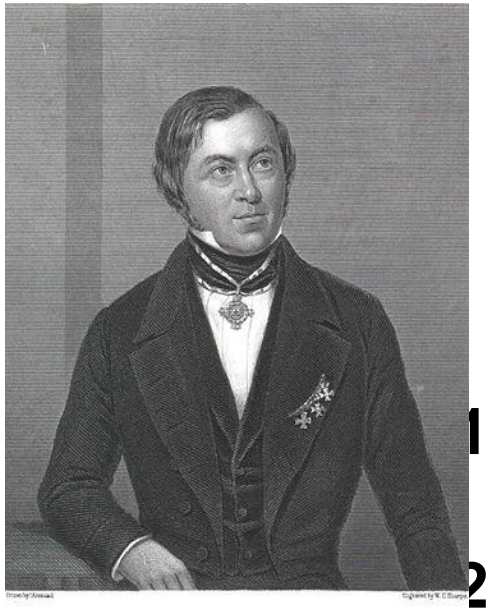


Эйльхард Мичерлих
(*Eilhard Mitscherlich*)
1.01.1794 – 28.08.1863

Изоморфизм

Изоморфными называются **вещества, которые:**

1) **при аналогичном составе кристаллизуются в одинаковых формах и**
2) **способны образовывать смешанные кристаллы в произвольных отношениях (ряды твердых растворов)**

(*Э. Мичерлих, 1819 г.*)

В настоящее время под изоморфизмом понимают несколько явлений:

1) сходство кристаллических форм;

2) способность изоструктурных (изотипных) веществ образовывать неограниченные (**совершенный изоморфизм**) или ограниченные (**несовершенный изоморфизм**) *твердые растворы*;

3) способность материальных частиц (атомов, ионов, молекул) замещаться другими материальными частицами в *кристаллических структурах* (*изоморфное замещение*);

4) способность веществ образовывать *смешанные кристаллы* с той или иной степенью упорядочения компонентов (твердые растворы, *аномальный изоморфизм* и пр.).

Изовалентный изоморфизм

Форстерит Mg_2SiO_4 → Фаялит Fe_2SiO_4

Пр. группа Pbnm

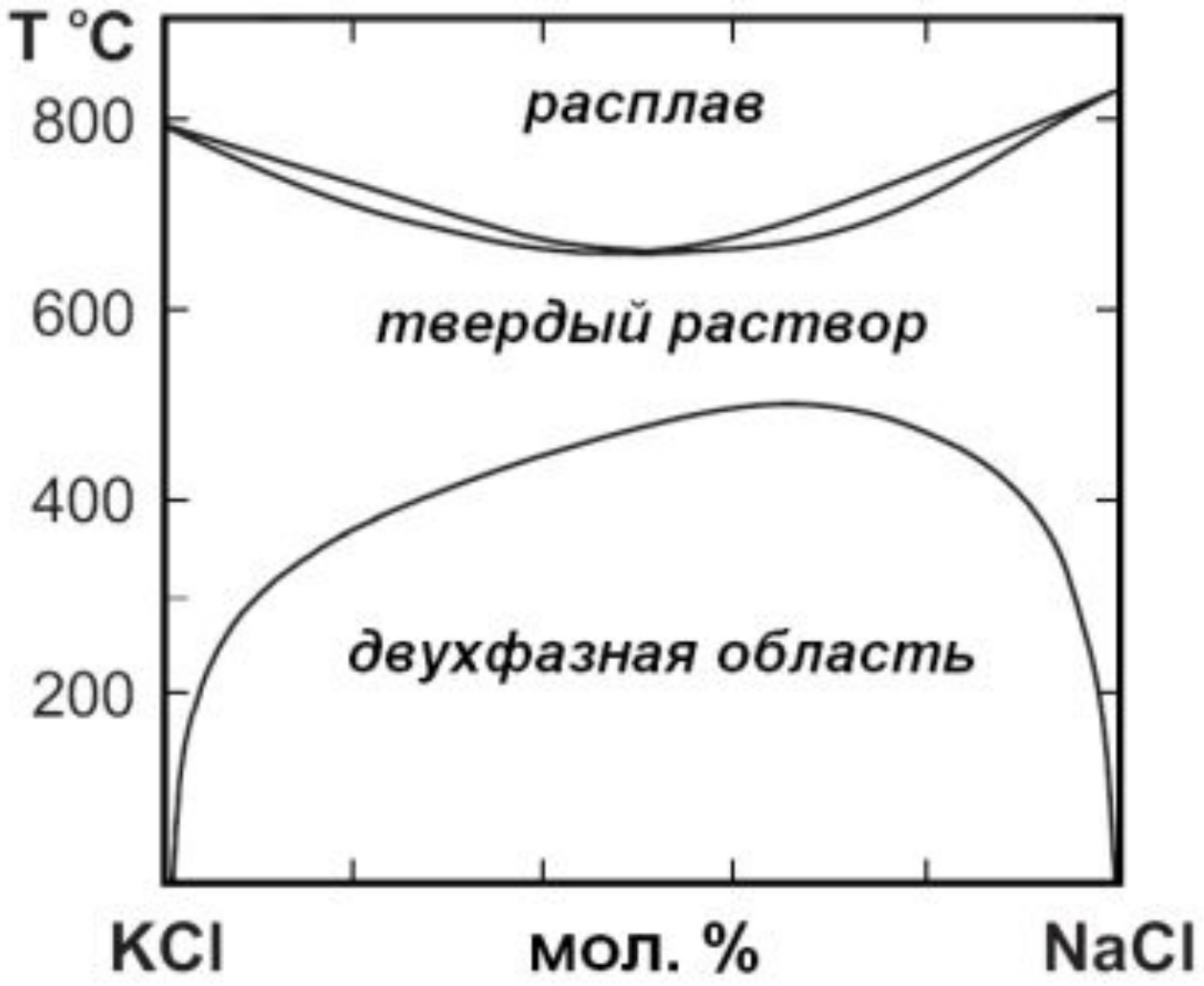
a = 4.753 Å	a = 4.818 Å
b = 10.190 Å	b = 10.470 Å
c = 5.978 Å	c = 6.086 Å

Z = 4

$\mathbf{V_c}$ = 289.53 Å^3	$\mathbf{V_c}$ = 307.00 Å^3

KCl → KBr

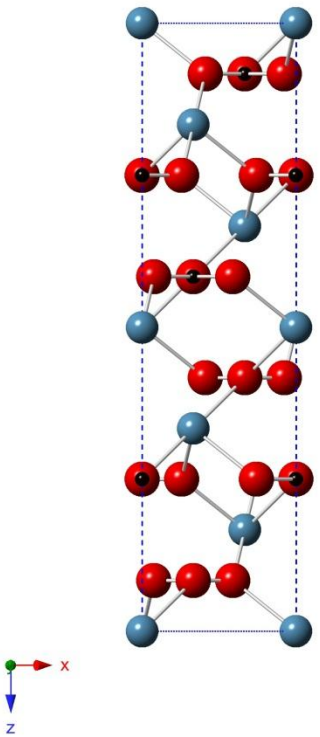
a = 6.29 Å	a = 6.60 Å

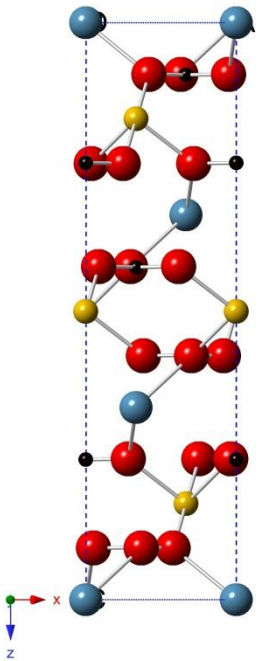

T °C
800
600
400
200
расплав
твердый раствор
двухфазная область
KCl
мол. %
NaCl

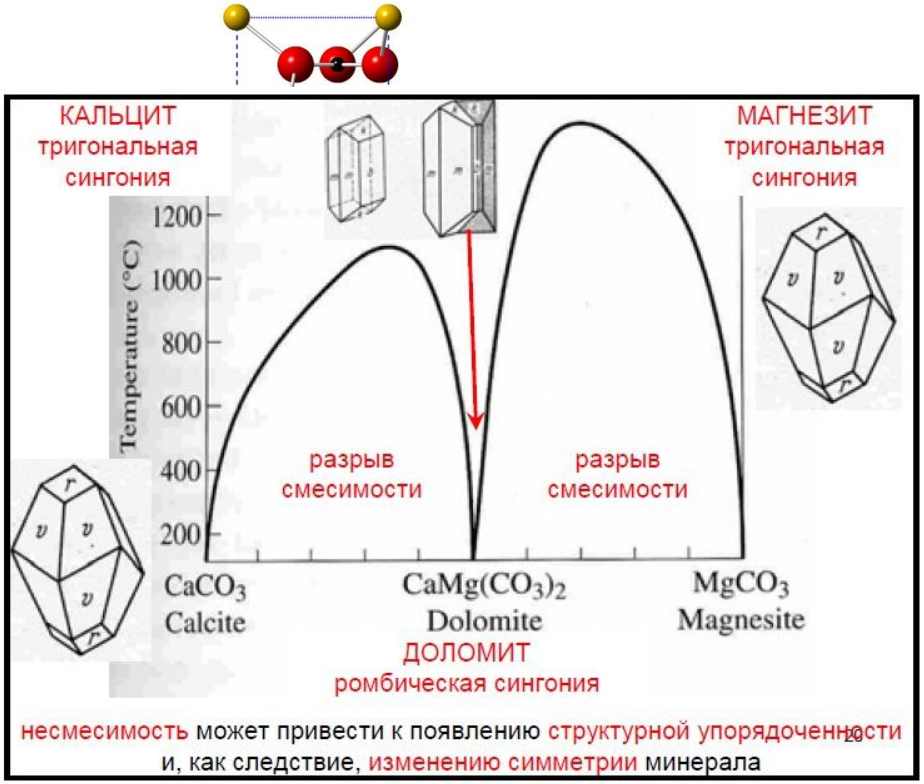
кальцит $CaCO_3$
Пр. группа $R\bar{3}c$
a = 4,9887 Å
c = 17,0529 Å
V = 367,5 Å^3
ρ = 2,71 г/см^3

кальцит $CaCO_3$
Пр. группа $R\bar{3}c$
a = 4,9887 Å
c = 17,0529 Å
V = 367,5 Å^3
ρ = 2,71 г/см^3

кальцит $CaCO_3$
Пр. группа $R\bar{3}c$
a = 4,9887 Å
c = 17,0529 Å
V = 367,5 Å^3
ρ = 2,71 г/см^3

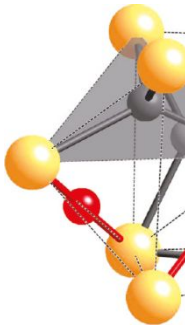


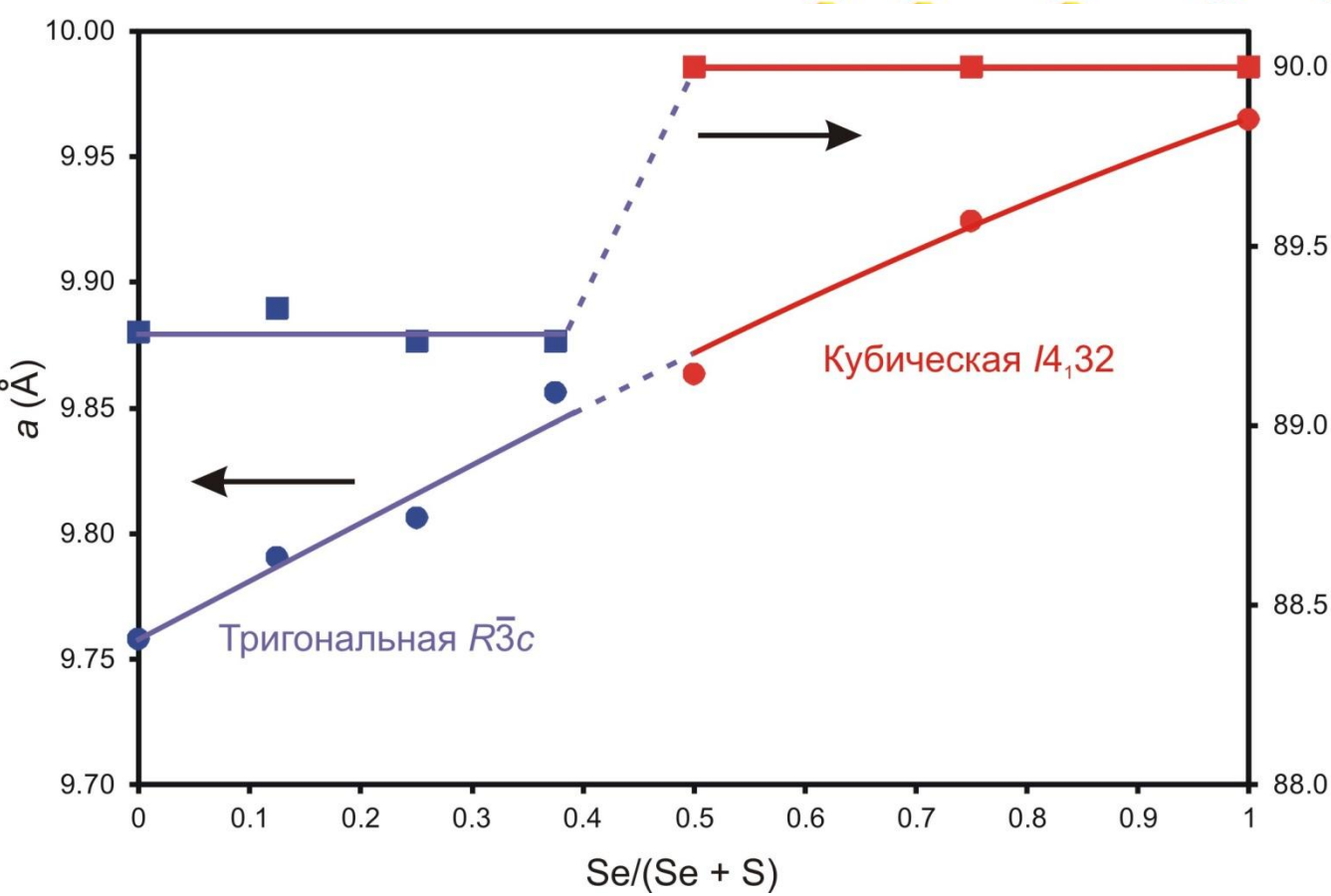


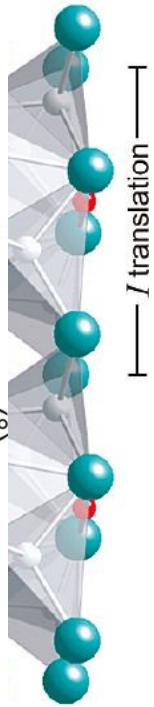


несмесимость может привести к появлению структурной упорядоченности и, как следствие, изменению симметрии минерала

кальцит $CaCO_3$
Пр. группа $R\bar{3}c$
a = 4,9887 Å
c = 17,0529 Å
V = 367,5 Å^3
ρ = 2,71 г/см^3







Всю совокупность гетеровалентных замещений можно разбить на два основных подтипа:

без изменения общего числа атомов в э.я (собственно гетеровалентный изоморфизм);

с изменением числа атомов (гетеровалентный изодиморфизм).

– непрерывный ряд твердых растворов с изменением числа атомов в эквивалентных структурных позициях (по той же схеме его можно назвать гетеровалентным изопозиционным изоморфизмом с изменением состава);
– также с изменением числа атомов и изменением заселенности разных структурных позиций

Обязательное условие – баланс (или компенсация) валентности (заряда) при изоморфных замещениях

При сохранении числа атомов возможны три вида компенсации валентности:

сопряженное замещение в катионной и анионной подрешетках с одновременным изменением валентности катиона и аниона (примеры: $Zn^{2+}S^{2-}$–$Ga^{3+}As^{3-}$, K_2BeF_4–K_2SO_4, $KNbO_3$–$KMgF_3$);

замещение двух атомов одного сорта в эквивалентных структурных позициях на два различных атома с той же суммарной валентностью ($2SnO_2$–$FeNbO_4$; Fe_2O_3–$FeTiO_3$; $2PbS$–$AgBiS_2$);

замещение двух пар различных атомов в неэквивалентных структурных позициях с одинаковой суммарной валентностью (ряд плагиоклазов $NaAlSi_3O_8$–$CaAl_2Si_2O_8$; пироксены $CaMgSi_2O_6$–$NaFeSi_2O_6$).

Замещения с изменением числа атомов в ячейке распадаются на два основных вида:

с вычитанием (образование вакансий);

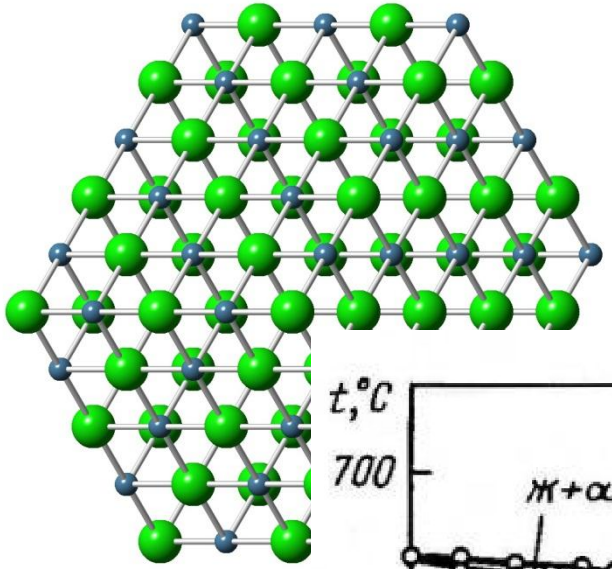
с внедрением (заселением интерстиций) – по Гольдшмидту, «с заполнением пространства».

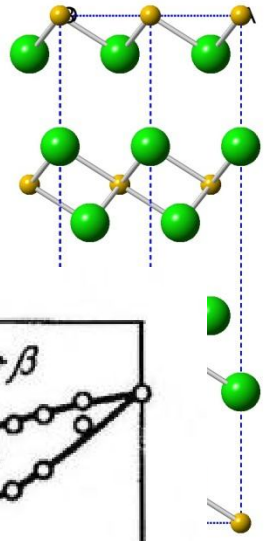
$$2Li^{+} – Mg^{2+} + v\ (LiCl – MgCl_2),$$

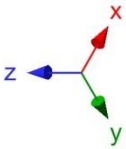
$$3Mg^{2+} – 2Al^{3+} + v\ (\text{в биотите})$$

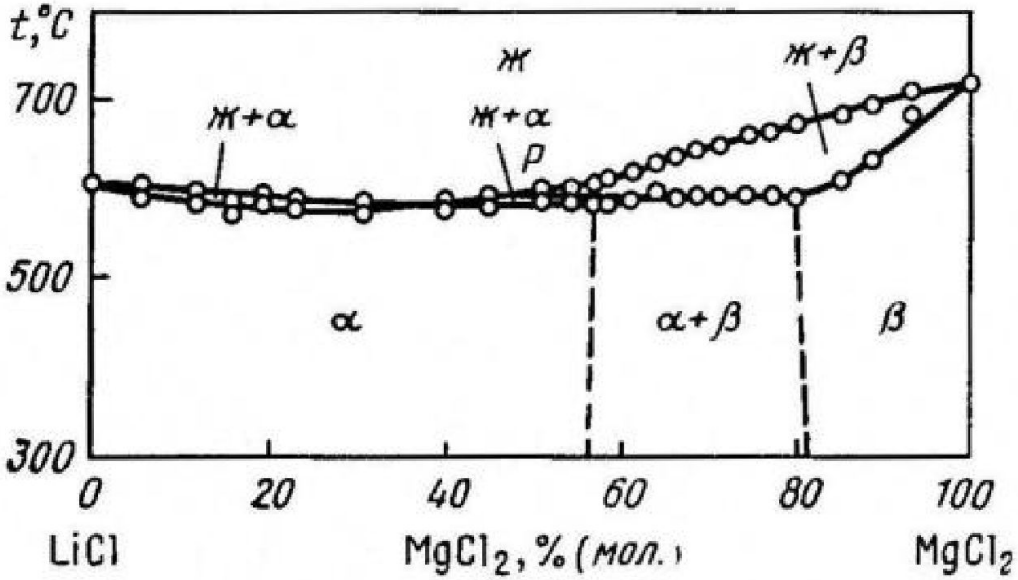
кальцит $CaCO_3$
Пр. группа $R\bar{3}c$
a = 4,9887 Å
c = 17,0529 Å
V = 367,5 Å^3
ρ = 2,71 г/см^3

кальцит $CaCO_3$
Пр. группа $R\bar{3}c$
a = 4,9887 Å
c = 17,0529 Å
V = 367,5 Å^3
ρ = 2,71 г/см^3









Эмпирические правила изоморфизма

Правило аддитивности размеров э.я. твердого раствора (Вегарда):

$$a = x_1 a_1 + x_2 a_2,$$

где x_1 и x_2 – мольные доли, и a_1 и a_2 – параметры э.я. чистых компонентов.

Правило Ретгерса:

$$V = x_1 V_1 + x_2 V_2,$$

где V, V_1 и V_2 – мольные объемы твердого раствора и чистых компонентов.

$$a = x_1 a_1 + x_2 a_2 + x_1 x_2 \delta,$$

где δ – некоторый параметр, который может иметь знак как плюс, так и минус.

Основные правила изоморфизма (Гольдшмидта)

Изоморфные примеси образуются в широких пределах при температурах, лежащих далеко от точки плавления, если ионные радиусы взаимозамещающичся структурных единиц различаются не более чем на 15% (от меньшего значения).

Ион с меньшим радиусом будет входить в общую кристаллическую структуру легче, чем ион с большим радиусом, занимающий ту же позицию (правило полярности).

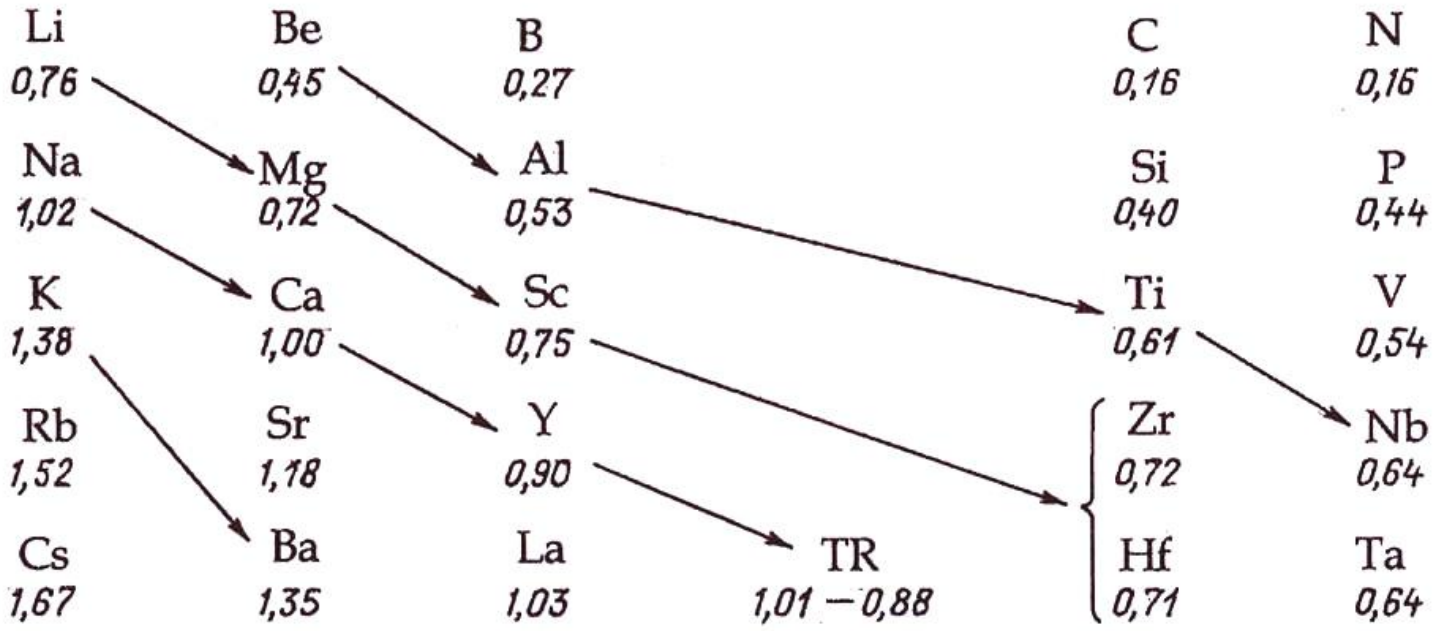


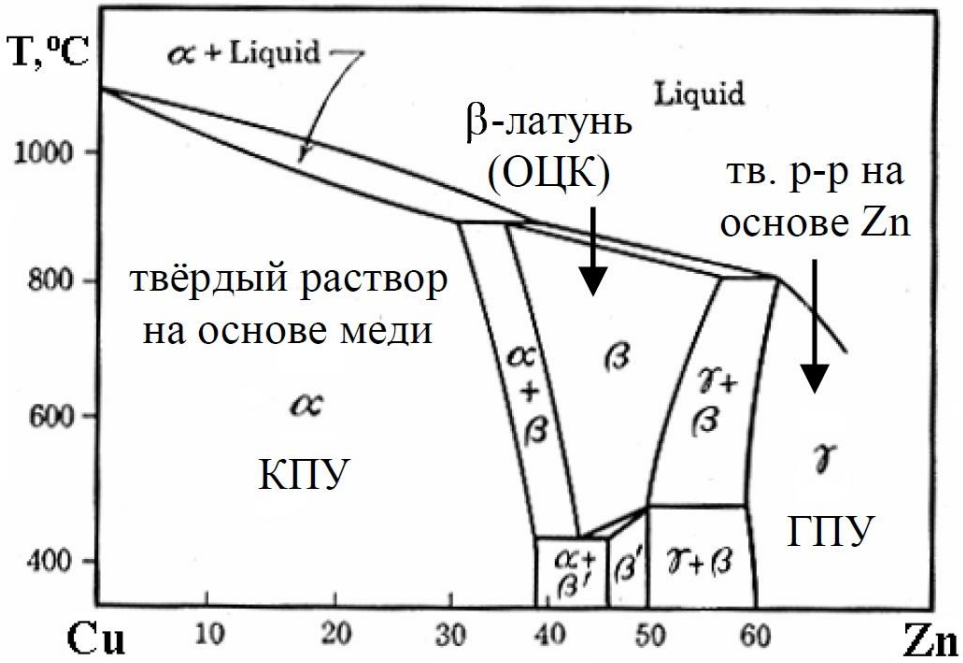
Рис. 6.97. Диагональные ряды Гольдшмидта–Ферсмана

Принцип Ле-Шателье - внешнее воздействие на систему, находящуюся в состоянии равновесия, приводит к смещению этого равновесия в направлении, при котором эффект произведенного воздействия ослабляется.

Нестехиометрические соединения

Нестехиометрическими называются промежуточные фазы переменного состава, образующиеся в двух-, трех- и многокомпонентных системах.

Смысл словосочетания «***промежуточная фаза***» двоякий: 1) интервал составов этой фазы не примыкает к составам исходных компонентов; 2) структура такой фазы отличается от структур компонентов.



Часть фазовой диаграммы системы Cu–Zn.

Соединения переменного состава можно разделить на два типа: **дальтониды**, интервалы гомогенности которых включают точку рационального состава, и **бертоллиды** или собственно нестехиометрические соединения, в области гомогенности которых точка рационального состава отсутствует

(*Н.С. Курнаков, 1908 –1912 гг.*)

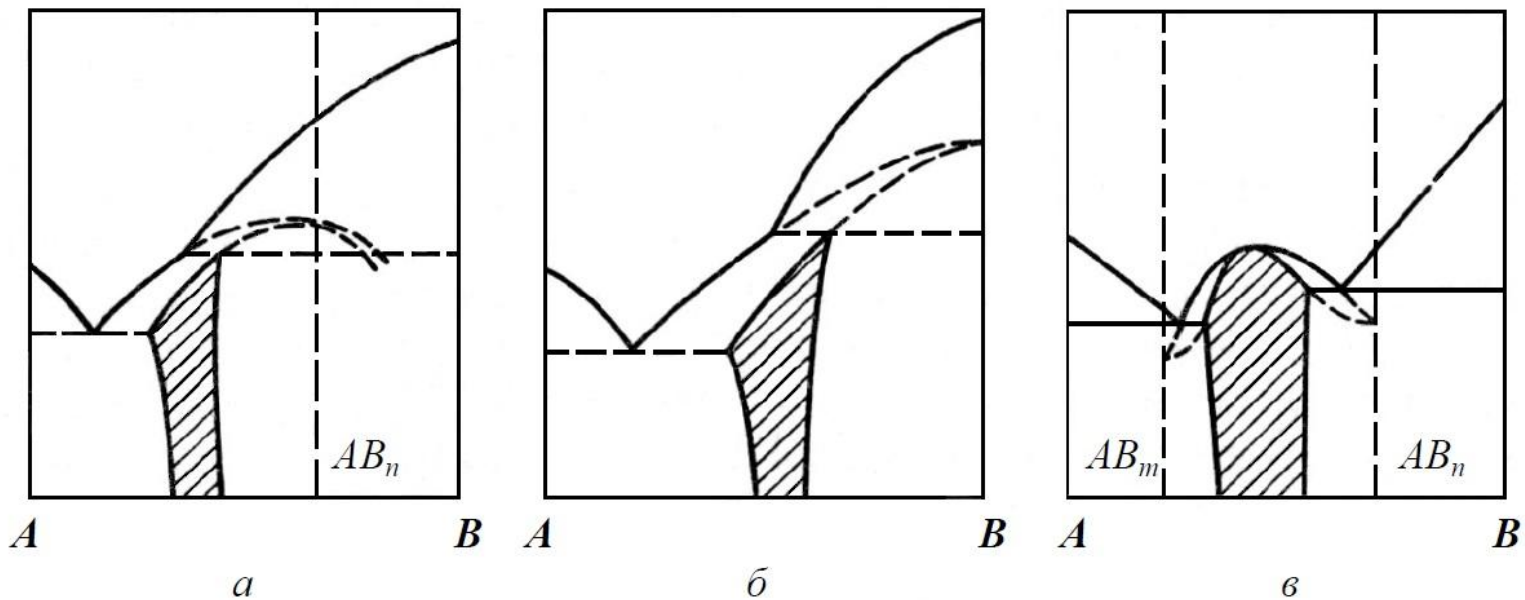
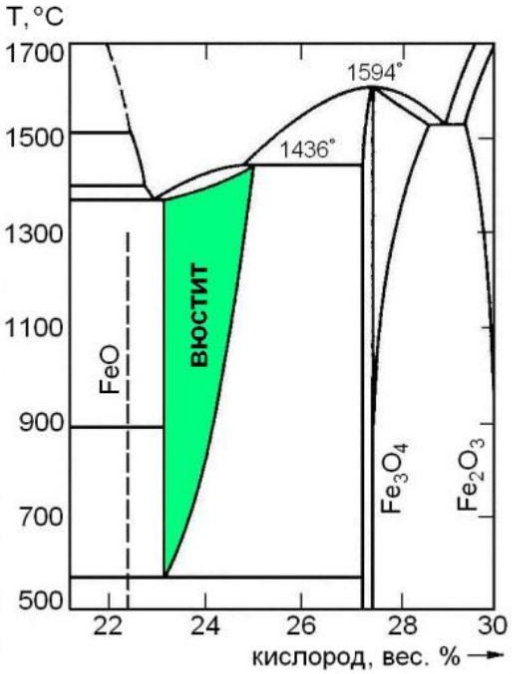


Рис. 5.24. Фазовые диаграммы с бертоллидными фазами (заштрихованы) в зависимости от положения точек рационального состава: *а* – бертоллид на основе «мнимого» соединения AB_n; *б* – бертоллид на основе метастабильной модификации *B*; *в* – бертоллид на основе двух «мнимых» соединений AB_m и AB_n.

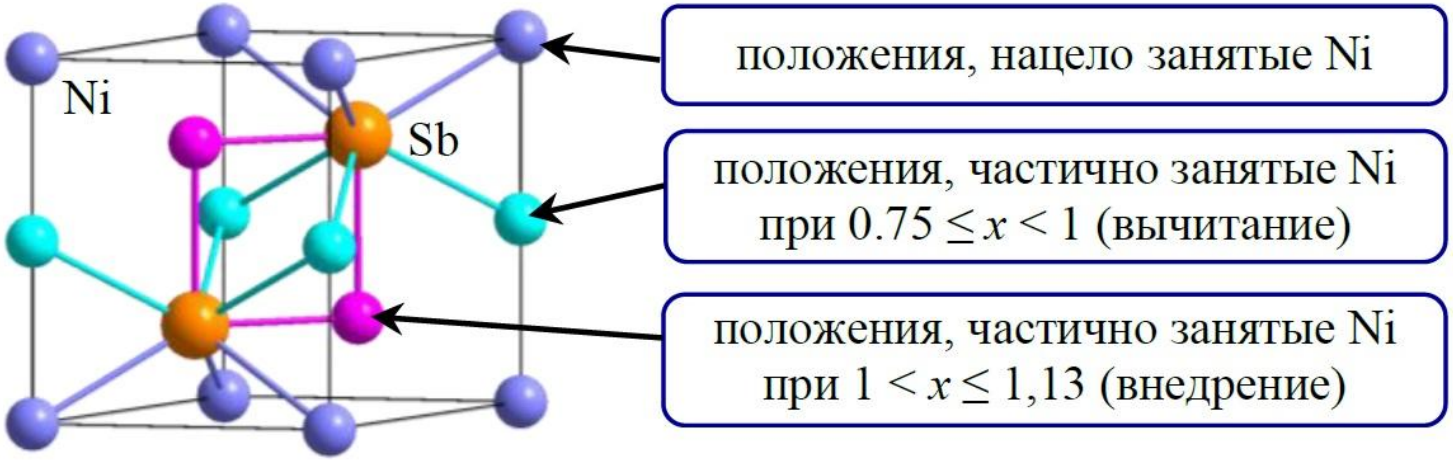


а

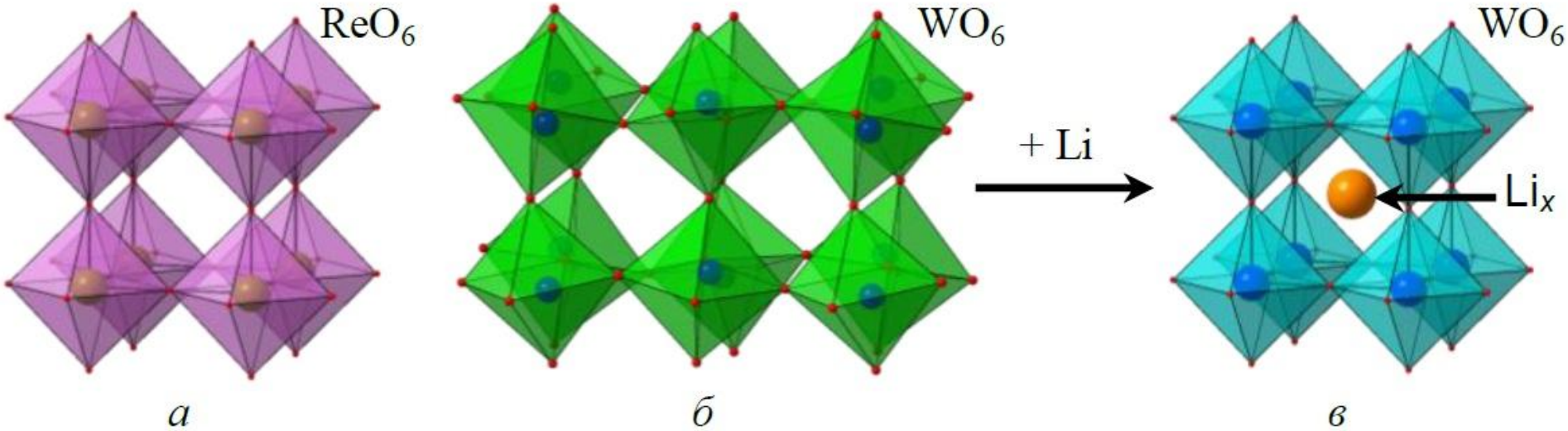
Дефектные оксиды кобальта и железа со структурой NaCl:
$Co_{1-x}O$ ($0 \le x \le 0.007$)
и вюстит $Fe_{1-x}O$ ($0.05 \le x \le 0.15$).

В оксиде кобальта есть точка рационального состава $x = 0$, где нет дефектов, а в вюстите такой точки нет

Рис. 5.25. Фрагменты фазовые диаграмм систем: *а* – Fe–O; *б* – Ni–Sb.

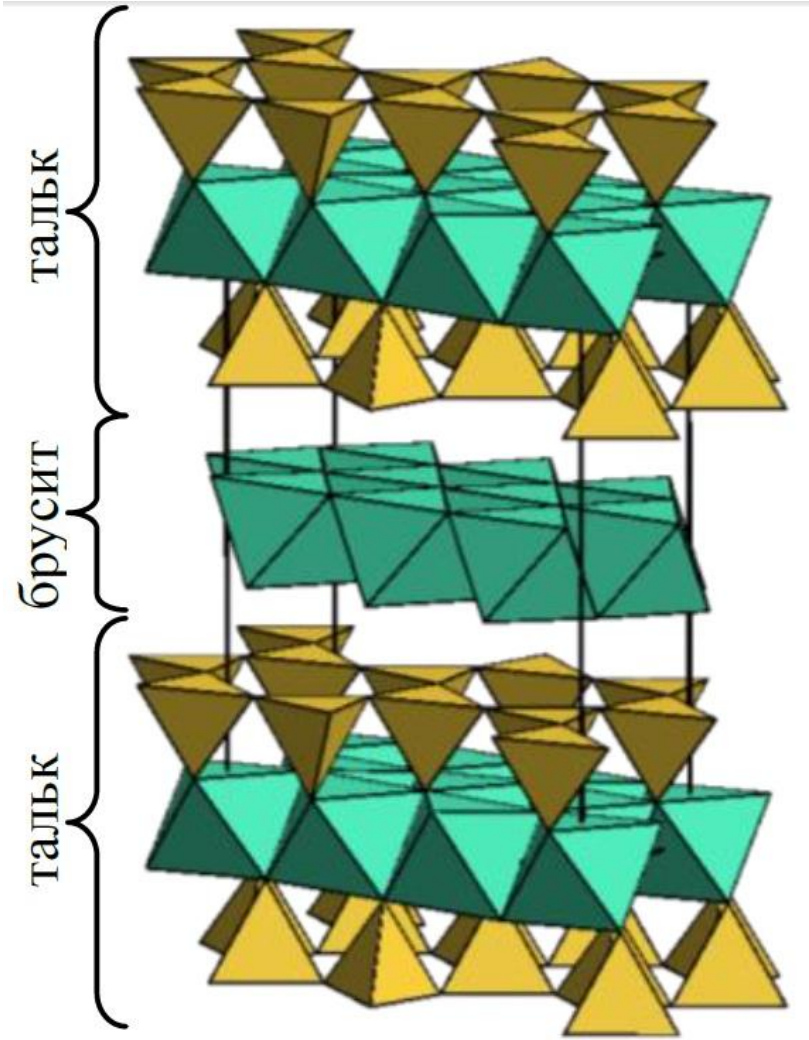


Структура фазы переменного состава Ni_xSb ($0{,}75 \le x \le 1{,}13$).



Структуры ReO_3 (*а*), WO_3 (*б*) и Li_xWO_3 (*в*).

Аномальный изоморфизм



Структура хлорита
$(Mg,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$.