

# Многогранники и кристаллы



Выполнила Роц Полина  
ученица 11 класса

# Содержание

- Загадочные творения природы
- Что такое кристалл
- Общее определение
- Монокристаллы и кристаллические агрегаты
- Симметрия в кристаллах
- Категории кристаллов
- Исследования ученых
- Закон постоянства двугранных углов. Отклонение от закона
- Дефекты в кристаллах
- Выращивание кристаллов в домашних условиях

# Загадочные творения природы

- Кристаллы одни из самых красивых и. В настоящее время изучением многообразия кристаллов занимается наука - кристаллография. Она выявляет признаки единства в этом многообразии, исследует свойства и строение, как одиночных кристаллов, так и кристаллических агрегатов.
- В давние времена считалось, что кристаллы представляют собой редкость. Действительно, нахождение в природе крупных однородных кристаллов - явление нечастое. Но мелкокристаллические вещества встречаются весьма часто. Так, например, почти все горные породы: гранит, песчаники известняк - кристалличны.
- В настоящее время известны способы искусственного выращивания кристаллов. Кристалл можно вырастить в обыкновенном стакане, для этого требуется лишь определенный раствор и аккуратность, с которой необходимо ухаживать за растущим кристаллом.



аметист



малахит

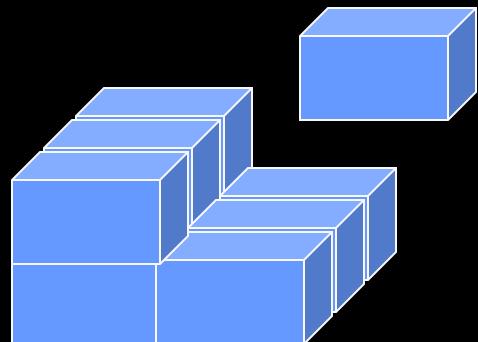
# Что такое кристалл.

- В школьных учебниках кристаллами обычно называют твердые тела, образующихся в природных или лабораторных условиях и имеющие вид многогранников, которые напоминают самые непогрешимо строгие геометрические построения. Поверхность таких фигур ограничена более или менее совершенными плоскостями - гранями, пересекающимися по прямым линиям- ребрам. Точки пересечения ребер образуют вершины. Сразу же следует оговориться, что приведенное выше определение требует существенных поправок. Вспомним, например, всем известную горную породу границ, состоящую из зерен полевого шпата, слюды и кварца. Все эти зерна являются кристаллами, однако, их извилистые зерна не сохранили прежней прямолинейности и плоскогранности, а, следовательно, не подходят к вышеуказанному описанию..

природный лунный камень



- Кристаллов в природе существует великое множество и так же много существует различных форм кристаллов. В реальности, практически невозможно привести определение, которое подходило бы ко всем кристаллам. В результате рентгеновского анализа было установлено, что все кристаллы построены из элементарных частиц, расположенных в строгом порядке внутри кристаллического тела.
- Во всех без исключения кристаллических постройках из атомов можно выделить множество одинаковых атомов, расположенных наподобие узлов пространственной решетки. Чтобы представить такую решетку, мысленно заполним пространство множеством равных параллелепипедов, параллельно ориентированных и соприкасающихся по целым граням. Простейший пример такой постройки представляет собой кладка из одинаковых кирпичиков. Если внутри кирпичиков выделить соответственные точки, например, их центры или вершины, то мы и получим модель пространственной решетки.



# Общее определение

- Итак, **кристаллами** называются «все твердые тела, в которых слагающие их частицы (атомы, ионы, молекулы) расположены строго закономерно наподобие узлов пространственных решеток».



кристалл турмалина-рубеллита

# Монокристаллы и кристаллические агрегаты.

- В отличие от других агрегатных состояний, кристаллическое состояние многообразно.
- Если взять, например, обычную поваренную соль, то легко увидеть даже без микроскопа отдельные кристаллики. Каждый кристаллик есть вещество  $\text{NaCl}$ , но одновременно он имеет черты индивидуума. Он может быть большим или малым кубическим или прямоугольно-параллелепипедальным, по-разному ограненным и т.д.
- Если мы хотим подчеркнуть, что имеем дело с одиночным, отдельным кристаллом, то называем его монокристаллом, чтобы подчеркнуть, что речь идет о скоплении многих кристаллов, используется термин кристаллический агрегат.

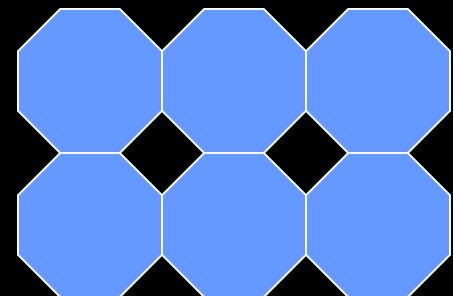
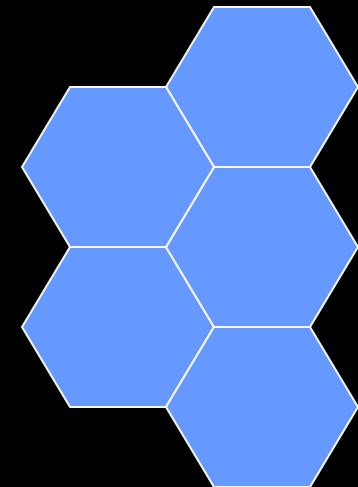




# Симметрия в кристаллах

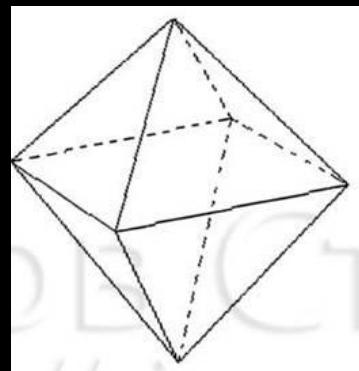
- Рассматривая различные кристаллы, мы видим, что все они разные по форме, но любой из них представляет симметричное тело. И действительно симметричность - это одно из основных свойств кристаллов. К понятию о симметрии мы привыкли с детства. Симметричными мы называем тела, которые состоят из равных одинаковых частей. Наиболее известными элементами симметрии для нас являются плоскость симметрии (зеркальное отображение), ось симметрии (поворот вокруг оси, перпендикулярной к плоскости). По углу поворота различают порядок оси симметрии, поворот на  $180^\circ$  – ось симметрии 2-ого порядка,  $120^\circ$  – 3-его порядка и так далее. Есть и еще один элемент симметрии - центр симметрии.
- Все кристаллы симметричны. Это значит, что в каждом кристаллическом многограннике можно найти плоскости симметрии, оси симметрии, центры симметрии и другие элементы симметрии так, чтобы совместились друг с другом одинаковые части многогранника. Введем еще одно понятие относящееся к симметрии - полярность. Представим конус и цилиндр, у обоих объектов есть по одной оси симметрии бесконечного порядка, но они различаются полярностью, у конуса ось полярна (представим центральную ось в виде стрелочки, указывающей к вершине), а у цилиндра ось неполярна.

- Поговорим о видах симметрии в кристалле. Прежде всего, в кристаллах могут быть оси симметрии только 1, 2, 3, 4 и 6 порядков. Представим плоскость, которую надо полностью покрыть семи-, восьми-, девятиугольниками и т.д., так чтобы между фигурами не оставалось пространства, это не получится, пятиугольниками покрыть плоскость так же нельзя. Очевидно, оси симметрии 5, 7-го и выше порядков не возможны, потому что при такой структуре атомные ряды и сетки не заполнят пространство непрерывно, возникнут пустоты, промежутки между положениями равновесия атомов. Атомы окажутся не в самых устойчивых положениях и кристаллическая структура разрушится.

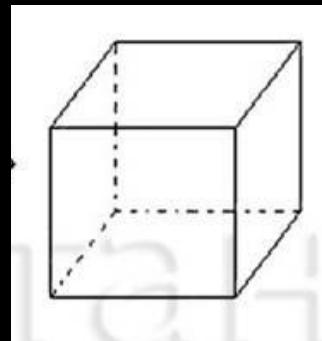


# Категории кристаллов

- По симметрии, прежде всего по осям симметрии, кристаллы делятся на три категории. К **высшей категории** относятся самые симметричные кристаллы, у них может быть несколько осей симметрии порядков 2, 3 и 4, нет осей 6-го порядка, могут быть плоскости и центры симметрии. К таким формам относятся куб, октаэдр, тетраэдр и др. Им всем присуща общая черта: они примерно одинаковы во все стороны.

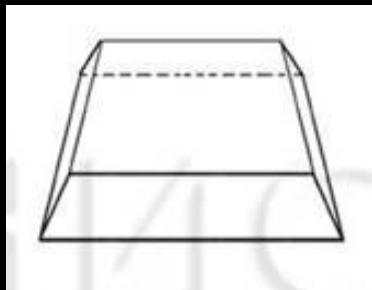


октаэдр

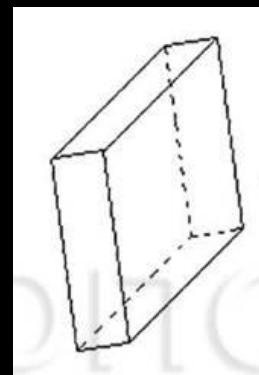


куб

- У кристаллов средней категории могут быть оси 3, 4 и 6 порядков, но только по одной. Осей 2 порядка может быть несколько, возможны плоскости симметрии и центры симметрии. Формы этих кристаллов: призмы, пирамиды и др. Общая черта: резкое различие вдоль и поперек главной оси симметрии



Усеченная пирамида



призма

У кристаллов низшей категории не может быть ни одной оси симметрии 3, 4 и 6 порядков, могут быть только оси 2 порядка, плоскости или центр симметрии. Структура данных кристаллов самая сложная.

- Из кристаллов к высшей категории относятся: алмаз, квасцы, гранаты, германий, кремний, медь, алюминий, золото, серебро, серое олово вольфрам, железо;



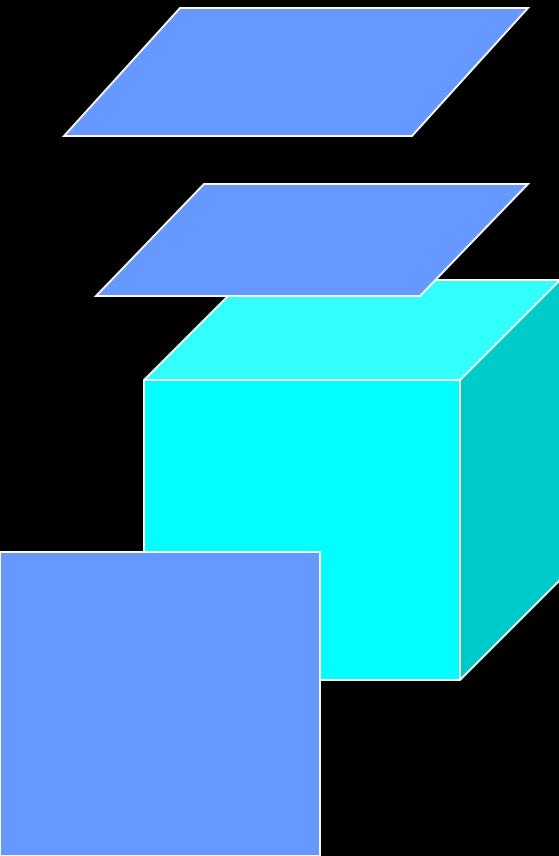
кварц

- к средней категории – графит, рубин, кварц, цинк, магний, белое олово, турмалин, берилл;
- к низшей – гипс, слюда, медный купорос, сегнетовая соль и др.



Медный купорос

- Каждая грань кристалла представляет собой плоскость, на которой располагаются атомы. Когда кристалл растет, все грани передвигаются параллельно сами себе, так как на них откладываются все новые и новые слои атомов. По этой причине, параллельно каждой грани в структуре кристалла располагается огромное количество атомных плоскостей, которые когда-то в начальных стадиях роста тоже располагались на гранях кристалла, но в процессе роста оказались внутри него. Ребра кристалла представляют собой прямые, на которых атомы располагаются в ряд. Таких рядов в кристалле тоже огромное количество и они располагаются параллельно действительным ребрам кристалла.



# Исследования ученых в строении кристаллов

- В течение долгих лет геометрия кристаллов казалась таинственной и неразрешимой загадкой. В 1619 великий немецкий математик и астроном Иоган Кеплер обратил внимание на шестерную симметрию снежинок. Он попытался объяснить ее тем, что кристаллы построены из мельчайших одинаковых шариков, теснейшим образом присоединенных друг к другу (вокруг центрального шарика можно в плотную разложить только шесть таких же шариков). По пути, намеченному Кеплером, пошли в последствии Роберт Гук и М. В. Ломоносов. Они так же считали, что элементарные частицы кристаллов можно уподобить плотноупакованным шарикам. В наше время принцип плотнейших шаровых упаковок лежит в основе структурной кристаллографии, только сплошные шаровые частицы старинных авторов заменены сейчас атомами и ионами.



# Закон постоянства двухгранных углов. Отклонения от закона.

- Симметричность кристаллов всегда привлекала внимание ученых. Уже в 79 г. нашего летоисчисления **Плиний Старший** упоминает о плоскогранности и прямобедренности кристаллов. Этот вывод и может считаться первым обобщением геометрической кристаллографии. С тех пор на протяжении многих столетий весьма медленно и постепенно накапливался материал, позволивший в конце XVIII в. открыть важнейший закон геометрической кристаллографии - **закон постоянства двугранных углов**. Этот закон связывается обычно с именем французского ученого **Роме де Лиля**. Для каждого вещества (минерала), изученного им, оказалось справедливым положение, что углы между соответственными гранями во всех кристаллах одного и того же вещества являются постоянными.

- История открытия закона постоянства углов прошла огромный, почти двухвековой путь, прежде чем этот закон был отчетливо сформулирован и обобщен для всех кристаллических веществ.
- Так, например, И.Кеплер уже в 1615г. указывал на сохранение углов в  $60^{\circ}$  между отдельными лучиками у снежинок. В 1669 г. Н. Стенон открыл закон постоянства углов в кристаллах кварца и гематита. Внимательно разглядывая реальные кристаллы кварца, Стенон также обратил внимание на их отклонение от идеальных геометрических многогранников с плоскими гранями и прямыми ребрами. Годом позже Стенона Э. Бартолин сделал тот же вывод применительно кристаллам кальцита, а в 1695 г. Левенгук - к кристаллам гипса. Он показал, что и у микроскопически малых и у больших кристаллов гипса углы между соответственными гранями одинаковы. В России закон постоянства углов был открыт М. В. Ломоносовым для кристаллов селитры (1749г.) пирита, алмаза и некоторых других минералов.
- Версии Лиля закон постоянства углов звучит следующим образом: "Границы кристалла могут изменяться по своей форме и относительным размерам, но их взаимные наклоны постоянны и неизменны для каждого рода кристаллов."

- Однако по мере совершенствования методики и повышения точности измерения кристаллов выяснилось, что закон постоянства углов оправдывается лишь приблизительно. В одном и том же кристалле углы между одинаковыми по типу гранями слегка отличаются друг от друга. У многих веществ отклонения двухгранных углов между соответственными гранями достигает  $10 - 20'$ , а в некоторых случаях и градуса.



- Границы реального кристалла никогда не представляют собой идеальных плоских поверхностей. Нередко они бывают покрыты ямками или бугорками роста, в некоторых случаях грани представляют собой кривые поверхности, например у кристаллов алмаза. Иногда замечаются на гранях плоские участки, положение которых слегка отклонено от плоскости самой грани, на которой они развиваются. Эти участки называются в кристаллографии вицинальными гранями, или просто вициналями.
- Таким образом, можно говорить о скульптуре граней, являющейся причиной отклонения от равенства двугранных углов. Изучением различных наростов занимается раздел кристаллографии - Морфология внешней формы кристаллов.
- Наблюдаются, конечно, и более закономерные изменения двугранных углов, например зависимость от температуры.

- Необходимо сказать о случаях резкого изменения углов кристаллов, которое возникает при полиморфном превращении вещества (образование данным веществом разные по симметрии и форме кристаллы). Например, переход ромбической серы в моноклинную. Еще резче меняет свои свойства кристаллический углерод при переходе алмаза в графит.
- Учитывая все вышесказанное, можно так сформулировать закон постоянства углов: «*Во всех кристаллах, принадлежащих к одной полиморфной модификации данного вещества, при одинаковых условиях углы между соответствующими гранями (и ребрами) постоянны*».

# Дефекты в кристаллах

- Кристалл заполнен дефектами. Как же влияют дефекты на прочность кристаллов. Они понижают прочность, в сотни, тысячи раз.
- Но, по мере того, как растет деформация кристалла, растет и число дефектов в нем. А так как дефекты взаимодействуют друг с другом, то, чем их больше, тем труднее им двигаться в кристалле.
- Получается парадокс: если есть дефект кристалл - кристалл деформируется и разрушается легче, чем, если дефекта нет. А если дефектов слишком много, то кристалл опять становится прочным, и чем больше дефектов, тем он более упорядочивается. Значит, если мы научимся управлять числом и расположением дефектов, мы сможем управлять прочностью материалов.

# Выращивание кристаллов в домашних условиях на примере CuSO<sub>4</sub>

- Основой выращивания кристаллов, как описано в любой литературе, является насыщенный раствор соли. Однако здесь есть свои нюансы, которые следует оговорить.
- Начинающему экспериментатору рекомендую начать опыт, используя в качестве исходного материала для получения кристаллов: медный купорос, гидрофталат калия, красную кровянную соль, бихромат или хромат калия, алюмокалиевые квасцы (ещё часто в литературе советуют хлорид натрия, но растить его крупные правильные кристаллы труднее)
- В каждой методике выращивания можно выделить несколько подпунктов:
  - - приготовление маточного раствора;
  - - получение кристалла-затравки;
  - - выращивание монокристалла.



Рис. 2. Примеры гидролизующихся солей.

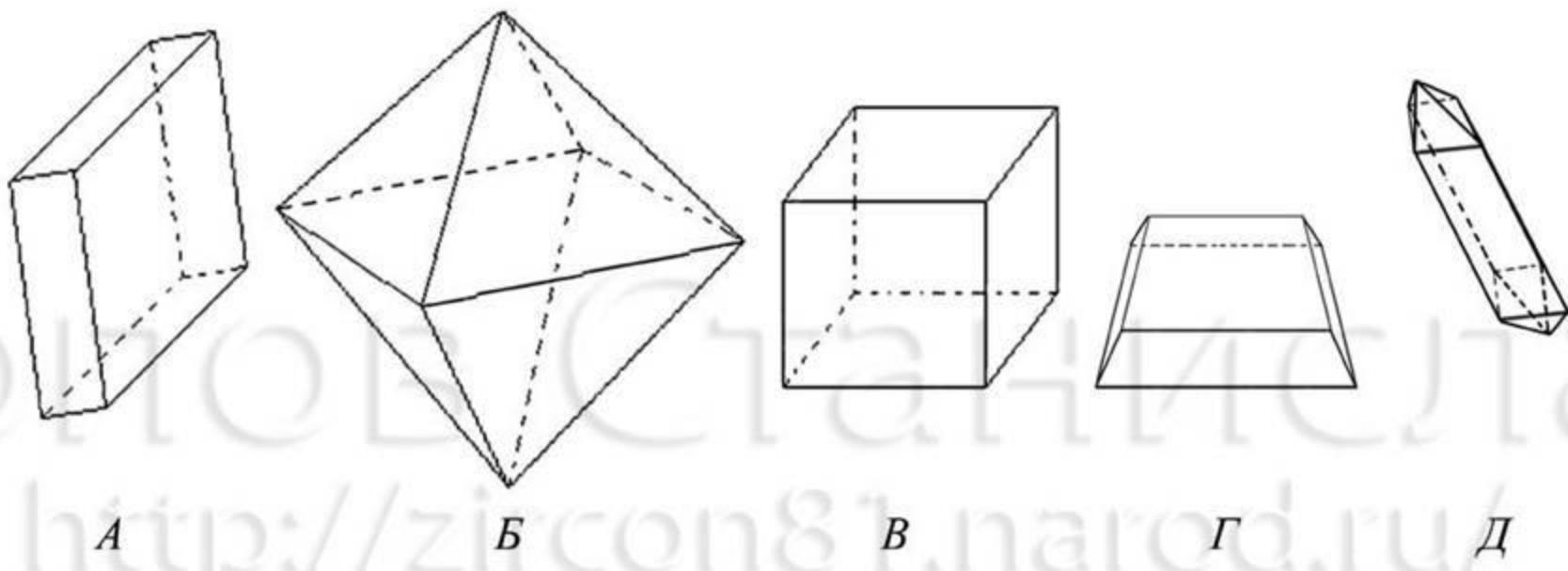


Рис.6. Геометрия некоторых монокристаллов:

- А – Монокристалл медного купороса – это призма, в сечении которой лежит ромб;
- Б – Монокристалл квасцов – октаэдр;
- В – Монокристалл хлорида натрия (и многих галогенидов щелочных металлов) – куб;
- Г – Монокристалл жёлтой кровянной соли – усечённая пирамида;
- Д - Монокристалл красной кровянной соли, дигидрофосфата калия (KDP) и др. - "карандаш".

- *I. Приготовление маточного раствора (прямой и обратный способ):*
- *Примечание:* Многие авторы в своих книгах для простоты указывают таблицы веществ, и сколько их требуется в граммах на приготовление насыщенного раствора . Но у большинства начинающих химиков, экспериментирующих дома, лабораторные весы, как правило, отсутствуют; во-вторых, точность массы здесь не всегда обязательна, – вещества может требоваться очень много («комнатная температура» у всех разная), а определить насыщенность раствора ещё проще – по прекращению растворения вещества в сосуде. Когда вещество имеется в ограниченном количестве (до 500 грамм), с ним получают небольшие монокристаллы (длина ребра до 2 см), и расходуют его частями, имея запас.
- Так иодид калия KI может вырасти из 50 мл концентрированного (но ненасыщенного) раствора, который находился в открытой аптекарской бутылочке, его рост – чистая случайность: вода испарялась, и кристалл рос. Как видите, для малых количеств методика сохраняется, но меняются объёмы посуды и растворителя.
- Самое важное условие: **для выращивания кристаллов используют только свежеприготовленные растворы!!!**

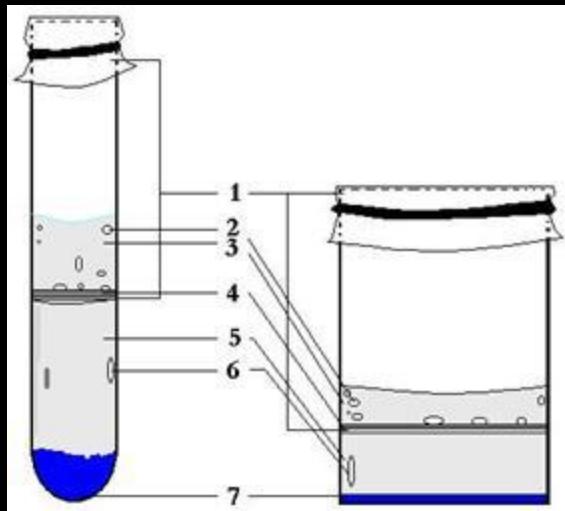
- *Прямой способ.*
- Для приготовления маточного раствора требуется чистый, хорошо вымытый термостойкий стакан на 1 л. В него наливают горячую ( $t=50^{\circ}\text{C}$ , при высоких температурах вещество сильно гидролизуется) кипячёную воду или, что лучше, дистиллированную 700-800 мл. В стакан засыпают вещество небольшими порциями (1 порция = 1 столовая ложка без горки), каждый раз перемешивая и добиваясь полного растворения. Когда раствор «насытится» – т. е. **вещество будет оставаться на дне**, добавляют ещё две порции и оставляют раствор при комнатной температуре на сутки.
- Чтобы в раствор не попала пыль, его накрывают листом фильтровальной бумаги и оставляют в той части помещения, где сохраняется постоянная температура, где в дальнейшем Вы будете продолжать опыт.
- Помните: **чтобы кристаллы росли как можно правильно, кристаллизация должна идти медленно, на бесцветных веществах, чьи кристаллы должны быть прозрачны как стекло, скорость роста проявляется заметнее – при быстром росте кристаллы мутнеют!!!**
- Возможен и *обратный способ* приготовления насыщенного раствора. Вы максимально растворяете вещество при комнатной температуре, и когда растворение достигнет предела (вещество будет оставаться на дне), добавляете ещё 1-2 порции и греете сосуд с раствором на плите до  $t=50\text{-}60^{\circ}\text{C}$ . Условие этого способа – используемая посуда должна быть термостойкой, а конфорка плиты ровной, это может создать неудобство при нагревании объёмов, например, в 1 л.

## ***II. Получение кристалла-затравки:***

- На следующий день осматривают раствор, в нём не должно быть примесей, и если они есть, то нужно очистить раствор с помощью фильтра.
- Готовый очищенный раствор аккуратно сливают с осадка кристаллов и в количестве 1л помещают в термостойкую круглодонную колбу. Туда же помещают 1 чайную ложку (с горкой) химически чистого вещества (это могут быть те же выпавшие кристаллы). Теперь колбу нагревают на водяной бане, добиваясь полного растворения. Полученный раствор греют ещё 5 мин на водяной бане при температуре не выше 60-70оС, после чего его переливают в чистый, подогретый до температуры раствора термостойкий стакан (можно ополоснуть кипятком). Стакан обворачивают плотно сухим полотенцем, накрывают фильтровальной бумагой и оставляют остывать. Сейчас раствор надо беречь от сквозняков, от резких перепадов температур.
- Резкий перепад температур, как и резкое перемешивание остывшего раствора, могут вызвать преждевременную кристаллизацию, но кристаллы при этом получатся мелкие и бесформенные, они плотно оседут на стенках раствора и нагревание придётся повторять снова.
- Спустя сутки, убирают полотенце, не стараясь колыхать стакан, чтобы не вызвать незапланированную кристаллизацию. Осматривают содержимое – на дне и на стенках должны образоваться небольшие плоские синие кристаллики-параллелограммы.
- Помните: **чем меньше выбранная вами затравка, чем она правильнее, тем легче раствору (системе) подстроиться под неё**.

- Монокристалл выращивают из полученной затравки. Используя сюровую нить, плотно на 1-2 раза обвивают затравку, чтобы она не соскользнула после намокания нити, желательно за самую длинную грань, либо выберите затравку с длинной гранью. Придётся помучиться, создавая петельку, в которую ляжет кристалл размером около 3-5 мм.
- Второй конец нити можно примотать к крестовине из деревянных или пластиковых палочек, чья длина больше диаметра стакана.
- Снова готовят насыщенный раствор на основе исходного маточного. Для этого готовый раствор ставят на водяную баню и добавляют 0,5 чайной ложки вещества (иногда меньше). Чем меньше Вы добавите его на этом этапе, тем лучше (можно также просто нагреть насыщенный раствор, без добавления вещества). Греют и перемешивают. Как только вещество растворилось, колбу вынимают, и раствор переливают в заранее приготовленный нагретый стакан. Стакан с раствором ставят на выбранное место, и дают 20-30 секунд постоять, чтобы жидкость немного успокоилась. Наш раствор непересыщенный, поэтому «лишние градусы» могут вызвать растворение затравки, что нам не нужно. Если раствор тёплый, ему дают остить до 30°C или чуть меньше.
- Затем затравку располагают в тёплом растворе (температура на 5-7°C выше комнатной) таким образом, чтобы кристаллик как бы висел в нём, на высоте 1/2 или 3/5 от дна. Поместив затравку в раствор, понаблюдайте на просвет не оплывают ли грани у Вашей затравки, не создаются ли вокруг неё волнообразные завихрения. Если да – раствор ещё тёплый для затравки, такое бывает с хорошо растворимыми в воде веществами, надо затравку вынимать и подождать ещё.
- Когда, наконец, разместили – всё, осталось только ждать, при этом стакан вертеть, наклонять, перемешивать раствор не рекомендуется.
- Следует сказать, что можно вырастить кристалл и без нити. Для этого требуется широкий стакан с плоским дном, так как для этой цели затравку аккуратно укладывают на середину дна.
- Теперь следует следить за ростом кристалла каждый день, ни в коем случае не поднимая, не поворачивая и не сотрясая стакан с раствором, иначе эта встряска породит в системе незапланированную, иногда мгновенную кристаллизацию

*Рис.15. Выращивание кристаллов меди.*



- 1 – фильтровальная бумага;
- 2 – водород;
- 3 – насыщенный при комнатной температуре раствор хлорида натрия;
- 4 – слой из железных предметов;
- 5 – слой хлорида натрия  $\text{NaCl}$ ;
- 6 – пузырьки воздуха, которые следует удалить;
- 7 – слой медного купороса  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;





Рис. 17. Кристаллы меди.

Когда вы решите вынуть кристаллы, то:

- сначала магнитом удаляют оставшееся железо;
- аккуратно сливают раствор;
- пинцетом удаляют остатки фильтра;
- пинцетом и пластмассовой ложкой выгребают слой хлорида натрия и кристаллы меди в чистый, заранее приготовленный стакан;



Рис. 11. “Выращенный стульчик” от японского дизайнера Tokujin Yoshioka.



Горный кристалл