

## 4. KRYSTALOGRAFIE A KRYSTALOCHEMIE

### 4.1. Geometrie krystalových mříží

Základní pojmy:

#### **Struktura krystalu**

Konkrétní rozmístění stavebních částic (atomů, iontů) krystalických látek v prostoru nazýváme strukturou krystalu. V každé krystalové struktuře existuje základní vzor (atom, ion, nejmenší počet atomů nebo iontů), opakující se translačně ve třech směrech. Struktura krystalu není dána geometrickými zákonitostmi, ale je důsledkem konfigurace fyzikálních sil v prostoru.

#### **Krystalová mříž (mřížka)**

Chceme-li charakterizovat geometrii struktury krystalu, můžeme v každém jejím základním vzoru vytknout tzv. mřížový nebo uzlový bod a jím základní vzor reprezentovat. Takto získaná množina bodů, z nichž každý má stejné a stejně orientované okolí, představuje krystalovou mříž. Mříž je tedy geometrickým objektem a je lhostejné, zda stavební částice krystalu budou obsazovat polohy dané mřížovými body nebo polohy jiné.

#### **Základní buňka (elementární buňka)**

Každou prostorovou mříž lze popsat základními vektory  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$ , které vymezí rovnoběžnostěn, tj. základní buňku s mřížovými body ve vrcholech.

#### **Bravaisova mříž a Bravaisova buňka**

V trojrozměrném prostoru existuje celkem 14 způsobů uspořádání mřížových bodů, splňujících podmínku stejného a stejně orientovaného okolí, tj. 14 Bravaisových mříží. V každé z těchto mříží lze zvolit buňku, která vyhovuje určité smluvené konvenci. Její souměrnost musí reprezentovat maximální souměrnost mříže, buňka má mít nejvyšší počet pravých nebo stejných úhlů, nejvyšší možný počet stejných hran a její objem má být co nejmenší. Tak lze odvodit 14 Bravaisových buněk, které mohou mít mřížové body umístěny i mimo vrcholy.

#### **Primitivní buňka (symbol $P$ nebo $R$ )**

Základní buňka, ve které jsou mřížové body umístěny jen ve vrcholech. Symbol  $R$  označuje primitivní buňku v trigonální soustavě, v ostatních případech se používá symbol  $P$ . Buňce

náleží jeden mřížový bod (8 vrcholů, kterým náleží po 1/8 mřížového bodu).

### **Centrovaná buňka (symbol $A, B, C$ )**

Mřížové body jsou umístěny ve vrcholech a ve středech dvou protilehlých stěn ( $A$  - centrace stěn s hranami  $b$  a  $c$ ; podobně  $B$  a  $C$ ). Centrované buňce náležejí dva mřížové body.

### **Plošně centrovaná buňka (symbol $F$ )**

V plošně centrované buňce jsou uzlové body nejen ve vrcholech, ale také ve středech všech stěn. Plošně centrované buňce náležejí čtyři mřížové body.

### **Tělesně (prostorově) centrovaná buňka (symbol $I$ )**

V tělesně centrované buňce jsou uzlové body ve vrcholech buňky a také v průsečíku tělesových úhlopříček. Tělesně centrované buňce náležejí dva mřížové body.

### **Mřížové (mřížkové) parametry**

Mřížové parametry jsou dány délkou vektorů  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  určujících elementární buňku a úhly, které mřížové vektory svírají. Úhel  $\alpha$  je úhel svíraný vektory  $\vec{b}$  a  $\vec{c}$ , úhel  $\beta$  je úhel svíraný vektory  $\vec{a}$  a  $\vec{c}$  a úhel  $\gamma$  je úhel svíraný vektory  $\vec{a}$  a  $\vec{b}$ .

### **Krystalové (krystalografické) soustavy**

Podle relativní velikosti mřížových parametrů lze Bravaisovy prostorové mříže rozdělit do sedmi krystalových soustav. Mřížové parametry a typy možných Bravaisových buněk pro jednotlivé soustavy udává TAB.XII.

### **Objem buňky**

Objem buňky vypočteme jako objem rovnoběžnostěnu z velikosti jeho hran a úhlů, které hrany svírají. V soustavách s úhly  $90^\circ$  jde o výpočet objemu kvádrů. V ostatních soustavách vypočítáme nejprve plochu základny a tu vynásobíme výškou rovnoběžnostěnu (TAB.XIII.).

### **Hmotnost buňky**

Součet hmotností všech atomů náležejících buňce představuje hmotnost buňky.

### Hustota buňky (hustota látky)

Hustotu buňky vypočteme jako podíl její hmotnosti a jejího objemu.

### Počet vzorcových jednotek v buňce (Z)

Vzorcovou jednotkou je míněn počet všech atomů, které vytvářejí sumární chemický vzorec látky (např. pro NaCl je vzorcovou jednotkou jeden atom sodíku a jeden atom chloru, pro síru S<sub>8</sub>, je vzorcovou jednotkou osm atomů síry). Minimální počet vzorcových jednotek v buňce je dán počtem mřížových bodů. Skutečný počet vzorcových jednotek však zjistíme jen z experimentálních dat. V případě, že v dalších příkladech není uveden počet vzorcových jednotek, atomy obsazují pouze mřížové body.

**Příklad 4.1.1.** Tetrahydrát trioxovanadičnanu kademnatého má mřížové parametry:

$a = 1332$  pm,  $b = 1034$  pm,  $c = 704$  pm,  $\alpha = 90^\circ$  a  $\beta = 111,51^\circ$ . Určete krystalovou soustavu a vypočítejte objem základní buňky.

*Řešení:* Objem základní buňky lze vypočítat ze vztahu

$$V = a \cdot b \cdot c \cdot (1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2 \cos \alpha \cos \beta \cos \gamma)^{1/2}$$

Dosazením dostaneme

$$V = 1332 \text{ pm} \cdot 1034 \text{ pm} \cdot 704 \text{ pm} \cdot (1 - 0,3667)^{1/2} \text{ pm}^3 = 9,02 \cdot 10^8 \text{ pm}^3$$

Objem základní buňky dané sloučeniny je  $9,02 \cdot 10^8 \text{ pm}^3$  a látka dle TAB.XII. odpovídá jednoklonné krystalové soustavě.

**Příklad 4.1.2.** Sloučenina (viz příklad 4.1.1.) má hustotu  $r = 2,78 \text{ g.cm}^{-3}$  a její molární hmotnost je  $382,35 \text{ g.mol}^{-1}$ . Určete počet vzorcových jednotek  $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  v základní buňce.

*Řešení:* Počet vzorcových jednotek Z je dán vztahem

$$Z = V \cdot r \cdot N_A / M(B)$$

kde V je objem základní buňky, r hustota látky, N<sub>A</sub> Avogadrova konstanta a M(B) molární hmotnost látky. Dosazením dostaneme

$$Z = (9,02 \cdot 10^{-22} \text{ cm}^3 \cdot 2,78 \text{ g.cm}^{-3} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}) / 382,35 \text{ g.mol}^{-1} = 3,95 \approx 4$$

Základní buňka ve struktuře  $\text{Cd}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  obsahuje 4 vzorcové jednotky.

**Příklad 4.1.3.** Železo krystaluje v tělesně centrované krychlové struktuře s délkou hrany základní buňky  $a = 286$  pm. Jaký je poloměr atomu železa?

*Řešení:* Při výpočtu vycházíme ze vztahu mezi délkou hrany krychle, tělesovou a stranovou úhlopříčkou.

Jestliže délka hrany krychle je  $a$ , stranová úhlopříčka  $b$  a tělesová úhlopříčka  $c$ , pak

$$b^2 = 2a^2 \text{ nebo } b = \sqrt{2} a$$

$$c^2 = a^2 + b^2 = 3a^2 \text{ nebo } c = \sqrt{3} a$$

Z uspořádání tělesně centrované krychlové buňky je dále zřejmé, že tělesová úhlopříčka  $c$  odpovídá čtyřem poloměrům atomu kovu  $4r$ . Pak

$$r = c / 4 = \sqrt{3} a / 4 = \sqrt{3} \cdot 286 \text{ pm} / 4 = 124 \text{ pm}$$

Poloměr atomu železa je 124 pm, vzdálenost jader dvou nejbližších atomů železa je ve struktuře 248 pm.

**Příklad 4.1.4.** Vypočtete, na kolik procent je zaplněn prostor v krystalové struktuře polonia. Tento prvek krystaluje v krychlové soustavě s primitivní základní buňkou a mřížovým parametrem  $a = 334$  pm.

*Řešení:* Zaplnění prostoru ve struktuře vypočítáme porovnáním objemu jednoho atomu polonia a objemu základní buňky. Vzhledem k tomu, že atomy polonia obsazují vrcholy krychle a navzájem se dotýkají, kovový poloměr lze vyjádřit

$$r(\text{P}_0) = a/2 = 334 \text{ pm} / 2 = 167 \text{ pm}$$

a objem atomu

$$V(\text{P}_0) = (4/3) \cdot 3,14 \cdot (167 \text{ pm})^3 = 1,95 \cdot 10^7 \text{ pm}^3.$$

Objem základní buňky polonia odpovídá

$$V(b) = a^3 = (334 \text{ pm})^3 = 3,75 \cdot 10^7 \text{ pm}^3$$

Porovnáním objemů  $V(\text{P}_0)$  a  $V(b)$  získáme

$$V(\text{P}_0) / V(b) = 1,95 \cdot 10^7 \text{ pm}^3 / 3,75 \cdot 10^7 \text{ pm}^3 = 0,532 \text{ } (\cdot 100 = 53,2\%)$$

Ve struktuře polonia je prostor zaplněn z 53,2%.

**Příklad 4.1.5.** Určete počet vzorcových jednotek pro

a) kovové polonium, které má primitivní základní buňku a jeho atomy obsazují právě jen mřížové body,

b) kovovou měď s plošně centrovanou základní buňkou, ve které atomy obsazují jen mřížové body,

c) diamant s plošně centrovanou základní buňkou, ve které jsou umístěny další atomy tak, že každému mřížovému bodu náleží jeden další atom uhlíku.

*Řešení:* a) Na primitivní buňku polonia připadá jeden mřížový bod, který je ve struktuře obsazen jedním atomem a počet vzorcových jednotek  $Z = 1$ . Jde o jediný známý případ, kdy kov krystaluje uvedeným způsobem.

b) Kovová měď má plošně centrovanou buňku, na kterou připadají čtyři mřížové body a tím i čtyři atomy. Počet vzorcových jednotek  $Z = 4$ .

c) Plošně centrované buňce diamantu náležejí čtyři mřížové body. V buňce jsou však uloženy další čtyři atomy uhlíku a počet vzorcových jednotek  $Z = 8$ .

**Příklad 4.1.6.**  $\text{Cu}(\text{VO}_3)_2$  krystaluje v trojklonné soustavě, základní buňka jeho struktury má mřížové parametry  $a = 917$  pm,  $b = 353$  pm,  $c = 648$  pm,  $\alpha = 92,25^\circ$ ,  $\beta = 110,34^\circ$  a  $\gamma = 91,88^\circ$ . Hustota látky je  $4,35$  g.cm<sup>-3</sup>. Vypočítejte počet vzorcových jednotek v základní buňce sloučenin.

(2)

**Příklad 4.1.7.** Markasit ( $\text{FeS}_2$ ) krystaluje v kosočtverečné soustavě s parametry základní buňky  $a = 444$  pm,  $b = 541$  pm a  $c = 338$  pm. Vypočítejte počet vzorcových jednotek v základní buňce, když hustota látky je  $4,87$  g.cm<sup>-3</sup>.

(2)

**Příklad 4.1.8.** Rozměry základní buňky kosočtverečné modifikace síry jsou  $a = 1046$  pm,  $b = 1287$  pm,  $c = 2449$  pm. Buňka obsahuje 128 atomů. Zjistěte hustotu této modifikace síry.

(2,067 g.cm<sup>-3</sup>)

**Příklad 4.1.9.** Lithium krystaluje v krychlové soustavě s mřížovým parametrem  $a = 350,9$  pm, hustota lithia  $\rho = 0,534$  g.cm<sup>-3</sup>. Určete počet atomů kovu v základní buňce.

(2)

**Příklad 4.1.10.** Strukturu wolframu představuje prostorově centrovaná krychlová buňka a jeho hustota je  $19,3 \text{ g.cm}^{-3}$ . Určete délku hrany základní buňky.

(317 pm)

**Příklad 4.1.11.** Allotropické modifikace železa krystalují v krychlové soustavě. *g*-modifikace má plošně centrovanou základní buňku s mřížovým parametrem  $a = 368 \text{ pm}$ , *b*-modifikace prostorově centrovanou základní buňku s  $a = 290 \text{ pm}$ . Vypočtěte poměr hustot obou modifikací.

(0,98)

**Příklad 4.1.12.** Draslík krystaluje v krychlové soustavě s prostorově centrovanou elementární buňkou. Jeho hustota  $r = 0,86 \text{ g.cm}^{-3}$ . Jaká je hodnota délky mřížového parametru  $a$ ?

(532 pm)

**Příklad 4.1.13.** Vanad má jako železo tělesně centrovanou krychlovou strukturu. Délka hrany základní buňky je 305 pm. Jaká je hustota vanadu?

(5,96  $\text{g.cm}^{-3}$ )

**Příklad 4.1.14.** Kovový sodík má krychlovou prostorově centrovanou strukturu ( $a = 429 \text{ pm}$ ). Vypočtěte hustotu kovového sodíku.

(0,97  $\text{g.cm}^{-3}$ )

**Příklad 4.1.15.** Argon krystaluje po ochlazení na teplotu  $-189 \text{ }^\circ\text{C}$  v krychlové soustavě s plošně centrovanou základní buňkou. Délka hrany základní buňky  $a = 531 \text{ pm}$ , hustota argonu  $r = 1,71 \text{ g.cm}^{-3}$ . Vypočtěte hodnotu Avogadrovy konstanty.

( $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )

**Příklad 4.1.16.** Olovo krystaluje v krychlové soustavě s plošně centrovanou základní buňkou. Jaký je mřížový parametr  $a$ , když atomový poloměr olova je 175 pm.

(495 pm)

**Příklad 4.1.17.** Jedna z allotropických modifikací wolframu krystaluje v krychlové soustavě a má prostorově centrovanou základní buňku s parametrem  $a = 317$  pm. Jaký je kovový poloměr wolframu?

(137 pm)

**Příklad 4.1.18.** Určete počet vzorcových jednotek pro

a) hořčík, jehož struktura odpovídá primitivní základní buňce a každému mřížovému bodu náleží další atom kovu

b) grafit s primitivní buňkou, ve které každému mřížovému bodu přísluší čtyři atomy uhlíku.

(2; 4)

## 4.2. Symetrie vnějšího tvaru a struktury krystalů

### Ideální krystal

Jestliže mřížovým bodům přiřadíme hmotnou bázi, získáme strukturu. Ideální krystalová struktura (ideální krystal) je takový hmotný systém, ve kterém každému mřížovému bodu nekonečně mříže náleží stejná a stejně orientovaná hmotná báze. Ze studia struktury je zřejmé, že kromě translace dané mřížkou jsou mezi částicemi hmotné báze vztahy dané symetrií.

### Symetrie (soulměrnost) krystalů

Důležitým rysem krystalů je jejich symetrie (soulměrnost), která je u ideálně vyvinutého krystalu dána pravidelným opakováním určitého motivu. Prvky soulměrnosti nebo jejich kombinace, které symetrii obecných geometrických útvarů charakterizují, nazýváme grupami. Vnější tvar krystalu a jeho makroskopické vlastnosti charakterizují bodové grupy symetrie, zatímco symetrii struktury krystalu popisují prostorové grupy symetrie.

### Bodové grupy symetrie krystalů

Prvky soulměrnosti nebo jejich kombinace (TAB.XIV.), které charakterizují krystal a zachovávají alespoň jeden bod prostoru nepohyblivý, nazýváme bodovými grupami. Zatímco počet bodových grup obecných geometrických útvarů je nekonečný (tzv. nekrystalografické bodové grupy), je počet bodových grup pozorovaných na krystalech omezen. Každý krystal mů-

žeme podle jejich bodové symetrie zařadit pouze do jedné z 32 bodových grup (oddělení symetrie) (TAB.XV.) a tím jednoznačně charakterizovat jeho vnější tvar.

### **Prostorové grupy symetrie krystalů**

Pro určení symetrie struktury (vnitřní stavby) krystalu nestačí uvažovat pouze makroskopické prvky souměrnosti (bod, přímka, rovina). Je nutné uvažovat i prvky, jejichž operace zahrnují translaci základního motivu (TAB.XIV.), tedy symetrii, která se vyskytuje na úrovni vnitřní krystalové struktury. Všechny kombinace makroskopických a mikroskopických prvků symetrie, které jsou přípustné ve 14 Bravaisových mřížkách, představují 230 prostorových grup.

### **Translační (mikroskopické) prvky souměrnosti**

Translační prvky symetrie, které na rozdíl od bodové symetrie operují po celém prostoru, představují šroubové osy a skluzné roviny. Šroubové ose přísluší operace symetrie otočení spojená s translací podél osy rotace. Translační složka šroubové osy závisí na četnosti osy a z hlediska velikosti je zlomkem příslušného mřížkového parametru. Symbol  $X_t$  tedy znamená, že jde o otočení o úhel  $360^\circ/x$ , spojené s translací o délku  $t/x$  příslušné hrany základní buňky. Skluzná rovina je prvkem souměrnosti, kterému odpovídá operace symetrie složená ze zrcadlení a translace rovnoběžné s rovinou zrcadlení. Je-li translace rovnoběžná s hranami základní buňky, skluzné roviny označujeme symboly  $a$ ,  $b$ ,  $c$ . Translace ve směru stěnové úhlo-příčky odpovídá skluzné rovině označované  $n$ . Skluzné roviny  $d$  mají směr translačního vektoru stejný jako roviny  $n$ , velikost translace je však poloviční.

### **Minimální symetrie krystalových soustav**

Na základě minimální symetrie lze 32 bodových grup krystalů rozdělit do 7 krystalových soustav. Soubor os, který musí krystal mít, aby mohl do jedné ze soustav náležet (TAB. XVI), představuje jeho minimální vnější symetrii.

### **Významné krystalografické směry**

Pro přehlednost a jednoznačnost označování bodových a prostorových grup krystalů byly u každé krystalové soustavy určeny významné krystalografické směry (TAB.XVII). Označení bodových grup krystalů se pak skládá z prvků symetrie přítomných v takto zvolených směrech (TAB.XV).



## Značení prostorových grup

Pro označování prostorových grup v krystalografii se přednostně používají Hermannovy-Mauguinovy symboly. Označení prostorové grupy má maximálně čtyři znaky: označení typu buňky ( $P, A, B, C, F, I, R$ ) a symboly prvků symetrie v krystalograficky význačných směrech. Je-li v některém směru kromě osy ještě rovina souměrnosti k ní kolmá, uvádí se symbol příslušné roviny jako jmenovatel zlomku.

**Příklad 4.2.1.** Vysvětlete symboly následujících prostorových grup a zařaďte je do krystalových soustav.

a)  $P2_1/c$    b)  $C2/m$    c)  $P2_12_12_1$    d)  $P4/mmm$    e)  $Fm\bar{3}m$

*Řešení:* Ze symbolu prostorové grupy lze snadno určit krystalovou soustavu, do které prostorová grupa patří. Správně bychom mohli postupovat tak, že nejprve určíme z prostorové grupy odstraněním translací grupu bodovou. Pomocí tabulky XV. pak určíme, které krystalové soustavě daná bodová grupa a tedy i příslušná prostorová grupa patří. Krystalovou soustavu ze symbolu prostorové grupy snadnou určíme i pomocí následujících pravidel:

1. prvek symetrie v každém krystalograficky významném směru odpovídá nejvýše dvojčetné ose:

ANO - (viz pravidlo)..... 2

NE - (odpovídá ose s vyšší četností)..... 3

2. symbol grupy obsahuje pouze symbol prvku symetrie v jednom krystalograficky významném směru:

ANO..... 4

NE - (obsahuje 3 symboly prvků symetrie) - jde o rombickou (kosočtverečnou) soustavu

3. na druhém místě za symbolem typu buňky je číslice 3 (v jakékoliv formě):

ANO - jde o krychlovou (kubickou) soustavu

NE..... 5

4. Tímto prvkem symetrie je 1 nebo  $\bar{1}$ :

ANO - jde o triklinickou (trojklonnou) soustavu

NE - (jakýkoliv jiný symbol) - jde o monoklinickou (jednoklonnou) soustavu

5. Na 1. místě za symbolem typu buňky je

4 (v jakékoliv formě) - jde o tetragonální (čtverečnou) soustavu

3 (v jakékoliv formě) - jde o trigonální (klencovou) soustavu

6 (v jakékoliv formě) - jde o hexagonální (šesterečnou) soustavu

Na základě uvedených pravidel lze řešit zadané úkoly následovně:

a) Ze symbolu  $P2_1/c$  vidíme, že jde o primitivní buňku. Uvedená prostorová grupa odpovídá (po odstranění translací) bodové grupě  $2/m$ . Podle tabulky XV. patří tato grupa do jednoklonné soustavy. Podle výše uvedených pravidel dospějeme snadno ke stejnému závěru. Prvek symetrie v každém (zde jediném) směru odpovídá nejvýše dvojčetné ose. Symbol grupy obsahuje pouze symbol prvku symetrie v jednom krystalograficky významném směru. Tímto prvkem není 1 nebo  $\bar{1}$ . Jde tedy o jednoklonnou soustavu, která bude mít ve směru osy  $y$  (ev.  $z$ ) dvojčetnou šroubovou osu a na ni kolmou skluznou rovinu s translací  $c/2$ .

b) Symbol  $C2/m$  patří grupě náležející z výše uvedených důvodů opět k jednoklonné soustavě s buňkou centrovanou v plochách kolmých k ose  $z$ . Ve směru osy  $y$  (ev.  $z$ ) leží dvojčetná osa a na ni kolmá rovina zrcadlení.

c) Grupa  $P2_12_12_1$  má primitivní buňku. Tato prostorová grupa odpovídá po odstranění translací bodové grupě  $222$ , která patří podle tabulky XV. do kosočtverečné soustavy. Ke stejnému závěru dospějeme i následovně: prvek symetrie v každém krystalograficky významném směru odpovídá nejvýše dvojčetné ose. Symbol grupy obsahuje prvky symetrie ve třech směrech, jde tedy o kosočtverečnou prostorovou grupu se třemi dvojčetnými šroubovými osami ve směrech  $x$ ,  $y$  a  $z$ .

d) Grupa  $P4/mmm$  má primitivní buňku. Tato prostorová grupa odpovídá bodové grupě  $4/mmm$ . Prvek symetrie v některém směru odpovídá ose s četností vyšší než 2. Na druhém místě za symbolem typu buňky není číslice 3 (v žádné podobě). Na 1. místě za symbolem typu buňky je  $4/m$ . Jde tedy o čtverečnou prostorovou grupu se čtyřčetnou osou ve směru osy  $z$  na níž je kolmá rovina symetrie, další roviny symetrie jsou pak kolmé k osám  $x$  a  $y$  a ke směřům svírajícím s těmito osami úhel  $45^\circ$ .

e) Grupa  $Fm\bar{3}m$  má plošně centrovanou buňku a odpovídá bodové grupě  $m\bar{3}m$ . Prvek symetrie v některém směru odpovídá ose s četností vyšší než 2. Na druhém místě za symbolem typu buňky je  $\bar{3}$ , jde tedy o krychlovou soustavu s trojčetnými rotačně inverzními osami ve směrech tělesových uhlopříček a se zrcadly kolmými k osám  $x$ ,  $y$ ,  $z$  a ke stěnovým uhlopříčkám.

**Příklad 4.2.2.** Popište typy buněk, určete prvky symetrie vyjádřené v symbolu a zařad'te následující prostorové grupy do krystalových soustav.

a)  $P2$  b)  $Pmm2$  c)  $Imma$  d)  $I4_1/acd$  e)  $R3c$  f)  $P6$  g)  $P6_3/mmc$  h)  $Ia\bar{3}d$

**Příklad 4.2.3.** Určete prvky symetrie a bodovou grupu následujících geometrických útvarů: a) krychle, b) oktaedr, c) tetraedr, d) trojboký jehlan, e) šestiboký hranol.

### 4.3. Krystalochemie, významné strukturní typy sloučenin

#### Koordinační číslo a koordinační mnohostěn

Počet atomů (iontů opačného znaménka) tvořících nejbližší okolí daného atomu (iontu) se nazývá koordinačním číslem ( $n$ ) a geometrický útvar získaný spojnicemi středů těchto atomů (iontů) jeho koordinačním mnohostěnem. Určitému koordinačnímu číslu mohou přitom příslušet různé koordinační mnohostěny. U struktur dvojných sloučenin (typ  $A_nB_m$ ) je třeba rozlišovat dvě koordinační čísla:  $n_A$  (udává počet nejbližších sousedů atomu nebo iontu A) a  $n_B$  (počet nejbližších sousedů částice B). U trojných sloučenin musíme zavést tři koordinační čísla. U iontových sloučenin závisí koordinační číslo na vzájemném poměru poloměrů kationtu a aniontu (TAB.XVIII.).

#### Hustota uspořádání

Hustota uspořádání v základní buňce je dána poměrem objemu částic náležejících buňce a objemu celé buňky. Její hodnota vzrůstá se vzrůstem koordinačního čísla. Nejvyšší hustotu uspořádání vykazují struktury odpovídající nejtěsnějšímu uspořádání tuhých koulí v prostoru.

#### Nejtěsnější uspořádání tuhých koulí v prostoru

Prostor lze maximálně vyplnit tuhými koulemi (atomy) dvěma způsoby. Jeden vede k nejtěsnějšímu uspořádání v krychlové mřížce (krychlová plošně centrovaná buňka), druhý v mřížce šesterečné (šesterečná primitivní buňka). Při nejtěsnějším uspořádání koulí ve vrstvě se každá koule dotýká šesti dalších. Rozdíl mezi uvedenými uspořádáními je ve vzájemné poloze vrstev koulí.

#### Intersticiální polohy (dutiny) ve strukturách s nejtěsnějším uspořádáním

V nevyplněném prostoru nejtěsnějšího uspořádání částic rozlišujeme dva typy mezer. Jedny mezery jsou obklopeny čtyřmi koulemi (tetraedrické polohy), druhé vznikají při dotyku šesti koulí (oktaedrické polohy). Názvy poloh odpovídají tvaru mnohostěnu, které mají vrcholy

ve středech příslušných koulí. Na  $n$  koulí připadá v nejtěsnějším uspořádání  $n$  oktaedrických a  $2n$  tetraedrických poloh (dutin).

### Strukturní typy ideálních krystalů

Strukturní typ představuje všechny látky, které mají stejné relativní rozložení atomů (iontů, molekul) v základních buňkách. Značení krystalových struktur spočívá v tom, že ze všech izostrukturních látek vybereme jednu nejvýznamnější; její název je pak názvem celého strukturálního typu. Přehled vybraných strukturálních typů krystalů je uveden v TAB.XIX.

**Příklad 4.3.1.** Vypočítejte hustotu uspořádání v plošně centrované krychlové základní buňce.

*Řešení:* V případě plošně centrovaného krychlového uspořádání připadají na základní buňku čtyři atomy o poloměru  $r$ , jejichž celkový objem lze vyjádřit

$$V(\text{at}) = 4 \cdot (4 \pi r^3 / 3) = 16 \pi r^3 / 3$$

Pohledem na stranu základní krychle zjistíme, že  $4r = b = \sqrt{2} a$  (viz. př. 4.1.3.). Pak objem základní buňky

$$V(\text{b}) = a^3 = (2\sqrt{2} r)^3 = 16\sqrt{2} r^3$$

Porovnáním objemů  $V(\text{at})$  a  $V(\text{b})$  získáme

$$V(\text{at}) / V(\text{b}) = [(16 \pi r^3) / 3] / (16 \cdot \sqrt{2} r^3) = 0,74 \quad (. 100 = 74 \%)$$

V případě plošně centrovaného krychlového uspořádání vyplňují atomy prostor ze 74 %.

**Příklad 4.3.2.** Určete koordinační číslo alkalického kovu v CsBr a NaBr. Iontové poloměry  $r_{\text{Cs}^+} = 169$  pm,  $r_{\text{Na}^+} = 95$  pm a  $r_{\text{Br}^-} = 195$  pm.

*Řešení:* Koordinační číslo kationtu zjistíme z poměru  $r_{\text{K}} / r_{\text{A}}$ . Pro CsBr je tento poměr  $r_{\text{Cs}^+} / r_{\text{Br}^-} = 169 \text{ pm} / 195 \text{ pm} = 0,867$  a pro NaBr  $r_{\text{Na}^+} / r_{\text{Br}^-} = 95 \text{ pm} / 195 \text{ pm} = 0,487$ . Z porovnání výsledků s hodnotami  $r_{\text{K}} / r_{\text{A}}$  v TAB.XVIII vyplývá, že koordinační číslo cesia v CsBr je 8. Sodík má v NaBr koordinační číslo 6.

**Příklad 4.3.3.** Hustota chloridu cesného je  $3,99 \text{ g.cm}^{-3}$ , počet vzorcových jednotek v základní buňce  $Z = 1$ .

a) Z uvedených hodnot a znalosti struktury CsCl (základní strukturální typ) vypočítejte délku hrany základní buňky.

b) Jaká je vzdálenost mezi iontem  $\text{Cs}^+$  a nejbližšími ionty  $\text{Cl}^-$ ?

c) Poloměr aniontu  $\text{Cl}^-$  je 180 pm. Jaký je poloměr  $\text{Cs}^+$ ?

*Řešení:* a) Nejdříve zjistíme hmotnost základní buňky. Vzhledem k tomu, že  $Z = 1$ , základní buňka obsahuje jeden  $\text{Cs}^+$  a jeden  $\text{Cl}^-$  ion. Pak hmotnost základní buňky  $m(b) = (132,9 + 35,5)\text{g} / 6,022 \cdot 10^{23} = 2,796 \cdot 10^{-22} \text{ g}$ .

Objem základní buňky získáme:

$$V(b) = m(b) / \rho = 2,796 \cdot 10^{-22} \text{ g} / 3,99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} = 70,1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Délka hrany buňky  $a$  v krychlové soustavě odpovídá

$$a = (70,1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3)^{1/3} = 4,12 \cdot 10^{-8} \text{ cm} = 412 \text{ pm}$$

b) Ze stavby základní buňky  $\text{CsCl}$  je zřejmé, že středový kation  $\text{Cs}^+$  je v dotyku s osmi  $\text{Cl}^-$  anionty ve vrcholech buňky. Proto vzdálenost mezi ionty  $d$  odpovídá polovině délky tělesové úhlopříčky krychle. Výpočtem zjistíme

$$d = \sqrt{3} a / 2 = \sqrt{3} \cdot 412 \text{ pm} / 2 = 357 \text{ pm}$$

c) Poloměr kationtu  $\text{Cs}^+$  získáme ze vztahu

$$r_{\text{Cs}^+} = d - r_{\text{Cl}^-} = 357 \text{ pm} - 180 \text{ pm} = 177 \text{ pm}$$

**Příklad 4.3.4.** Vypočítejte poloměr největší koule, kterou lze umístit do tetraedrických a oktaedrických dutin nejtěsnějšího uspořádání částic v prostoru ( $r$  je poloměr koulí umístěných v mřížových bodech).

(0,225  $r$ ; 0,414  $r$ )

**Příklad 4.3.5.** Vypočítejte zaplnění prostoru nejtěsnějšího uspořádání a) v šesterečné primitivní buňce; b) v tělesně centrované krychlové buňce

(74 %; 68 %)

**Příklad 4.3.6.** Jaké bude koordinační číslo kationtu v  $\text{CaS}$  a  $\text{KBr}$ , když znáte iontové poloměry  $r_{\text{Ca}^{2+}} = 99 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{S}^{2-}} = 184 \text{ pm}$ ,  $r_{\text{K}^+} = 133 \text{ pm}$  a  $r_{\text{Br}^-} = 195 \text{ pm}$ .

(6; 6)

**Příklad 4.3.7.** Sloučenina  $\text{CuCl}$  má strukturu, která odpovídá strukturnímu typu sfaleritu ( $\text{ZnS}$ ). Hustota látky je  $4,14 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

a) Jaká je délka hrany základní buňky?

- b) Jaká je nejkratší vzdálenost mezi iontem  $\text{Cu}^+$  a  $\text{Cl}^-$ ?  
c) Poloměr iontu  $\text{Cl}^-$  je 180 pm. Jaký je poloměr kationtu  $\text{Cu}^+$ ?

(546 pm; 233 pm; 53 pm)

**Příklad 4.3.8.** Fluorid draselný má strukturu NaCl a hustotu  $2,48 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .

- a) Jaká je délka hrany základní buňky?  
b) Jaká je vzdálenost mezi iontem  $\text{K}^+$  a nejbližším iontem  $\text{F}^-$ ?

(537 pm; 268 pm)

**Příklad 4.3.9.** Krypton v pevném stavu má strukturu odpovídající nejtěsnějšímu uspořádání (prostorová grupa  $Fm\bar{3}m$ ). Délka hrany základní buňky je 559 pm.

- a) Kolik atomů kryptonu je v základní buňce?  
b) Vypočtete hustotu pevného kryptonu.  
c) Nalezněte poloměr atomu kryptonu v pevném stavu a porovnejte tuto hodnotu s kovalentním poloměrem prvku. Vypočtete případný rozdíl.

(4;  $3,19 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; 198 pm)

**Příklad 4.3.10.** Struktura wolframu, jehož hustota je  $19,3 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , odpovídá prostorové grupě  $Im\bar{3}m$ . Zjistěte

- a) typ základní buňky  
b) počet atomů wolframu v základní buňce  
c) koordinační číslo wolframu  
d) molární objem wolframu  
e) objem základní buňky  
f) poloměr atomu wolframu za předpokladu, že se atomy v základní buňce vzájemně dotýkají.

( $I$ ; 2; 8;  $9,53 \text{ cm}^3$ ;  $3,16 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ; 137 pm)

**Příklad 4.3.11.** Struktura sloučeniny odpovídá prostorové grupě  $Pm\bar{3}m$ . Atomy A obsazují v elementární buňce pouze mřížové body. Určete stechiometrický vzorec látky, jestliže atomy B obsazují v buňce a) těžiště, b) středy dvou protilehlých stěn, c) středy všech stěn.

(AB, AB,  $\text{AB}_3$ )

## LITERATURA:

1. Mička Z., Lukeš I.: Anorganická chemie I (Teoretická část). Skriptum PŘF UK, Praha 1998.
2. Kraus I.: Struktura a vlastnosti krystalů. Akademie, Praha 1993.
3. Valvoda V., Polcarová M., Lukáč P.: Základy strukturní analýzy. Universita Karlova, Praha 1992.
4. Ulická L., Ulický L.: Příklady zo všeobecnej a anorganickej chémie. ALFA, Bratislava 1983.
5. Růžička A., Mezník L.: Příklady a problémy z obecné chemie. Skriptum UJEP, Brno 1987.
6. Gillespie R. J., Humphreys D. A., Baird N. C., Robinson E. A.: Chemistry. Allyn and Bacon, INC, Boston 1986.
7. Shriver D. F., Atkins P. W., Langford C. H.: Inorganic Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1994.
8. Cotton F. A., Wilkinson G., Gaus P. L.: Basic Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons, New York 1987.
9. Strauss S. H.: Guide to Solutions for Inorganic Chemistry. Oxford University Press, Oxford 1994.
10. Klikorka J., Hájek B., Votiský J.: Obecná a anorganická chemie. SNTL, Praha 1985.