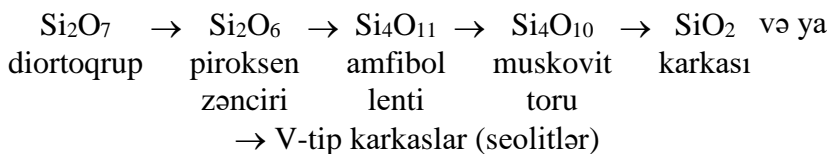


Şəkil 17.51. Müxtəlif tip tetraedr motivlərinin qarşılıqlı çevrilməsi (yalnız tetraedrik kationların vəziyyətləri verilir) (M.I.Çıraqov) a) Si_4O_{12} -tərkibli həlqə; b) Si_4O_{11} -tərkibli vlasovit zənciri; c) Si_8O_{20} -tərkibli aqrellit borusu; d) Si_8O_{16} -tərkibli brüsterit karkası

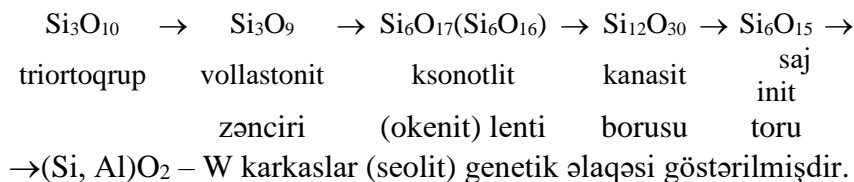
Ədəbiyyatda alümosilikattərkibli seolitlərdən başqa karkas tip berillosilikatlar ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Be}^{2+}$), germanosilikatlar ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$) və kermanoalümosilikatlar ($\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Ge}^{4+}$, $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Al}^{3+}$) sahəsində geniş tədqiqatların aparıldığı qeyd olunur. Məsələn: $(\text{Mn}, \text{Fe})_{16}(\text{Si}_{12}\text{Be}_{12}\text{O}_{48})\text{S}_4$ -tərkibli helvin mineralında Si atomnn bir hissəsi Be atomları ilə əvəz olunmuşdur.

Ümumiyyətlə, dəyərliyinə görə seolitlər hazırda ən geniş tədqiqat obyektlərindən biridir, seolitlər haqqında geniş məlumat almaq üçün xüsusi ədəbiyyatları araşdırmaq məqsədə uyğundur (D.Brek, 1976).

Silikatların son təsnifatı X.S.Məmmədov, M.I.Çıraqov tərəfindən verilmişdir. Bu təsnifatda hər bir Si-O radikalının qeyri-tetraedrik kationların ölçülərindən asılılığı müəyyənləşdirilmiş və bu qanunauyğunluğun radikalların polimerləşməsinə təsiri dəqiqləşdirilmişdir. Məsələn: kiçikölçülü qeyri-tetraedrik (oktaedrik) kationlar (Mg, Fe, Al,...) saxlayan silikatlar üçün:



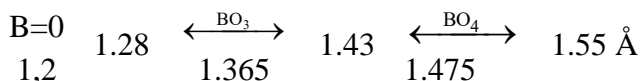
İriölçülü qeyri-tetraedrik (oktaedrik) kationlar (Ca, TR, Na,...) saxlayan silikatlar üçün



Belə qanunauyğunluq ilə digər sadə Si-O radikallarına uyğun mürəkkəb Si-O radikallarının yaranmasını da göstərmək olar. Bu qanunauyğunluqlar əsasında silikaların təsnifatının aparılması, bu tip birləşmələrin məqsədli sintezi üçün əsas olmalıdır.

17.6. Boratların kristallokimyası

Boratların quruluşunda bor atomları üç oksigen atomu ilə əhatə olunaraq $(\text{BO}_3)^{3-}$ -tərkibli üçbucaq və dörd oksigen atomu ilə əhatə olunaraq $(\text{BO}_4)^{6-}$ -tərkibli tetraedr formalı boroksigen poliionları və ya radikalları əmələ gətirir. Belə radikallarda B-O rəbitəsinin uzunluğu 1.21-1.55 Å intervalında dəyişir. Bor atomunun üçbucaq koordinasiyası üçün B-O məsafəsinin orta qiyməti 1.475 Å olur. Hər iki koordinasiya tipi üçün B-O rəbitəsinin uzunluğu böyük intervalda dəyişir:



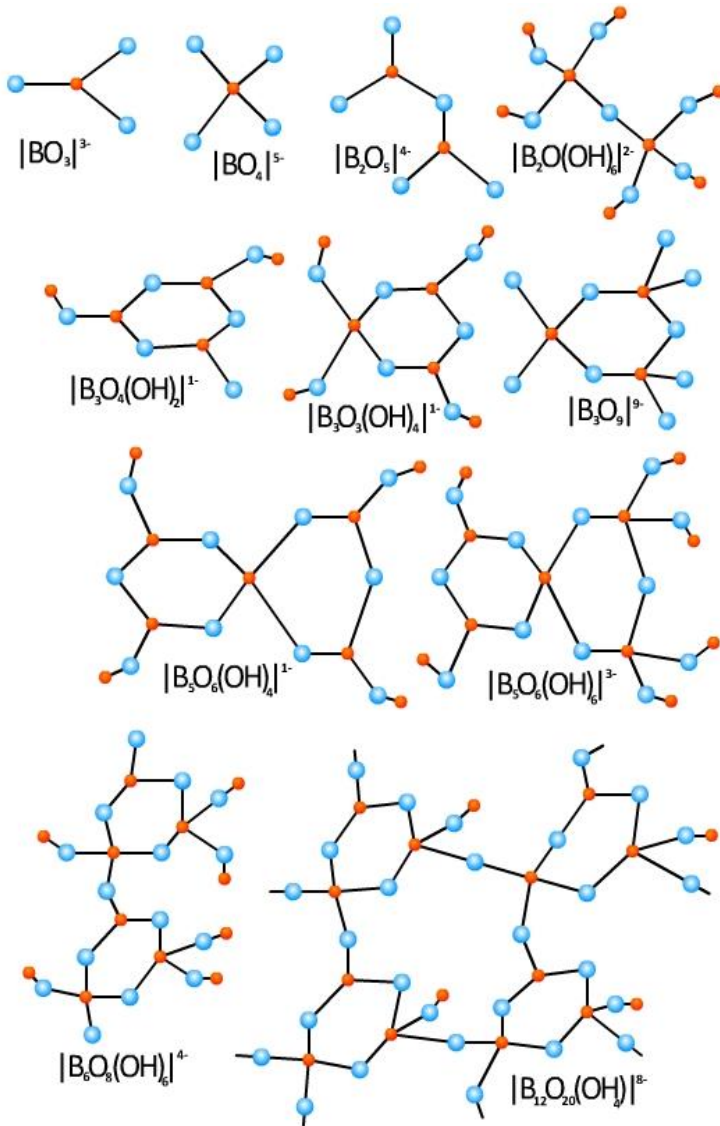
Boratlarda bor atomlarının dəyişən koordinasiyaya (3 və ya 4) malik olması, bor-oksigen poliionlarının və ya onların polimerlərinin miqdarının artmasına zəmin yaradır.

Boratların sistemləşməsini Tenninson (1963 il) və K.B.Bokiy və V.B.Kravçenko (1966 il) vermişlər. Bu təsnifatın əsasını boroksigen poliionları təşkil edir.

Silikatlarda olduğu kimi boratlarda da aşağıdakı anion qrupları ayrılır: hüdudlanmış, zəncirvari, laylı və karkas tip boroksigen poliionları. Boratların quruluşunda birinci tip poliionlar geniş yayılmışdır. Bu poliionların özləri də yarımqruplara ayrılır: həlqəsiz, birhəlqəli, ikihəlqəli, üç-, dördhəlqəli və qarışıq poliionlu boratlar (şəkil 17.52). Bundan başqa, tərkibinə görə hər yarımqrupun daxilində oksigenli $(\text{BO}_3$ və $\text{BO}_4)$, hidroksidli $(\text{B}(\text{OH})_3$ və $\text{B}(\text{OH})_4)$ və ya qarışıqtərkibli $(\text{B}_3\text{O}_3(\text{OH})_4)$ poliionlar ayırmaq olar. Bu quruluş elementinin polimerləşməsi nəticəsində müxtəlif forma və tərkibli boroksigen radikalları yaranır. Qarışıqtərkibli $(\text{B}_3\text{O}_5(\text{OH})_3)$ birhəlqəli triborhidroksigen poliionlarının polimerləşməsi nəticəsində bir ölçüdə dövriliyə malik $(\text{B}_6\text{O}_8(\text{OH})_6)$ -tərkibli zəncirvari B-O(OH) radikalı yaranır.

$B_3O_7(OH)$ -tərkibli birhəlqəli triborhidrooksigen poliionunun polimerləşməsində isə $(B_{12}O_{20}(OH)_4)^{8-}$ -tərkibli borhidrooksigen layı əmələ gəlir (şəkil 17.52).

Boratların kristallokimyasının tədqiqatçılarından biri H.Q. Abdullayev susuz boratların əmələ gəlməsində $MeO:B_2O_3$ nisbətinin əsas rol oynadığını göstərmişdir. O, təcrübi üsullarla müəyyən etmişdir ki, istər komponentləri əritməklə sintez prosesində, istərsə də hidrotermal şəraitdə $MeO:B_2O_3 > 1$ olan halda BO_3 qrupu saxlayan Li, Mg, Zn, Ca və Mn - boratları, çox nadir hallarda



Şəkil 17.52. Müxtəlif tip B-O poliionları.

isə B_2O_5 - dimeri saxlayan Zn və Fe^{3+} - boratları əmələ gəlir. İriölcülü kation - Na, K, Rb, Cs, Ba, Sr və TR saxlayan susuz

boratlarda $\text{MeO}:\text{B}_2\text{O}_3=1:1$ nisbətində hüdudlanmış $(\text{B}_3\text{O}_6)^{3-}$ və $(\text{BO}_3)^{3-}$ radikalları yaranır. $\text{MeO}:\text{B}_2\text{O}_3<1$ olan halda, göstərilən kationlarla bor oksigen üçbucağı və tetraedrlərindən təşkil olunmuş karkas tip quruluşlar yaranır.

Boratların quruluşunda boroksigen poliiionlarında oksigen anionunun doymamış hissəsini metal kationlarının yükü kompensasiya edir. Bu quruluşlarda kiçikölçülü metallik kationların koordinasiya ədədi altı və koordinasiya çoxüzlü oktaedr formasında olur. İriölçülü metallik kation saxlayan boratların quruluşunda poliiionların formasından asılı olaraq metal atomlarının koordinasiya ədədi 6-dan 12 qədər dəyişir. Bu quruluşlarda metal atomlarının ətrafında koordinasiya çoxüzlülərin müxtəlif tip polimerləşməsi əmələ gəlir.

Silikatlarda müşahidə olunan anion qrupları ilə metal çoxüzlüləri arasında əlaqə boratlarda müşahidə olunmur, bu da boroksigen poliiionlarının geniş polimerləşmə imkanına malik olması ilə izah olunur.

17.7. Sulfidlərin və sulfoduzların kristallokimyası

Bu sinifə daxil olan kimyəvi birləşmələr və minerallar, digər qrup kristallik fazalardan dəyərli fiziki xassələrinə görə seçilir. Belə birləşmələrin kristallokimyası sulfid və sulfoduzlar kimyasının əsas predmetini təşkil edir. X.S.Məmmədov tərəfindən sulfoduzların kristallokimyası oksidlərin kristallokimyası ilə müqayisəli öyrənilmişdir. Sulfoduzların və oksidlərin kimyası bir-birindən kəskin fərqlənir, belə ki, sulfoduzların əsasını təşkil edən elementlərin – S, Se, As, Sb və Bi atomlarının ölçüləri böyük olur, ona görə də asanlıqla polyarlaşmaya məruz qalır və bir-birilə kovalent rabitə yaradır. Belə kristallarda kovalentlik 65-85% qədər dəyişir. As, Sb və Bi elementlər üçün polimetallik xassələr də səciyyəvidir. Müəyyən metallik rabitənin olması keçid elementləri və Pb^{2+} tip elektron örtüyünə malik olan atomlar saxlayan birləşmələr üçün səciyyəvidir. Bu əlamət kristallarda metallik parıltının və elektrik

keçiriciliyinin olması ilə təsdiq olunur. Sulfidlərdə atomlararası kovalent rabitə, istiqamətli σ -rabitəsi kimi özünü göstərir, rabitələrin sayı və konfigurasiyası isə bu atomların xarici elektron örtüyündən asılı olur.

Sulfidlərin və sulfoduzların quruluşunda konkret olaraq bir tip kimyəvi rabitədən danışmaq düzgün hesab oluna bilməz. Atomların qarşılıqlı təsiri, yəni atomlararası məsafə nəzərə alınarsa, rabitənin ion, kovalent, metallik və ya aralıq rabitə olduğunu söyləmək olar. Buna görə də bu tip birləşmələr üçün müəyyən təsnifat vermək çox çətindir. Sulfoduzların quruluşlarının mürəkkəbləşməsi As, Sb və Bi elementlərinin polimetallik xarakterləri ilə təyin olunur. Bu elementlərin atomları quruluşlarda metal atomları vəziyyətlərində və ya anion komplekslərində əsas komponent kimi iştirak edir. Nəticədə, S, Se, As, Sb və Bi atomları bir-birilə birləşərək və ya qruplaşaraq müxtəlif tip mənfiyüklü və ya elektroneytral komplekslər əmələ gətirir. Bu motivlər ayrı-ayrı quruluş tiplərində müxtəlif formalarda (zəncir, lay və s.) ola bilər. Buna görə də bu tip birləşmələrin təsnifatı mürəkkəb tərkibli oksidlərin təsnifatında analogi aparılır. Müəyyən qrup birləşmələr üçün aparılan kristallokimyəvi araşdırmalar isə onların əsas quruluş xüsusiyyətlərini və təbiətini açmağa imkan verir.

Quruluş kimyasının ən sadə nəzəriyyəsi koordinasiya ədədinin və koordinasiya çoxüzlülərin əmələ gəlməsini təyin edən faktorlardan birinin ionların yükü və elektron konfigurasiyasının olduğunu göstərir. Sonuncu əksər sulfid quruluşlarının yaramasında üstünlük təşkil edir. Sulfid quruluşları üçün oktaedr, tetraedr və ya onların deformasiyaya məruz qalmış formaları səciyyəvidir. Zn^{2+} , Ga^{3+} , Ge^{4+} , As^{5+} və Sb^{5+} ionları kükürd atomları ilə əsasən tetraedrik əhatə olunur, In^{3+} və Sn^{4+} atomları olan halda isə tetraedr və ya oktaedr formalı koordinasiya çoxüzlülər müşahidə olunur. Məsələn: Cu^+ ionunun ətrafında yaranan koordinasiya çoxüzlü düzgün tetraedr formasından (xalkopirit, stannin), üçbucaq formalı koordinasiya çoxüzlüyə qədər dəyişə bilər. Ellinek göstərir ki, Cu^+ ionu üçün düzgün

olmayan tetraedrik koordinasiya, $d^9(d,s)$ ' və ya $d^8(d, s)^2$ konfigurasiyalarının stabilləşməsi ilə əlaqədardır (mötərizədə pozulma nəticəsində yaranan hibrid orbitalları verilir). Belə bir izahı, deformasiyaya məruz qalmış tetraedrik və oktaedrik koordinasiyaya malik Ag^+ və Hg^{2+} atomları üçün də söyləmək olar. Keçid metalların ionları əsasən oktaedrik koordinasiyaya malik olur. Fe^{3+} ionunun sferik simmetriyası (yüksək spinli d^5 konfigurasiyası) əsasən tetraedrik koordinasiyanın və metal-metal qarşılıqlı təsirinin güclü olması ilə əlaqədardır. Fe^{2+} , Co^{2+} və Ni^{2+} ionları da tetraedrik konfigurasiyaya malik olur. Pt^{2+} və Pd^{2+} (cüt spinli d^8 konfigurasiya) ionları üçün müstəvi kvadrat koordinasiya müəyyən edilmişdir. Millerit mineralının quruluşunda Ni^{+2} ionu üçün kvadrat piramida formalı koordinasiya çoxüzlü təyin edilmişdir. Keçid metalların bir və ya iki d-elektronlu ionları üçün triqonal-prizma formalı koordinasiya çoxüzlülər (məsələn: MoS_2 , WS_2 və s.) səciyyəvidir.

Sadətərkibli sulfid və oksidlərin quruluşunda müəyyən oxşarlıq mövcuddur. Oksidlərin quruluş analoqu olan $NaCl$ tip quruluş sulfid quruluşları üçün də çox səciyyəvidir (Məs: PbS , α - MnS). Sfalerit (β - ZnS , CdS , HgS) və tioşpinellər oksidlərə analoji quruluş yaradır. Bu quruluş tiplərində anionlar sıxıyerləşmə əmələ gətirir, oktaedrik və ya tetraedrik boşluqlar tam və ya qismən kationlarla tutulur. Kükürd ionu üçün xarakter olan dimer S-S rabitəsi pirit tip quruluş yaradır (məs: pirit və markazit - FeS_2). S-S dimerləri saxlayan quruluşlarda formal kimyəvi tərkib valentlik qaydasına tabe olmur.

Müəyyən edilmişdir ki, bir sıra mürəkkəb quruluşlar sadə quruluşlarla genetik əlaqədə olur. Bürger bu tip mürəkkəb quruluşları törəmə quruluşlar adlandırır. Vünş sulfidlərdə törəmə quruluşları yaradan dörd mexanizm göstərir:

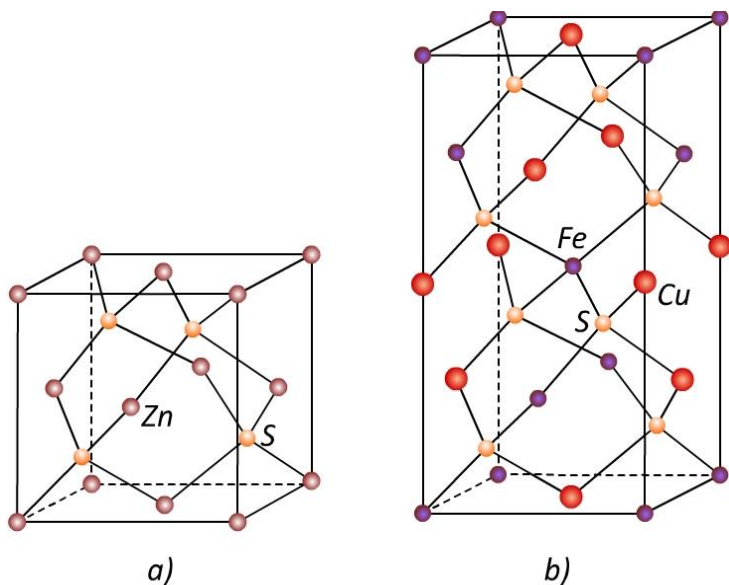
a) əvəzolma, məsələn: xalkopirit – $CuFeS_2$ və stannin Cu_2FeSnS_4 quruluşları, sfalerit - ZnS quruluşunda Zn – atomunun Fe , Cu və Sn atomları ilə əvəz olunması nəticəsində yaranır (şəkil 17.53 a, b, c);

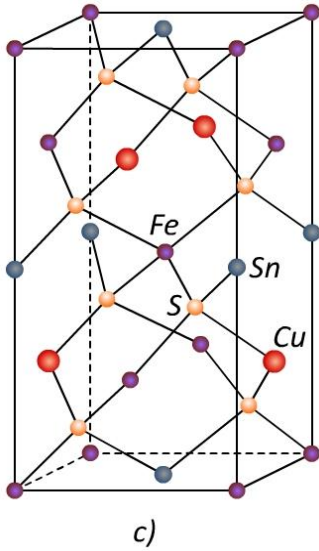
b) nizamlı defektlər, məsələn: Fe_7S_8 (monoklin pirrotin tip), FeS ($NiAs$ tip quruluş) tip quruluşdan alınır;

c) boşluqlardakı - dolmamış vəziyyətlərdə atomların yerləşməsi, məsələn: xalkopirit - CuFeS_2 quruluşunda, boşluğa əlavə kationun daxil olması nəticəsində talnaxit - $\text{Cu}_3\text{Fe}_8\text{S}_{16}$ quruluşu yaranır;

d) quruluşun deformasiya olunması nəticəsində digər quruluşa, məsələn: yüksəktemperaturlu FeS (NiAs tip) quruluş troilit - FeS tip quruluşa çevrilir.

Törəmə quruluşlar bu əlamətlərin hər birinin və bir neçəsinin eyni vaxta ödənilməsinin nəticəsidir.





Şəkil 17.53 ZnS(a) (sfalerit) kristal quruluşu; CuFeS₂ (b)(xalkopirit) kristal quruluşu; Cu₂FeSnS₄ (stannin) kristal quruluşu.

Sulfidlərin və sulfoduzların quruluşlarının kristallokimyəvi təsnifatı Ross, Zoltani, A.S.Povarennıx və s. tərəfindən verilmişdir. Bu təsnifatlar mürəkkəb oksidlərin, əsasən silikatların təsnifatına analoji olaraq aparılmışdır. Təsnifatların əsasını quruluşlarda stabil quruluş elementlərinin – quruluş vahidlərinin seçilməsi təşkil edir. Quruluş vahidinə görə beş quruluş tipi göstərilir: 1-koordinasion tip quruluşlar; 2-hüddünlənmiş və həlqəvari tip quruluşlar; 3-zəncirvari tip quruluşlar; 4-laylı quruluşlar və 5-karkas tip quruluşlar.

Koordinasion tip quruluşlar üç istiqamətdə kimyəvi rabitənin eyniliyi (qalenit-PbS), yəni bir tip kimyəvi rabitə və bir tip koordinasion çoxüzlülərin olması ilə səciyyələndir. Bu əlamətlər karkas tip quruluşlarda da müşahidə olunur. Ancaq karkas tip quruluşlar əlavə atomlarla tutulmuş və ya boş irihəcmli boşluqlara malik olur. A.S.Povarennıx sulfid və sulfoduzların təsnifatını, silikatların təsnifatına analoji olaraq aşağıdakı kimi göstərir:

Koordinasion Sadə

Məs: troilit FeS qrupu;
qalenit PbS qrupu;

| | | |
|-------------|------------------|--|
| | Mürəkkəb | Məs: polidimit (Co, Ni) (Co, Ni) ₂ S ₄ qrup; tioşpinel qrupu; pentlandit (Fe, Ni) ₉ S ₈ qrupu; bornit Cu ₅ FeS ₄ qrupu; |
| Karkas | Sadə Mürəkkəb | Məs: arqentit Ag ₂ S qrupu; Məs: tetraedrit Cu ₁₂ Sb ₄ S ₁₃ qrupu; |
| Həlqəvari | | Məs: realqar As ₄ S ₄ qrupu; |
| Hüdüdlənmiş | | Məs: pirit - markazit - FeS ₂ qrupu; kobaltin - arsenopirit CoAsS - FeAsS qrupu; |
| Zəncirvari | Sadə Mürəkkəb | Məs: SiS ₂ qrupu; antimonit Sb ₂ S ₃ qrupu; millerit NiS qrupu; Məs: barterit FeSb ₂ S ₄ qrupu; lautit CuAsS qrupu; |
| Laylı | Sadə Mürəkkəb | Məs: molibdenit MoS ₂ qrupu; Məs: kovellin Cu ₂ CuS ₂ S qrupu; |

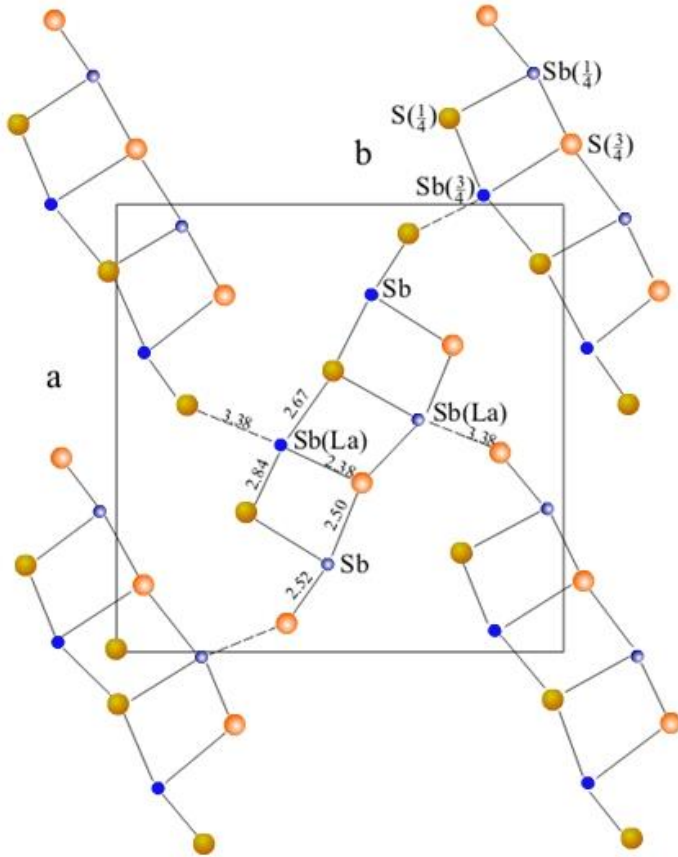
Göstərilən kristallokimyəvi təsnifat sulfid kimyasının əsasını təşkil edən, quruluş prinsiplərini aydınlaşdırmağa, müxtəlif tip sulfid və sulfoduzların quruluşları arasında qarşılıqlı əlaqəni nümayiş etdirməyə imkan verir.

Koordinasion tip quruluşlar üçün tetraedrik və oktaedrik koordinasiya xarakterikdir. Tetraedrik koordinasiya üçün sfalerit - ZnS, oktaedrik koordinasiya üçün isə qalenit - PbS tip quruluşlar çoxluq təşkil edir. Bu quruluş tiplərində, kimyəvi tərkibdə kation anion nisbətlərinin 1:1 olması, kristal quruluşunda da özünü göstərir, yəni bu eynilik (1:1) koordinasiya ədədlərinin eyniliyinə gətirir. Belə ki, PbS quruluşunda hər bir Pb atomu 6 kükürd atomu ilə əhatə olunur və tərsinə, hər iki halda yaranan koordinasion çoxüzlü oktaedr formasına malik olur. ZnS quruluşunda isə Zn və S atomlarının bir-birinə nəzərən k.ə. dördüdür və tetraedr formalı k.ç. yaranır (şəkil 17.53 a). ZnS sfaleritin törəmə quruluşları - xalkopirit - CuFeS₂ (şəkil 17.53) və stannin - Cu₂FeSnS₄ (şəkil 17.53c) quruluşları koordinasion tip quruluşlara aiddir.

Sulfidlər və sulfoduzlar üçün zəncirvari tip quruluşlar səciyyəvidir. Silisium disulfidin - SiS_2 , quruluşunda $(\text{Si}_2\text{S}_4)^{4-}$ tetraedrləri tillərini ümumiləşdirərək (Si_2S_4) -tərkibli elektroneytral zəncirlər yaradır və quruluş paralel zəncirlərdən təşkil olunur. Bu quruluş tipində SiSe_2 , BeCl_2 , SiO_2 qeyri-stabil modifikasiyası və $\text{Be}(\text{SH}_3)_2$ kristallaşır. Quruluşun bu tip olması, silisium atomunun tetraedrik əhatə əhəməsi və kükürd atomunun cütləşdirməmiş 3p-elektronları hesabına iki rabitə yaratma meylliyi ilə əlaqədardır. Quruluşda $\text{Si}^{4+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$ heterovalent əvəz olunması nəticəsində tetraedr zəncirinin elektroneytrallığı pozulur. $(\text{Fe}_2\text{S}_4)^{2-}$ -tərkibli tetraedr zəncirini neytrallaşdırmaq üçün boşluqlarda kalium atomları yerləşir, yəni $\text{K}(\text{FeS}_2)$ -tərkibli quruluş yaranır.

Bir ölçüdə dövrüliyə malik – zəncirvari quruluş elementi stibnit tip quruluşlar üçün çox səciyyəvidir. Stibnit - Sb_2S_3 ($a=11.20$, $b=11.28$, $c=3.85\text{Å}$, $z=4$, fəza qrupu Pbnm) əsas quruluş elementi - dörd Sb – yarımoktaedrlərinin yaratdığı lentlərdən ibarətdir (şəkil 17.54).

Bu tip quruluşlarda Sb_4S_6 -tərkibli elektroneytral lentlərin dövriliyinin qiyməti, qəfəsin bu istiqamətə uyğun parametrlərinin qiymətinə bərabər olur – $c=3.85\text{Å}$. Bu quruluş xüsusiyyətləri stibnit kristalının morfologiyasında əksini tapır. Kristal c -parametri istiqamətində uzunsov və (010) müstəvisi üzrə mükəmməl ayırma qabiliyyətinə malikdir.



Şəkil 17.54. Sb_2S_3 (stibnit) və $LaSbS_3$ kristal quruluşu.

«Stibnitəoxşar» sulfidlərin və onların quruluş elementlərinin kristalokimyası ilk dəfə X.S.Məmmədov və V.Ə.Qasımov tərəfindən ətraflı öyrənilmiş və qeyd olunmuşdur ki, bir sıra təbii və sintetik sulfiduzların əsas quruluş elementləri stibnit lentlərindən və ya yarımqtaedr sütunlarından təşkil olunur. Bu quruluşlar lentlərdəki yarımqtaedr sütunlarının sayına görə fərqlənir. Ən sadə uyğunlaşma bir cüt yarımqtaedr sütunlarının müxtəlif metal çoxüzlüləri ilə birləşməsindən yaranır, bu xalkostibnit ($CuSbS_2$) və berterit ($FeSb_2S_4$) quruluşları üçün

səciyyəvidir. Yedditəpəli Pb - çoxüzlüləri ilə hüdudlanmış iki cüt yarımoktaedr sütunları sintetik $Pb_4Sb_4S_{11}$ -tərkibli sulfoduzlarda rast gəilir. Sulfoduzların quruluşunda ən geniş yayılmış stibnit lenti üç cüt yarımoktaedr sütunlarından təşkil olunur və bu quruluş elementləri yedditəpəli metal çoxüzlüləri ilə hüdudlanır. Belə quruluşlara əyani misal $CuPb_{13}Sb_7S_{24}$ və cəmsənit – $FePb_4Sb_4S_{14}$ quruluşunu göstərmək olar. Yeddi və səkkiztəpəli çoxüzlülərlə növbələşən, iki və üç cüt yarımoktaedrlədən təşkil olunmuş quruluş elementləri son illərdə robinsonit - $Pb_4Sb_4S_{13}$ mineralının quruluşunda müəyyən edilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, çoxüzlü sütunlarının və lentlərinin müxtəlif tip polimerləşmələri də mümkündür.

X.S.Məmmədov və V.Ə.Qasımov «stibnitəoxşar» quruluşlarda yarımoktaedr lentlərini əsas quruluş elementi kimi ayıraraq, bu tip quruluşlarda homoloji sıra müəyyən etmiş və belə birləşmələr üçün ümumi kristallokimyəvi ifadə göstərmişlər:

$$A_m(B_{2k}X_{2k}Y_2)_mZ_q(k=1,2,3);$$

$$mV_A+2knV_B+2knV_X+2nV_Y+qV_Z=0,$$

burada A – stibnit lentlərini birləşdirən kationlar; B – yarımoktaedrləri dolduran kationlar; X, Y=S,Se və s., z – əlavə S –anionu, V – ionların yüküdür.

«Stibnitəoxşar» nadir torpaq elementlərinin sulfoduzlarının kristallokimyəvi təhlilindən aydın olur ki, k.ə. 4-dən 9-a qədər dəyişən TR - atomlarının müxtəlif tip çoxüzlüləri də Sb –yarımoktaedr sütunları ilə birləşərək stibnit tip quruluşlar yaradır. Məsələn: sintetik $LaSbS_3$ quruluşunda «stibnitəoxşar» lentlər stibnit yarımoktaedrlərindən və La yedditəpəli çoxüzlülərindən (kristallokimyada bu tip çoxüzlü triqonal prizma+yarımoktaedr adlanır) təşkil olunur. Şəkil 17.54 aydın olur ki, La çoxüzlüləri tillərini ümumiləşdirərək sütun əmələ gətirir və bu sütunlar hər tərəfdən Sb - yarımoktaedr sütunları ilə tamamlanaraq «stibnitəoxşar» lentlər yaradır. Stibnitin quruluşundan (şəkil 17.54) yeganə fərq La -atomunun ölçüsünün artması ilə koordinasiya

ədəninin artmasıdır ki, bu da La atomunun çoxüzlülərinin qonşu lentlərin Sb yarımoktaedr sütunları ilə polimerləşməsinə imkan yaradır.

Göstərilən tip quruluşlarda bir elementar qəfəsdə kükürd atomlarının payına düşən həcm $V_s=43.7\text{Å}^3$, sıxyerləşmə əmsalı isə $K=0.7$ olur. Bu əlamətlər sulfid və sulfoduzların quruluşlarında kristallokimyəvi əlaqələri müəyyən etmək üçün istifadə oluna bilər.

Laylı sulfid quruluşlarının ən tipik nümayəndəsi MoS_2 – quruluşudur. Bu quruluşda hər bir Mo atomu 6 kükürd atomu ilə və hər bir kükürd atomu 3Mo^{4+} atomu ilə rabitə yaradır. Mo - atomu ətrafında kükürd atomları triqonal prizma formalı k.ç. əmələ gətirir. Bu çoxüzlülər vertikal tilləri ilə birləşərək lay əmələ gətirirlər. Laylar daxilində kimyəvi rabitə kovalent-metallik olur. Laylar arasında məsafə 3.15Å , rabitə isə zəif olur. Molibdenit mineralına uyğun iki quruluş tipi mövcuddur: a) təbiətdə geniş yayılmış ikilaylı (heksaqonal) molibdenit - $c=12.30\text{Å}$; b) üçlaylı (romboedrik) molibdenit - $c=18.33\text{Å}$.

Sulfidlərdə oksidlərə nisbətən R-S və ya R-Se məsafələrinin böyük olmasına baxmayaraq, bu birləşmələrdə izomorfizm hadisəsi çox məhduddur. Bu hadisə quruluşlarda stabil kovalent rabitənin olması ilə izah olunur. Buna görə də sulfidlərdə və sulfoduzlarda izovalent əvəzolma heterovalent əvəz olmaya nisbətən geniş yayılmışdır. Sulfidlərdə əsas izomorf sıra yaradan elementlər aşağıdakılardır:

Izovalent sıra: 1. Cu, Ag, Tl; 2. Ag, Au; 3. Zn, Fe, Mn, Cd, Hg; 4. Fe, Co, Ni, Cu; 5. Pd, Pt, Ni; 6. Os, Ir, Ru; 7. As, Sb, Bi; 8. Ge, Sn; 9. Mo, W, Re; 10. As, V (xətt çəkilən elementlər mükəmməl izomorfizm yaradır).

Heterovalent sıra: 1. Cu^I , Cu^{II} ; 2. Zn, Ga, Jn , Tl; 3. Cd, In; 4. Fe^{II} , Fe^{III} ; 5. Ni^{II} , Ni^{III} .

Izovalent izomorfizm hadisəsində normal, heterovalent izomorfizm hadisəsində isə defekt quruluşlar yaranır.

Sulfidlərdə polimorf çevrilmələr əsasən quruluşunun simmetriyasının dəyişməsi ilə müşayiət olunur (pirit-markazit,

sfalerit-vyursit və s.)

Sulfidlərin və sulfoduzların kristallokimyası haqqında ətraflı məlumat X.S.Məmmədov, V.Ə.Qasimov və E.A.Pobedinskaya-nın əsərlərində verilmişdir.

ÜZVI VƏ KOMPLEKS BİRLƏŞMƏLƏRİN KRISTALLOKİMYASI

18.1. Üzvi birləşmələrin kristallokimyası

Üzvi birləşmələrin kristal quruluşları bir-birilə zəif Van-der-Vaals qüvvəsi ilə bağlı olan molekulardan təşkil olunmuşdur. Bu quruluşların öyrənilməsində iki amil əsasdır: birincisi, molekulların öz quruluşları; ikincisi isə, molekullararası qarşılıqlı təsirin təbiəti. Sonuncu üzvi kristallokimyada daha vacibdir. Fərdi molekulların quruluşunu müxtəlif fiziki-kimyəvi tədqiqat üsulları ilə təyin etmək mümkündürsə, molekullararası qarşılıqlı təsirin təbiəti yalnız difraksiya üsulları ilə birqiymətli təyin olunur. Ayrı-ayrı molekulların quruluşlarının təsvirində, rabitənin uzunluğuna uyğun gələn atomlararası məsafələr, rabitələrin istiqamətləri arasındakı bucaqlar və molekulların simmetriyası verilir. Üzvi maddələrin kristal quruluşlarını təsvir etmək üçün isə quruluşun sinqoniyası, fəza qrupu, molekulların ekvivalent vəziyyətlər sistemində yerləşməsi, molekullar arasında ən qısa məsafə və molekulların kristallardakı simmetriyası təyin edilməlidir.

Aşağı simmetriyalı molekullar əsasən aşağı kateqoriyanın sistemlərində (triklinik, monoklinik və rombik sinqoniyalarda) kristallaşır. İzometrik və ya sferik formaya malik molekullar isə orta və ali kateqoriyaların sistemlərinə (tetraqonal, triqonal, heksaqonal və kubik sinqoniyalara) aid kristallar əmələ gətirirlər.

Üzvi birləşmələr əsasən C, S, N, O və H atomlarından təşkil olunur. Göstərilən atomların rentgen şüalarını səpmə qabiliyyəti az fərqlənir və elektron sıxlıqları kiçik olur. Buna görə bu birləşmələrin quruluşlarının rentgen quruluş təhlili üsulu ilə təyini müəyyən qədər çətinlik yaradır. Molekulların formalarının kompleks fiziki-kimyəvi tədqiqat üsulları ilə təyini, bu məsələni müəyyən qədər asanlaşdırır.

Üzvi kristalların quruluşunda, molekulların uyğun faza qruplarının ekvivalent vəziyyətlər sistemində yerləşməsindən asılı olaraq birləşmələr iki tipə: homomolekulyar və heteromolekulyar birləşmələrə ayrılır. Homomolekulyar birləşmələrdə quruluşu təşkil edən molekullar faza qrupunun bir ekvivalent vəziyyətlər sistemində yerləşir, yəni molekullarda rabitənin uzunluğu, valent bucaqlarının qiyməti və simmetriyaları eyni olur. Məsələn: molekul misli 4 olan bir ekvivalent vəziyyətdə yerləşirsə, deməli, quruluş 4 eyni tip molekuldan təşkil olunmuşdur. Heteromolekulyar birləşmələrin quruluşunda eyni və ya fərqli molekullar müxtəlif ekvivalent vəziyyətlər sistemində yerləşir. Məsələn: əgər quruluş 4 molekuldan təşkil olunmuşdursa, 2 molekul misli 2 olan bir ekvivalent vəziyyətdə, 2 molekul isə misli 2 olan digər ekvivalent vəziyyətdə yerləşir. Bu molekullar forma və tərkibinə görə eyni olsalar da (müxtəlif də ola bilər), atomlararası məsafə, valent bucaqlarının qiyməti və simmetriyalarına görə bir-birindən fərqlənirlər.

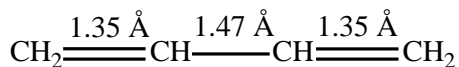
Molekulların ölçü və formaları rabitənin uzunluğu (atomlararası məsafələr), valent bucağı və molekullarası radiusların qiymətləri ilə təyin edilir. Klassik stereokimya yaxşı halda, bu parametrlərdən yalnız valent bucaqlarının qiymətini göstərə bilər. Digər parametrlər rentgen quruluş təhlili və müxtəlif fiziki üsullarla dəqiqliklə təyin edilə bilər. Təcrübə göstərir ki, eyni bir sinifə daxil olan üzvi maddələrin quruluşunda yuxarıda göstərilən əlamətlər kəskin fərqlənir. Molekulyar kristallar sinfinə quruluşca molekullarla hidrogen rabitəsi yaranan birləşmələri də aid etmək olar. Belə rabitələr molekullar hidrosil (OH) və ya amin (NH₂) qrupları saxladıqda mümkün olur. Əgər bu qruplardan biri digər qrupun oksigen və ya azot atomlarına yaxınlaşırsa, bu halda hidrogen rabitəsi yaranır. Müəyyən edilmişdir ki, güclü elektromənfiliyə malik atomla valent əlaqəsində olan hidrogen atomu, başqa elektromənfiliyə malik atomu özünə cəzətmə xüsusiyyətinə malikdir. Bu hadisəyə hidrogen rabitəsi deyilir. Bu rabitənin həndəsi əlamətlərini aşağıdakı kimi təsvir etmək olar: proton iki oksigen və ya azot və

oksigen atomlarını birləşdirən düz xətt üzərində yerləşir. Adətən sərbəst molekulda proton «öz» atomuna qədər olan məsafəni saxlayır, «özgə» atoma qədər olan məsafə isə müəyyən qədər qısalmış olur – 1.6-1.8Å. Hidrogen rabitəsinin ciddi istiqamətliliyi, molekulu bir adla güclü rabitədə olan atom qrupları kimi ayırmağa imkan verir.

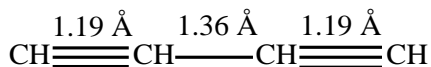
18.1.1. Molekulların ölçüləri və formaları. Rabitənin uzunluğu

Üzvi kristalların quruluşunda rabitənin uzunluğu və ya kovalent rabitə yaradan atomlararası məsafələr əsasən rentgenquruluş təhlili üsulu və buxarların elektronqrafik tədqiqi ilə təyin olunur. Rabitənin uzunluğu yüzlərcə quruluşda müəyyənləşdirilmiş və aşkarlanmışdır ki, eyni tip atomlar arasında məsafələr təxminən eynidir. Üzvi molekularda kovalent rabitənin bir-, iki- və ya üçqat rabitə olmasından asılı olaraq rabitənin uzunluğu dəyişir. Bəzi hallarda birqat, ikiqat və üçqat rabitələr üçün uyğun olaraq hesablanmış – 1.54Å, 1.33Å, 1.20Å qiymətlərindən meyllik müşahidə olunur. Rabitələrin uzunluğu üçün veriləcək qiymətlərin xətası ± 0.02 və bəzi hallarda ± 0.05 aşmır. Bir-, iki- və üçqat rabitələr saxlayan molekularda, bu rabitələrin real qiymətlərindən ciddi meyllik müşahidə olunur. Deyilənləri aşağıda göstərilən molekularda aydın müşahidə etmək olar:

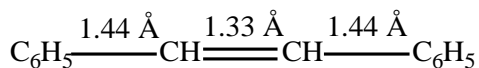
a) butadien molekulunda



b) diasetilen molekulunda



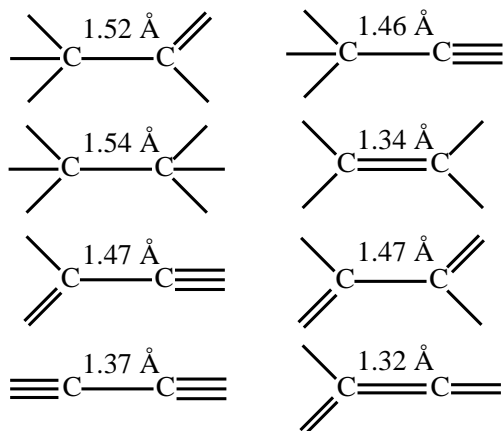
c) stilben molekulunda



Göründüyü kimi, rabitənin müxtəlif tip rabitələrin əhatəsində yerləşməsi onun uzunluğunun real qiymətində müəyyən meylik yaradır. Butadien molekulunda iki ikiqat rabitə birqat rabitəyə nəzərən simmetrik yerləşən halda, ikiqat rabitələrin uzunluğunun artması, birqat rabitənin uzunluğunun azalmasına gətirir. Diasetilen molekulunda birqat rabitə üçqat rabitələrin əhatəsindədir. Bu halda üçqat rabitənin uzunluğunun kiçik azalması və ya bu tip rabitələrin yaranması birqat rabitənin qiymətinin kəskin azalmasına gətirir. Stilben molekulunda birqat rabitə ikiqat rabitəyə nəzərən simmetrik yerləşir. Bu halda ikiqat rabitənin qiyməti real qiymətə uyğun gəlir. Birqat rabitənin uzunluğu iki və birqat rabitələrin uzunluqlarının riyazi orta qiymətinə uyğundur ($1.54+1.33=2.87/2$).

Beləliklə, müəyyən atom cütü arasında rabitənin misli böyük olduqca, atomlararası məsafə o qədər kiçik olur. Bir sıra birləşmələrin quruluşunda, molekulda birqat rabitə iki və üçqat rabitələrlə birgə iştirak etdikdə, birqat rabitənin uzunluğu qısalır. Bir neçə tip rabitənin iştirakı olan molekularda C-C rabitəsi birqat və ikiqat rabitənin aralıq halının qiyməti ilə səciyyələnir.

Üçqat və ikiqat rabitələrin uzunluğunun birqat rabitəyə təsirini bir neçə molekulda nümayiş etdirmək olar:

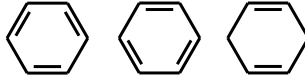


Bu məlumatlardan aydın olur ki, molekulda atomlararası müxtəlif tip rabitələrin qarşılıqlı təsiri mövcud olan halda, molekulun ölçüsünü valent rabitələrin cəmi kimi təyin etmək həmişə düzgün olmur.

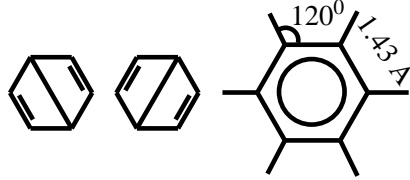
Rentgenquruluş təhlili üsulu ilə benzolun kristal quruluşunun təyini göstərdi ki, müstəvi benzol C_6H_6 molekulunda valent bucaqları 120° , C–C rabitəsinin uzunluğu 1.43Å -dır. Bir qat C–C rabitəsinin uzunluğu 1.54Å , ikiqat C=C rabitəsinin uzunluğu 1.33Å olduğundan, 1.43Å qiyməti birqat və ikiqat rabitəyə uyğun ədədlərin riyazi orta qiymətidir. Bu həm də karbon atomları arasındakı altı rabitənin hamısına altı elektronun bərabər miqdarda aid olması ilə əlaqədardır. Bu əlamət rabitənin polytar xarakter olmasını təmin edir. Bir qat və ikiqat rabitələr arasında aralıq tip rabitənin mövcudluğunu quruluşun rezonans forması ilə izah etmək olar.

Kimyəvi rabitənin rezonansı vaxtla bağlı rabitənin xarakterinin periodik dəyişməsidir. Polinq və Yelanda görə (1933-cü il) benzol molekulu 5 struktur formada mövcud ola bilər, bunlar arasında fasiləsiz rezonans yaranır:

Kekuleyə görə

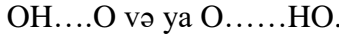


Dyuara görə



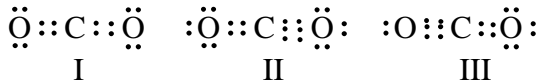
Benzolun göstərilən 5 rezonans quruluşlarından yalnız ikisi-Kekule formuluna uyğun gələn quruluşlar xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bu quruluşların enerjiləri eyni olur. Benzol molekulunun real quruluşu bu iki tarazlıq formasının aralıq halına uyğun gəlir.

Buzun quruluşunda iki oksigen atomu arasında hidrogen rabitəsinə aşağıdakı kimi göstərmək olar: OH.....O. Kristal quruluşunda oksigen atomları, hidrogen atomuna nəzərən simmetrik yerləşir, bu rabitəni iki variantda göstərməyə imkan verir:



Polinqə görə bir forma dövrü olaraq digərinə keçir, bununla kimyəvi rabitənin rezonansı təmin olunur.

CO₂ molekulunda isə kimyəvi rabitənin rezonansı aşağıdakı formada reallaşır.



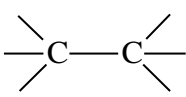
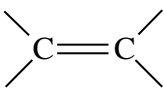
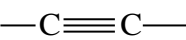
Quruluşun rezonans formalarında atomların vəziyyəti fərqlənmir, formalar arasındakı fərq yalnız birqat, ikiqat və üçqat rabitələr arasında elektronların vəziyyəti ilə əlaqədar olur.

Yüzlərlə üzvi birləşmələrin quruluşunda kovalent rabitə ilə bağlı atomlararası məsafələr müəyyən edilmişdir. Molekullar üçün səciyyəvi olan atomlararası məsafə və ya rabitənin uzunluğu

cədvəl 18.1-də verilmişdir.

Cədvəl 18.1

Molekullarda müxtəlif tip rabitələrin uzunluğu

| Rabitə | Rabitənin uzunluğu, Å | Maddələr |
|---|---|---|
| 1 | 2 | 3 |
|  | a) karbon-karbon rabitəsi 1.54 1.54 1.54 1.53 | almaz parafin karbohidrogenlər paraldehid heksametilbenzol |
|  | 1.34 1.34 1.32 1.35 | etilen allen benzoxinon keten |
|  | 1.20 1.19 1.20 1.19 | asetilen diasetilen dibromasetilen tolan |
| Karbon-karbon aromatik rabitə | 1.42 1.39 1.39 1.42 | qrafit benzol heksametilbenzol difenil |
| Aralıq hala uyğun karbon-karbon rabitələri | 1.46 1.36 1.50 | C ₂ -C ₃ butadien C ₂ -C ₃ diasetilen C ₁ -C ₂ benzoxinon |

| 1 | 2 | 3 |
|--|---------------------------------|--|
| | 1.46 | C ₂ -C ₃ furan |
| | 1.46 | C ₂ -C ₃ tsiklopentadien |
| | 1.48 | difenildə həlqələrarası |
| | b) karbon – digər atom rabitəsi | |
| C-H | 1.09 | metan, etan |
| | 1.06 | asetilen, etilen, formaldehid |
| | 1.09 | |
| C-O | 1.49 | polioksimetilen |
| | 1.42 | metil spirti |
| | 1.46 | pentaeritrit |
| C=O | 1.14 | benzoxinon |
| | 1.25 | sidik cövhəri |
| | 1.20 | aldehyd, ketonlar |
| | 1.15 | karbon 2-oksidi |
| Polutor rabitə | 1.31 | karbonat ionu |
| | 1.27 | karboksilat-ionu |
| C-N | 1.37 | sidik cövhəri, tiosidik cövhəri |
| | 1.42 | heksametilentetramin, |
| | 1.47 | trimetilamin, azometan |
| | 1.46 | nitrometan |
| C=N | 1.34 | diazometan |
| | 1.31 | sianur turşusunun triazidi |
| C≡N | 1.16 | disian |
| | 1.16 | metilnitril |
| Aralıq xarakterli karbon-azot rabitəsi | 1.34 | ftalosianin |
| | 1.40 | transazobenzol |
| | 1.42 | pirrol |
| | 1.36 | piridin, pirazin |
| C-S | 1.82 | dimetil-sulfid |
| C=S | 1.54 | karbon-kükürd |
| | 1.56 | |
| Aralıq xarakterli karbon-kükürd rabitəsi | 1.74 | tiofen |
| | 1.64 | tiosidik cövhəri |
| C-Cl | 1.77 | alkil xloridlər |

| | | |
|--|------|------------------|
| | 1.76 | tetraxlor karbon |
| | 1.69 | vinil xlorid |
| | 1.70 | heksaxlorbenzol |

| 1 | 2 | 3 |
|--------------------------------|--------------------|-----------------------------|
| C-F | 1.42 | flüarid |
| C-Br | 1.86 | heksabrombezol |
| C-J | 2.12 | 1,4-diyodtsikloheksan |
| | 2.18 | yodoform |
| | c) başqa rabitələr | |
| N-N | 1.48 | hidrazin |
| N=N | 1.24 | azometan |
| N≡N | 1.06 | azot |
| N-O | 1.38 | azot oksidi |
| N=O | 1.37 | hidroksilaminin metil efiri |
| | 1.15 | azot oksidi |
| Azot-oksigen polutor rabitə | 1.21 | nitroqrup |
| O-O | 1.48 | hidrogen peroksid |
| O=O | 1.10 | oksigen |
| O-O polutor rabitə | 1.26 | ozon |

Cədvəl 18.2-də, dəqiq təyin edilmiş kristal və molekulların quruluşlarında atomlararası məsafə əsasında hesablanmış atom radiuslarının qiyməti verilmişdir.

Elektronografik üsulla təyin edilmiş çoxlu miqdarda C-H məsafələri əsasında, $(C-H)_{or}=1.0\text{Å}$ olan halda hidrogen atomunun radiusu $R_H=0.3\text{Å}$ təyin olunmuşdur.

Valent bucaqları

Karbon atomunun normal valent bucağı, yəni ilk valent halına uyğun bucaq, tetraedr bucağıdır ($109^\circ28'$). Bütün CX_4 -tərkibli birləşmələrdə atomlararası məsafənin eyni tərtibdə olması tetraedrik bucaqların stabilliyini təmin edir. Müstəvi molekulda üç atomla rabitə yaranan karbon atomları arasındakı bucaq 120° olur.

Benzol molekulunda rabitələr arasındakı bucaq 120° , digər aromatik molekullarda valent bucaqlarının qiyməti 120° -yə yaxındır. Alifatik birləşmələrdə ikiqat rabitə yaranan karbon atomları arasında valent bucağı 120° -yə yaxın olur. Bucağın bu

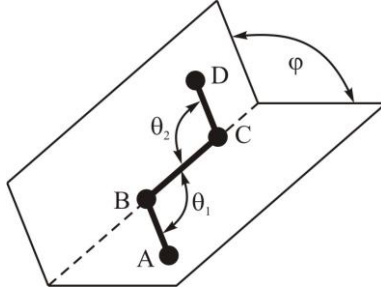
qiyməti karbon atomunun ikinci valent halı, yəni üç karbon atomu ilə əhatə olunan hal üçün səciyyəvidir. Karbon atomunun üçüncü halı-karbon atomunun iki rabitə yaradan halıdır, burada valent bucağı 180° olur. Bu xüsusiyyət CO_2 , CS_2 , asetilen və digər birləşmələrin quruluşunda müşahidə edilir.

Molekulların kristal quruluşunda yerləşmə imkanları valent bucaqlarının qiymətlərinə təsir edir. Bir sıra tsiklik birləşmələrin quruluşunda valent bucaqları kəskin deformasiyaya məruz qalır. Məsələn: tsiklobutan həlqəsində C-C məsafəsi 0.03\AA tərtibində dəyişən halda valent bucağı 90° olur, yəni bucağın qiymətində 20° -yə qədər meylik yaranır. Təcrübə göstərir ki, real faza nizamlılığında, molekulların konfigurasiyalarının imkan verdiyi molekulyar kristal quruluşları yaranır.

Torsion bucaqlar

Quruluşda molekulun konfigurasiyasını təyin edən əsas amil olub, konformasion analizin parametrlərindən biridir.

Dördatomlu molekulda atomlar asetilendə olduğu kimi bir düz xətt üzərində, formaldehid yaxud borda olduğu kimi bir müstəvidə, yaxud da ammonyak molekulunda olduğu kimi üçölçülü fəzada yerləşə bilər. Atomlar arasındakı quruluş münasibətləri də öz xarakterinə görə müxtəlif, xətti və budaqlanmış ola bilər. Bu halda dördatomlu fərdi xətti molekulların (yaxud daha mürəkkəb xətti sistemlərə daxil olan dördatomlu A–B–C–D fraqmentlərin) təsviri üçün daha bir həndəsi parametrdən torsion yaxud ikiüzlü bucaqdan istifadə olunur.



Bu bucaq faktiki olaraq dördatomlu molekulun iki üçnövəli (A-B-C və B-C-D) fraqmentinin qarşılıqlı yerləşməsini səciyyələndirir və hər bir üçnövəli fraqment məxsusi valent bucaqlarının θ_1 və θ_2 qiymətləri ilə xarakterizə olunur. Daha mürəkkəb molekularda kimyəvi rəbitədə olan dörd ardıcıl atom fraqmentinin torsion bucaqları hesablanır.

Şəkil 18.23-də $C_{18}H_{22}ClNO_2S$ molekulunda onikiüzvlü tsikldə ardıcıl nömrələnmiş karbon atomları qruplarında torsion bucaqların hesablanmış qiymətləri verilmişdir. $C_1 - C_2 - C_3 - C_4$ atomlarında C_1 və C_4 arasındakı torsion bucaq -155.7° , $C_2 - C_3 - C_4 - C_5$ sırasında C_2 və C_5 arasındakı bucaq 66.3° , $C_{11} - C_{12} - C_1 - C_2$ sırasında C_{11} və C_2 arasındakı bucaq 73.3° və nəhayət, $C_{12} - C_1 - C_2 - C_3$ sırasında C_{12} və C_3 arasındakı torsion bucaq 67.7° -dir.

Molekullararası radiuslar

Qonşu molekulların bir-birilə «təmasda» olması anlayışından istifadə edərək molekulun formasını müəyyənləşdirmək olar. Molekullar arasında təmas atom cütü və ya bir neçə atom cütü, həmçinin eyni növ və ya müxtəlif növ atomlar arasında yarana bilər. Təmasda olan atomlar arasında ən qısa məsafəni bilmək molekulların «təmasını» təyin etmək adlanır.

Təcrübə göstərir ki, atomlar arasında məsafə böyüdükcə,

cazibə qüvvəsinin, kiçik olduqca itələmə qüvvəsinin təsiri güclü olur. Buna uyğun olaraq tarazlıq məsafəsi yaranır, temperaturun artması ilə bu məsafə atomların qeyri-harmonik rəqsləri hesabına artır.

Ümumi halda atomlararası cazibə qüvvəsi aşağıdakı kimi təsnif olunur:

A. Əsas valent qüvvələri:

- a) kovalent rabitə;
- b) metallik rabitə;
- c) ion rabitəsi.

B. Van-der-Vaals qüvvələri:

- a) kvant dispers qüvvəsi;
- b) sərt dipolların cazibəsi;
- c) sərt və istiqamətlənmiş dipolların cazibəsi.

C. molekulyar quruluşlar üçün ən səciyyəvi cazibə qüvvəsidir.

Üzvi kristallokimyada «molekullarası radius» anlayışı çox hallarda «Van-der-Vaals» radiuslarına sinonim kimi istifadə olunur. Molekullarası radiuslar valent rabitələri yaratmayan, müxtəlif molekullara aid olan atomlararası ən qısa məsafənin yarısı ilə təyin olunur.

Rentgenquruluş təhlili üsulunun məlumatları əsasında müxtəlif molekullara aid olan hidrogen atomları arasında ən qısa məsafə 2.2-2.4Å, bir molekulda karbon-hidrogen məsafəsi isə 1Å tərtibində olur. Molekul daxilində karbon atomları arasındakı məsafə rabitənin gücündən asılı olaraq 1.2-1.54Å arasında dəyişir. Qonşu molekullara aid olan karbon-karbon məsafəsi isə 3.4 ± 0.1 Å tərtibindən aşağı olmur.

Beləliklə, molekullarası radius yalnız molekulun xarici formasını hədudlaya bilər. Ən qısa molekullarası məsafə tsiklobutanın quruluşunda müşahidə olunmuşdur. Tsiklobutan həlqələrində valent rabitəsi yaratmayan karbon atomları arasında ən qısa məsafə 2.2Å-dır. Qeyri-müəyyənliyin olmaması üçün atomlararası məsafə əsasında molekullarası radiusların qiymətinin təyin olunmasında elə quruluşların seçilməsi tələb olunur ki, bu quruluşlarda «təmas» yaranan atomlar eyni tip

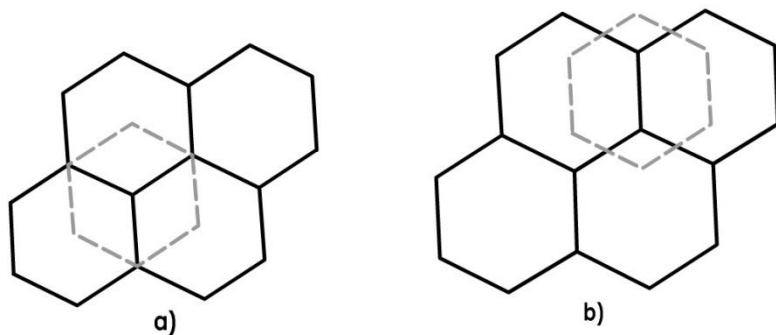
kimyəvi element atomları olsun. Molekulların səthləri eyni tip atomlar örtüyündən ibarət olan çoxlu miqdarda quruluşlar mövcuddur. Bu tip kristalların quruluşu molekullararası radiusları təyin etmək üçün etalon ola bilər. Belə quruluşlardan H,C,N,O atomları üçün molekullararası radiusların qiymətinin təyin olunmasına nəzər salaq.

a) Hidrogen atomunun molekullararası radiusu. Hidrogen atomunun molekullararası radiusunun qiymətini təyin etmək məqsədi ilə, yüksək simmetriyaya malik quruluş seçilmişdir. Nəzərə alınmışdır ki, molekulun simmetriyası quruluşun simmetriyasında saxlanan halda təyin olunan molekullararası radiusun qiyməti reallığı daha çox əks etdirir. Adamantan molekulu (simmetrik üç tsiklodien)(CH)₄(CH₂)₆ kubik üzlərə mərkəzləşmiş qəfəsdə kristallaşır, elementar qəfəsin parametri $a=9.486\pm 0.008\text{Å}$; fəza qrupu $F\bar{4}3m$; $z=4$. Molekulun $\bar{4}3m$ simmetriyası quruluşun simmetriyasında dəyişmişdir. Molekulda C-H məsafələri 1.08Å , C-C-H və H-C-H bucaqları tetraedrik bucaqlara bərabərdir. Molekul sferik formaya malikdir və hidrogen atomları ilə hüdudlanır, yəni qonşu molekullarla yalnız hidrogen atomları ilə təmasda olur: hər CH qrupunun H atomu qonşu molekulun CH qruplarının üç hidrogen atomu ilə, istənilən CH₂ qrupunun hər bir H atomu isə qonşu molekulun CH₂ qrupunun bir hidrogen atomu ilə təmasda olur. Eyni zamanda CH və CH₂ qrupuna aid olan hidrogen atomları arasında təmas olmur.

24 hidrogen atomunun təmasında, müxtəlif molekullara aid iki hidrogen atomu olur ki, hər iki halda H.....H məsafəsi 2.34Å -ə uyğun gəlir. Bu qiymət əsasında hidrogen atomunun molekullararası radiusu $R_H=1.17\pm 0.02\text{Å}$ kimi təyin edilir. Son illərdə çoxlu miqdarda yüksək dəqiqliklə aşkarlanmış quruluşlarda hidrogen atomunun molekullararası radiusunun göstərilən qiymətindən meylik müşahidə olunmamışdır. Bir sıra müəlliflər quruluş tədqiqatlarının ilk mərhələlərində az miqdarda məlumatlar əsasında hidrogen atomu üçün molekullararası radiusun 1.1-dən 1.3Å -nə qədər dəyişməsinə mümkün saymışlar.

b) Karbon atomunun molekullararası radiusu. Karbon

atomunun molekullarası radiusunu təyin etmək bir qədər mürəkkəbdir. Belə ki, karbon-karbon təmaslı qonşu molekullara aid quruluşların miqdarı olduqca azlıq təşkil edir. Müxtəlif molekullarda C.....C məsafəsinin qiyməti fərqli olduğundan, karbon atomunun molekullarası radiusunu təyin etmək çətin olur. Məsələn: 1.12 C.....C məsafəsi benzoperilində 3.38, koreniləndə 3.4, xrizəndə 3.52Å, piredə 3.53, bifenilə və 1,2,5,6-dibenzanitrəsidə 3.54Å olur. Naftalin və benzolun törəmələrində bu məsafə 3.6-3.7Å intervalında dəyişir. Bu da iriölçülü molekullar arasında əlavə cazibə yarandığını göstərir. Karbon atomunun molekullarası radiusunu təyin etmək üçün qrafit mineralının quruluşundan istifadə etmək olar. Qrafit heksaqonal simmetriyalı, laylı quruluş əmələ gətirir, elementar qəfəsin parametrləri $a=2.46$, $c=6.70\text{Å}$, fəza qrupu P6/mmc; $z=4$. Quruluşda üç karbon atomları birləşərək heksaqonal tor əmələ gətirir, C-C məsafəsi 1.42Å olur. Hər bir lay birqat sonsuz aromatik molekul yaradır. Qrafitin quruluşunda müxtəlif laylar arasındakı valent rabitəsi yaranır, laylar arasındakı məsafə $d=3.35\text{Å}$ olur (şəkil 18.1).



Şəkil 18.1. Qrafitin quruluşunda atom laylarının yerləşməsi.

Quruluşda laylar biri-birinə nəzərən elə sürüşür ki, bir heksaqonal həlqənin boşluğu, qonşu layın heksaqonal həlqəsinin üç rabitəsini birləşdirən C atomunun üzərində yerləşir. Bu halda laylar arasındakı C.....C məsafəsi $3.35^2 + 1.42^2 = 3.64\text{Å}$, yəni

$R_C=1.82\text{\AA}$ olur.

Karbon atomunun molekullarası radiusunun bir sıra molekullardan təyin edilmiş orta qiyməti $R_C=1.80\pm 0,03\text{\AA}$ kimi müəyyən edilmişdir.

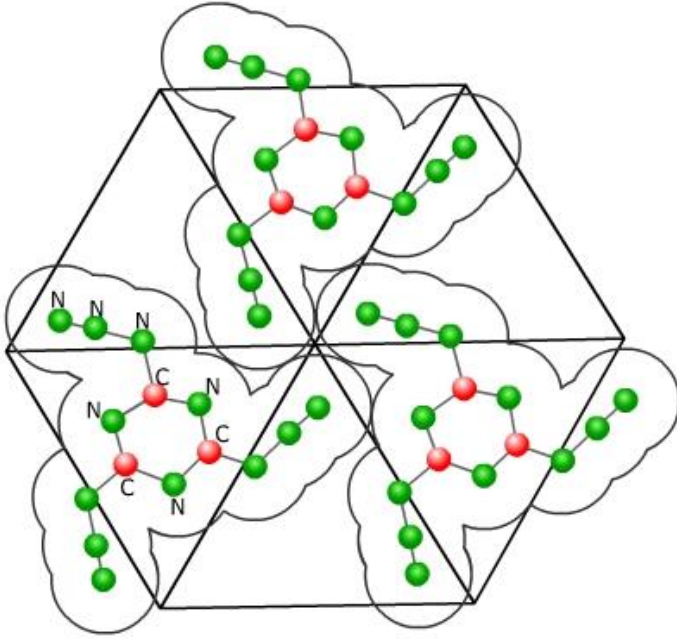
Alifatik C atomu «qapalı» yəni, dörd qonşu atomla bağlı olduğundan qonşu molekullarla təmasda olmur, bununla da belə atomun molekullarası radiusu həndəsi modeldə iştirak etmir.

Miqdarı o qədərdə çox olmayan $-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ tip rabitəli quruluşlarda, qonşu molekullarla $\text{C}\dots\dots\text{C}$ təması yaranan halda, karbon atomu üçün molekullarası radius $R_C=1.8\text{\AA}$ təyin edilmişdir.

c) Azot atomunun molekullarası radiusu. Azot atomunun molekullarası radiusunun qiymətini simmetrik və sadə sianur turşusunun triazidi C_3N_{12} quruluşunda təyin etmək olar. Heksaqonal qəfəsin parametrləri $a=8.73$, $c=5.96\text{\AA}$, fəza qrupu $P6_3/m$, $z=2$, molekul kristalda real $-3/m$ simmetriyanı saxlayır.

Simmetriya müstəvisinə malik olmayan müstəvi molekulun quruluşda koordinasiyası altı olan sıx lay əmələ gətirməsi nadir haldır. Quruluşda ikinci lay birinci laya nəzərən sürüşmüş olduğundan, bu sıxyerləşmə əmsalının yüksəlməsi ilə nəticələnir. Belə sıxyerləşmədə təyinedici amil, eyni element atomlarının-azot atomlarının təmasda olmasıdır.

Sianur turşusunun triazidinin quruluşunda molekullarası ən qısa $\text{N}\dots\text{N}=3.16\text{\AA}$ məsafəsi, azot atomu üçün molekullarası radiusun qiymətini $R_N=1.58\text{\AA}$ təyin etməyə imkan verir (şəkil 18.2).



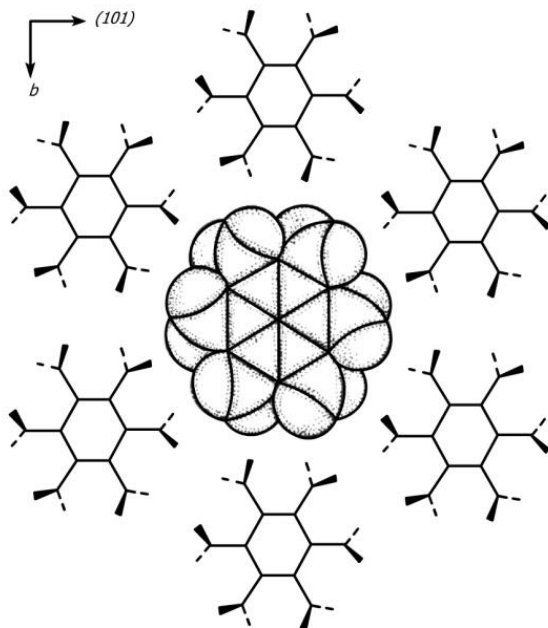
Şəkil 18.2. Sianur turşusunun triazidi, ab layında molekulların sıxıyerləşməsi.

Molekullararası radiusun $R_N=1.58\text{\AA}$ qiyməti digər quruluşlarda da təsdiq edilmişdir.

d) Oksigen atomunun molekullararası radiusu. Heksanitrobenzolon quruluşunda $O\dots O$ təması müşahidə olunur. Heksanitrobenzolon kristal quruluşu monoklinik simmetriyalı elementar qəfəslə səciyyəyənlir, qəfəs parametrləri $a=13.32$; $b=9.13$; $c=9.68\text{\AA}$; $\beta=95^\circ3'$; fəza qrupu $I2/c$; $z=4$. Molekul quruluşda xüsusi vəziyyətdə – ikitərtibli oxlar üzərində yerləşir.

Quruluşda molekullar $(10\bar{1})$ müstəvisinə paralel lay əmələ gətirir. Layda molekullar heksaqonal prinsiplə yerləşir və koordinasiya ədədi altı olur. Sıxıyerləşmənin belə düzgün heksaqonal xarakteri, molekulun izometrik-dairəvi formaya malik

olması ilə əlaqədardır. Molekulların yaratdığı laylar simmetriya mərkəzi ilə təkrarlanaraq üst-üstə sıxyerləşmə əmələ gətirir (şəkil 18.3).



Şəkil 18.3. Heksanitrobenzolun kristal quruluşunda molekulların sıxyerləşməsi.

Nəticədə ikitərtibli simmetriya oxu üzərində yerləşən molekul, 14 qonşu molekul ilə əhatələnmiş vəziyyətdə, üzvi kristallar üçün maksimum koordinasiya ədədənə malik olur. Quruluşda benzol nüvəsi nitroqruplarla ekranlaşdığından molekullararası C.....C təması olmur. Buna görə sıxyerləşmə yaradan laylar arasındakı məsafə maksimum uzunluqdadır $-d_{101} = 4.00 \text{ \AA}$ (adətən aromatik birləşmələrin kristal quruluşlarında molekul müstəviləri arasındakı məsafə $3.4-3.6 \text{ \AA}$ olur). Quruluşlarda O.....O məsafəsinin böyük əksəriyyəti $3.02-3.40 \text{ \AA}$ tərtibindədir. Təsvir olunan molekulda O.....O məsafəsi $3.02-3.12 \text{ \AA}$ -dir. Məsafələrin

orta qiyməti 3.07\AA olduğundan bu oksigen atomunun molekullararası radiusunun qiymətini $R_0 = 1.53\text{\AA}$ kimi təyin etməyə imkan verir. Çoxlu miqdarda üzvi kristalların quruluşunda oksigen atomu üçün molekullararası radiusun qiymətinin 1.52\AA olması təsdiq edilmişdir. $R_0 = 1.52\text{\AA}$ qiyməti, CO_2 quruluşu üçün aparılmış energetik hesablamalarla da əsaslandırılmışdır.

Analoxi olaraq bu qayda ilə digər atomların da molekullararası radiuslarının qiymətini təyin etmək olar.

Bunun üçün izometrik molekulaların quruluşu və molekulaların sıxıerləşmə əmələ gətirməsi əsas faktor kimi qəbul oluna bilər.

Cədvəl 18.3-də molekullararası radiusların qiyməti verilmişdir.

Cədvəl 18.3

Molekullararası radiuslar (\AA -lə)

| | | | | |
|------|------|------|------|------|
| | | O | H | He |
| | | 1.52 | 1.17 | 1.40 |
| C | N | | F | Ne |
| 1.80 | 1.58 | S | 1.47 | 1.54 |
| Si | P | 1.80 | Cl | Ar |
| 2.10 | 1.80 | Se | 1.78 | 1.88 |
| | As | 1.90 | Br | Kr |
| | 1.85 | Te | 1.85 | 2.02 |
| | | 2.06 | Ж | Xe |
| | | | 1.96 | 2.16 |

Cədvəl 18.3-də verilən qiymətlər molekullararası radiusların orta qiymətini əks etdirir. Buna görə bu radiusların sabit bir qiymətə malik olduğunu demək olmaz. Bir elementin iki atomu arasındakı molekullararası məsafələr, hətta eyni bir kristalda $\pm 5\%$ tərtibində dəyişə bilər.

18.1.2. Molekulaların simmetriyası

Molekulaların xassələrinin aydınlaşdırılmasında, onun simmetriyasından istifadənin vacibliyini ilk dəfə görkəmli fransız

alimi Lui Paster (1822-1895) göstərmişdir. O, simmetriyaya əsaslanaraq kristallik maddələrin optiki aktivliyinin izahını vermişdir.

Hazırda molekulların quruluşunu təyin etmək üçün müxtəlif fiziki-kimyəvi tədqiqat üsulları mövcuddur. Onlardan optiki aktivliyi, dipol momentlərinin təyini, infraqırmızı və ultrabənövşəyi spektroskopiyayı və difraksiya üsullarını qeyd etmək olar. Simmetriya elementlərini və ya simmetriya qruplarını bilmək, yuxarıda göstərilən üsulların nəzəriyyəsinə aşkarlıq gətirməyi asanlaşdırır. Kimya və mineralogiya məsələlərinin simmetriyaya əsaslanaraq həllini tapmasının üstün cəhəti, burada riyazi aparatın istifadə olunmamasıdır.

Kristallik maddələrin simmetriyası fəsilində simmetriya, simmetriya elementləri və simmetriya qrupları haqqında ətraflı məlumat verildiyindən, bu fəsilə yalnız molekulun simmetriyasına nəzər salınır. Kristallik maddələrin simmetriyasından fərqli olaraq molekulların simmetriyası fərdi obyektlərin simmetriyasına uyğundur, yəni simmetriya oxlarındakı məhdudluq molekullarda müşahidə olunmur. Molekulların simmetriya qruplarının təyində əsasən Şenflis işarələnməsindən istifadə olunur.

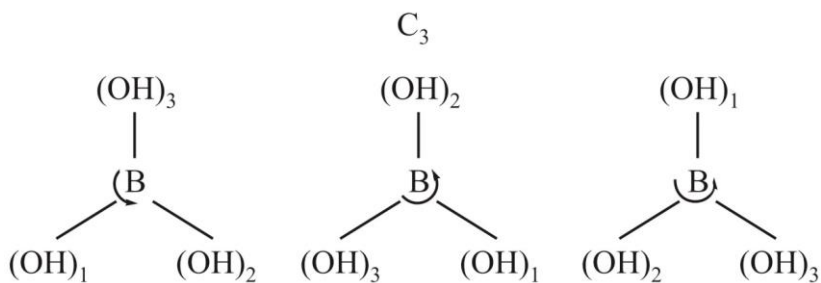
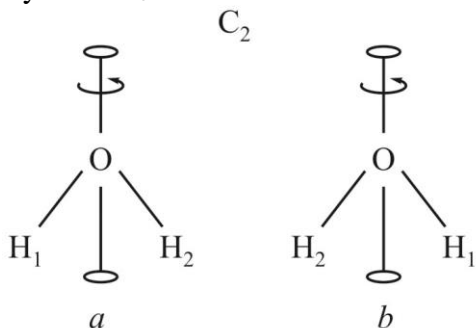
Məlumdur ki, simmetriya üç əməliyyatın nəticəsidir – I növ simmetriya əməliyyatı – fırlanma; II-növ simmetriya əməliyyatı – əksətmə və xüsusi növ simmetriya əməliyyatı – köçürmə və ya translyasiya. Molekulların simmetriyası birinci iki əməliyyatla təyin olunduğu halda, quruluşun simmetriyası hər üç əməliyyatla seçiyələnir.

I-ci növ simmetriya əməliyyatı. Bu əməliyyat nəticəsində yaranan simmetriya oxlarına $-C_n$ (Şenflisə görə) müstəvi molekullarda nəzər salaq. Su molekulunu oksigen atomundan keçən və H–O–H bucağının tənböləni olan ox ətrafında 180° fırlatdıqda ilkin vəziyyətlə eyni olan vəziyyət alınır, yəni fırlanma oxu ikitərtibli simmetriya oxu $-C_2$ olur.

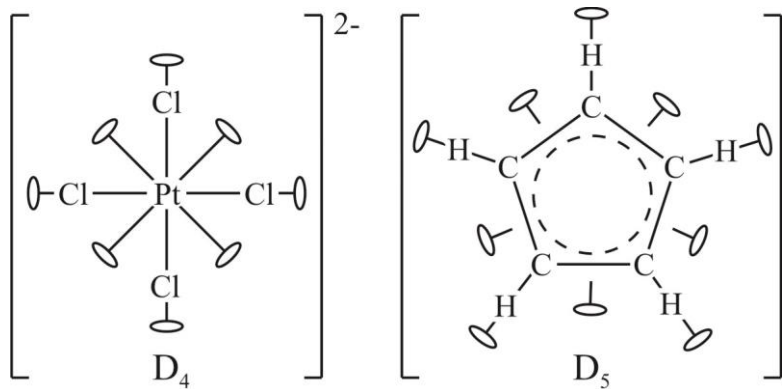
H₂O molekuluna C_2 -oxunun əməliyyatı tətbiq olunduqdan əvvəl və sonra: a) ilkin vəziyyət; b) 180° fırlandıqdan sonra

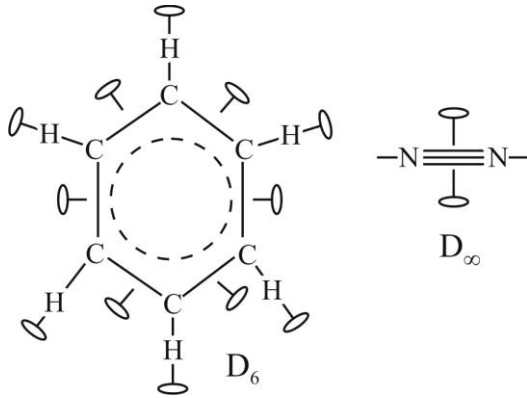
yaranan vəziyyət.

Ortaborat turşusunun quruluşunu şəkilə perpendikulyar ox ətrafında fırlatdıqda ilkin vəziyyət 120° -dən bir, üç dəfə təkrar olunur, simmetriya oxu- C_3 olur.



$(PtCl_4)^{2-}$ anion qrupu C_4 -simmetriya oxuna malikdir, bu ox ionun mərkəzindən – Pt-atomundan şəkil müstəvisinə perpendikulyar keçir.



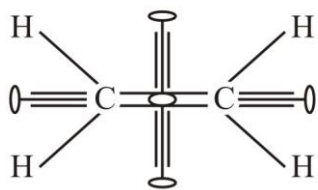


Tsiklopentadienil molekulunun mərkəzindən şəkil müstəvisinə perpendikulyar beşərtibli simmetriya oxu - C_5 keçir. Benzol molekulundan isə C_6 simmetriya oxu keçir. $[PtCl_4]^{2-}$ anion qrupunun C_4 simmetriya oxuna C_2 , benzol molekulunun C_6 simmetriya oxuna isə C_2 və C_3 simmetriya oxları daxil olur. Bu simmetriya elementlərindən başqa molekularda müstəvi üzərində də ikitərtibli simmetriya oxları mövcuddur. $[PtCl_4]^{2-}$ kompleksində dörd ikitərtibli oxdan ikisi $Cl-Pt-Cl$, yəni qarşı-qarşıya yerləşən xlor atomlarından keçir, ikisi isə $-Cl-Pt-Cl$ bucaqlarının tənbölünə uyğun gəlir. Dörd tərtibli oxa dörd ikitərtibli oxun perpendikulyar yerləşməsi C_4 polyar oxu bipolyar oxa çevirir, yəni kompleksin oxlara müvafiq simmetriyası D_4 olur. Tsiklopentadienil və benzol molekulları, uyğun olaraq beş ikitərtibli və altı ikitərtibli simmetriya oxlarına malikdir. Beş və altıtərtibli simmetriya oxlarına perpendikulyar ikitərtibli oxların olması, bu simmetriya oxlarını da bipolyar oxlara çevirir. Simmetriya oxlarına uyğun molekullar D_5 və D_6 kimi işarə olunur. Xətti azot molekulunu hər iki atomun nüvəsindən keçən ox ətrafında fırlandıqda, eyni hissələrin sonsuz sayda təkrarlanması müşahidə olunur. Bu simmetriya oxu C_∞ -kimi işarə olunur. Molekulun iki atomunu birləşdirən üçqat rabitəyə perpendikulyar ∞ sayda C_2 oxları olduğundan, sonsuztərtibli simmetriya oxu bipolyar olur, yəni D_∞ .

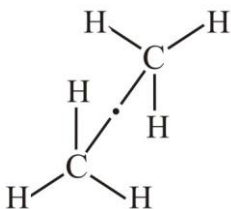
II növ simmetriya əməliyyatı. Bu əməliyyat nəticəsində iki simmetriya elementi – simmetriya müstəvisi (C_s) və simmetriya mərkəzi və ya inversiya mərkəzi (C_i) yaranır. Müstəvi $[PtCl_4]^{2-}$ -kompleksi dörd ikitərtibli oxa perpendikulyar 4 simmetriya müstəvisinə və bir dördtərtibli oxa perpendikulyar (kompleksə daxil olan atomların yerləşdiyi müstəvi) simmetriya müstəvisinə malik olur. Kompleksdə Pt atomu simmetriya mərkəzində yerləşir. Beləliklə, $[PtCl_4]^{2-}$ kompleksinin simmetriya qrupu D_{4h} olur. Tsiklopentadienil molekulunda beş simmetriya müstəvisi iki tərtibli oxlar istiqamətində keçir, bir simmetriya müstəvisi isə beş tərtibli oxa perpendikulyardır, molekul simmetriya mərkəzinə malik deyil, molekulun simmetriya qrupu D_{5h} olur. Benzol molekulunu yeddi simmetriya müstəvisinə və simmetriya mərkəzinə malikdir. Molekulun simmetriya qrupu $-D_{6h}$ -dir. Azot molekulunu ∞ -tərtibli oxa paralel ∞ simmetriya müstəvisinə, üçqat rabitəyə perpendikulyar bir simmetriya müstəvisinə və simmetriya mərkəzinə malikdir. Beləliklə, molekulun simmetriya qrupu $D_{\infty h}$ olur.

Kristallik maddələrin quruluşunda bir neçə simmetriya mərkəzi olduğu halda kristal formalarında və molekularda yalnız bir simmetriya mərkəzi olur.

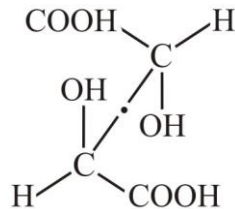
Molekulda simmetriya mərkəzi bütün hallarda digər simmetriya elementlərinin kəsişməsində yerləşir. Məsələn: etilen molekulunda simmetriya mərkəzi iki karbon atomunu birləşdirən ikiqat rabitənin ortasında və ya ikitərtibli oxların və simmetriya müstəvilərinin kəsişməsində yerləşir:



etilen



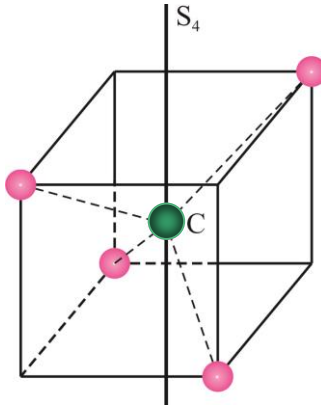
etan



mezoçaxır turşusu

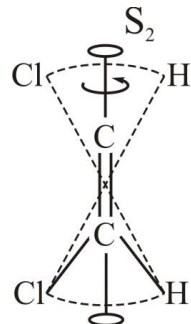
(trans konfigurasiya)

Molekulların quruluşlarında mürəkkəb simmetriya elementləri, yəni aynalı və inversiya oxları da müşahidə edilir. Aynalı simmetriya oxuna tipik misal metan (CH_4) molekulunun quruluşunu göstərmək olar. Bu quruluşda karbon atomunun sp^3 hibrid orbitalları hidrogen atomlarının s orbitalları ilə kovalent rabitə yaradır, yəni düzgün tetraedrin mərkəzində karbon təpələrində isə hidrogen atomları yerləşir. Molekulun H-C-H ($109^\circ 28'$) bucaqlarının tən bölməni istiqamətində dörd tərtibli aynalı ox keçir. Metan molekulu üç S_4 oxuna, dörd üç tərtibli oxa və altı simmetriya müstəvisinə malikdir. Bu simmetriya qrupu Şenflisə görə T_d kimi işarə olunur.



Inversiya oxuna misal kimi: sis-dixloretilen molekulunun quruluşunu göstərmək olar. Müstəvi molekulda karbon atomlarından keçən simmetriya oxu – ikitərtibli inversiya oxudur – S_2 .

Bu simmetriya oxu molekulun simmetriya elementlərinin (C_{2v}) heç birini əvəz etmir. İkitərtibli inversiya oxu molekul üçün əsas simmetriya elementi kimi qəbul olunmur. Əsas mürəkkəb simmetriya elementlərinin əməliyyatını sadə simmetriya elementlərinin əməliyyatı ilə



əvəz etmək mümkün olduğundan, molekulların simmetriyasının təyində sadə simmetriya elementlərinin əməliyyatından istifadə olunur. Məsələn: ikitərtibli inversiya oxu simmetriya müstəvisi ilə ekvivalentdir. Bu oxşarlığı altı və üçtərtibli oxlar haqqında da demək olar. S_6 -aynalı ox ilə S_3 inversiya oxunun əməliyyatlarının nəticələrinin eyniliyini etan molekulunun timsalında göstərmək olar.

Şəkildən S_6 -aynalı ox ilə S_3 inversiya oxunun ekvivalent olduğu aydın olur.

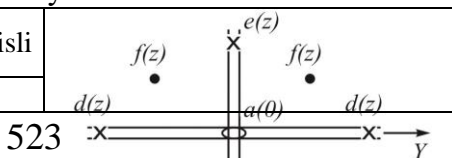
Aynalı və inversiya oxlarının əməliyyatından, göründüyü kimi, hər iki mürəkkəb simmetriya oxlarının əməliyyatında iştirak edən simmetriya elementlərinin heç biri ayrı-ayrılıqda bu simmetriya oxları üçün səciyyəvi deyil.

18.1.3. Molekullarda ekvivalent vəziyyətlər sistemi

Hər bir simmetriya qrupu özünəməxsus ekvivalent vəziyyətlər sistemində malikdir. Müəyyən simmetriya qrupunun simmetriya elementləri ilə bağlı olan nöqtə və ya atomlara ekvivalent nöqtə və ya atomlar deyilir. Bir ekvivalent vəziyyətdə yalnız eyni element atomları ola bilər. Məsələn, C_{2v} simmetriya qrupuna uyğun ekvivalent vəziyyətlər sistemində nəzər salaq. Şəkildə bir ikitərtibli ox z oxu istiqamətində, iki simmetriya müstəvisi isə x və y oxlarına perpendikulyar yerləşir. Simmetriya elementlərinə nəzərən nöqtələr və ya atomlar xüsusi və ümumi vəziyyətlərdə olur. Əgər atomlar simmetriya elementləri üzərində yerləşərsə, onların vəziyyəti xüsusi və əgər ixtiyari – xyz koordinatları ilə təyin olunan vəziyyətdə yerləşərsə, onların vəziyyəti ümumi olur. Bir simmetriya qrupuna uyğun bir ümumi vəziyyət və bir neçə xüsusi vəziyyət olur.

Yüksək simmetriyaya malik vəziyyətdən aşağı simmetriyaya malik vəziyyətə (ümumi vəziyyətə) qədər nöqtələr verib, ekvivalent vəziyyətlər sistemini təyin edək:

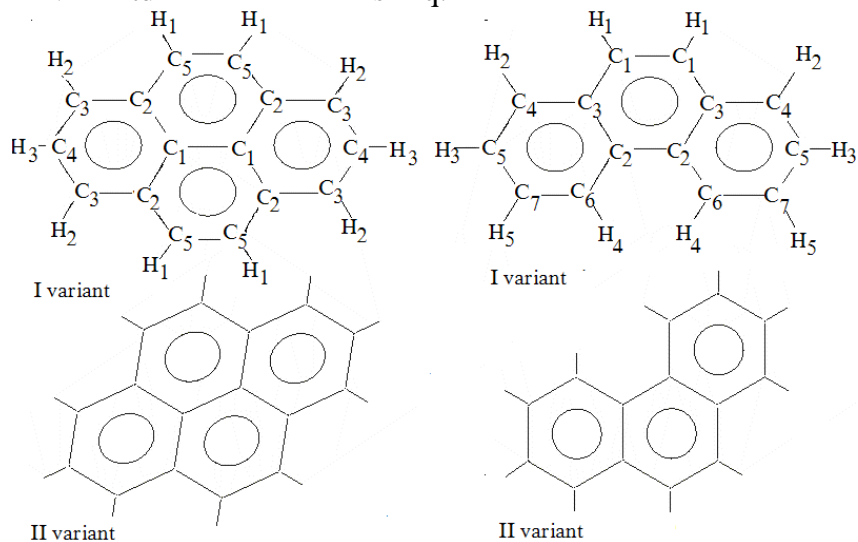
| Ekvivalent vəziyyət | Koordinatları | Misli |
|---------------------|---------------|-------|
| a | 000 | |



| | | | |
|---|--|--|--|
| b | 00z | | |
| d | 0yz, 0 \bar{y} z | | |
| e | x0z, \bar{x} 0z | | |
| f | xyz, $\bar{x}\bar{y}z$, $\bar{x}\bar{y}z, x\bar{y}z$ | | |

Beləliklə, C_{2v} simmetriya qrupuna beş ekvivalent vəziyyətlər sistemi uyğun olur. Bu vəziyyətlər biri-birindən koordinatları və misillərinə görə fərqlənirlər.

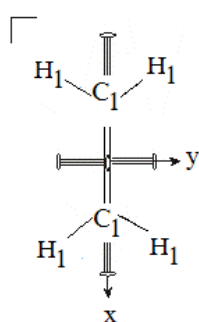
Molekulları elə təsvir etmək lazımdır ki, molekulun simmetriya elementlərini təyin etmək və ekvivalent atomları ayırmaq asan olsun. Məsələn: piren və fenantren molekullarının iki variantda təsvirinə nəzər salaq:



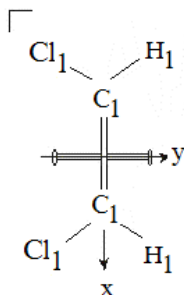
Hər iki molekulun I variantda təsviri simmetriya elementlərinin və ekvivalent vəziyyətlərin təyini nisbətən sadələşdirir.

Bir sıra oxşar (törəmə) molekularda simmetriya qruplarının və ekvivalent vəziyyətlər sisteminin təyini nəzər salaq. Etilen molekulu və onun törəmələrinin quruluşlarına baxsaq simmetriya

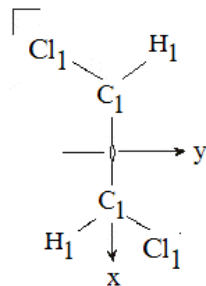
qruplarının fərqləndiyi asanlıqla aşkarlanır.



etilen, simmetriya qrupu D_{2h}



sis-dixloretilen, simmetriya qrupu C_{2v}



trans-dixloretilen, simmetriya qrupu C_{2h}

Ekvivalent vəziyyətlər sistemi

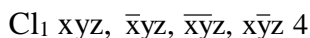
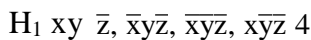
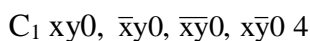
| | | | | | |
|--|---|------------------------------------|---|-----------------------------------|---|
| C_1 x00, \bar{x} 00 | 2 | C_1 x00, \bar{x} 00 | 2 | C_1 x00, \bar{x} 00 | 2 |
| H_1 xy0, \bar{x} y0, \bar{xy} 0, x \bar{y} 0 | 4 | H_1 xy0, \bar{x} y0 | 2 | H_1 \bar{x} y0, x \bar{y} 0 | 2 |
| | | Cl_1 x \bar{y} 0, \bar{xy} 0 | 2 | Cl_1 xy0, \bar{xy} 0 | 2 |

Etilen və onun törəmələri müstəvi molekul olduğundan, hər üç halda atomların z koordinatı sıfır olur. Etilen molekulunda atomlar misli 2 və 4 olan iki ekvivalent vəziyyətdə, sis-dixloretilen və trans-dixloretilen molekullarında isə atomlar misilləri 2 olan üç ekvivalent vəziyyətdə yerləşir. Bu vəziyyətlərin hər biri koordinatları ilə fərqlənir.

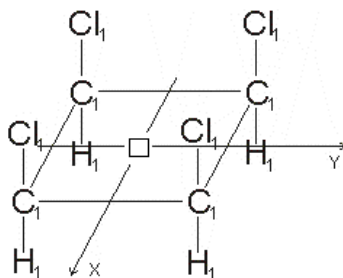
Müstəvi molekulardan olan benzol – C_6H_6 və onun törəməsi bir brombenzol – C_6H_5Br molekulalarının simmetriya qrupları uyğun olaraq D_{6h} və C_{2v} olur. Benzol molekulunda, benzol həlqəsinə perpendikulyar z oxu istiqamətində altıtərtibli ox, x və y oxları istiqamətində isə ikitərtibli oxlar və simmetriya müstəviləri yerləşir. Simmetriya elementlərinin qarşılıqlı təsirindən 6-ikitərtibli ox və altısimmetriya müstəvisi yaranır,

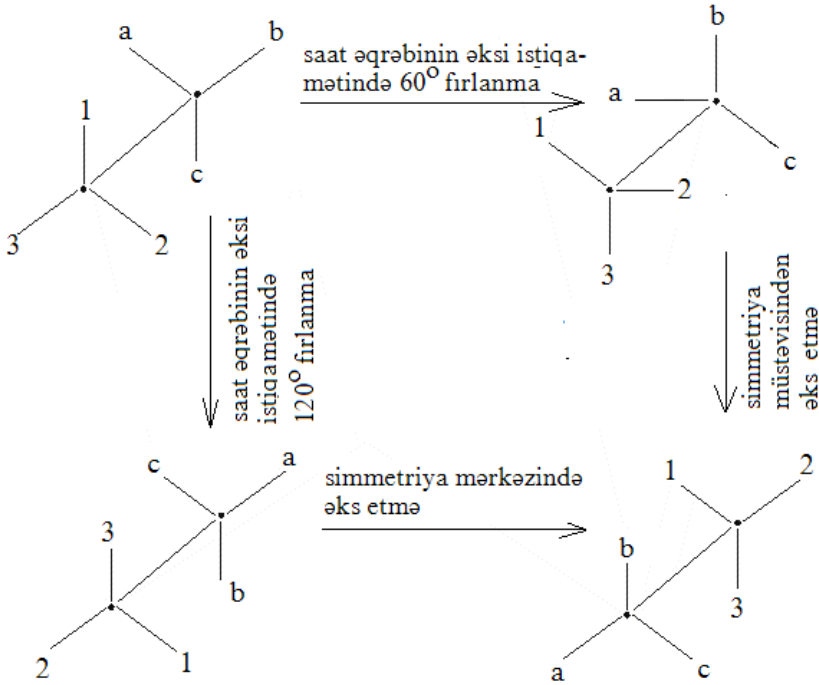
yeddinci simmetriya müstəvisi isə altıtərtibli oxla perpendikulyar olur. Altıtərtibli oxla bağlı olan karbon və hidrogen atomlarının hər biri, bir ekvivalent vəziyyətdə yerləşir, misli 6-dır. Bir brombenzol molekulunda simmetriyanın aşağı olması ekvivalent vəziyyətlərin sayını artırır. Brom atomu bir vəziyyətdə (koordinatı $x00$, misli 1), karbon atomları üç müxtəlif ekvivalent vəziyyətdə (koordinatları $C_1 x00$; $C_2 xy0$, $x\bar{y}0$; $C_3 \bar{x}y$, $\bar{x}\bar{y}0$, misilləri uyğun olaraq 1,2,2), hidrogen atomları üç müxtəlif ekvivalent vəziyyətdə (koordinatları $H_1 x00$; $H_2 xy0$, $x\bar{y}0$; $H_3 \bar{x}y0$, $\bar{x}\bar{y}0$; uyğun olaraq misilləri 1,2,2) yerləşir.

Bu məsələyə qeyri-müstəvi molekulda da nəzər salaq. Məsələn, $C_4H_4Cl_4$ molekulunun simmetriyası C_{4v} -dir. Dördtərtibli ox z oxu istiqamətində, x və y oxları isə kvadratın tillərinə perpendikulyar simmetriya müstəvilərinin normalları istiqamətində seçilir. Karbon atomlarının xy müstəvisi üzərində, xlor atomlarının xy müstəvisindən yuxarı, hidrogen atomlarının isə həmin müstəvidən aşağıda yerləşməsinə nəzərə alsaq, ekvivalent atomların koordinatlarını aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Beləliklə, $C_4H_4Cl_4$ molekulunun atomları üç ekvivalent vəziyyətdə yerləşir. Hər üç atom üçün ekvivalent vəziyyətlərin misli 4-dür.





Qeyd etmək lazımdır ki, molekulun simmetriyasının kristalın simmetriyası ilə eyni olması mütləq deyil, buna görə də molekulda ekvivalent olan atomlar bərk maddənin quruluşunda ekvivalent olmaya da bilər. Simmetriyaya nəzərən ekvivalent olan atomların kimyəvi ekvivalent olması mütləqdir, ancaq kimyəvi ekvivalent olan atomlar molekulda ekvivalent olmaya da bilərlər. Eyni element atomları, müəyyən simmetriya qrupunda müxtəlif ekvivalent vəziyyətlər sistemində yerləşə bilər. Ekvivalent vəziyyətlər sistemində vəziyyətlərin koordinatları və atomların misli məlum olan halda, simmetriya qrupunu dəqiqləşdirib, molekulunu asanlıqla qurmaq olar.

18.1.4. Üzvi kristalların quruluşlarında sıxyerləşmə

Əvvəldə göstərdik ki, qeyri-üzvi birləşmələrin quruluşuna sıx

yerləşmə prinsipi əsasında baxılarkən anionlar eyniölçülü kürələr kimi qəbul edilir və bu kürələrin yaratdığı sıxyerləşmə araşdırılır. Belə quruluşlarda anionlar üç tip: kubik üzlərə mərkəzləşmiş, heksaqonal və kubik həcmə mərkəzləşmiş sıxyerləşmə yaradır. Birinci iki tip sıxyerləşmədə anionlar elementar qəfəsin 74.05%-ni, sonuncuda isə 68%-ni tutur. Qeyri-üzvi kristalların quruluşunda anionların sıxyerləşmədə yaratdığı qanunauyğunluq molekulyar kristalların quruluşunda müşahidə olunmur. Bu xüsusiyyət molekulların əsasən qeyri-izometrik olması ilə əlaqədardır.

Molekulun formasını hədudlamağa molekullararası radiusların qiymətləri imkan verir. Molekulyar quruluşların araşdırılması göstərir ki, quruluşların boşluğunda molekul «asılı» vəziyyətdə olmur, yəni molekullar müəyyən qədər bir-birilə təmasda olur. Molekulların belə münasibəti sıxyerləşmə anlayışı ilə səciyyələnir. Molekullar quruluşda elə yerləşməyə cəhd edirlər ki, onlar arasındakı «boş» fəzanın həcmi minimum olsun. Başqa sözlə, desək quruluşda bir molekulun «çıxıntısı» digər molekulun «çökəkliyində» daxil olur, nəticədə molekulun ətrafında müəyyən miqdarda molekullarla «təmas»lar yaranır. Bununla da molekulların quruluşda sıxyerləşməsi əmələ gəlir.

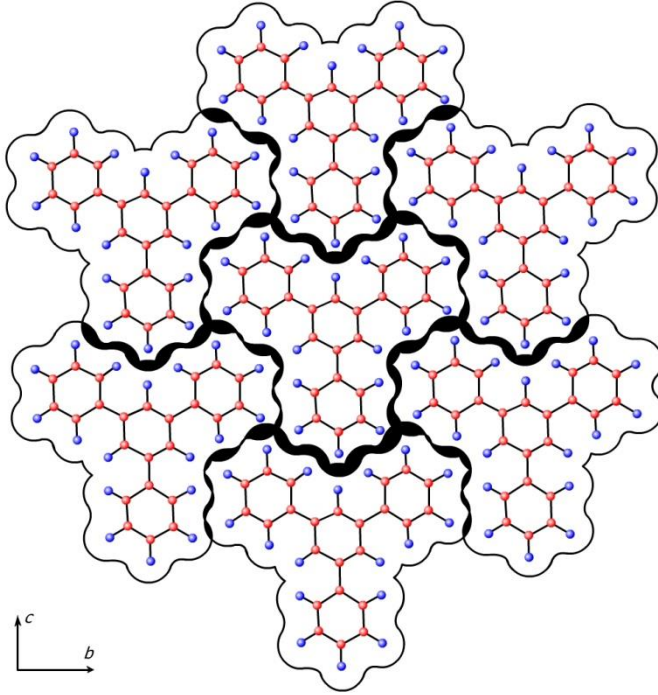
A.I.Kitayqorodski üzvi kristalların quruluşunu araşdıraraq belə nəticəyə gəlir ki, quruluşda molekulların sıxyerləşmə əmələ gətirməsi üçün iki molekul arasındakı təmasla yanaşı, molekulun bütün qonşu molekullarla təmasları böyük əhəmiyyət kəsb edir. Molekulun koordinasiya ədədi molekulun əhatə edən, onunla təması olan molekulların sayına deyilir. Qeyd etmək lazımdır ki, molekulların mükəmməl sıxyerləşmə yaratması, molekulun koordinasiya ədədi 12 olan hala təsadüf edir. Üzvi kristalların quruluşunda bəzi hallarda molekulun koordinasiya ədədi 10-14 olur.

Qeyri-üzvi birləşmələrin quruluşlarındakı anionlar layına analoji olaraq üzvi kristalların quruluşlarında molekullar 6 molekul əhatə olunmuş laylar əmələ gətirir. Laylar sıxyerləşmənin yaranması üçün əsas olur. Göstərilən əlamətlər

üçün səciyyəvi olan iki ölçüdə dövriliyə malik sıxyerləşməyə nəzər salaq. Məsələn: trifenilbenzol molekulunun- $C_{24}H_{18}$ quruluşunda bir benzol nüvəsi üç benzol həlqəsi ilə birləşərək $3m$ (C_{3v}) simmetriyalı quruluş yaradır. Molekulun simmetriya elementlərinin heç biri kristalın molekulyar quruluşunda saxlanılmır. Kristal quruluşunun simmetriyası - fəza qrupu $Pna2$ və rombik qəfəsin parametrləri $a=7.55$, $b=19.76$, $c=11.22\text{Å}$, $z=4$. Yüksək simmetriyaya malik $C_{24}H_{18}$ molekulu quruluşda ümumi vəziyyətdə yerləşərək heç bir simmetriya elementinə malik olmur. Şəkil 18.4 müstəvi trifenilbenzol molekulunun yaratdığı sıxyerləşmə aydın təsvir olunur. Laya perpendikulyar parametrimin $a=7.55\text{Å}$ olması, ikinci layın birinci lay üzərində çətinlik olmadan yerləşməsini göstərir. Belə ki, a parametrimin qiyməti bilavasitə aromatik nüvənin qalınlığının 3.77Å olması ilə əlaqədardır. Bu qiymət benzolun digər törəmələrinin quruluşunda təyin olunmuş qiymətə uyğundur. Quruluşda sıxyerləşmə əmsalı 0.716 -dır, sonuncu molekulyar quruluşlarda ideal sıxyerləşmə yaranmasının əsas göstəricisidir.

A.I.Kitayqorodski sıxyerləşmə ideyasını üzvi kristallar üçün aşağıdakı kimi göstərir: «Üzvi maddələrin quruluşlarına sıxyerləşmiş laylar kimi baxmaq olar; laylarda molekullar sıxyerləşmə yaradır; layda molekulun koordinasiya ədidi 6 olur və elə yerləşirlər ki, laya perpendikulyar polyarlıq müşahidə olunur». Bu qaydanı A.I.Kitayqorodski mümkün olan təcrübi məlumatların ən ümumiləşmişini hesab edir və üzvi kristallokimyanın əsas qaydası adlandırır.

Molekulyar quruluşlarda sıxyerləşmə dərəcəsi qeyri-üzvi birləşmələrin quruluşuna uyğun olaraq sıxyerləşmə əmsalı ilə səciyyələnir. Qeyri-üzvi kristallarda anionun ölçüsü yalnız ion radiuslarının qiyməti ilə təyin olunduğu halda, üzvi kristallarda molekulun həcmi təyin etmək üçün atom radiuslarının, molekullarası radiusların və valent bucaqlarının qiymətlərini bilmək tələb olunur.



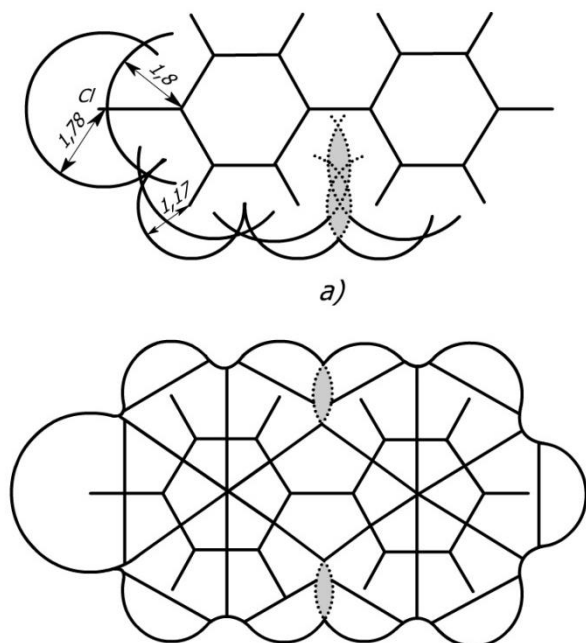
Şəkil 18.4.Trifenilbenzol molekulun sıxyerləşməsi.

Molekulyar quruluşlarda sıxyerləşmə əmsalı aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur:

$$K = \frac{zV_{\text{mol}}}{V_{\text{qəf}}}$$

Burada $V_{\text{qəf}}$ – qəfəsin həcmi, müvafiq kristalın elementar qəfəs parametrləri əsasında hesablanır; Z – bir elementar qəfəsdə molekulaların sayı; V_{mol} – bir ekvivalent molekulun həcmidir. Molekulun həcmi təyin etmək üçün A.I.Kitayqorodski tərəfindən hesablanmış atom qruplarının həcm inkrementlərindən istifadə olunur (cədvəl 18.4). Molekullararası radiusla ixtiyari molekul hüdudlandıqdan sonra onun ümumi həcmi fərqli hissələrə

(inkrementlərə) ayrılır. Inkrementlərin özləri də ayrı-ayrı atomların həcmələrindən təşkil olunur. Məsələn: 4-xlordifenil molekulunun modelini qurmaq üçün C-atomu ətrafında $R_C=1.8\text{\AA}$ radiuslu, H-atomu ətrafında $R_H=1.17\text{\AA}$ radiuslu sfera təsvir olunur. Sferaların kəsişdiyi sahələr «hesablamaya» daxil olmayan sahələrdir (şəkil 18.5a). Belə sahələr molekulun xarici formalarının «hazırlanmasında» iştirak etmirlər. Şəkil 18.5b-də 4-xlordifenil molekulunun «hazır» modeli, ayrı-ayrı inkrementlərə ayrılmış təsvir olunur: 9 inkrement >C=H , 2 inkrement >C— və bir inkrement >C—Cl olur.



Şəkil 18.5. 4-xlordifenil molekulunun modeli:
a) modelin qurulması; b) hazır model.

Belə inkrementlərin həcmi aşağıdakı formula ilə hesablamaq olar:

$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi R^3 - \sum_i \frac{1}{3} \pi h_i^2 (3R - h_i).$$

Burada R-baxılan atomun molekullarası radiusudur,

$$h_i = R - \frac{R^2 + d_i^2 - R_i^2}{2d_i},$$

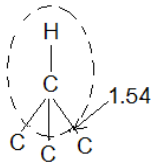
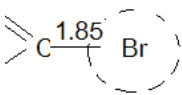
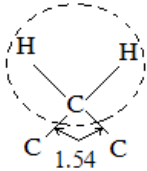
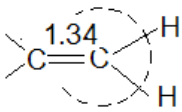
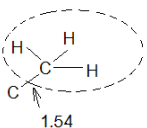
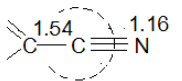
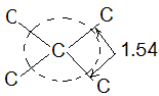
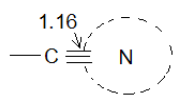
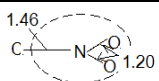
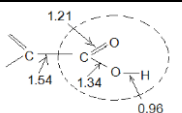
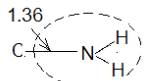
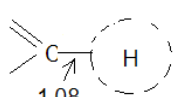
burada R_i – baxılan atomla valent rabitəsi yaradan və ondan d_i – məsafədə yerləşən atomun molekullarası radiusudur.

Bir sıra molekullarda geniş yayılmış atom qruplarının həcm inkrementlərinin qiyməti cədvəl 18.4 verilir.

Cədvəl 18.4

Bir sıra geniş yayılmış atom qruplarının inkrementlərinin həcmərinin qiyməti ($R_C=1.80$, $R_H=1.17$, $R_{Cl}=1.78\text{Å}$)

| № | Atomlar və ya atom qrupları | | $\Delta V, \text{Å}^3$ | Atomlar və ya atom qrupları | $\Delta, \text{Å}^3$ |
|----------|------------------------------------|--|--|------------------------------------|--|
| 1 | 2 | | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Aromatik karbonatomları | | 8.4 | | 19.9 |
| 2 | C-H qrupu (aromatik) | | 14.7 | | 9.6 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | |
|---|------------------------|---|------|--|------|
| 3 | C-H qrupu (alifatik) |  | 11.1 |  | 26 |
| 4 | CH ₂ qrupu |  | 17.1 |  | 13.1 |
| 5 | CH ₃ qrupu |  | 23.5 |  | 5.9 |
| 6 | Dördlü karbon atomları |  | 5 |  | 10 |
| 7 | Nitro-qrup |  | 23 |  | 23.1 |
| 8 | Amin qrupu |  | 19.7 |  | 2 |

Cədvəl 18.5-də bir sıra aromatik birləşmələrin kristal quruluşlarında sıxyerləşmə əmsallarının qiymətləri verilir.

Qeyd etmək lazımdır ki, sıxyerləşmə əmsalının qiymətinə təsir edən əsas amil molekulun formasıdır. Bundan başqa elementar qəfəsin parametrlərinin və molekulun həcminin dəqiq təyin olunması da sıxyerləşmə əmsalının qiymətinə təsir edən amillərdəndir. Buna görə sıxyerləşmə əmsalının qiymətinin hesablanmasında yüksək dəqiqliklə təyin edilmiş molekulyar quruluşların seçilməsi çox vacibdir.

Aromatik molekulların quruluşunda sıxyerləşmə əmsalının

qiyməti 0.6-dan 0.89-a qədər dəyişir. Üzvi kristallar üçün ən aşağı sıxyerləşmə əmsalı (0.595) dioktilnaftalinin quruluşunda müşahidə olunur. Maraqlıdır ki, bu molekul kristal əmələ gətirmir, əsasən şüşə formasında-amorf formada rast gəlir. Molekulun böyük aromatik nüvəyə və onun ətrafında iri zəncirlərə malik olması onun kristallaşmasına mane olur və amorf formasının yaranması üçün zəmin yaradır.

Cədvəl 18.5

**Aromatik birləşmələrin kristallarında sıxyerləşmə əmsalları
(A.M.Kitayqorodskiyə görə)**

| Birləşmələr | K | Birləşmələr | K |
|-----------------------------------|----------|---|----------|
| <u>Birnevəli</u> | | α -naftilamin | 0.705 |
| | | β -naftilamin | 0.680 |
| | | 2,6-difenilnaftalin | 0.668 |
| Benzol | 0.681 | 2,6-ditsikloheksil naftalin | 0.690 |
| Rezorsin (α -forma) | 0.665 | Di-(2,2,4,4.tetrametil)-butilnaftal. | 0.627 |
| Rezorsin (β -forma) | 0.678 | 2,6-Di-H-oktilnaftalin | 0.595 |
| n-tolundin | 0.677 | <u>Antrasenin törəmələri</u> | |
| n-xinon | 0.693 | Antrasen | |
| n-dibrombenzol | 0.740 | 9,10-dibromantrasen | 0.722 |
| n-bromxlorbenzol | 0.714 | 9,10-dixlorantrasen | 0.773 |
| n-dixlorbenzol | 0.687 | 9,10-antraxinon | 0.800 |
| Durol | 0.704 | 1,2-antraxinon | 0.765 |
| <u>Polifenillər</u> | | 1,4-antraxinon (α -forma) | 0.781 |
| Difenil | 0.740 | 1,4-antraxinon (β -forma) | 0.778 |
| n-difenilbenzol | 0.730 | Diantrasen | 0.773 |
| kvaterfenil | 0.746 | | 0.708 |
| trifenilmetan | 0.638 | <u>Digər çoxnevəli birləşmələr</u> | |
| trifenilbenzol | 0.716 | Fenantren | |
| Dibenzil | 0.705 | Xrizen | 0.684 |
| Stilben | 0.720 | Naftazen | 0.737 |
| Tolan | 0.685 | Reten | 0.735 |
| <u>Naftalin törəmələri</u> | | 1,2-benzpiren | 0.760 |
| Naftalin | 0.702 | perilen | 0.745 |
| 1,2-naftaxinon | 0.760 | 1,2-benzantrason | 0.805 |

| | | | |
|------------------------|-------|------------------------|-------|
| 1,4-nafta xinon | 0.753 | 1,2,5,6-dibenzentrasen | 0.713 |
| 2,6-dimetil naftalin | 0.740 | koronen | 0.708 |
| β -metilnaftalin | 0.712 | qrafit | 0.726 |
| α -naftol | 0.714 | | 0.887 |
| β -naftol | | | |
| α -naftilamin | 0.710 | | |
| β -naftilamin | 0.705 | | |
| 2,6-difenilnaftalin | 0.680 | | |
| | 0.668 | | |

Sıxyerləşmə əmsalının qiyməti əsasən molekulun formasından asılı olur, sferik simmetriyaya malik, yəni izometrik molekularda sıxyerləşmə əmsalının qiyməti 0.74 tərtibində olur. Bu halda molekulun forması sferik və ya elipsoidal olur. Məsələn: n-dibrombenzol, difenil, 2,6-difenil naftalin. Ən yüksək sıx yerləşmə əmsalı qrafitin quruluşunda müşahidə olunur – 0.887. Aydındır ki, kondensasiya olunmuş aromatik birləşmələrdə nüvənin sayı artdıqca sıxyerləşmə əmsalının qiyməti artır. Belə ki, benzolun törəmələrində sıxyerləşmə əmsalının qiyməti 0.69-dan aşağı olduğu halda, naftalinin törəmələrində 0.71-dən aşağı, antrasenin və çoxnüvəli birləşmələrin törəmələrinin kristal quruluşunda 0.75 tərtibində olur.

Benzol, naftalin, antrasenin eksperimental tədqiqatları göstərir ki, bu maddələr sıxyerləşmə əmsalının 0.68-dən yüksək qiymətlərində bərk halda olur, bərk haldan maye hala keçdikdə bu qiymət kəskin azalaraq – 0.58 olur. Temperaturun yüksəlməsi ilə K-qiyməti azalır, məsələn, naftalin üçün 0.51 olur, $K \leq 0.5$ qiymətlərində maddə qaz halına keçir.

Forması yaxın olan molekulun sıxyerləşmə əmsallarının qiymətində də uyğunluq müşahidə olunur: antraxinonların dörd müxtəlif formasının quruluşunda K-nın qiyməti 0.76-0.78 arasında dəyişir, nafta xinonların quruluşunda K-qiyməti müəyyən qədər azalır – 0.75-0.76.

Yuxarıda göstərdik ki, molekulun simmetriya qrupunun elementləri, molekulun quruluşdakı simmetriyasında ya qismən saxlanılır, yaxud, saxlanılmır. Bu halda simmetriyanın azalması

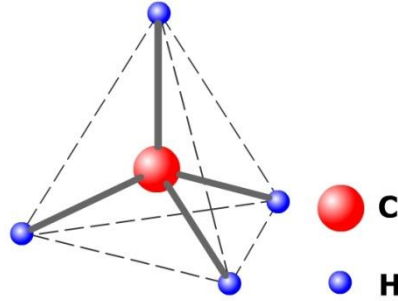
sıxyerləşmə əmsalının qiymətinin artması ilə kompensasiya olunur.

18.1.5. Molekulyar kristal quruluşlarının təsviri

Fəslin əvvəlində qeyd olunduğu kimi, üzvi birləşmələrin monokristalların alınması, bilavasitə molekulun forma və simmetriyasından asılıdır. İzometrik, yəni yüksəksimmetriyalı molekulların kristallaşması nisbətən asan, qeyri-izometrik, yəni aşağısimmetriyalı molekulların kristallaşması isə çətin olur. Deyilənlər kristal quruluşunun əmələ gəlməsinin energetik əlverişli olmasına da təsir edir. Kristal quruluşunun əmələ gəlməsi sərbəst enerjinin minimum olması ilə, minimallıq şərti isə atom və molekulların sıxyerləşmə əmələ gətirməsi ilə təmin olunur. Qeyd edildiyi kimi, molekulun sıxyerləşmə yaratması molekulun formasından asılıdır. İzometrik molekullarından ibarət quruluşlarda sıxyerləşmə əmsalı K -nin qiyməti 0.74 tərtibində, qeyri-izometrik molekul saxlayan quruluşlarda isə aşağı olur. Bu səbəbdən sonuncu tip quruluşlarda monokristallarının alınması üçün xüsusi fiziki-kimyəvi şəraitin seçilməsi tələb olunur.

Üzvi kristalların quruluşu və molekulların fəza kondifurasiyası barədə tam təsəvvür yaratmaq məqsədi ilə bir neçə izometrik və qeyri-izometrik molekulyar quruluşları təsvir etməyi məqsəduyğun hesab edirik.

1. Metan CH_4 . Kubik üzlərə mərkəzləşmiş elementar qəfəsin parametri $a=6.35\text{Å}$, $b=5.89\text{Å}$, fəza qrupu $Fm\bar{3}m$, qəfəsdə molekulun sayı $z=4$. Parafin sırasında ən sadə karbohidrogen molekulu olan metan tetraedrik quruluşa malikdir (şəkil 18.6).



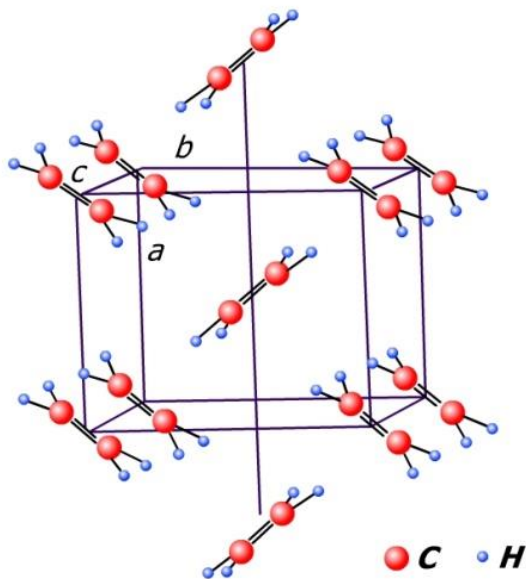
Şəkil 18.6. Metan molekulunun tetraedrik konfigurasiyası

CF_4 , CCl_4 , CB_4 , SiCl_4 , SnCl_4 birləşmələri metan tip quruluşda kristallaşır. Rabitələr istiqamətində (H-C-H) bucaqlar $109^\circ 28'$, C-H rabitəsinin uzunluğu 1.08Å -dir. Əgər dörd hidrogen atomundan birini digər atom və atom qrupları ilə əvəz etsək, molekul müəyyən dərəcə deformasiyaya məruz qalır. Elementar qəfəsdə molekul kubik sıxyerləşmə prinsipinə tabe olaraq yerləşir. Karbon atomları kubun təpələrində və üznlərinin mərkəzində yerləşir. F tip qəfəsdə karbon atomunun koordinatları $x=0$, $y=0$, $z=0$ olur. İki qonşu molekul arasında C.....C məsafəsi isə 4.49Å olur. Molekulun sərbəst fırlanaraq sferik forma almasını nəzərə alaraq, hidrogen atomu üçün molekullararası radiusun qiymətini $R_H=1/2(4.49-2 \times 1.08)=1.17\text{Å}$ təyin etmək olar. Metan molekulunun üznlərə mərkəzləşmiş kubik qəfəsin düyünlərində yerləşməsinə görə molekulun koordinasiya ədədinin 12 olmasını asanlıqla göstərmək olar.

2. Etilen $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$. Rombik qəfəsin parametrləri $a=4.87$, $b=6.46$, $c=4.15\text{Å}$, fəza qrupu Pnnm, $z=2$. Etilen molekulunun metana nisbətən simmetriyası aşağıdır, yəni müstəvi molekul mmm simmetriya qrupuna malikdir. Molekulda karbon atomları ikiqat rabitə yaradır C=C məsafəsi $1.341 \pm 0.003\text{Å}$; C-H məsafələri isə 1.086Å -dir. Valent bucaqları $\angle \text{C}=\text{C}-\text{H}=121^\circ 15'$, $\angle \text{H}-\text{C}-\text{H}$ bucaqları isə $117^\circ 30'$ -yə uyğun gəlir.

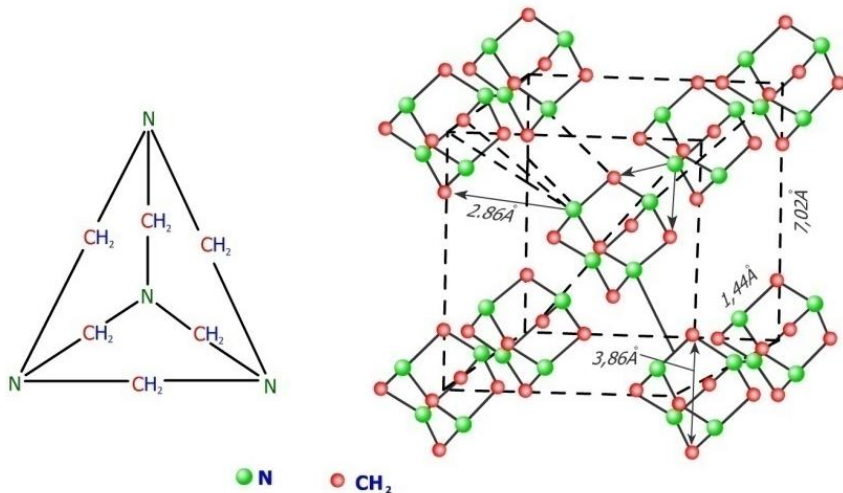
Rombik qəfəsin təpələrində və mərkəzində etilen molekulunu

yerləşir (şəkil 18.7). Molekulun mmm simmetriyasından quruluşda yalnız simmetriya mərkəzi saxlanılır. Ən qısa molekullararası məsafə $C \dots C = 3.8\text{Å}$; $H \dots H = 2.4\text{Å}$; $C \dots H = 3.0\text{Å}$ olur.



Şəkil 18.7. Etilen molekulunun kristal quruluşu.

3. Heksametilentetramin (urotropin) $C_6N_4H_{12}$. Kubik həcmə mərkəzləşmiş qəfəsin parametri $a=7.02\text{Å}$, fəza qrupu $F\bar{4}3m$, $z=2$. Nadir haldır ki, molekulun yüksək simmetriyası kristal quruluşunda tamamilə saxlanılır (molekulun $\bar{4}3m$, simmetriyası kristal quruluşunda $\bar{4}3m$ qalır). Molekulun ağırlıq mərkəzi kubik elementar qəfəsin təpələrinə və mərkəzinə uyğun gəlir. Molekulda hər bir azot atomu üç CH_2 qrupu ilə, hər bir karbon atomu üç azot atomu və iki hidrogen atomu ilə əlaqədərdir. Azot atomu tetraedrin təpələrində yerləşir. (şəkil 18.8).



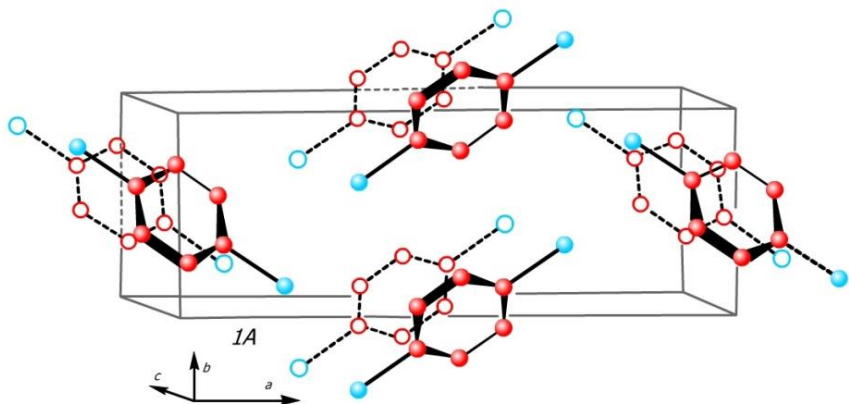
Şəkil 18.8. Urotropin: a)molekulun konfigurasiyası; b)kristal quruluşu.

Molekulda C-N rabitəsinin uzunluğu $1.448 \pm 0.015 \text{ \AA}$ və C-H= $1.179 \pm 0.03 \text{ \AA}$ -dir. Valent bucaqlarının qiyməti tetraedrik bucaqlara uyğundur. Quruluşda molekulların sıxyerləşmə əmsalı 72%-dir. Ən qısa molekullarası məsafə N-H= 2.8 \AA ; C-C= 3.28 \AA -dir.

4. n-dibrombenzol.

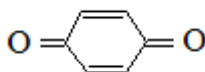


Molekulun simmetriyası mmm -dir, quruluşda yalnız $\bar{1}$ inversiya mərkəzi saxlanılır. Monoklinik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri $a=15.36$, $b=5.75$, $c=4.10 \text{ \AA}$, $\beta=112^\circ 38'$, fəza qrupu $R2_1/a$; $z=2$ -dir. N-dixlorbenzol və dibrombenzol eyni tip quruluş yaradır. Ekvivalent molekullar a və b parametrlərinin $1/2$ də yerləşirlər (şək.18.9.). Müstəvi molekulda benzol həlqəsi düzgün altıbucaqlıdır. Sıxyerləşmə əmsalı K-0.74, C-C məsafəsi 1.41 \AA ; C-Br= 1.84 \AA , Br.....Br= 3.76 \AA -dir.

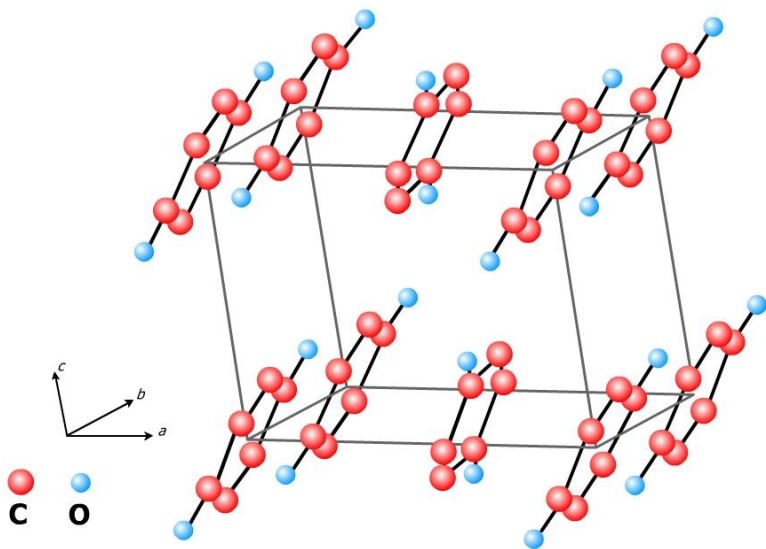


Şəkil 18.9. n-dibrombenzol. Molekulların qəfəsdə yerləşməsi.

5. n-benzoxinon.



Molekulun müstəvi simmetriyası mmm, quruluşda simmetriyası isə $\bar{1}$ inversiya mərkəzidir. Molekul monoklinik sinqoniyada kristallaşır, qəfəs parametrləri $a=7.03$; $b=6.79$; $c=5.77\text{Å}$; $\beta=101^\circ$; fəza qrupu $P2_1/a$; $z=2$ -dir. Molekulun ağırlıq mərkəzi ab müstəvisində qəfəsin təpələrinə və mərkəzinə uyğun gəlir (şəkil 18.10.). Molekul elementar qəfəsdə (201) müstəvisinə paralel yerləşir. İkiqat rabitədə $C=C$ məsafəsi 1.32Å , bir qat rabitədə isə 1.50Å -dir. $C=O$ rabitəsinin uzunluğu 1.14Å -dir. $C-C-C$ bucaqları 109° , $C=C=C$ bucaqları isə 125° olur. Ən qısa molekullarası məsafələr $C\dots\dots C=3.44$; $C\dots\dots O=3.36$ və $O\dots\dots O=3.63\text{Å}$ -dir.

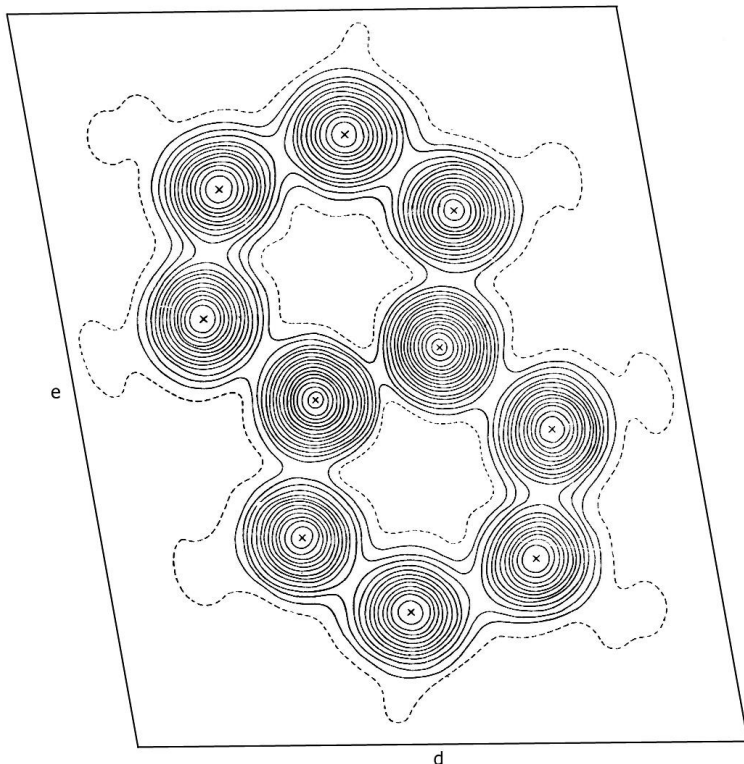


Şəkil 18.10. n-benzoxinon. Molekulların qəfəsdə yerləşməsi.

6. Naftalin- $C_{10}H_8$. Müstəvi molekulun xüsusi simmetriya qrupu mmm, quruluşun simmetriyası isə $\bar{1}$ -inversiya mərkəzidir. Monoklinik qəfəsin parametrləri $a=8.235$, $b=6.003$, $c=8.658\text{Å}$; $\beta=122^\circ55'$, fəza qrupu $P2_1/a$, $z=2$ -dir. Qəfəsdə iki molekulun yerləşməsi göstərir ki, molekulun simmetriya mərkəzi quruluşun simmetriya mərkəzi ilə üst-üstə düşür. Molekul quruluşda sıx yerləşmə yaradır, $K=0.702$ olur. Molekul ab müstəvisində lay əmələ gətirir və koordinasiya ədədi 6-dır. Müstəvi molekulda b parametri arasındakı bucaq 26.3° təşkil edir. Naftalin molekulunun elektron sıxlığı müstəvi molekulda əksini tapır (şəkil 18.11).

Hər bir kontur xətti elektron sıxlığının 0.5 el/A^3 artmasına uyğundur. Birinci kontur xətti (0.5 el/A^3) aydın müşahidə olunan çıxıntılara malikdir, bu da hidrogen atomlarının vəziyyətini əks etdirir. Müstəvi molekulda C-C məsafəsi 1.363Å -dən 1.421Å -ə qədər, valent bucaqlarının qiyməti isə (C-C-C) $118^\circ55'$ -dən $121^\circ5'$ -ə qədər dəyişir (şəkil 18.12).

Molekullararası məsafələr: C.....C=3.6-3.7Å, C.....H=2.82-3.14Å. Yeganə ən qısa C.....H məsafəsi 2.83Å göstərir ki, C-H.....C atomları arasında zəif «hidrogen» rabitəsi mövcuddur.

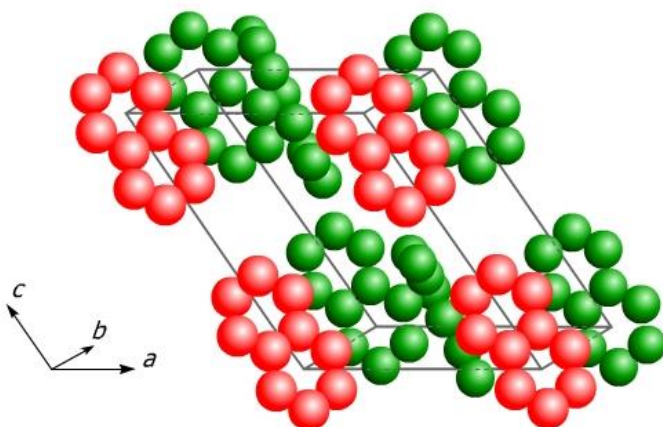


Şəkil 18.11. Naftalinin elektron sıxlığı.

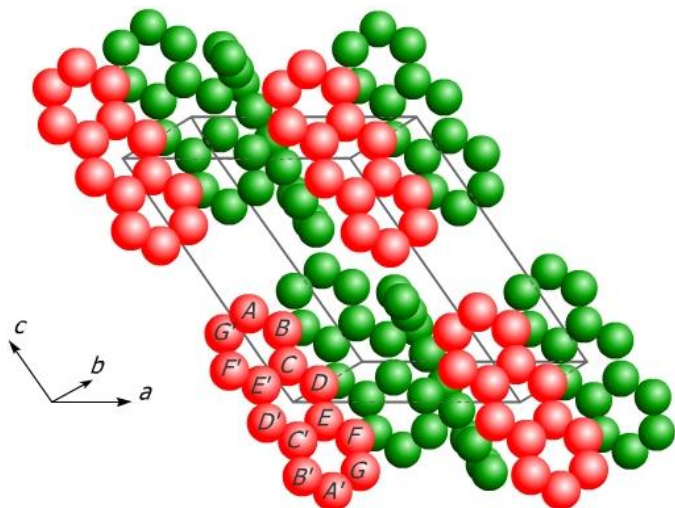
Antrasen molekulu ilə naftalin molekulu homotip quruluşlar yaradır (şəkil 18.13), yəni qəfəsin c parametri istiqamətində bir benzol həlqəsinin əlavə olunması uyğun olaraq parametri artırır.

7. Antraxinon. Molekulun simmetriyası mmm olduğu halda, kristal quruluşunda bu qrupa daxil olan simmetriya elementlərinin heç biri saxlanılmır. Monoklinik qəfəsin parametrləri $a=15.85$; $b=3.98$, $c=7.92\text{Å}$, $\beta=102^\circ 7'$, fəza qəfəsi $P2_1/a$, $z=2$. Müstəvi

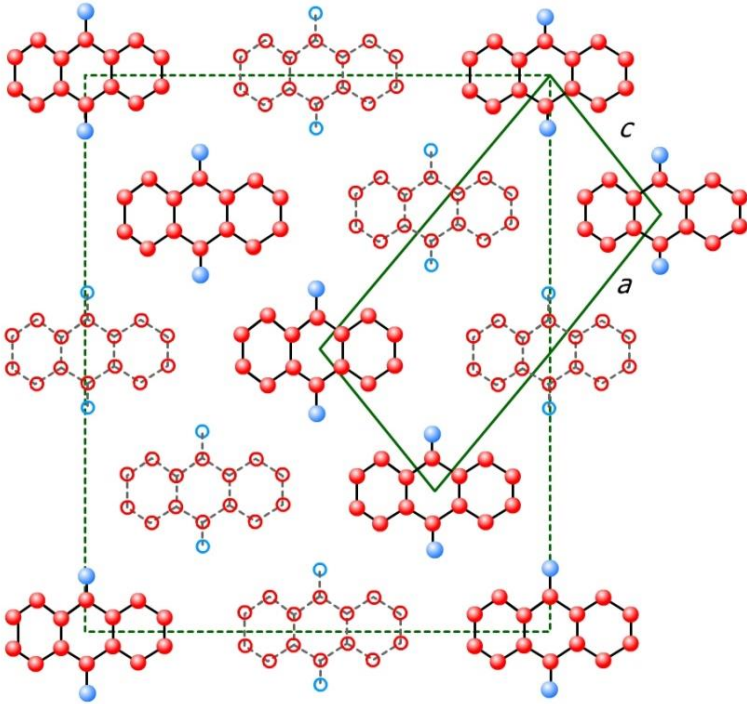
molekulun ac müstəvisinə meyilliyi 27° təşkil edir. Molekulun oxu a və b parametrlərinə praktiki olaraq paraleldir. Molekulda rabitələrin uzunluğu: C-C=1.50, C=C=1.38-4.39, C=O=1.15Å, valent bucaqları C-C-C=117°-123°; C-C-O=121°-121°5'-dir. b köçürməsi ilə bağlı olan müstəvi molekullar arasındakı məsafə 3.54, O.....O=3.98Å-dır. Antraxinon molekulunun kristal quruluşu şəkil 18.14-də təsvir olunur. Quruluşda molekullar sıxyerləşmə əmələ gətirir, sıxyerləşmə əmsalı $K=0.77$, molekulun koordinasiya ədədi isə on ikidir.



Şəkil 18.12. Naftalin. Molekulların qəfəsdə yerləşməsi.



Şəkil 18.13. Antrasen molekulların qəfəsdə yerləşməsi.



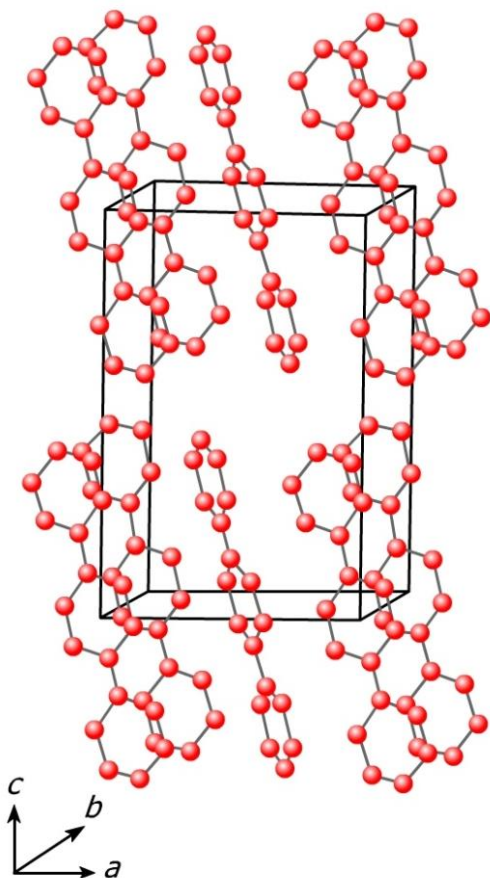
Şəkil 18.14. Antraxinonun kristal quruluşu.

8. n-Difenilbenzol. Nüvənin bir-birinə nəzərən çevrilməsindən asılı olaraq molekulun simmetriyası mmm , mm , $2/m$ olur, quruluşda isə molekul inversiya mərkəzinə malikdir. Monoklinik qəfəsin parametrləri $a=8.08$, $b=5.60$, $c=13.59\text{Å}$, $\beta=91^\circ55'$, fəza qrupu $P2_1/a$, $z=2$ -dir. Molekul bir düz xətt istiqamətində uzanan üç benzol həlqəsindən ibarətdir. Həlqələrdə C-C məsafəsi təxminən eynidir - 1.42Å , həlqələr arasında isə 1.48Å -dir. Molekul c parametri ətrafında 34° , b oxu ətrafında 15.3° fırlanmış olur. Molekulun qəfəsdə təsviri şəkil 18.15-də verilir.

9. Oksalat turşusu dihidratı $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$. Molekulun simmetriyası C-C rabitəsi ətrafında fırlanmadan asılı olaraq mmm , mm , $2/m$, molekulun quruluşda simmetriyası isə $\bar{1}$ inversiya mərkəzi olur. Monoklinik qəfəsin parametrləri: $a=6.11$,

$b=3.604$, $c=12.051\text{\AA}$, $\beta=106^\circ 12'$, fəza qrupu $P2_1/n$, $z=2$.

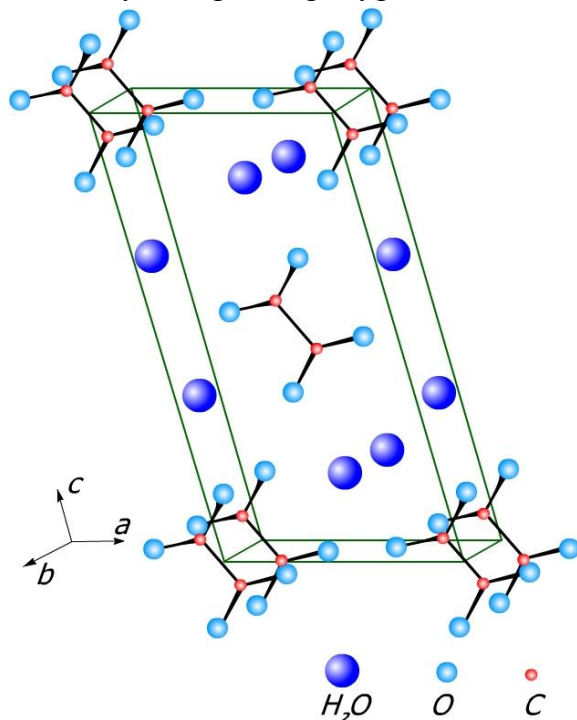
Şəkil 18.16-da molekulun qəfəsdə vəziyyəti təsvir olunur.



Şəkil 18.15. n-Difenilbenzolun kristal quruluşu.

Müstəvi molekulun ac müstəvisinə meyliyi 29° təşkil edir. Molekulda C-C məsafəsi 1.53\AA birqat rabitəyə uyğun gəlir. C-O məsafəsinin 1.29\AA olması göstərir ki, H atomu O_1 atomu ilə rabitə yaradır, bundan fərqli olaraq C- O_2 məsafəsi 1.19\AA -dir. Simmetriya mərkəzinə malik olan molekulda valent bucaqlarının qiyməti şəkildə göstəriləndiyi kimi dəyişir. Valent bucağının ən

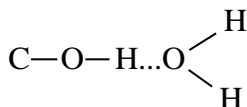
kiçik qiyməti, hidrogen atomu ilə rəbitədə olan oksigen atomunun karbon atomları ilə yaratdığı bucağa uyğundur ($112^{\circ}34'$).



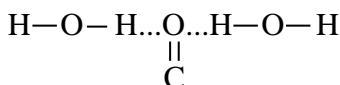
Şəkil 18.16. Oksalat turşusunun dihidratı.
Molekulların qəfəsdə yerləşməsi.

Quruluş karboksil qrupunun oksigen və su molekulu arasında yaranan güclü hidrogen rəbitəsinin olması ilə səciyyələnir: $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{O}_1 = 2.49 \text{ \AA}$, $\text{H}_2\text{O} \cdots \text{O}_2 = 2.88 \text{ \AA}$ və 2.89 \AA . Hidrogen rəbitəsi tərəfləri 2.88 \AA və 2.89 \AA olan qapalı dördbucaqlılar və b parametri istiqamətində sonsuz zəncirlər yaradır $\cdots \text{HO}(1) - \text{C} - \text{O}(2)^{2.89} \text{ H}_2\text{O}^{2.49} \text{ HO}(1') - \text{C}^1 - \text{O}(2^1) \cdots \text{H}_2\text{O} \cdots$

Hidrogen rəbitələri ümumən quruluşa karkas xarakteri verir. O_1 atomuna aid olan hidrogen atomu su molekulu ilə bir hidrogen rəbitəsi yaradır:



O₂-atomu iki su molekulunun hidrogenləri ilə hidrogen rabitəsi yaradır:



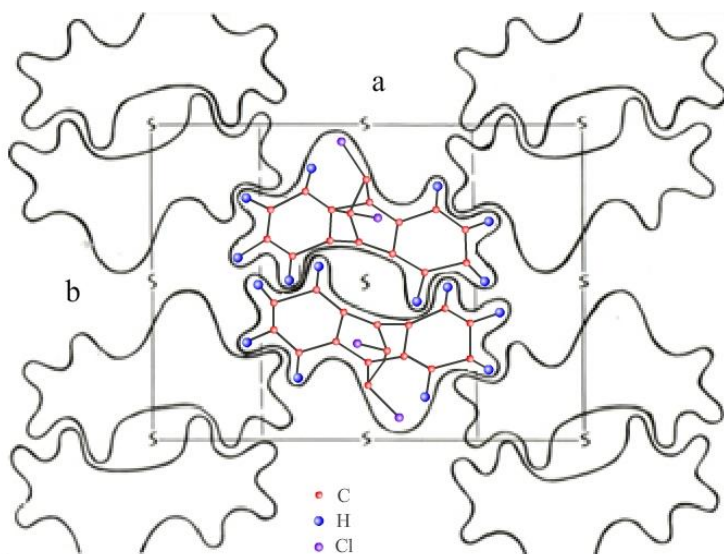
Dihidrat oksalat turşusunun quruluşu dihidrat asetilen dikarbonun və diasetilen dikarbon turşusunun quruluşlarına çox oxşardır.

10. Trans 11,12-dixlor, 9,10-dihidro, 9-10-etanoantrasen-C₁₆H₁₂Cl₂. Göstərilən tərkibli üzvi birləşmə rombik sinqoniyada kristallaşır, elementar qəfəs parametrləri: a=15.66, b=11.51, c=7.52Å, fəza qrupu Pbn2₁, z=4. C₁₆H₁₂Cl₂-tərkibli fərdi molekulun simmetriyası ikitərtibli ox olduğu halda, quruluşda molekul asimmetrikdir. Qəfəsdə molekul misli dörd olan bir ekvivalent vəziyyətdə yerləşir. Quruluşda hər bir molekul altı molekul ilə əhatə olunaraq sıxyerləşmə əmələ gətirir (şəkil 18.17). Xlor atomlarının itələmə qüvvəsi hesabına C.....C məsafəsi 3.7Å-dən 3.63Å-ə qədər azalır və bu amillər valent bucaqlarının deformasiyasına səbəb olur. Molekulun kənar həlqələrində C-C məsafəsi 1.39-1.45Å arasında, mərkəzi həlqədə, yəni C atomlarının karbonla körpü yaratdığı həlqədə isə (şəkil 18.17) 1.50-1.55Å tərtibində dəyişir, C-Cl məsafəsi isə 1.775Å olur. Valent bucaqları kənar həlqələrdə 116-124° arasında dəyişdiyi halda, mərkəzi həlqədə Cl-C-C-Cl körpüsünün yaranması hesabına valent bucaqlarının qiyməti kəskin azalaraq 105° tərtibində olur.

Onikiüzlü karbohidrogen həlqələri. Tsiklik karbohidrogenlər üzvi birləşmələrin xüsusi əhəmiyyət kəsb edən sinfidir. Məlumdur ki, beş- və altıüzlü karbotsikllər təbiətdə geniş yayılmış və onların kimyası ətraflı öyrənilmişdir. İri

karbotsikllərin kimyası barədə informasiya kifayət qədər deyildir. İri karbotsikllər arasında onikiüzlü tsiklik karbohidrogenlər xüsusi maraq doğurur.

Onikiüzlü karbohidrogen tsiklinə malik tsiklododekanın törəmələri əhəmiyyətli dərman preparatları kimi istifadə olunur. Tsiklododesen və tsiklododekatrien müxtəlif sənaye proseslərində geniş tətbiq olunur. Göstərilən karbohidrogen tsikllərində kükürd atomu olan halda, belə maddələr sürtkü yağlarının effektivini yüksəltmək üçün əlavələr kimi istifadə olunur. Bu əlavələrin aşağı qatılıqlarında belə, onların güclü aktivliyi nəticəsində sürtkü yağlarının turşuya və korroziyaya davamlılıq xassələri yüksəlir. Tsiklododekanın kükürd saxlayan törəmələri kənd təsərrüfatında herbisid kimi tətbiq olunur.



Şəkil 18.17. Trans 11,12-dixlor; 9,19-dihidro; 9,10-etanoantra-sen ($C_{16}H_{12}Cl_2$) molekulunun kristal quruluşu (M.I.Çıraqov, T.Z.Quliyeva).

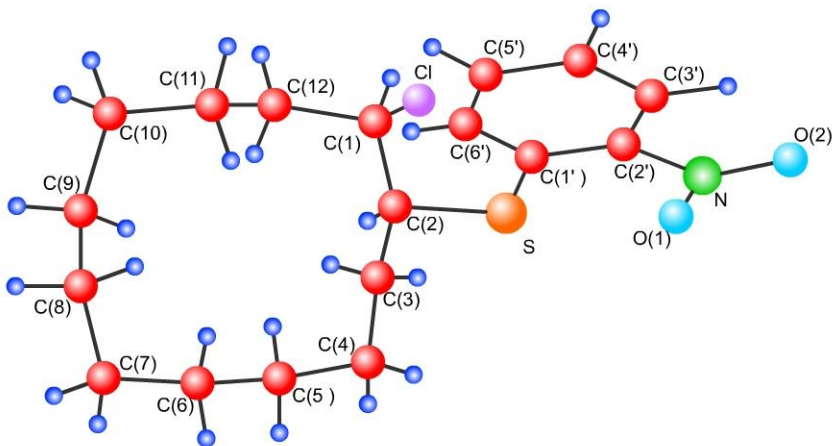
Son 15-20 ildə onikiüzlü tsikllərin kimyasına diqqət xeyli

artmışdır. Bu birləşmələrin dəyərli xassələrə malik olması, son illər bu sahədə tədqiqatların güclənməsinə səbəb olmuşdur.

Quruluş və sintez baxımından mürəkkəbliyi ilə digər üzvi birləşmələrdən fərqlənən onikiüzvlü karbohidrogen tsikllərindən təşkil olunmuş kristalların alınma üsulları və quruluş xüsusiyyətləri akademik A.M.Məhərrəmov tərəfindən yüksək dəqiqliklə öyrənilmişdir (A.M.Maqerramov «Ximio dvenadıatiçlennıx üiklov» Bakı, 1999).

Onikiüzvlü tsikldə əvəzləyicilərin konfigurasiyasını spektral xarakteristikalar əsasında təyin etmək üçün kriteriyalar kifayət qədər olmadığından sintez olunmuş bir sıra adduktların rentgen quruluş tədqiqatı aparılmışdır. Quruluşları dəqiq təyin edilmiş birləşmələr üçün PMR (proton maqnit rezonansı) spektrləri çəkilmiş, alınmış spektrlər ilkin olefinin və digər reaksiya məhsullarının spektrləri ilə müqayisə edilmişdir. Akademik A.Məhərrəmov tərəfindən aparılmış belə müqayisəli analiz quruluşun təyinat prinsiplərinin hazırlanmasına, o cümlədən əvəzləyicilərin qarşılıqlı mövqeyinin və fəza vəziyyətlərinin təyin edilməsinə imkan yaratmışdır. Belə quruluşların səciyyəvi nümunələri aşağıda verilir:

1. C₁₈H₂₆ClNO₂S **1(SR)-xlor-2(RS)-(2'-nitrofeniltio)**
tsiklododekan. Triklinik kristalın qəfəs parametrləri a=8.625(2), b=9.988(2), c=11.646(2) Å, α=82.07°, β=88.40°, γ=72.28°, fəza qrupu P $\bar{1}$, z = 2. Quruluş öyrəniləndən sonra molekulun kimyəvi tərkibi dəqiq təyin edilmişdir (şəkil 18.18).



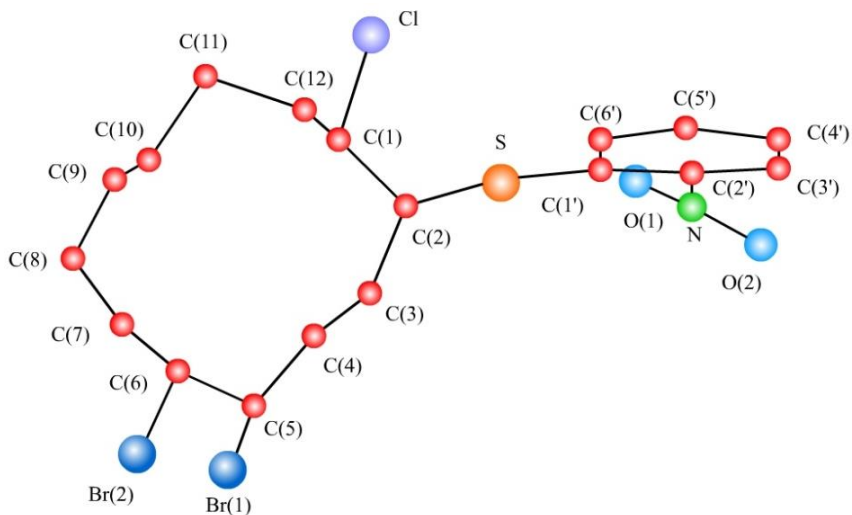
Şəkil 18.18. $C_{18}H_{26}ClNO_2S$ 1(SR)-xlor-2(RS)-(2'-nitrofenil-tio) tsiklododekan monokristalın quruluşundan bir molekulun görünüşü.

Molekulda (şəkil 18.18), Cl-C(1) məsafəsi 1.821Å; S-C(1') və S-C(2) məsafələri müvafiq olaraq 1.76 və 1.83Å-dır. N-O(1) və N-O(2) məsafələri uyğun olaraq 1.223 və 1.232Å; N-C(2') = 1.466Å-dir. Onikiüzlü tsikldə C-C məsafələri birqat rəbitənin uzunluğuna uyğun gəlir, 1.525-1.527Å arasında dəyişir, tsikldə C-H məsafəsi 0.969-0.994Å-dir. Altıüzlü tsikldə isə C-C məsafəsi 1.365-1.412Å-dir. Bu tsikldə C-H məsafəsində qısalma müşahidə olunur, C-H məsafələri 0.926-0.965Å arasında dəyişir.

2. $C_{18}H_{22}ClNO_2S$ **trans 1-xlor-2-(2'-nitrofeniltio)-(E,Z)-tsiklododeka-5,6-dien** birləşməsinin monokristalı alınmış, quruluşu təyin edilmişdir. Şəkil 18.20-də quruluşdan bir molekul, atomların nömrələnməsi ilə təsvir olunur. Kristalın monoklinik qəfəsinin parametrləri $a=8.895(1)$, $b=21.272(2)$, $c=10.554\text{Å}$, $\beta=101.12(2)^\circ$, fəza qrupu $P2_1/n$, $z=4$. Elektron sıxlığının təhlili nəticəsində C(5) və C(6) atomları üçün iki müxtəlif ekvivalent vəziyyət təyin edilmişdir. Bunları nəzərə alaraq ikili nömrələmə aparılmışdır -

olaraq 1.301 və 1.304Å-dır. Onikiüzvlü tsiklə daxil olan C(1)-Cl məsafəsi 1.825, C(2)-S=1.825Å, altıüzvlü həlqədə C(1')-S=1.760Å, C(2')-N=1.43Å-dır. Həlqəyə daxil olmayan N-O məsafəsi 1.218Å-dır. Altılıq tsikldə kükürd və azot atomları ilə rəbitə yaradan karbon atomları arasındakı C(1')- C(2') məsafəsi 1.598Å-dır. Digər karbon atomlarında isə C-C rəbitəsinin uzunluğuna uyğun məsafə 1.365-1.399Å arasında dəyişir. Onikiüzvlü tsikldə ikiqat rəbitə yaradan karbon atomları ilə qonşu karbon atomları arasında valent bucaqlarının qiymətinin böyüməsi müşahidə olunur. Məsələn: C(4)-C(5)-C(6) və C(5)-C(6)-C(7) bucaqlarının orta qiyməti 125.8° olduğu halda C(8)-C(9)-C(10) və C(9)-C(10)-C(11) bucaqları üçün həmin qiymət 127.8° olur. Onikiüzvlü tsiklin digər karbon atomları arasındakı bucaq isə 110.5°-dən 116.4°-yə qədər dəyişir. Digər valent bucaqlarının qiyməti – O(1)-N-O(2)=118.7°; C(2)-S-C(1')=105.8°; S-C(2)-C(1)=111.9°; S-C(2)-C(3)=105.3°; Cl-C(1)-C(2)=108.8°; Cl-C(1)-C(12)=108.4° olur. Altıüzvlü tsikllə əlaqədə olan C-C-C bucaqlarının qiyməti 118.5-123° arasında dəyişir. S-C(1')-C(2') və S-C(1')-C(6') valent bucaqları 122.5° tərtibində olur. Belə qiymət N-C(2')-C(1') –də müşahidə olunur, bucağın qiyməti 121°-dir.

Təsvir olunan onikiüzvlü tsikli molekul özünə aid simmetriya elementlərinə malik deyil.



Şəkil 18.20. 1-(SR)-xlor-5(SR), 6(SR)-dibrom-2-(2'-nitrofeniltio)-(E)-tsiklododes-9-en molekulunun atomların nömrələnməsi ilə görünüşü.

Kristallik fazanın yaranması quruluş əsasında aşağıdakı kimi izah olunur:

a) Quruluş NFSX-nin (nitrofenilsulfen xlorid) ikiqat rabitə ilə E-konfiqurasiyasına birləşməsi nəticəsində əmələ gəlir (E və Z konfiqurasiyalar trans- və sis- konfiqurasiyaların daha mürəkkəb halları üçün işlədilir. Konfiqurasiyaların işarələnməsi ikiqat rabitədəki daha böyük atom sıralı əvəzləyicinin vəziyyətinə görə təyin edilir. Z – almanca *Zusammen* – birlikdə, E – Entgegen – əks tərəf mənasını verən sözlərdən götürülüb);

b) xlor atomu və ariltioqruplar trans- konfiqurasiyaya malikdir və özündə bir regioizomeri əks etdirir, - kükürd atomu (elektrofil fraqment) 2 vəziyyətdə, Z-əlaqəsində E-yə yaxın yerləşir;

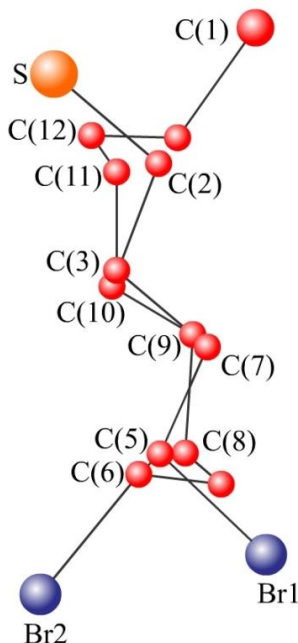
c) kükürd atomunun (elektrofil fraqment) Z-rabitəyə nisbətən E-yə yaxın olan 2 vəziyyətində yerləşən regioizomeri əks etdirir.

3.1(SR)-xlor-5(RS),6(SR)-dibrom-2-(2'-nitrofeniltio)-(E)-tsiklododes-9-en. Adi üsullarla ayrılması mümkün olmayan

regioizomerin mövcudluğunu, eləcə də növbəti elektrofilin E və Z əlaqələr üzrə birləşməsinin hemoselektivliyini təyin etmək məqsədilə 500°C temperaturda monoadduktun dioksanbromla reaksiyası aparılmışdır. Simmetrik elektrofil reagentin – dioksan dibromidin seçilməsi əlavə regioizomerlərin yaranmasının qarşısını almaq üçündür.

Adi xromoto-qrafirləşmə üsulu ilə alınmış monoklinik kristalın qəfəs parametrləri $a=7.827$, $b=10.355$, $c=25.040\text{Å}$, $\beta=93.01^\circ$; fəza qrupu $P2_1/c$, $z=4$.

Şəkil 18.21-də təsvir olunan molekulda Br(1)-C(5) məsafəsi 2.01Å -dır, Br(2)-C(6) məsafəsində kiçilmə müşahidə olunur – məsafə 1.93Å -dir. Cl-C(1)= 1.81Å , S-C(2)= 1.87Å , S-C(1')= 1.75Å olur. N-C(2')= 1.49Å ; N-O(1)= 1.21Å ; N-O(2)= 1.24Å -dir. Onikiüzvlü tsikldə karbon-karbon məsafələrindən birinin uzunluğu ikiqat rabitənin uzunluğuna uyğun gəlir, yəni C(9)-C(10)= 1.28Å -dir, digər məsafələr $1.48-1.58\text{Å}$ arasında dəyişir ki, bu C-C rabitələrinin, birqat rabitənin uzunluğuna uyğun gəlməsini göstərir.

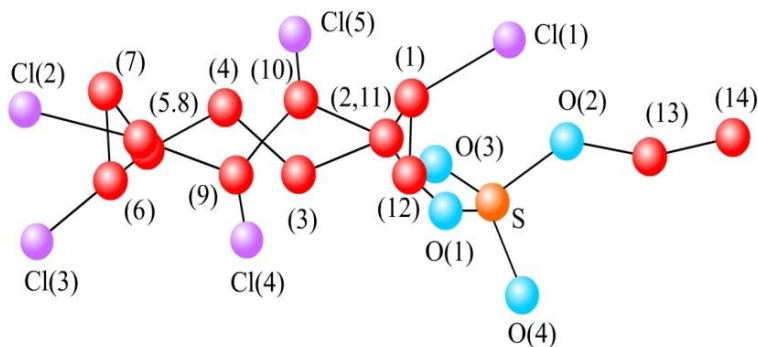


Şəkil 18.21. Onikiüzvlü tsikldə əvəzediciləri nəzərə almadan, molekulun özünün ikitərtibli ox istiqamətində proyeksiyası.

Valent bucaqları 107° -dən 118° -ə qədər dəyişir. $\text{Br}(1)\text{-C}(5)\text{-C}(4)=105^\circ$, $\text{Br}(1)\text{-C}(5)\text{-C}(6)=109^\circ$ olur. Br_2 olan halda bucaqların qiyməti artaraq - $\text{Br}(2)\text{-C}(6)\text{-C}(5)=110^\circ$, $\text{Br}(2)\text{-C}(6)\text{-C}(7)=113^\circ$ olur. Altılıq həlqədə C-C məsafələri $1.36\text{-}1.41\text{Å}$ arasında, valent bucaqları isə $113^\circ\text{-}124^\circ$ -ə qədər dəyişir. Molekulun C2 simmetriya oxu yalnız əvəzedicilərin atomları və onikiüzvlü həlqədə yaranan bir ikiqat rabitə hesabına dəyişir.

4. 1(RS), 5(RS), 6(SR), 9(RS), 10(RS) – pentaxloritsiklododekan-2(SR)-ol. Konfigurasiyalarına görə fərqlənən ikiqat rabitələrin öyrənilməsi və transannulyar tsiklləşmə proseslərinin tədqiqi üçün E, E, Z – tsiklododekatrien əlverişli modeldir. Bu olefin xlor və etilhipoxloritin sulfonat aktivləşdirilmiş elektrofil birləşdirilmə reaksiyasının tədqiqində substrat kimi seçilmişdir. Bu məqsədlə əvvəlcə xlor və

etilhipoxloritin sulfonat quruluşu reagentlərə çevrilməsi aparılmışdır. Reagentlərin olefinlə reaksiyası nəticəsində sintez edilmiş birləşmələrin quruluşu haqda ilk məlumatlar PMR və IQ spektroskopiya üsulları ilə alınmış və rentgen quruluş təhlili üsulu ilə dəqiqləşdirilmişdir. Monoklinik kristalın qəfəs parametrləri $a=7.732$, $b=24.75$, $c=10.97\text{Å}$, $\beta=100.11^\circ$, fəza qrupu $P2_1/c$, $z=4$.



Şəkil 18.22. 1(RS), 5(RS), 6(SR), 9(RS), 10(RS) – pentaxloritsiklododekan-2(SR)-ol molekulunun atomların nömrələnməsilə görünüşü.

Quruluşda eyni tip atomlar arasındakı məsafə müxtəlif qiymətlər alır. Onikiüzvlü həlqə ilə əlaqədə olan C-Cl məsafəsi Cl(1)-C(1)= 1.78Å , Cl(2,3,4)-C(5,6,7) məsafələri uyğun olaraq 1.83Å tərtibində olur. Cl(5)-C(10) məsafəsində kəskin azalma (1.71Å) müşahidə olunur. Kükürd atomunun sərbəst oksigenlərlə məsafələri, yəni S-O(3), S-O(4) 1.35Å , S-O(1)= 1.56Å , S-O(2)= 1.53Å -dir. Oksigen atomları ilə rəbitədə olan O(1)-C(2) və O(2)-C(13) məsafələri uyğun olaraq 1.43Å və 1.40Å , C(13)-C(14) isə 1.48Å -dir.

Onikiüzvlü həlqədə C-C məsafəsi 1.46 -dan 1.56Å -a qədər dəyişir ki, bu qiymət bir qat rəbitənin uzunluğuna uyğun gəlir. Valent bucaqlarının qiyməti 113° -dən 120° -yə qədər dəyişir.

Molekulun öz simmetriyası, yəni əvəzedicilər nəzərə alınmadan simmetriyası ikitərtibli simmetriya oxudur. Şəkil 18.22-də bir molekulun quruluşu atomların nömrələnməsi ilə təsvir olunur.

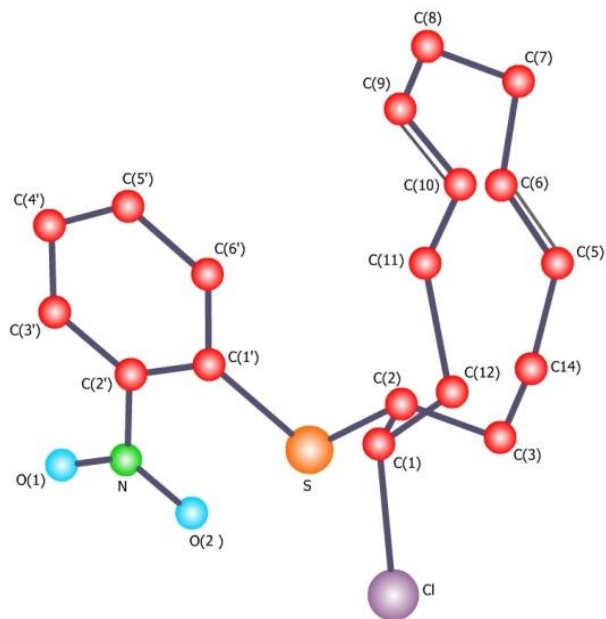
Təsvir olunmuş onikiüzlü həlqəyə malik molekulun öz simmetriyası ikitərtibli simmetriya oxu olduğu halda, əvəzedicilərin formalarının heç birində bu simmetriya reallığı əks etdirmir.

Onikiüzlü həlqələrinin və onların törəmələrinin quruluşlarının kristalokimyəvi təhlili üzvü kimyanın bir sıra problemlərinə aydınlıq gətirə bilər. Bunlar, reaksiyanın quruluş mexanizminin aydınlaşdırılması, reaksiyanın istiqamətliyinin təyin edilməsi, birləşmələrin törəmələrində əvəzedicilərin müxtəlif vəziyyətlərdə və fəza konfigurasiyalarında yerləşməsindən asılı olaraq, fiziki-kimyəvi xassə arasında əlaqə yaradılmasıdır.

5.C₁₈H₂₂CINO₂S kristalı monoklinik sinqoniyada kristallaşır, elementar qəfəsin parametrləri: $a=8.295(1)$, $b=21.272(2)$, $c=10.554(1)\text{Å}$, $\beta=107.27(1)^\circ$, fəza qrupu $P2_1/n$, $z=4$ olur. Şəkil 18.23-də molekul atomların nömrələri ilə təsvir olunur.

Onikilik həlqədə iki tip C-C məsafəsi ayrılır, birqat rabitənin uzunluğuna uyğun gələn məsafələr – $1.498-1.529\text{Å}$ arasında dəyişir, iki C-C məsafəsi isə kiçik meylliklə, ikiqat rabitənin uzunluğuna ($1.301, 1.304\text{Å}$) uyğun gəlir. Atomlararası məsafənin dəyişməsi valent bucaqlarının qiymətinə də təsir edir. Belə ki, onikilik həlqədə ikiqat rabitənin birqat rabitə ilə yaratdığı C₈-C₉=C₁₀ bucağı 127.8° , C₉=C₁₀-C₁₁= 125.4° , C₅=C₆-C₇= 125.8 , C₆=C₅-C₄= 125.9° olur, birqat rabitələrin yaratdığı C-C-C bucağı geniş intervalda -105° -dən 116° -ə arasında dəyişir. Altılıq həlqədə valent bucaqlarının qiyməti $118^\circ-123^\circ$ arasında dəyişir. Altılıq həlqədə C(2) atomuna azot atomunun birləşməsi C(1')-C(2')-C(6') bucağının qiymətini dəyişdiyi halda (123°) C(1) atomu ilə kükürd atomunun rabitə yaratması C(2')-C(1')-C(6') bucağının kiçilməsinə 114.9° səbəb olur. Bucağın qiymətində müşahidə olunan meyllik, C(1') - S rabitəsi ilə əlaqədardır. Ümumiyyətlə, istər altılıq, istərsə də onikilik həlqələrdə kükürd və xlor atomlarına birləşən karbon atomlarının digər karbon atomları ilə yaratdığı bucaq 115° tərtibindədir. Quruluşda molekula daxil olan digər atomlar

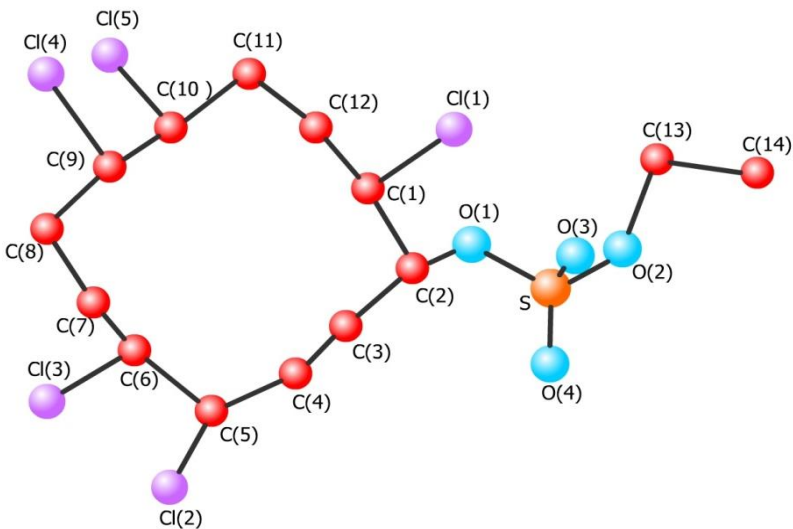
arasındakı məsafələr $\text{Cl-C}(1)=1.825 \text{ \AA}$, $\text{S-C}(2)=1.825 \text{ \AA}$; $\text{S-C}(1')=1.760 \text{ \AA}$, $\text{O-N}=1.218 \text{ \AA}$ -dir.



Şəkil 18.23. Quruluşda $\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{ClNO}_2\text{S}$ molekulunun atomların nömrələri ilə təsviri (A.M.Məhərrəmov).

6.C₁₄H₂₃Cl₅O₄S-tərkibli üzvi birləşmə monoklinik sinqoniyada kristallaşır, elementar qəfəsin parametrləri: $a=7.732(6)$, $b=24.75(3)$, $c=10.97(1) \text{ \AA}$, $\beta=100.11^\circ$, $z=4$, fəza qrupu $P2_1/c$.

Şəkil 18.24-də quruluşda molekulun görünüşü atomların nömrələnməsi əsasında təsvir olunur. Onikilik həlqədə C-C məsafəsi $1.46\text{-}1.56 \text{ \AA}$ tərtibində dəyişir, bu məsafə birqat karbon-karbon rabitələrinə uyğun gəlir. Onikilik həlqədə C-C-C bucaqlarının qiyməti $110^\circ\text{-}116^\circ$ arasında dəyişir, iki bucağın qiyməti $\text{C}(10)\text{-C}(11)\text{-C}(12)=120^\circ$ və $\text{C}(5)\text{-C}(6)\text{-C}(7)=123^\circ$ -dir.



Şəkil 18.24. Quruluşda $C_{14}H_{23}Cl_5O_4S$ molekulunun atomların nömrələri ilə təsviri (A.M.Məhərrəmov).

Valent bucaqlarının qiymətinin belə dəyişməsi nə həlqəyə birləşən xlor atomları, nə oksigen atomu, nə də həlqədə C-C məsafəsinin dəyişməsi ilə əlaqədar deyil. Ehtimal ki, valent bucaqlarının və atomlararası məsafənin qiymətlərinin geniş intervalda dəyişməsi molekullararası qarşılıqlı təsirlə əlaqədardır. Kükürd atomu ətrafında oksigen atomları düzgün tetraedr əmələ gətirir, valent bucaqlarının qiyməti tetraedrik bucaqların qiymətinə uyğun 109° -tərtibdədir. Karbon atomları ilə rəbitədə olan O(1) və O(2) atomları ilə kükürd atomu arasındakı məsafələr - 1.56; 1.53 Å, O(3) və O(4) sərbəst oksigen atomları ilə kükürd atomu arasındakı məsafə isə 1.35 Å -dir. Məsafənin kiçilməsini oksigen atomlarının elektroneytrallığının təmin olunması tələb edir. 12-lik həlqədə atomlar üç paralel müstəvilər üzərində yerləşir, iki kənar müstəvilərin hər birində 4 karbon atomu: C(1), C(4), C(7), C(10) və C(3), C(6), C(9), C(12) atomları, aralıq müstəvidə isə iki C(2) və C(5) karbon atomları yerləşir. Onikilik

həlqəyə aid olmayan $O(2)$ və $C(14)$ atomları da sonuncu müstəvi üzərində yerləşir. Belə təsvirdə molekulun məxsusi simmetriyası C_2 olur, quruluşda isə bu simmetriya elementi saxlanılmır.

Evans üzvi birləşmələrin quruluşunda molekulun formasını və rabitənin təbiətini nəzərə alaraq, bir neçə qrup ayırır:

1. Quruluş, sferik simmetriyalı kiçik ölçülü molekulardan təşkil olunmuşdur. Belə quruluşlar yüksək simmetriyaya malik olur, kubik və heksaqonal sıx yerləşmə yaratmaları ilə səciyyələnirlər;

2. Quruluş uzunsov açıq zəncir və ya bir qat C-C rabitəli tsiklik molekulardan təşkil olunmuşdur;

3. Quruluş müstəvi molekulardan təşkil olunmuşdur;

4. Quruluş mürəkkəb molekulardan təşkil olunmuşdur.

Əlaqə qüvvəsinə görə bu dörd əsas qrupun hər birini aşağıdakı yarımqruplara ayırmaq olar:

a) molekullar arasındakı dipolların yaranması;

b) molekullar arasındakı dipolların olması.

c) ion və hidrogen təbiətli rabitələrin olması.

Bu tip quruluşlar arasında kəskin fərq müşahidə olunmur.

Qeyri-üzvi birləşmələrin quruluşuna nisbətən, üzvi birləşmələrin quruluşu aşağısimmetriyalı olur, üzvi birləşmələrin 90%-i monoklinik sinqoniyada kristallaşır.

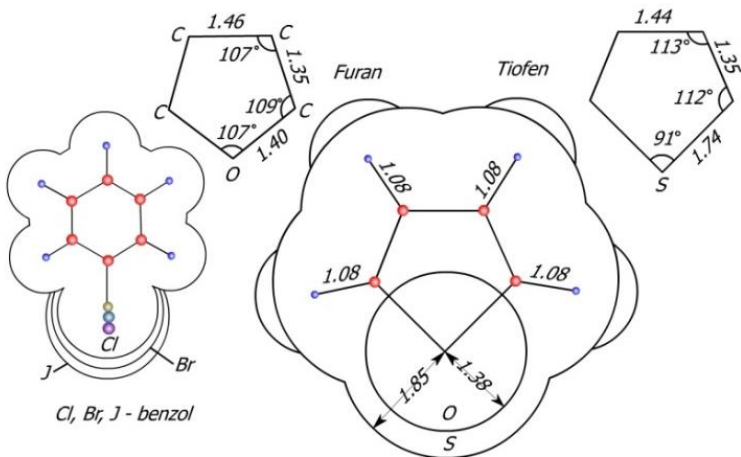
18.1.6. Üzvi kristallarda izomorfizm

İlk dəfə 1896-cı ildə Siamian üzvi birləşmələrdə molekulun formasının bərk məhlulların yaranmasına təsirini qeyd etmişdir. Brauni göstərirdi ki, doymuş alifatik birləşmələr, müvafiq doymamış trans birləşmələrlə bərk məhlul əmələ gətirməyə sisformalardan daha çox meyllidir. Qrim ayrı-ayrı formaların əvəz oluna bilməsini aşağıdakı kimi göstərir: $CH \rightarrow NH_2$ ilə, $Cl \rightarrow CH_3$ ilə, $-N=N-$ \rightarrow $-CH_2-CH_2-$ ilə və s. Porş müəyyən etmişdir ki, hər iki komponentin molekuluları sferik formaya malik olduqda, ölçüləri fərqlənən halda belə, bərk məhlul əmələgətirmə qabiliyyətinə malikdir.

Qeyri-üzvi kristallardan fərqli olaraq, üzvi birləşmələrdə yalnız əvəz olunma (1-ci növ bərk məhlul) izomorfizmi müşahidə olunur. Bu halda bir molekulun digər molekulu əvəz etməsindən söhbət getmir. Ölçüləri yaxın olan molekularda müəyyən atomların, atom qruplarının və ya atomlarla atom qruplarının əvəz olunmasından danışılır. Kükürd atomlarının oksigen atomları, karbon atomlarının dörd valentli Si, Ge, Sn və ya Pb atomları ilə əvəz olunması nəticəsində izomorfizm hadisəsi yaranır. Cl, Br və J saxlayan üzvi birləşmələrin hamısı izomorf olmur. Məsələn: n-dixlorbenzol və n-dibrombenzol izomorf birləşmələri monoklinik sinqoniyada kristallaşır, n-diyodbenzol kristalları isə rombik simmetriyaya malik olur. Həmçinin haloyod-nitrobenzollardan yalnız xlor və brom törəmələri izomorf kristallar yaradır. Həqiqətən, xlor benzol molekulunda xlor atomunun digər halogenlə əvəz olunması ilə oxşar formalı molekul alınsada, bu molekulun həndəsi eyni hesab etmək olmaz. Bir-birini əvəz edən atomların inkrementlərinin eyniliyini də demək olmaz. Şəkil 18.25-də görüldüyü kimi, Cl, Br və J atomlarının inkrementləri təxminən eyni formalıdır, ancaq molekulda oksigen atomunun kükürd atomu ilə əvəz olunması molekulun formasını nəzərə çarpacaq dərəcədə dəyişir.

Ümumiyyətlə, müəyyən sıranın kənar üzvləri izomorf olan halda, sırada yaranan kristalların hamısı izomorf olur. Məsələn: 2,4 dihaloidanilinlər sırasının üç üzvünün hamısında kristallar izomorfdur.

Halogen atomlarının miqdarı çox olan halda da analoji sıra mövcuddur. Triklirik sinqoniyada kristallaşan 3,4,5-trihaloidnitrobenzol sırasında kristallar izomorf olur: 3,4,5-trixlor-, 3,4-dixlor-5-brom-, 3,5-dixlor-4-brom-, 3,4-dibrom-5-xlor-3,4-dibrom-4-xlor- və 3,4,5 tribromnitrobenzol; həmçinin 4-xlor-3,4-diyod, 5-xlor-3,4-diyod-, 5 brom-3,4-diyod- və 3,4,5-triyodnitrobenzolun monoklinik sinqoniyaya aid olan kristalları izomorfdur. Bu sırada bir yod atomu olan birləşmələrin hansı sıraya aid olması hal-hazıra qədər məlum deyildir.



Şəkil 18.25. Atomu atomla əvəz etdikdə molekulların şərti eyniliyi; a) haloyodbenzol, b) furan və tiofen.

Bu sıradan məlum olur ki, xlor, brom, yodsaxlayan molekulların həndəsi eyniliyi, onların izomorf kristallar əmələ gətirməsi üçün kifayət edir.

Izomorf kristalların stabilliyi üçün molekulların qarşılıqlı təsirinin tarazlığı və onların bir-birinə nəzərən kiçik yerdəyişməsi kifayət edir. Qeyri-üzvi kristallarda izomorfizm hadisəsinin yaranma şərtlərindən biri kimi, əvəz olunan hissəciklərin radiusları fərqinin 15%-dən çox olmaması göstərilirdi. Əlbəttə, bu ədəd quruluş tipindən asılı olaraq dəyişə də bilər. Üzvi kristallarda da bərk məhlulun yaranma şərtlərindən biri kimi əvəz olunmada iştirak edən hissəciklərin həcmələri fərqinin 15%-dən çox olmaması göstərilir.

Üzvi kimyada müəyyən birləşmələr mövcuddur ki, birləşmələrin biri digərindən müəyyən radikalların əvəz olunması ilə alınır, bu hadisəyə şərti izomorfizm hadisəsi (izotip) deyilir. Məlumdur ki, hər bir üzvi birləşmənin quruluşunda R-X tip qruplar olur, burada X=OH, NO₂, NH₂, COOH və s., R-karbohidrogen radikallarıdır. Aydınır ki, X-funksional qrupları və molekullar müxtəlif formaya malik olur. Müəyyən tip

radikallarla bir-birindən fərqlənən iri molekullar şərti izomorf molekullar adlanır. Belə molekullarda elementar qəfəs parametrləri müəyyən tərtibdə dəyişir, quruluşun simmetriyası isə eyni olur. Məsələn, naftalinin β -törəmələrində – β -naftalin, β -metil $a=7.75-8.6$ Å, $b=5.94-6.08$ Å, $c=17.0-18.40$ Å, $\beta=103^{\circ}16'-119^{\circ}48'$; fəza qrupu $P2_1/a$, $z=4$ olur (bax homotipiya).

Beləliklə, üzvi birləşmələrdə bərk məhlul yaratmaq meyli bilavasitə molekulların forma və ölçülərindən asılı olur. Bərk məhlul əmələ gətirən fazalar ölçüləri və formaları yaxın olan molekullardan təşkil olunur. Məsələn: tiofen (5-lik həlqə) tetraqonal, benzol (6-lıq həlqə) isə rombik sinqoniyada kristallaşır. Bu molekulların ölçüləri yaxın olduğundan, istənilən nisbətdə bir-birini əvəz edərək bərk məhlul yarada bilirlər.

Üzvi kristallarda bərk məhlulun yaranmasında bir sıra qanunauyğunluqlar göstərilir:

1. Tsiklik birləşmələrdə zəncirvari birləşmələrə nisbətən bərk məhlul əmələgətirmə meyli güclü olur;

2. Tsiklik və heterotsiklik karbohidrogenlərdə eyni miqdarda həlqələr olduqda bərk məhlul yaranır;

3. Xlortörəmə və analoژی olaraq brom törəmələr bərk məhlul yaradır;

4. Flüortörəmələr, xlor-, brom- və yod törəmələrə nisbətən az bərk məhlul yaratma qabiliyyətinə malik olur;

5. Hidrogen atomunun OH, NH₂, NO₂, CH₃ qrupları və ya F atomu ilə əvəz olunması nəticəsində bərk məhlul yaranır;

6. CH₃ qrupunun halogenlərlə (F, Cl, Br, Ж) və ya OH qrupu ilə izomorf əvəz olunması nəticəsində bərk məhlul yaranır;

7. Aminoqrupların hidrosil qrupları ilə əvəz olunmasında bərk məhlul yaranır;

8. Kükürd atomları oksigen, selen və tellur atomları ilə, selen atomları isə tellur və ya oksigen atomları ilə əvəz olunduqda bərk məhlul yaranır.

18.1.7. Üzvi kristalların quruluşunda homotipiya

1980-cı illərdə qeyri-üzvi birləşmələrin və mineralların quruluşunda polisomatik sıralar ayrılmışdır ki, bu sıralarda müxtəlif tərkibli iki quruluş modulunun nisbətinin dəyişməsindən asılı olaraq oxşar quruluşlar yaranır. Alınan quruluşlarda qəfəsin iki parametri sabit qalır, üçüncü parametr isə qanunauyğun olaraq dəyişir. Bu qanunauyğunluq üzvi kristalların quruluşlarında da müşahidə olunur və hadisə homotipiya adlanır.

Bir sıra üzvi birləşmələrdə hər bir növbəti molekul ondan əvvəlki molekula müəyyən sayda atom qrupları əlavə etməklə alınır. Bu quruluşlar elementar qəfəsin parametrinin bir istiqamətdə qanunauyğun dəyişməsi ilə fərqlənir. Quruluşda fərq molekulun uzanma istiqamətində yaranır. Təcrübə göstərir ki, belə molekullar oxşar sıx yerləşmələr yaradırlar. Bir birləşmədən digərinə keçdikdə quruluşun simmetriyasının sabit qalması ilə yanaşı, artan parametrə perpendikulyar kəsilişdə molekulun sıx yerləşməsi də dəyişmir. Bu hadisəni A.I.Kitayqorodski homoloji izomorfizm adlandırır.

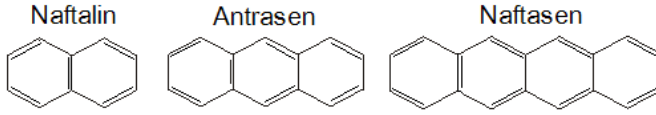
Ümumi tərkibi C_4H_{2n+2} olan normal parafin karbohidrogenlərinin quruluşlarında elementar qəfəslərin a və b parametrləri təxminən eynidir, c parametri isə karbohidrogen zənciri istiqamətində qanunauyğun olaraq artır:

| | | | | | |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Birləşmə | C_7H_{16} | C_9H_{20} | $C_{11}H_{24}$ | $C_{13}H_{28}$ | $C_{15}H_{32}$ |
| c parametri Å | <u>10.7</u> | <u>13.3</u> | 15.9 | 18.45 | 21.0 |
| | $C_{17}H_{35}$ | $C_{19}H_{40}$ | $C_{21}H_{44}$ | $C_{23}H_{48}$ | $C_{25}H_{52}$ |
| | 23.6 | 26.2 | 28.7 | 31.0 | <u>33.6</u> |
| | $C_{27}H_{56}$ | $C_{29}H_{60}$ | $C_{31}H_{64}$ | $C_{35}H_{72}$ | |
| | 36.2 | 38.8 | <u>42.5</u> | 46.2 | |

(xətlər müəlliflər tərəfindən proqnozlaşdırılan molekullara uyğundur)

Homotipiya yalnız uzunsov molekullarda əmələ gəlmiş, kondensə olunmuş sistemlərdə də müşahidə olunur.

Məsələn:

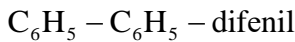


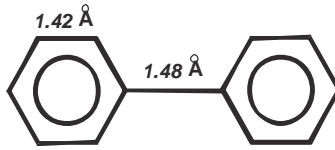
Bu molekullar monoklinik (naftalin, antrasen) və triklirik (naftasen) sinqoniyalarda kristallaşrlar, elementar qəfəs iki molekul saxlayır ($z=2$). Quruluşların iki parametrlərində oxşarlıq müşahidə olunur, c parametri isə fərqlənir. Hər üç kristalda molekulun uzunluğu c parametri ilə üst-üstə düşür. Antrasenin c parametri naftalinin uyğun parametrindən 2.52 \AA az olursa, naftasen molekulunun c parametrlərindən 2.33 \AA az olur. a və b parametrlərinin yaxınlığı hər üç kristalın quruluşunun ab proyeksiyasında molekulun yerləşməsində oxşarlığın sübutudur. Birinci iki kristalda simmetriyanın eyniliyi bu oxşarlığı bir daha təsdiq edir, üçüncü kristalda simmetriyanın fərqli olması, uyğun laylarda molekulun müəyyən qədər fərqli yerləşdiyini göstərir.

Polifenil kristallarında da homoloji sıra müşahidə olunur.

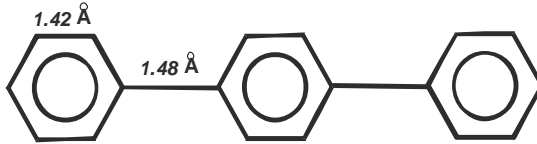
| | a | b | c | β | Z | Fəza qrupu |
|--------------------------|------|------|-------|--------------|-----|------------|
| Bifenil | 8.04 | 5.51 | 9.39 | 94.5° | 2 | $P2_1/a$ |
| Terfenil | 8.04 | 5.60 | 13.59 | 95° | 2 | $P2_1/a$ |
| Tetrafenil (Kvaterfenil) | 8.05 | 5.55 | 17.81 | 95.8° | 2 | $P2_1/a$ |

Göründüyü kimi, bu kristalların quruluşunda a və b parametrlərinin və β -bucağının qiyməti, demək olar ki, dəyişmiş. Bu göstərir ki, molekulun uzunsov oxunun istiqaməti qəfəsin c parametrlərinə çox yaxındır. Homoloji sıranın bir üzvündən digərinə keçdikdə c parametrlərinin 4.2 \AA dəyişməsi quruluşlar arasında qanunauyğunluğun olmasına sübutdur.

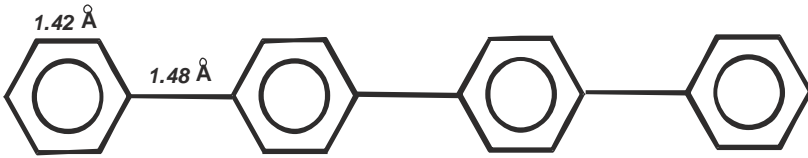




$C_6H_5 - C_6H_4 - C_6H_5$ – terfenil



$C_6H_5 - C_6H_4 - C_6H_4 - C_6H_5$ – tetrafenil

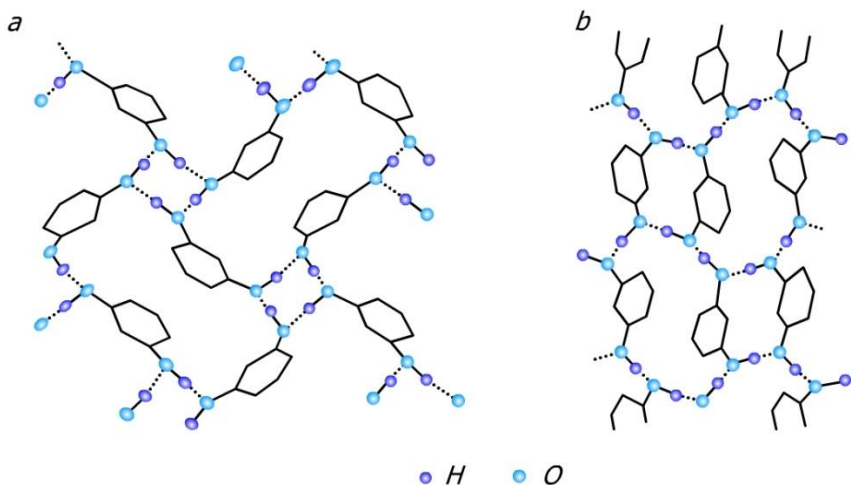


Göstərilən sırada bir molekul digərindən nüvələr arasındakı C-C rabitəsinin uzunluğu və benzol nüvəsinin diametrinin qiyməti qədər qısa olmalıdır. Əgər benzol nüvəsinin «diametri» $2 \times 1.39 = 2.78$ Å olarsa, bu halda nüvələr arasındakı C-C rabitəsinin payına 1.42 Å düşür, bu qiymət ümumi qəbul olunmuş qiymətdən bir qədər kiçikdir (ehtimal olunan ədəd 1.47 Å). Meylliyin 0.05 Å olması, baxılan quruluşlarda molekulun sıxyerləşməsinin və molekulyar radiusların oxşarlığına sübutdur.

18.1.8. Üzvi kristallarda polimorfizm

Üzvi birləşmələrdə polimorfizm hadisəsi molekulun əsasən hidrogen rabitəsi ilə bağlı olduqda mümkün olur. Eyni üzvi birləşmənin polimorf formaları molekulun quruluşuna görə yox, onların qarşılıqlı yerləşməsinə və ya qarşılıqlı təsirinə görə bir-birindən fərqlənirlər.

Üzvi birləşmələrdə polimorfizm hadisəsinə tipik misal m-di-hidrooksibenzolun, (OHC₆H₄OH) modifikasiyalarını göstərmək olar. β -formada benzol həlqəsi qəfəsin c parametrinə perpendikulyar yerləşir, α -formada isə həlqə c parametri ilə müəyyən bucaq əmələ gətirir. α -forma 70.8°C-dən aşağı temperaturda, β -forma isə yuxarı temperaturda stabildir. $\alpha \leftrightarrow \beta$ çevrilməsi enantiotropdur. α -formanın sıxlığı 1.27 q/sm³, β -formanın sıxlığı 1.29 q/sm³. Hər iki halda rabitənin tipi fərqli olsa da hidrogen rabitəsi yaradan oksigenlər arasında məsafə 2.7 Å -dır (şəkil 18.26).



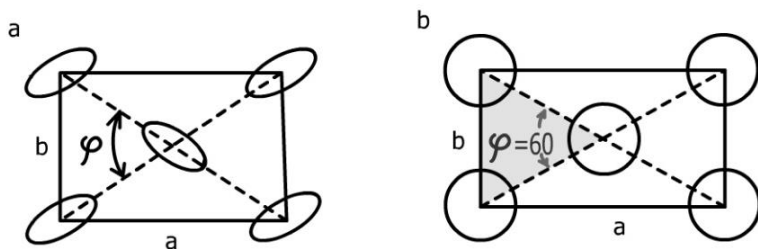
Şəkil 18.26. Dihidrooksibenzolun polimorf formaları:

a) α -forma, b) β -forma.

Bəzi hallarda üzvi kristallarda modifikasiyalar bir-birindən molekulların fırlanmasına görə fərqlənir. Məsələn: doymuş karbohidrogen-parafin sırasının C₂₉H₆₀ kristalının quruluşunda, karbohidrogen zəncirləri c parametri istiqamətində yerləşir. Şəkil 18.27 karbohidrogen zəncirinə perpendikulyar kəsilişdə quruluşun təsviri verilir.

Enantiotrop çevrilmə prosesində rombik α -forma

yüksəktemperaturlu β -formaya keçdikdə, əsas qəfəsin diaqonalları arasında yerləşən φ -bucağının qiyməti dəyişir. Bu bucaq α -formada 60° -dən fərqli, heksaqaonal formada isə 60° olur. Temperaturun artması ilə kristalın dəyişməyə məruz qalması, a və b istiqamətlərində istidən genişlənmənin dəyişməsi ilə əlaqədardır. $\varphi=60^\circ$ olan halda molekul c parametri istiqamətində fırlanma imkanına malik olur. Bu zaman fırlanan silindrlər heksaqaonal sıxyerləşmə əmələ gətirdikləri üçün, kristal quruluşu daha simmetrik olur.



Şəkil 18.27. Doymuş karbohidrogen $C_{29}H_{60}$ modifikasiyalarının kristal quruluşu: a)rombik, b) heksaqaonal forma.

Beləliklə, üzvi kristallarda polimorf çevrilmələr, elementar qəfəsdə molekulların oriyentasiyasının dəyişməsinin və ya fırlanmasının nəticəsidir.

18.2. Kompleks birləşmələrin kristallokimyası

Son illərdə rentgen quruluş təhlili üsulunun tətbiqi ilə əlaqədar müxtəlif tip metallik elementlərin kompleks birləşmələrinin kristal quruluşu geniş öyrənilmişdir. Quruluş haqqında informasiyanın çox olmasına baxmayaraq, kompleks birləşmələrin quruluşlarının araşdırılması indiyədək konkret kristallokimyəvi qanunauyğunluqlar çıxarmağa imkan verməmişdir. G.B.Bokiyə görə, aşağıdakı quruluş əlamətləri ilə

səciyyəlonən kristallik fazaları kompleks birləşmələr sinfinə aid etmək olar:

a) kristal quruluşlarında güclü rabitə ilə bağlı atom qruplaşmaları olur, bu qruplar quruluş formulunda kvadrat mötərizə ilə ayrılır və kompleks adlanır;

b) kompleksdə atomlar mərkəzi və ya kompleks əmələ gətirən atom ətrafında toplanır;

c) mərkəzi atom - metallik atom olur və onun koordinasiya ədədi əsasən formal valentliyindən çox olur.

Kompleks mənfi, müsbətyüklü və ya neytral ola bilər. Məsələn:

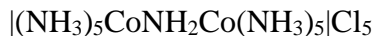


Birincidə kompleks mənfi, ikincidə müsbətyüklü və üçüncüdə isə neytral olur.

Eyni bir birləşmədə komplekslərin sayı müxtəlif ola bilər, ədəbiyyatda bir-, iki və üçkompleksli birləşmələr ətraflı öyrənilmişdir. Məsələn:



Göstərilən tip birləşmələrdən iki-, üç- və çoxnüvəli komplekslər fərqlənir. Bu tip komplekslər ümumi addentlərə malik olur. Məsələn:



Kompleks birləşmələrin ümumi halda təsnifatı əsasən metalın k.ə. və kompleksin formasına görə aparılır.

Kompleks birləşmələrin quruluşunda k.ə. 6 və oktaedr formalı koordinasiya çoxüzlüyə malik komplekslər daha çox yayılmışdır. Belə quruluş elementi $K_2[PtCl_6]$ -tərkibli birləşmənin quruluşu üçün səciyyəvidir. Quruluşda $[PtCl_6]^{2-}$ oktaedrləri üzvlərə mərkəzləşmiş kubik qəfəsin düyünlərində yerləşir və bir-birilə K atomları vasitəsilə bağlanır. Quruluşda Pt-Cl rabitəsi kovalent, $[PtCl_6]^{2-}$ kompleksi ilə K atomları arasında rabitə isə ion tiplidir. Bu əlamətlər atomlararası məsafələrlə bir daha təsdiq olunur. Pt-Cl məsafəsi 2.33 Å, atomların kovalent radiusları cəmi 1.31 Å + 0.99 Å = 2.30 Å, atomların ion radiuslarının cəmi isə 0.64 Å + 0.81

$\text{\AA} = 2.45 \text{\AA}$ -dir.

Kompleksin tərkibindən asılı olaraq, birləşmələrin ionlara parçalanması, onların kristallokimyası üçün xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bəzi hallarda $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ kompleks birləşməsinin kimyəvi tərkibi səhvən $\text{PtCl}_4\cdot 2\text{KCl}$ formulunda verilir. Bu birləşmə dissosiasiyaya məruz qaldıqda isə üç iona ayrılır: 2K^+ və $[\text{PtCl}_6]^{2-}$.

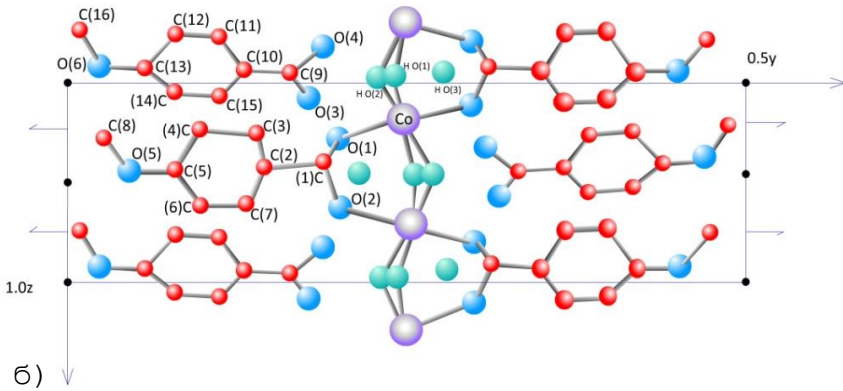
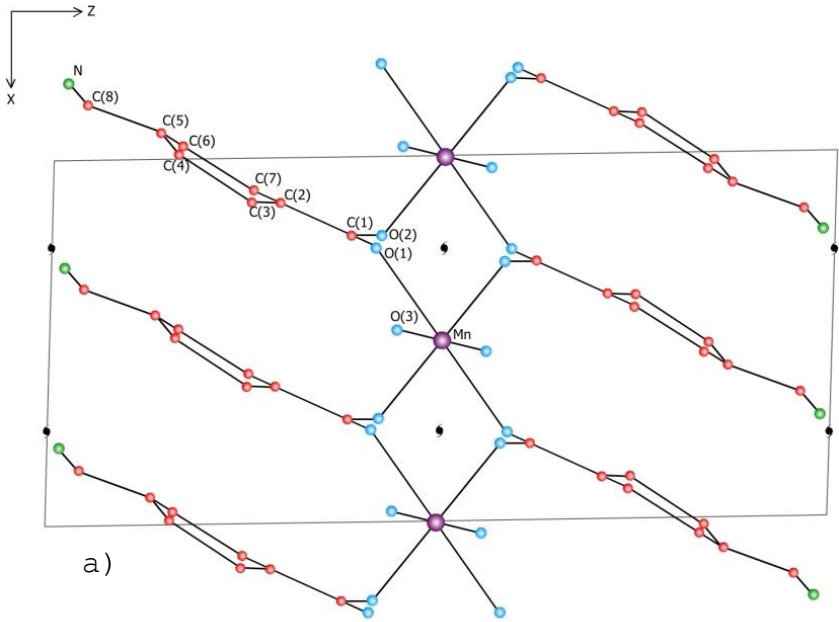
K, Rb, Cs, Tl və F, Cl, Br, J ionları saxlayan kompleks-birləşmələrin quruluşunda, iriölçülü birvalentli kationlarla qələvi elementlərin anionları, əsasən sıxyerləşmə əmələ gətirir. Kompleks əmələ gətirən metallik atomlar isə qismən oktaedrik və ya tetraedrik boşluqlarda yerləşir. Əgər sıxyerləşmənin əmələ gəlməsində iştirak edən atomlardan biri olmasa, yəni sıxyerləşmənin özündə vakansiya yaranan halda, kompleks birləşmənin stabilliyi kəskin azalır. Bu boşluğa və ya vakansiya su molekulu daxil olması kompleksin stabilliyini bərpa edir. Belə hallarda su molekulu addent ola da bilər, olmaya da. Məsələn: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ kompleks birləşmədə su molekulu addent kimi iştirak edir.

Bir sıra hallarda birləşmələrin quruluşunda addentlərin vəziyyəti sıxyerləşmənin tipini təyin edir. Belə ki, diaminlərin molekulyar quruluşunda cis-izomer heksaqonal, trans-izomer isə kubik sıxyerləşmədə kristallaşır.

Trans- $\text{K}_2[\text{PtCl}_4\text{Br}_2]$ birləşməsinin kristal quruluşu kubik sinqoniyada kristallaşır və qəfəs parametrlərinin ölçüsü $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ və $\text{K}_2[\text{PtBr}_6]$ kristallarının qəfəs parametrləri arasında müəyyən qiymət alır. Bu onu göstərir ki, quruluşda Br-Pt-Br atomları hər üç koordinat oxları istiqamətlərində statistik paylanır. Bu hadisə afitozomorfiyamin xüsusi bir halıdır. Kompleks birləşmələrdə kompleksmələgətiricilər əsasən d-metalların atomlarıdır. Kompleks birləşmələrin quruluşları üçün ən çox d^2sp^3 -oktaedr, sp^3 və ya d^3s -tetraedr və dsp^2 -kvadrat hibridləşmə tipləri və uyğun koordinasiya çoxüzlülər səciyyəvidir.

$\text{Mn}(\text{n-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ monoklinik sinqoniyada kristallaşır, elementar qəfəsin parametrləri $a=7.439$, $b=6.682$, $c=15.760 \text{\AA}$, $\beta=96.68^\circ$, $z=2$, fəza qrupu $P2_1/a$ -dir (şəkil 18.28a). Mn-atomu

simmetriya mərkəzində yerləşir, dörd oksigen atomu və iki su molekulu onun ətrafında oktaedr formalı koordinasiya qrupu yaradır. Sianbenzoat kompleksində Mn-atomları öz aralarında bidentat-karboksil qrupunun körpüsü ilə birləşir. Mn-oktaedrinə Mn-O məsafəsi 2.21 və 2.31 Å, Mn-H₂O məsafəsi 2.16 Å-dir. Sianbenzoat kompleksində C-O məsafəsi 1.20 və 1.25 Å, C-C məsafəsi isə geniş intervalda dəyişir – 1.33-1.62Å. Kobalt parametaoksibenzoat üç hidrat – Co(n-CH₃OC₆H₄COO)₂·3H₂O, monoklinik sinqoniyada kristallaşır, elementar qəfəsin parametrləri a=6.936, b=40.91, c=6.237Å, β=95.75°, z=4, fəza qrupu P2₁/c. Quruluşda (şəkil 18.28b) üç su molekulundan ikisi və karboksilat qruplarının oksigenləri Co-atomlarının koordinasiyasını altıya tamamlayır. Co-oktaedrləri su molekullarından yaranan tilləri ilə birləşərək c parametri istiqamətində sütun əmələ gətirir. Turşu anionun bir qismi və üçüncü su molekulu quruluşun boşluqlarında yerləşir. Co-oktaedrinə dörd Co-O məsafəsinin 2.18-2.26Å, karboksilat molekuluna daxil olan oksigen atomları ilə məsafənin 1.95 və 2.04 olması, oktaedrlərin müəyyən qədər deformasiyaya uğradığını göstərir. Metal oktaedrinə H₂O-Co-H₂O bucaqları 83°-93° arasında dəyişir, O₁-Co-O₂ bucağı ≈180° olur. Kobalt atomunun koordinasiyasına



Şəkil 18.28. a) $\text{Mn}(\text{n-CNC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
 b) $\text{Co}(\text{n-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ kristal quruluşlarının təsviri.

daxil olan oksigen atomları ilə karbon atomlarının məsafəsi 1.24\AA -dir, bu koordinasiyaya daxil olmayan analoژی atomlararası

məsafədən(1.28Å) kiçikdir. Quruluşun əmələ gəlməsində hidrogen rabitəsinin xüsusi rolu vardır. Bu rabitə hər üç su molekulunda yaranır və bu halda H₂O(3) tetraedrin təpələri istiqamətinə yönəlmiş dörd rabitədə iştirak edir. H₂O(3) molekulu koordinasiya sularla (H₂O)₁, (H₂O)₂ iki rabitə, sərbəst anion turşusunun oksigenlərilə (O₃, O₄) də iki rabitə yaradır. Rabitə yaradan H₂O və oksigenlər arasında məsafə $(\text{H}_2\text{O})_3-\text{O}'_4=2.60\text{Å}$, $(\text{H}_2\text{O})_3-\text{O}'_3=2.71\text{Å}$, $(\text{H}_2\text{O})_3-(\text{H}_2\text{O})_1=2.70\text{Å}$, $(\text{H}_2\text{O})_3-(\text{H}_2\text{O})_2=2.63\text{Å}$ -dir. Şəkil 18.28b-də təsvir olunan quruluş fragmentləri H-rabitəsi ilə bağlanaraq vahid karkas tip quruluş yaradır (Çıraqov F.M. 1987 il).

Tetraedrik-dördlük koordinasiya iki valentli kobaltın kompleks birləşmələri üçün də səciyyəvidir.

Son illərdə (1970-1988-ci il) X.S.Məmmədovun rəhbərliyi ilə aminobenzoat turşularının nadir torpaq elementləri ilə, müxtəlif tip kompleks birləşmələrinin kristalları alınmış və quruluşları öyrənilmişdir. Bu birləşmələrin əksəriyyətinin quruluşunda metal atomları üçün altıdan böyük koordinasiya ədədləri müəyyən edilmişdir. Nadir torpaq elementlərin, sirkon, barium, kalsium və digər iri metalların kompleks birləşmələrinin quruluşunda 7 və 8-lik k.ə. (birinci üçün triqonal prizma+yarımkəndr, ikinci üçün isə tomson kubu konfigurasiyaları səciyyəvidir) təyin edilmişdir.

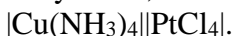
Kompleks əmələgətirmə qabiliyyəti keçid metalların atomlarında güclüdür. d_0-d_5 arasında mərkəzi atomun koordinasiya ədədi 8,7 və 6 olur. d -metallar üçün ən xarakterik koordinasiya altıdır (oktaedr). d_6-d_{10} intervalında elektronların sayı artdıqca, koordinasiya ədədinin azalması müşahidə olunur - 5,4; d_{10} olan halda isə koordinasiya ədədi 3 və 2 olur. Koordinasiya ədədinin dəyişkənliyi ikivalentli mis atomları saxlayan birləşmələrdə çox müşahidə olunur.

Kompleks birləşmələrin quruluşunda, V yarımqrupun metalları üçün səciyyəvi olan metal-metal rabitəsi aşkar edilmişdir. II-IV qrupda yerləşən metallarının d -örtüyü dolduğundan bütün hallarda Me-Me-rabitəsində s və p -elektronları iştirak edir. Ib, IVa, VIIIa yarımqrupunun keçid metallarında da Me-Me rabitəli

kompleks birləşmələr yaranır. Me-Me rabitələri aralıq liqandların vəziyyətindən asılı olaraq müxtəlif tip ola bilər və eyni bir metal üçün Me-Me məsafələri geniş intervalda dəyişir.

$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{H}_2\text{O}$ birləşməsinin quruluşunda iki nüvəli kompleks yaranır və Cu-Cu məsafəsi 2.45 Å olur. Cr və Mo metalları da göstərilən komplekslə izostruktur quruluş yaradır.

Bir sıra hallarda, kompleksin quruluşunda metal atomları (-Me-Me-Me-) zəncirləri əmələ gətirir. Belə quruluş maqnsuzunun $|\text{Pt}(\text{NH}_3)_4||\text{PtCl}_4|$ -tərkibli kompleksində təyin edilmişdir. Bəzi kompleks birləşmələrin quruluşunda Me-Me rabitəsini müxtəlif tip metal atomları yaradır, məsələn:

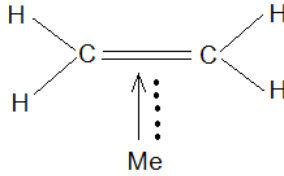


Kompleks birləşmələrin quruluşlarında metalların liqandları üzvi və ya qeyri-üzvi radikallar və ya molekullar ola bilər. Əgər mərkəzi atomun liqandla əlaqəsi karbon atomu vasitəsilə olarsa, belə kompleks birləşmələr metal üzvi birləşmələr adlanır. Ümumiyyətlə, belə ayırma şərtidir, kompleks birləşmə ilə metal üzvi birləşmə arasında elə kəskin fərq olmur. Hər iki halda metalla liqand arasında kovalent rabitə olur.

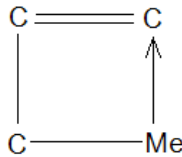
Bəzi hallarda kompleks əmələ gətirən metalla liqand arasında xüsusi növ kimyəvi rabitə müşahidə olunur, yəni eyni bir metal atomu, bir neçə karbon atomu ilə rabitə yaradır. Bu tip rabitə π -rabitəsi adlanır. Hazırda π rabitəli komplekslərin müxtəlif növləri müəyyən edilmişdir. Belə rabitə əsasən Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Rh, Pd, Ru, Os, Pt və s. metalların komplekslərində müşahidə olunur.

π -kompleksi əmələ gətirən metal atomları 4-, 5-, 6-, 7- və daha çox karbon saxlayan həlqələrə birləşə bilər. π rabitəsi yalnız tsiklik karbonlarla yox, qeyri-tsiklik molekullarla da yarana bilər. Bəzən isə tsiklik molekullarda bütün karbon atomları metallarla π -rabitəsi yaratmır.

π -kompleksi üçün ən sadə hal, metal atomlarının etilen molekuluna birləşməsidir, məsələn:



Çox hallarda eyni kompleksdə π və σ -rabitəsinin əmələ gəlməsi müşahidə olunur, məsələn:



π -rabitəsi olan halda rabitə yaradan liqandlar metal atomlarının koordinasiyasında bir yer tutur. Məsələn: seyz duzunun - $\text{K}[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{Cl}_3]\text{H}_2\text{O}$ quruluşunda Pt-atomunun k.ə. beş yox, dördlük - kvadrat konfigurasiyalı koordinasiya kimi təyin olunur.

Beləliklə, kompleks birləşmələrin quruluşunda əsas əlamətləri, liqandların formasını, metal atomların koordinasiya ədədini və quruluşda komplekslərin qarşılıqlı təsirini hesab etmək olar.

TƏBİƏTDƏ SIMMETRIYA

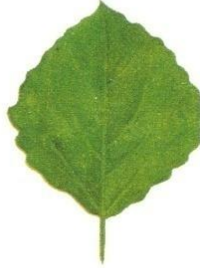
Ətraf aləm haqqında təsəvvür canlı və cansız varlıqların xarici formaları əsasında yaranır. Təbii proseslər nəticəsində yaranan bu və ya digər cisim və varlıqların formasını öyrənən bitkilərin morfologiyası, onurğalılarda morfologiyası, kristallomorfologiya, geomorfologiya və s. kimi elm sahələri mövcuddur.

Görkəmli alman şairi və təbiətşünası İoqann Volfqanq Hötenin (1749-1832) yeganə arzusu «üzvi cisimlərin forması, yaranması və çevrilməsi» barədə təlim yaratmaq olmuşdur. Bu təlimin əsas obyekt bitkilər və canlı aləm idi. I.V.Höte üzvi təbiəti, daş və kristallik aləmdən kəskin fərqləndirirdi. Bu fikirlər XVIII əsrdə «təbiətin pilləli» inkişaf formasının geniş yayıldığı bir dövrə təsadüf edirdi. Bu inkişaf daş və duzlardan başlayır, insanlarda başa çatırdı. Bütün bu «nəzəriyyələr» müxtəlif təbii cisimlərin xarici formalarının oxşar əlamətlərə malik olmalarına əsaslanırdı. Fransız təbiətşünası Jak Batista Robin (1735-1820) göstərir ki, təbiətin bütün cəhdləri bir məqsədə – insan yaratmağa istiqamətlənmişdir. İnsanın yaranması təbiətin ən böyük nailiyyətidir. Cisimlər müxtəlifliyi çoxluğunda oxşarlığın aşkarlanmasının yeganə vasitəsi simmetriyadır. Xarici oxşarlığın simmetriya baxımından tədqiq olunması bəzi hallarda geniş ümumiləşdirilmiş qanunauyğunluqların aydınlaşdırılmasına imkan yaradır.

Canlı və cansız aləmdə müşahidə olunan qanunauyğunluqları özündə əks etdirən simmetriya kainatın ən mühüm hadisələrindən biridir. Simmetriya anlayışı müəyyən səviyyədə, sadə və mürəkkəb şəkildə insanlar tərəfindən inkişaf etdirmişdir. Simmetriya formaların düzgünlüyü, mütənasib bölgüsü, dövriyyə və yerləşməsinin harmoniyası ilə əlaqədardır. O, insanların düşüncə tərzində, xəyallarında gözəllikləri əks etdirən əsas amillərdən

biridir.

Həqiqətən bitkilərin, canlıların və hətta daşların formalarında müəyyən ümumilik, yaxud müxtəlif cisimlərə oxşarlıq verən səbəblər mövcuddurmu? Morfologiyada ümumi cəhətlərin əsasında simmetriya durur. Məsələn, kəpənək, yarpaq və böcək formaları bir simmetriya müstəvisi ilə səciyyələnir, (şəkil 19.1) yəni bu formaları aynada bir-birinin əksi olan iki hissəyə ayırmaq olar.



Şəkil 19.1. Bir simmetriya müstəvisinə malik formalar.

Görkəmli alim Pyer Kürinin (1859-1906) ilk tədqiqatları simmetriyaya həsr olunmuşdur. Küri göstərmişdir ki, cismin

formasında yalnız cismin yarandığı mühitin simmetriyasına uyğun simmetriya elementləri saxlanır, yaxud mühitin simmetriyası cismin simmetriyasında öz əksini tapır (şəkil 19.1). Bu qanunauyğunluq bitkilər aləmində daha aydın görünür. Yer səthinə paralel, horizontal inkişaf edən varlıqlar simmetriya müstəvisinə, perpendikulyar, şaquli inkişaf edən varlıqlar isə (göbələklər, çiçəklər, ağaclar) şüa və ya radial simmetriyaya malik olurlar – $L_{\infty}P$ (şəkil 19.2).



Şəkil 19.2. Şüalı və ya radial simmetriyalı formalar.

Beləliklə, yalnız simmetriya müxtəlif cisimlərə bir həndəsi mövqedən baxmağa imkan verir.

Canlı aləmlə kristalların fərqli əlamətlərindən biri sonuncuların

müstəvi üzlərə və düz tillərə malik olmasıdır. XVIII əsrdə Karl Linney (1707-1778) göstərirdi ki, kristallik cisimlər öz konturlarının düzxətli olması ilə canlılardan və bitkilərdən fərqlənirlər. Akademik D.V.Nalivkin (1889-1982) «Kristallar düzxətli simmetriyaya, canlılar isə əyrixətli simmetriyaya malikdirlər» deməklə bu iki aləmin fərqi göstərmişdir.

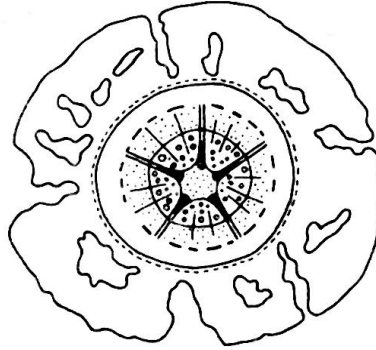
Yalnız simmetriya oxlarına malik kristallarda və canlılarda sağ və sol formaların olması müşahidə olunur. Lui Paster (1822-1895) biokimyəvi proseslər nəticəsində əmələ gələn məhsullarda, bir qayda olaraq sağ və ya sol izomerlərin üstünlük təşkil etdiyini kəşf etmişdir (izomerlər-kimyəvi tərkibi eyni, molekulunda atomları fərqli vəziyyədə yerləşən birləşmələrdir).

1950-ci illərdə genetik kodu daşıyan molekulların spiral quruluşlarında asimmetriklik təyin olundu. Bir sıra görkəmli alimlər bu əlamətin həyatın inkişafının əsası olduğunu göstərdilər.

Bioloqlar canlı aləmin yerləşdiyi fəzanın özünün «asimmetrik» səciyyəsi, kristalloqrafik dildə desək, canlı aləmdə inversiya oxu, inversiya mərkəzi və simmetriya müstəvisinin mümkün olmadığı qənaətinə gəlmişlər.

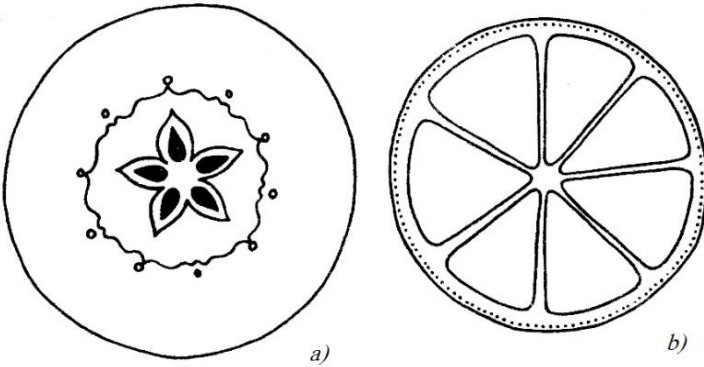
Canlı və cansız aləmin simmetriya baxımından fərqli cəhətlərindən əsas biri, canlı aləmdə beşərtibli simmetriya oxunun geniş yayılmasıdır. «Virus» kristalları kristalloqrafik simmetriyaya tabe olmayan $6L_510L_315L_215PC$ simmetriya qrupuna malik ikosaedr formasındadır.

Məlumdur ki, meyvələrin kökü əsas kökdən və ondan ayrılan əlavə şaxələrdən ibarətdir. Kökün en kəsiyinin zolaqlarında müşahidə olunan simmetriya həmin bitkinin meyvələrində də əksini tapır. Alma və armud ağaclarının köklərinin en kəsiyinə nəzər salsaq (şəkil 19.3), əsas özək hissəsinin simmetriyası L_55P -dir.

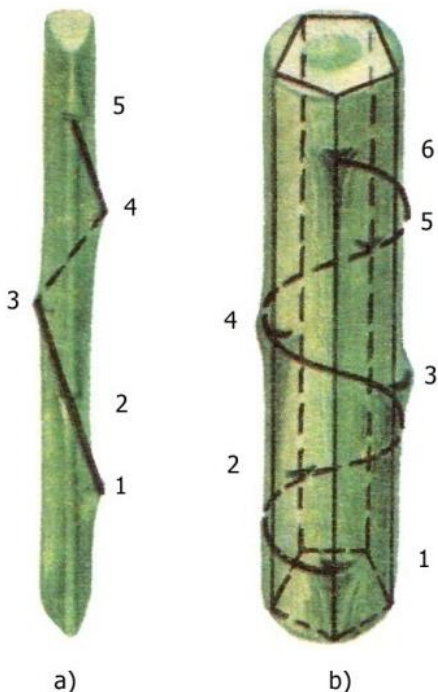


Şəkil 19.3. Armudun kökünün en kəsiyi.

Bu simmetriya qrupu alma və armud meyvələrinin en kəsiyində – tumların yerləşməsində də müşahidə olunur. Özəkdən kənara çıxan sağ və sol köklərin və gövdədə budaqların yerləşmələri isə 5_2 vintvari oxun simmetriyasına uyğundur (şəkil 19.5).



Şəkil 19.4. Alma və armudun meyvəsinin en kəsiyi (L_55P) (a) portağalın en kəsiyi (L_77P).



Şəkil 19.5. Bitkinin gövdəsində vintvari oxlar: $3_1(a)(1/3)$; $5_2(b)(2/5)$.

Nə üçün bir sıra bitkilər və canlılarda kristallarda qadağan olunmuş simmetriya elementləri mümkündür? Başqa sözlə, canlı təbiətin nümayəndələri arasında, bərkimiş, kristallaşmış, «ölü» maddələr üçün səciyyəvi olmayan, beşərtibli simmetriya oxunun olmasını necə izah etmək olar?

Məlumdur ki, kristallarda beşərtibli oxun mümkün olmaması müstəvi torun qanunları ilə isbat olunur.

Akademik N.V.Belov göstərirdi ki, «Kristallarda qadağan olunmuş beşərtibli ox, sonuncunun şəbəkə anlayışına uyğunsuzluğu ilə əsaslandırılır. Belə fikirləşmək olar ki, canlı orqanizmdə beşərtibli oxun olması, onun yaşamaq uğrunda mübarizəsinin bir alətidir, daşlaşmaya, kristallaşmaya, şəbəkə yaranmasına qarşı sığortasıdır».

Kristallar üçün səciyyəvi olan şəbəkəli sistemlər canlı aləmdə də müşahidə olunur. Kristal maddənin şəbəkələri eyni

parametrlərlə səciyyələndiyi halda, canlı aləmdə bu qanunauyğunluq saxlanılmır. Məsələn: yarpaqlarda və ya balıqlarda müşahidə olunan şəbəkələrin hər biri ölçülünə görə fərqlənir, şəbəkə deformasiya olunur, yəni qanunauyğun böyüyür və ya kiçilir. Nəticədə canlılarda fərqli şəbəkələr sistemi əmələ gəlir, bu şəraitdə kristallarda mövcud olmayan simmetriya oxları yaranı bilər. Fərqli şəbəkələrin yaranması həyatın mövcudluğuna, inkişafına zəmin yaradır. Şəbəkələrin eyniləşməsi, yəni kristallaşmanın yaranması həyatın inkişafının dayanağıdır deməkdir.

Beləliklə, beşərtibli simmetriya oxu canlı təbiətlə cansız təbiətin sərhədində yerləşir. Canlı aləmin həyat oxu, inkişaf oxu isə beşərtibli vintvari oxlardır-5₁, 5₂, 5₃, 5₄.

Fiziki hadisələrdə simmetriyaya dair elmi – tədqiqat işləri Pyer Kuriyə məxsusdur. 1894-cü ildə Kuri fiziki hadisələrdə simmetriyadan bəhs edən «Fiziki hadisələrdə simmetriya. Elektrik və maqnit sahələrində simmetriya» məqaləsini yazmışdır. O, əsərdə simmetriyanın universal üsul olduğunu və fiziki hadisələrin öyrənilməsinə simmetriyanın daxil edilməsinin vacibliyini əsaslandırır. 1906-cı ildə yük arabasının altına düşərək həlak olması, Kuriyə tədqiqatlarını yarımçıq qoymuşdur. Mariya Skladovskaya-Kuri yazırdı ki, «Kuriyə ilk tədqiqatları fizika və kristalloqrafiya sahələrinə aid edilirdi. Ona hər iki elm sahəsi eyni dərəcədə yaxın idi. Bu elm sahələri onun dünyagörüşünü qarşılıqlı tamamlayırdı».

Mariya Kuri Pyer Kuriyə simmetriyaya dair ideyalarını qanunlaşdırmış və geniş oxucu kütləsinə çatdırmışdır. Onun sözü ilə ifadə etsək, P.Kuri simmetriya anlayışına əlavələr etmiş və mühitin simmetriyası ilə mühitdə əmələ gələn cismin simmetriyası arasında əlaqə yaratmağa cəhd etmişdir. Bunun üçün aşağıda göstərilən amillərin nəzərə alınmasını qeyd etmişdir:

- 1) Mühitin vəziyyəti və quruluşu;
- 2) Cismin formalaşdığı mühitə nəzərən hərəkəti və ya cismə nəzərən mühitin hərəkəti;
- 3) Cismə digər fiziki faktorların təsiri.

Beləliklə, cisimləri yarandıqları mühitlərdən ayrılıqda öyrənmək düzgün olmazdı. Ən maraqlı hal formalaşan cismə mühitin necə təsir etməsidir. Bu amili P.Küri aşağıdakı kimi izah edir. Cismin formasında yarandığı mühitin simmetriyası müəyyən qədər əksini tapır və mühitin bəzi simmetriya elementləri sıradan çıxır. Küri cismin formasında yoxa çıxan simmetriya elementlərini «disimmetriya» adlandırır və simmetriyadan «disimmetriya»nın fərqli olduğunu göstərir. O, hadisələrin disimmetriyanı törətdiyini qeyd edir. Disimmetriyanın mahiyyətinə aydınlıq gətirmək üçün cazibə qüvvəsinin təbii cisimlərin yaranmasına təsirində nümayiş etdirmək olar. Tutaq ki, radial və ya şüalı simmetriyaya malik ($L_n nP$) canlı dənizin dibinə bərkidilmişdir. Təkamül prosesində o xətti hərəkət etməyə imkan taparsa, nəticədə L_n simmetriya oxunu və hərəkət istiqamətində olan simmetriya müstəvisindən başqa digər simmetriya müstəvilərini itirməlidir. Canlı varlıqda itirilən bütün simmetriya elementləri, onun disimmetriyasını təşkil edir. D.V.Nalivkinə görə, disimmetriya tam mənada sıradan çıxmır, əyrixətli simmetriyaya çevrilir. Əyrixətli simmetriyanın tətbiqi göstərir ki, cismin formalaşması ya cismin öz hərəkəti ilə, ya da onun formalaşdığı mühitin hərəkəti ilə tənzimlənir. Mühitdə və ya cisimdə disimmetriyanın yaranması haqqında ilk addımlar atılır. Bu məsələni hərtərəfli və dərinlən öyrənmək üçün kimyaçıların, fiziklərin, geoloqların və riyaziyyatçıların birgə tədqiqatlar aparması çox vacibdir.

P.Küri prinsipinə əsaslanaraq mühitin simmetriyasının həmin mühitdə yaranan cismin simmetriyasına təsirində üç əlamət ayırmaq olar:

- 1) Cismin simmetriya elementlərinin hamısı mühitin simmetriya elementləri ilə üst-üstə düşür;
- 2) Cismin simmetriya elementləri mühitin simmetriya elementləri ilə qismən üst-üstə düşür;
- 3) Cismin simmetriya elementlərindən heç biri mühitin simmetriyasına uyğun olmur.

Bu əlamətlər cisimlərin formalaşmasının bütün mümkün

vəziyyətlərini əks etdirir.

Birinci halda mühitin simmetriyası kürənin simmetriyasına $L_\infty PC$ uyğun olur və cismin forması idel inkişaf tapır. Bu hal bir sıra kristallar və ya üzvi aləmdəki varlıqlarda, məsələn, radio mühitdə asılmış vəziyyətdə bütün istiqamətlərdə bərabər qidalanmaq nəticəsində yaranır. Belə kristallar həll olduqda kürəvari formalar alır.

Cismin forması mühitin simmetriyasını qismən saxlayan halda, mühitin simmetriyası $L_\infty P$ olur. Bu simmetriya qrupu xarici formanın iki simmetriya qrupuna radial və ya şüalı $-L_n P$ və «yarpaq simmetriyası» - P (bilateral) qrupa uyğun gəlir. Bu iki simmetriya qrupu bitkilər aləminin formalarında geniş müşahidə olunur.

Sonuncu halda asimmetrik fiqurlar əmələ gəlir. Bu asimmetrik fiqurlar müəyyən qədər ikinci halın «psevdo» simmetriyasını özündə əks etdirir.

Canlı və cansız təbiətin gözlə görünə bilən, görmək üçün xüsusi böyüdücüdən istifadə olunmayan makroaləmin simmetriyasına müəyyən qədər aydınlıq gətirildi. Ancaq ətrafımızda mövcud olan mikroaləmin, yəni elementar hissəciklərin, güclü və zəif qarşılıqlı təsirin, atomların stabilliyinin və s. simmetriyasının öyrənilməsi də xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Təbiətşünaslıqda makro- və mikroaləmin simmetriyasının birgə tədqiqi çox vacibdir. Yalnız belə araşdırmalar canlı və cansız aləmin simmetriya baxımından elmi əsasını yaratmağa imkan verəcəkdir.

ƏDƏBİYYAT

1. *Belov N.V.* Struktura ionnıx kristallov i metallıçeskıx faz. M., 1948.
2. *Belov N.V.* Kristalloximia silikatov s krupnımi kationami. M., 1961.
3. *Belov N.V.* Oçerki po strukturnoy mineraloqii. M., 1976.
4. *Bokiy Q.B.* Kristalloximia. M., 1971.
5. *Bokiy Q.B., Poray-Koşii M.A.* Praktiçeskiy kurs rentqenostrukturnoqo analiza, ç. 1. M., 1960.
6. *Burqer M.D.* Rentqenovskae kristalloqrafia, M., 1948.
7. *Breqq U., Klaringbull Q.* Kristalliçeskae struktura mineralov. M., 1967.
8. *Vaynşteyn B.* Sovremennae kristalloqrafia. Tom I. Simmetria kristallov. Metodı strukturnıy kristalloqrafii. M., 1979.
9. *Vaynşteyn B.K., Fridkin V.M., Indenbom V.L.* Sovremennae kristalloqrafia. Tom II. Struktura kristallov. M., 1979.
10. *Veqan D. Kreyt D.* Ximia sulğfidnıx mineralov. M., 1979.
11. *Qolğsmidt V.M.* Kristalloximia. M., 1937.
12. *Dıçaffe Q., Orçin M.* Simmetria v ximii. M., 1967.
13. *Dey K., Selbin D.* Teoretıçeskae neorqanıçeskae ximia. M., 1971.
14. *Zeman I.* Kristalloximia. M., 1967.
15. *Zorkiy P.M., Afonina N.N.* Simmetria molekul i kristallov. M., 1979.
16. *Zorkiy P.M.* Zadaçnik po kristalloximii i kristalloqrafii. M., 1987.
17. *Kitayqorodskiy A.I.* Orqanıçeskae kristalloximia. M., 1955.
18. *Kitayqorodskiy A.I.* Molekularne kristallı. M., 1971.
19. *Kitayqorodskiy A.I.* Rentqenostrukturnıy analiz. M., 1950.
20. *Krebs Q.* Osnovı kristalloximii neorqanıçeskıx soedineniy. M., 1971.
21. *Kostov I.* Kristalloqrafia. M., 1965.

22. *Libau F.* Strukturnə ximiə silikatov. M., 1988.
23. *Maqerramov A.M., Potexin K.A., Struqkov Ö.T., Zefirov N.S.* Molekulərnə i kristalliçeskaə struktura gtoksisulğfata 5(SR), 9(RS), 10(RS) – pentaxlorüiklododekan-2-(RS)-ola. DAN SSSR, 1990, t. 311, №3, s. 1390-1393.
24. *Maqerramov A.M., Potexin K.A., Struqkov Ö.T., Kozğmin A.S., Zefirov N.S.* Kristalliçeskaə i molekulərnə struktura I(RS) – xlor, - 5(RS), 6(SR), - dibrom-2(SR)-2-nitrofeniltio) – E-üiklododeüen-9-ena. DAN SSSR, 1990, t. 312, №3, s. 626-630.
25. *Maqerramov A.M., Potexin K.A., Struqkov Ö.T., Zefirov N.S.* Molekulərnə i kristalliçeskaə struktura I(RS) – xlor, - 2(RS) – (2-nitrofeniltio) – üiklododeüena. DAN Azerb. 1995, t.34, №3, s. 345-349.
26. *Maqerramov A.M.* Ximiə dvenadüatiçlennix üiklov. Baku. 1999.
27. *Məhərrəmov A.M. Salahov M.S., Əfəndiyev A.A., Salahova R.S.* Izahlı fəzavi kimya terminləri. Bakı, Elm, 2006, 190 s.
28. *Maqerramov A.M. Sabotakin M.R., Ramazanov M.A.* Synthesis and characterization of akomatic polyether dendrimer / Mesalamin (5-ASA)-nanocomposite as drug carrier system. The Journal of Amerikan Science, v.3, №4, 2007, p.62-67.
29. *Makarov E.S.* Izomorfizm atomov i kristallov. M., 1973.
30. *Məmmədov X.S.* Kalsium silikatların və hidrosilikatların kristallokimyası. Bakı, 1961.
31. *Narai-Sabo.* Neorqaniçeskaə kristalloximie. M., 1969.
32. *Penkalə T.* Oçerki kristalloximii. Izd. «Ximiə», L., 1972.
33. *Pobedimskaə V.A. i dr.* Kristalloximie sulğfidov. Itoqi nauki. T.17. M., 1983.
34. *Povarennix A.S.* Kristalloximieçeskaə klassifikaüie mineralğnix vidov, Kiev, 1966.
35. *Popov Q.M., Şafranovskiy I.I.* Kristalloqrafie. M., 1970.
36. *Polinq L.* Priroda ximiçeskoj svəzi. M., 1947.
37. *Poray-Koşii M.A.* Osnovı strukturnoqo analiza ximiçeskix

- soedineniy. M., 1981.
38. *Puharovskiy D.Q.* Strukturnaə mineraloqiə silikatov i ix sintetiçeskix analoqov. M., 1986.
39. Problemlı kristalloqii. M., Iz-vo MQU. 1989.
40. *Ormont B.F.* Vvedenie v fiziçeskuö ximiö i kristalloximiö poluprovodnikov. M., 1982.
41. *Uitteker G.* Kristalloqrafia. M., 1983.
42. *Urusov V.S.* Teoretiçeskaə kristalloximiə. M., 1987.
43. *Urusov V.S.* Gnerqiçeskaə kristalloximiə. M., 1975.
44. *Çıraqov M.I.* Kristalloqrafiya. Bakı. 1985.
45. *Çıraqov M.I., Babanlı M.B.* Kristallokimya. Bakı. 1997.
46. *Çıraqov M.I., Mamedov X.S., Belov N.V.* DAN SSSR, T.185, №3, 1969, s. 672-674.
47. *Çıraqov M.I., Puharovskiy D.Ö.* Kristalloqrafia. Vıp. 3, T. 35, 1990, s. 718-721.
48. *Çıraqov M.I., Puharovskiy D.Ö.* Kristalloqrafia. Vıp. 5, T. 36, 1991, s. 1250-1206.
49. *Çıraqov M.I.* Sravnitelğnaə kristalloximiə kalğüievix i şeloçno-redkozemelğnix silikatov. Baku, 2002.
50. *Şaskolğskaə M.P.* Kristalloqrafia. M., 1976.
51. *Şafranovskiy I.I.* Istorie kristalloqrafii. L., 1972.
52. *Şafranovskiy I.I.* Simmetriə v prirode. L., 1985.
53. *Gvans R.* Vvedenie v kristalloximiö. M.-L., 1948.

Abel Məmmədəli oğlu MƏHƏRRƏMOV
Məmməd İsa oğlu ÇİRAQOV
Kərim Qəmbər oğlu RƏHİMOV
Afət Fəxrəddin qızı ŞİRİNOVA

KRISTALLOQRAFIYA
və KRISTALLOKİMYA

Ali məktəblər üçün dərslik

Çapa imzalanmışdır: 28.06.2008.
Formatı 60x84 1/8. Sifariş №59
Həcmi 33,25 ç.v. Sayı 350.

«Bakı Universiteti» nəşriyyatı,
Bakı ş., AZ 1148, Z.Xəlilov küçəsi, 23.