

выбираются по положению минимума электронной плотности между атомами.

Существует универсальная система атомно-ионных (для всех типов сильной связи) радиусов $r_{\text{ион}}$ атомов в кристаллах [в ней, напр., $r_{\text{ион}}(\text{C})=0,070 \text{ нм}$, $r_{\text{ион}}(\text{Na})=0,180 \text{ нм}$, $r_{\text{ион}}(\text{Cl})=0,100 \text{ нм}$], к-рые фактически соответствуют радиусам внешних электронных оболочек атомов. Система радиусов при слабой ван-дер-ваальсовой связи описывает касания атомов соседних молекул в органич. кристаллах, где, напр., $r_{\text{м}}(\text{C})=0,170 \text{ нм}$, $r_{\text{м}}(\text{Cl})=0,178 \text{ нм}$ (рис. 3). На основе экспериментальных данных построены таблицы кристаллохим. радиусов для всех типов связей.

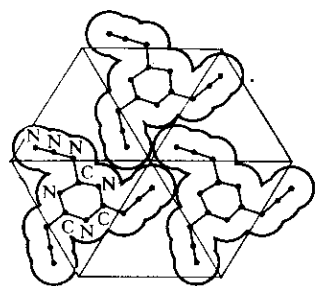


Рис. 3. Упаковка молекул триазидиануровой кислоты в кристалле.

Одним из важнейших геом. представлений в К. является теория плотной упаковки, к-рая наглядно объясняет расположение атомов в ряде металлических (рис. 4) и ионных структур. В последнем случае используется представление о заселении «пустот» в упаковке анионов катионами, имеющими меньший ионный радиус. Тогда ионные структуры можно представить как систему полиэдров — координац. многогранников, в центрах к-рых находятся катионы, а атомы анионов — это их вершины (рис. 5); полиэдры «сцеплены» ребрами или вершинами. Координационное число K и вид координац. многогранника характеризуют хим. связь данного атома и структуры кристалла в целом. Напр., Be (за редким исключением) и Ge имеют тетраэдрич. окружение ($K=4$), у Al и Si координац. многогранник — октаэдр ($K=6$). Малые координац. числа указывают на

радиус. Тогда ионные структуры можно представить как систему полиэдров — координац. многогранников, в центрах к-рых находятся катионы, а атомы анионов — это их вершины (рис. 5); полиэдры «сцеплены» ребрами или вершинами. Координационное число K и вид координац. многогранника характеризуют хим. связь данного атома и структуры кристалла в целом. Напр., Be (за редким исключением) и Ge имеют тетраэдрич. окружение ($K=4$), у Al и Si координац. многогранник — октаэдр ($K=6$). Малые координац. числа указывают на

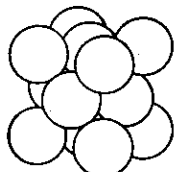


Рис. 4. Плотная упаковка атомов в кристаллической структуре Cu .

значит. роль направленной ковалентной связи, большие — на большую роль ионной или металлич. связей.

Во мн. кристаллич. структурах (графит, MoS_2 и др.) сосуществуют связи разл. типов. Такие структуры наз. гетеродесмическими, в отличие от гомодесмических — с однотипной связью (алмаз, металлы, NaCl , кристаллы инертных элементов). Для гетеродесмич. структур характерно наличие обособленных структурных группировок — фрагментов, внутри к-рых атомы соединены более прочными (обычно ковалентными) связями.

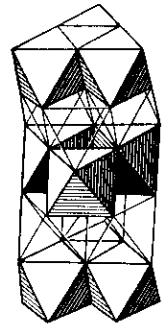


Рис. 5. Полиэдрическая структура CdI_2 : в центрах полиэдров атомы Cd , в вершинах — атомы I .

накам и структурным особенностям укладки атомов. Кристаллические структуры простых веществ (элементов) определяются их положением в периодической системе элементов Менделеева. Их разделяют на две большие группы — металлов и неметаллов. Строение типичных металлов определяется направленным характером металлич. связи, в соответствии с чем они представляют собой плотнейшие упаковки атомов (Li , Cu , K , Au и др.). Далее в периодич. системе можно (продвигаясь по ней вправо и вниз) выделить ковалентные и ковалентно-металлич. структуры (Zn , Cd , Sn и др.), гетеродесмические молекулярные

структуры (S , As , Se и др.) и структуры инертных элементов (He — Xe), атомы к-рых упакованы плотно за счёт слабых ван-дер-ваальсовых связей.

Интерметаллич. структуры (напр., Cu_3Au , Mg_2Sn , Cr_2Al и др.) имеют в осн. металлич. характер связи. Громадное число неорганич. структур в К. относят к ионным — это окислы, галогениды, мн. халькогениды, силикаты, в одних из них связь имеет чисто ионный характер (напр., в NaCl , MgO , CaF_2), в других — ионно-ковалентный (кварц SiO_2 и др. силикаты). В ионных структурными единицами могут служить сложные анионы типа CO_3^{2-} (треугольник), SO_4^{2-} (тетраэдр) и др. Для нек-рых классов ионных соединений характерно наличие устойчивых структурных группировок, сочетающихся в них по-разному. Так, в силикатах осн. структурный элемент — тетраэдрич. группировка SiO_4 может выступать либо изолированно, либо образовывать пары, кольца, цепочки, слои и т. д. «Каркасные» структуры с пространственной вязью из тетраэдров SiO_4 имеют большие полости.

Соединения с ковалентной связью образуются чаще всего из элементов IV и близких к ней групп периодич. системы, имеют небольшие координац. числа. Комплексные соединения образуются островами на основе направленных связей металлов комплексообразователей (напр., $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{-1}$, $[\text{PtCl}_4]^{-1}$).

Большой раздел составляет К. органич. соединения. В нём рассматриваются правила плотной упаковки молекул, связь симметрии молекул и симметрии кристалла, типы органич. структур. Большинство органич. кристаллов построены из одного сорта молекул — гомомолекулярных структур (напр., нафталин), но существуют и кристаллы гетеромолекулярные, в к-рых в простых рациональных отношениях (1:1, 1:2) входят разл. молекулы. Важным классом органич. кристаллов являются хиральные, т. е. построенные только из правых или только из левых энантиомеров молекул (см. *Энантиоморфия*), к к-рым принадлежат, в частности, основные малые молекулы живых систем — аминокислоты, сахара и др. Особые кристаллохим. закономерности выявляются в структуре полимерных кристаллов (цепочечные структуры), жидких кристаллов, биологических кристаллов.

Образование той или иной кристаллич. структуры определяется общим принципом термодинамики: наиб. устойчива структура, к-рая при данном давлении и данной темп-ре T имеет мин. свободную энергию $W=U-ST$, где U — энергия связи кристалла (энергия, необходимая для разъединения кристалла на отд. атомы или молекулы) при $T=0\text{K}$, S — энтропия. Свободная энергия тем выше, чем сильнее связь в кристаллах. Она составляет 400—80 кДж/моль для кристаллов с ковалентной связью, несколько меньше у ионных и металлических кристаллов и наиб. низка для молекулярных кристаллов с ван-дер-ваальсовыми связями (4—40 кДж/моль). Теоретич. определение свободной энергии и предсказание структуры пока возможны лишь для сравнительно простых случаев. Они проводятся в рамках зонной теории твёрдого тела. В ряде случаев достаточно точные результаты даёт использование полувзаимодействия атомов в кристаллах с тем или иным типом связи. Материал, накопленный К., позволяет хорошо классифицировать и интерпретировать вновь определяемые структуры кристаллов, в простейших случаях предсказывать структуру и многие физ. и физ.-хим. свойства.

Лит.: Бокий Г. Б., Кристаллохимия, 3 изд., М., 1971; Китайгородский А. И., Органическая кристаллохимия, М., 1955; Кребс Г., Основы кристаллохимии неорганических соединений, пер. с нем., М., 1971; Пенкаля Т., Очерки кристаллохимии, пер. с польск., Л., 1974; К и т т е л ь Ч., Введение в физику твёрдого тела, пер. с англ., М., 1978; Современная кристаллография, т. 2, М., 1979; У р у с о в В. С., Теоретическая кристаллохимия, М., 1987.

КРИСТАЛЛЫ (от греч. *krýstallos*, первоначальное значение — лёд) — твёрдые тела, обладающие трёхмер-