



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



Пр. группа $Pbnm$

$$a = 4.753 \text{ \AA}$$

$$a = 4.818 \text{ \AA}$$

$$b = 10.190 \text{ \AA}$$

$$b = 10.470 \text{ \AA}$$

$$c = 5.978 \text{ \AA}$$

$$c = 6.086 \text{ \AA}$$

$$Z = 4$$

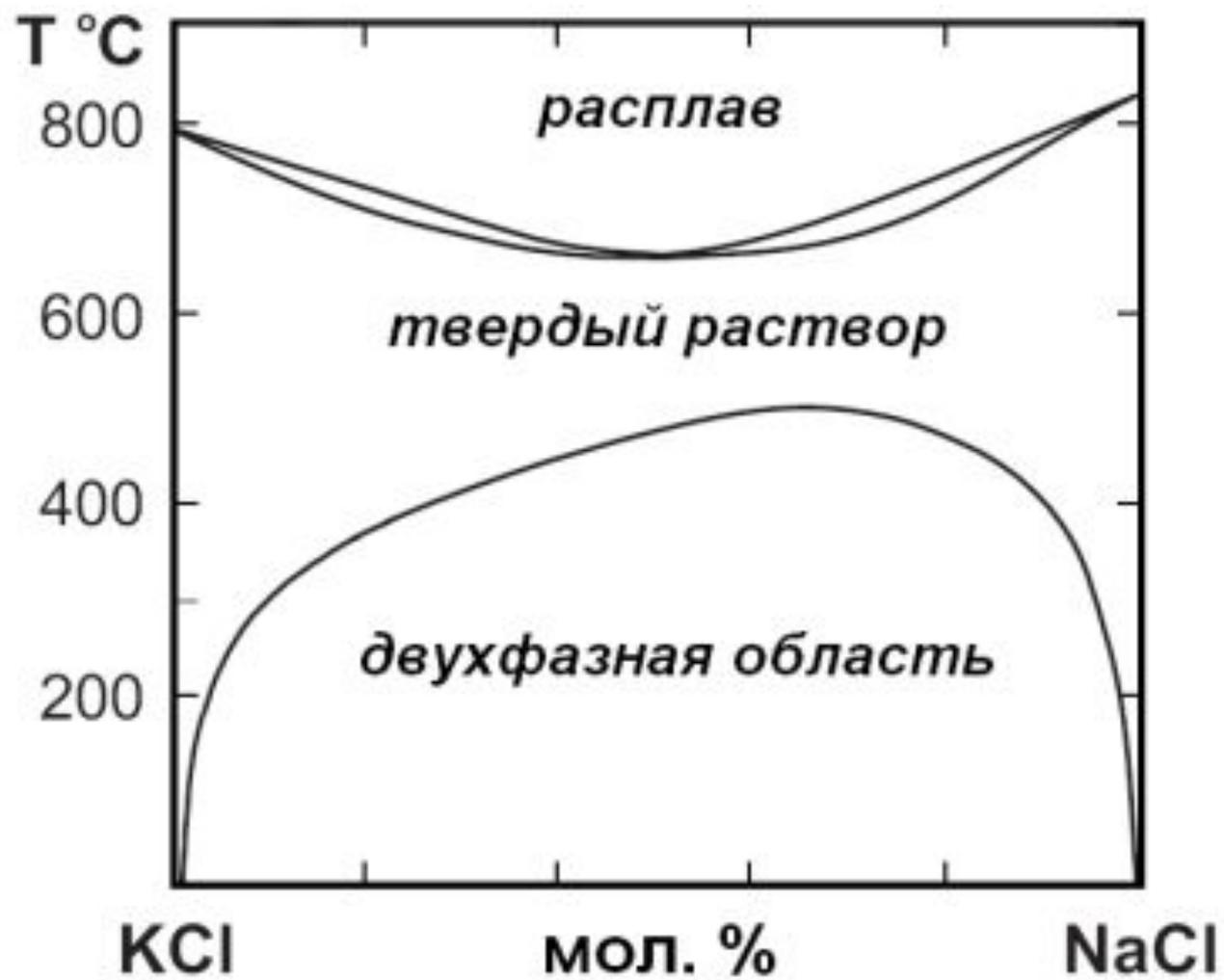
$$V_c = 289.53 \text{ \AA}^3$$

$$V_c = 307.00 \text{ \AA}^3$$



$$a = 6.29 \text{ \AA}$$

$$a = 6.60 \text{ \AA}$$



кальцит CaCO_3

Пр. группа $R\bar{3}c$

$a = 4,9887 \text{ \AA}$

$c = 17,0529 \text{ \AA}$

$V = 367,5 \text{ \AA}^3$

$\rho = 2,71 \text{ г/см}^3$

кальцит CaCO_3

Пр. группа $R\bar{3}c$

$a = 4,9887 \text{ \AA}$

$c = 17,0529 \text{ \AA}$

$V = 367,5 \text{ \AA}^3$

$\rho = 2,71 \text{ г/см}^3$

кальцит CaCO_3

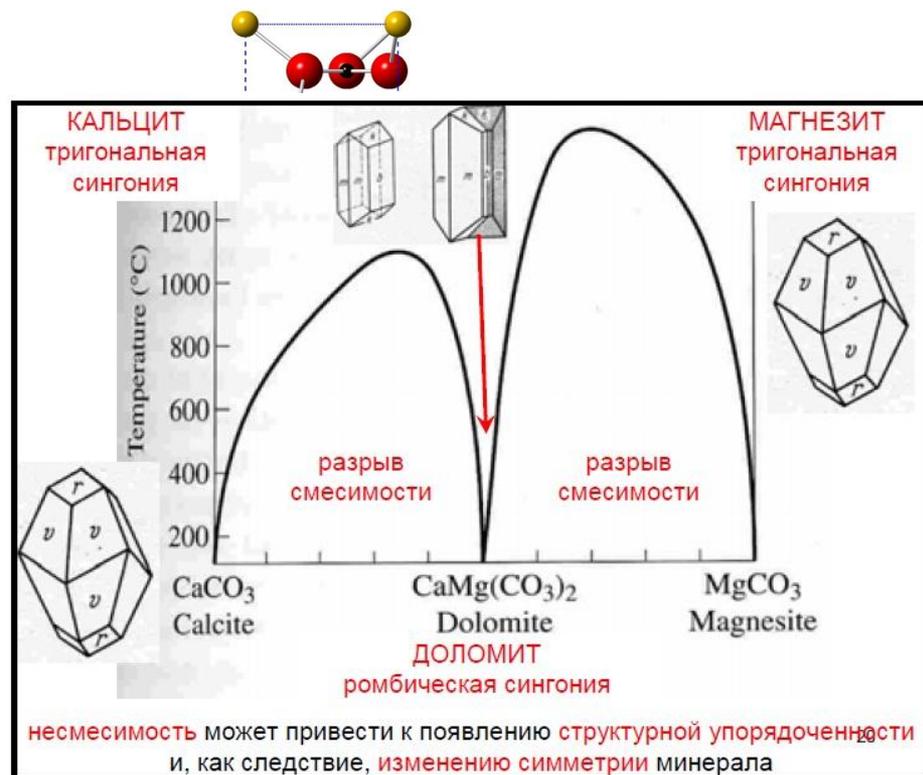
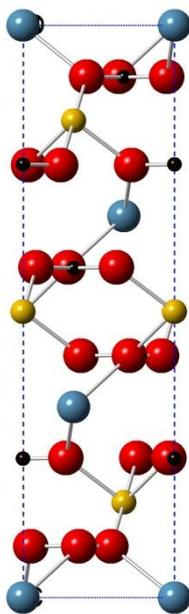
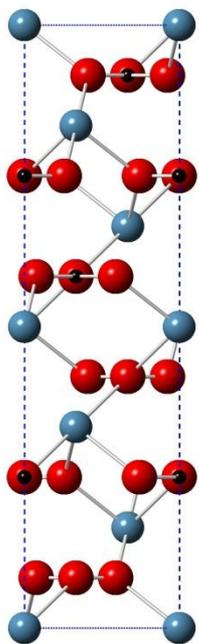
Пр. группа $R\bar{3}c$

$a = 4,9887 \text{ \AA}$

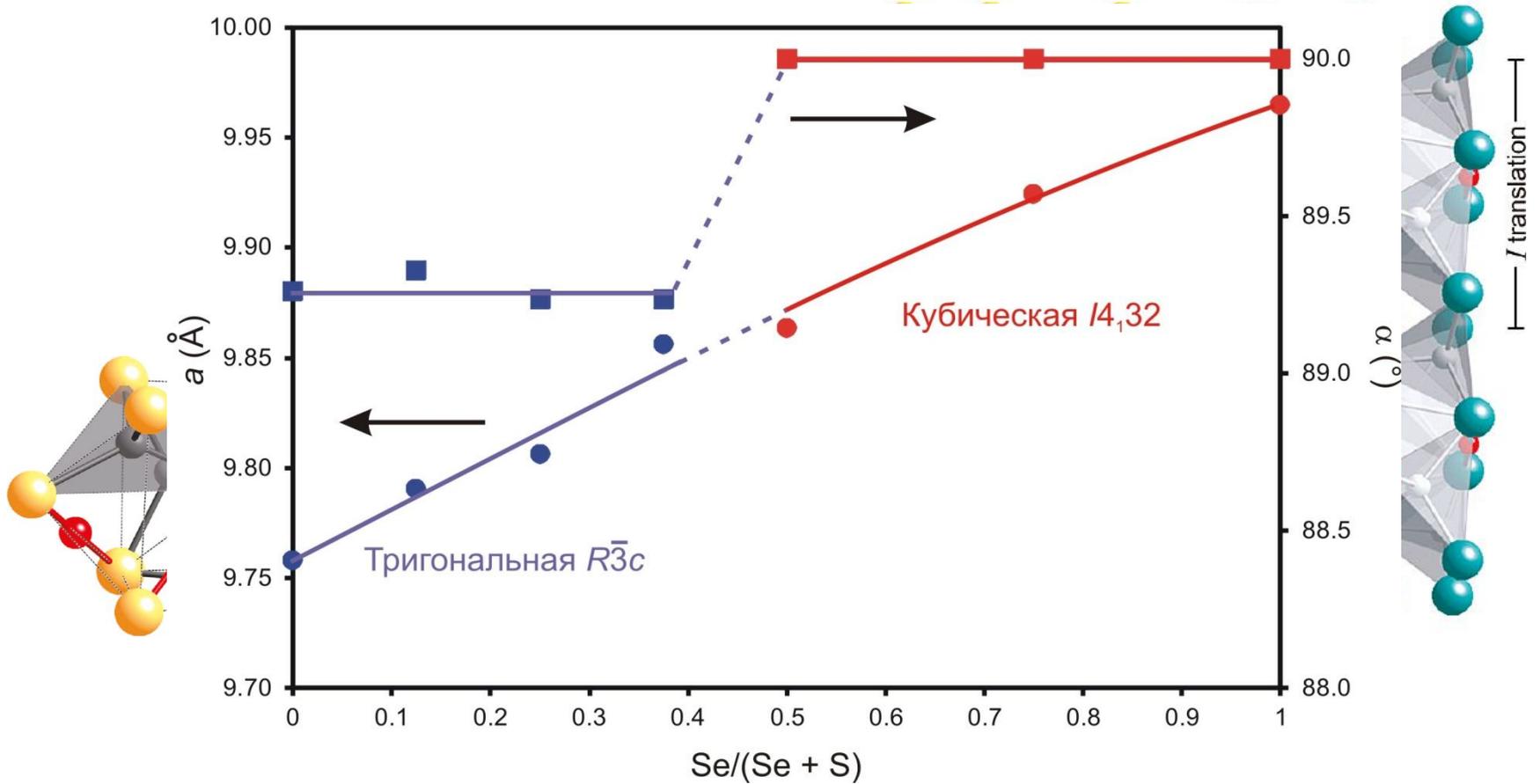
$c = 17,0529 \text{ \AA}$

$V = 367,5 \text{ \AA}^3$

$\rho = 2,71 \text{ г/см}^3$



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



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: $Zn^{2+}S^{2-}-Ga^{3+}As^{3-}$, $K_2BeF_4-K_2SO_4$, $KNbO_3-KMgF_3$);

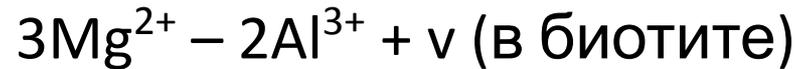
замещение двух атомов одного сорта в эквивалентных структурных позициях на два различных атома с той же суммарной валентностью ($2SnO_2-FeNbO_4$; $Fe_2O_3-FeTiO_3$; $2PbS-AgBiS_2$);

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».



кальцит CaCO_3

Пр. группа $R\bar{3}c$

$a = 4,9887 \text{ \AA}$

$c = 17,0529 \text{ \AA}$

$V = 367,5 \text{ \AA}^3$

$\rho = 2,71 \text{ г/см}^3$

кальцит CaCO_3

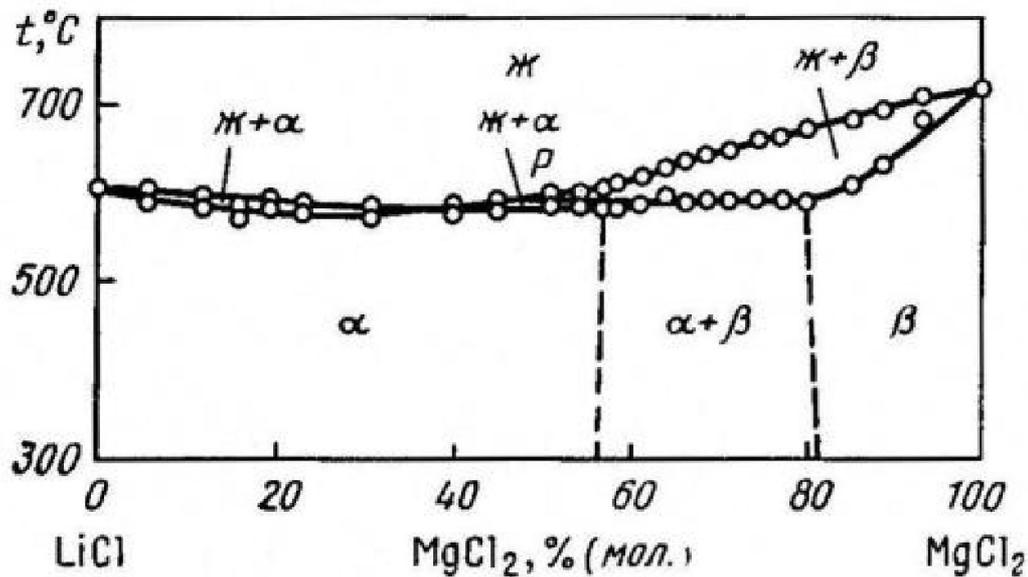
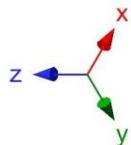
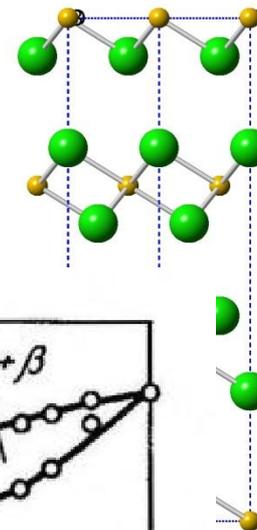
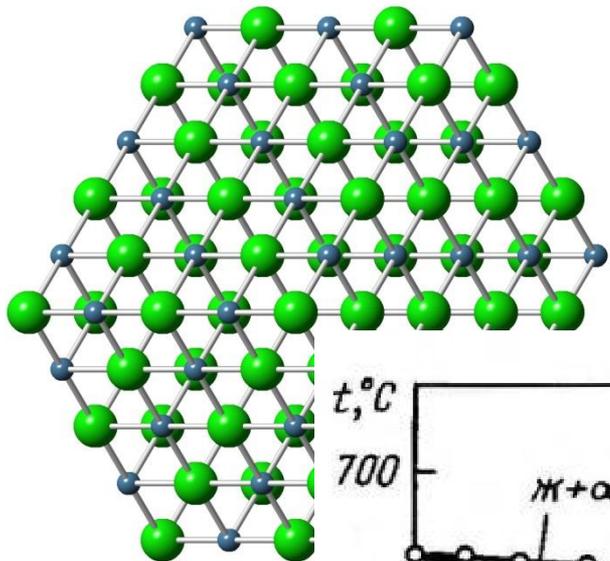
Пр. группа $R\bar{3}c$

$a = 4,9887 \text{ \AA}$

$c = 17,0529 \text{ \AA}$

$V = 367,5 \text{ \AA}^3$

$\rho = 2,71 \text{ г/см}^3$



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 взаимозамещающихся 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).

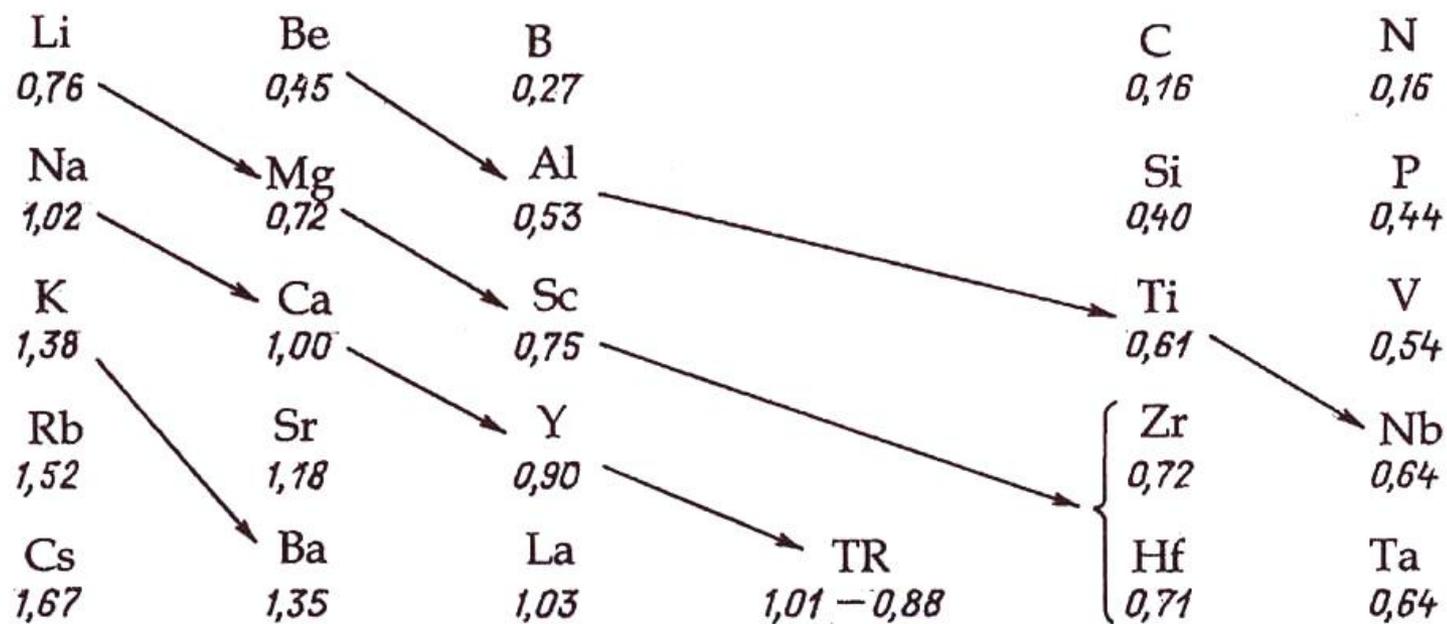


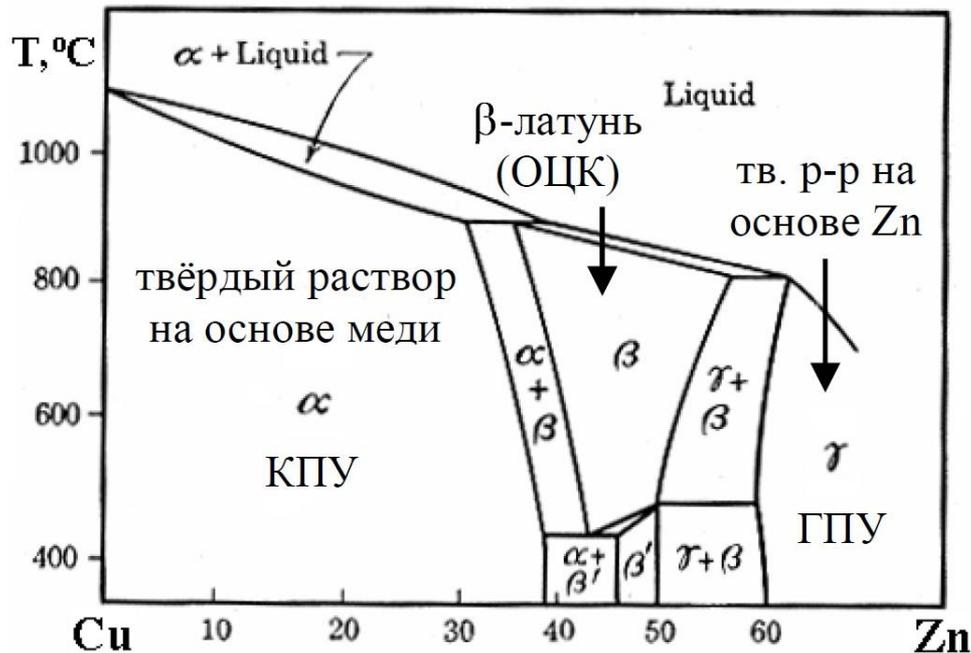
Рис. 6.97. Диагональные ряды Гольдшмидта-Ферсмана

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: **дальтони́ды**, 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.)

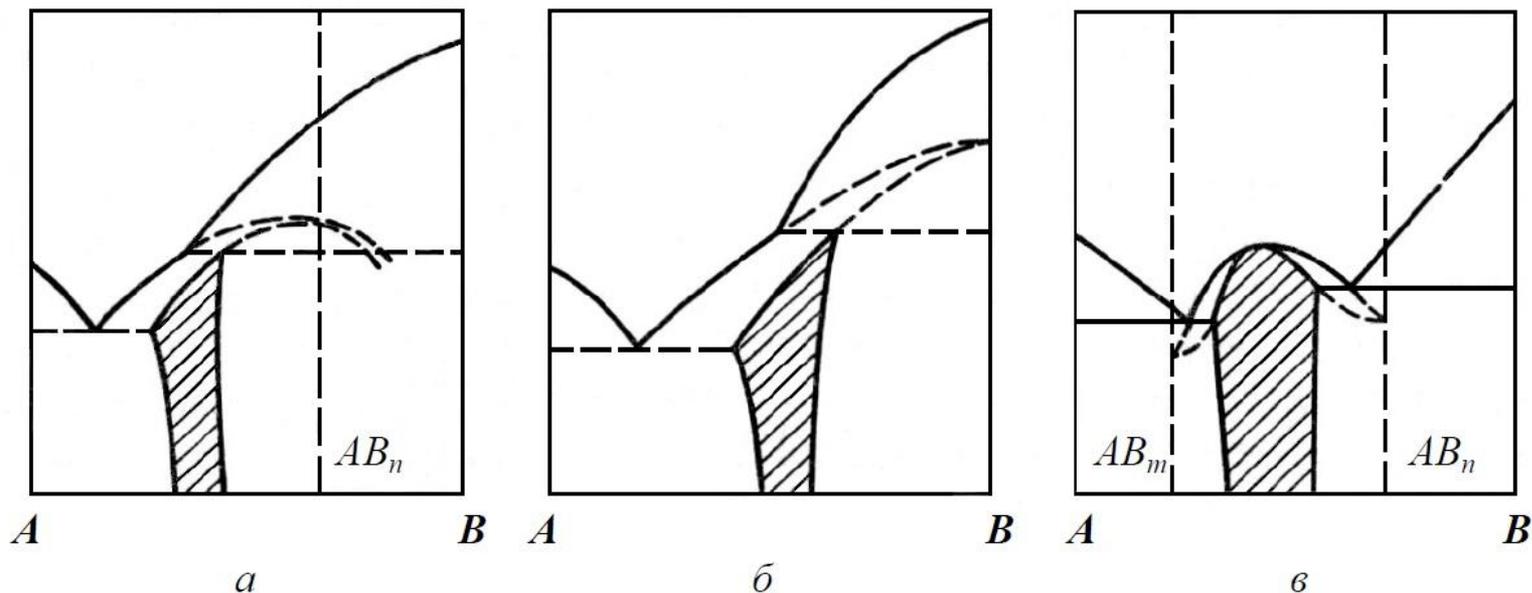
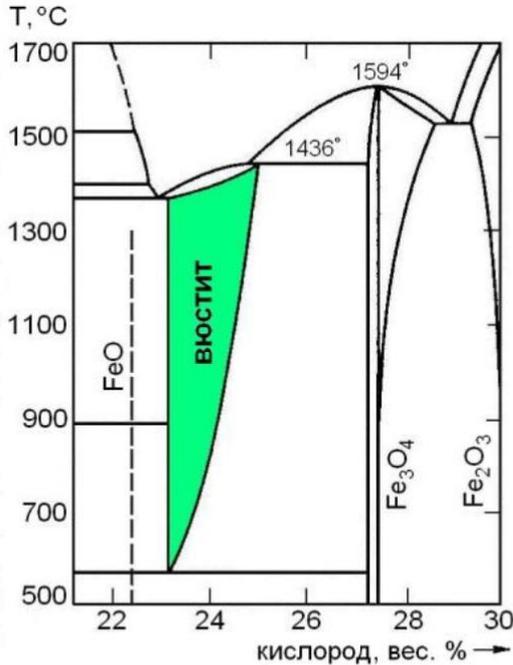
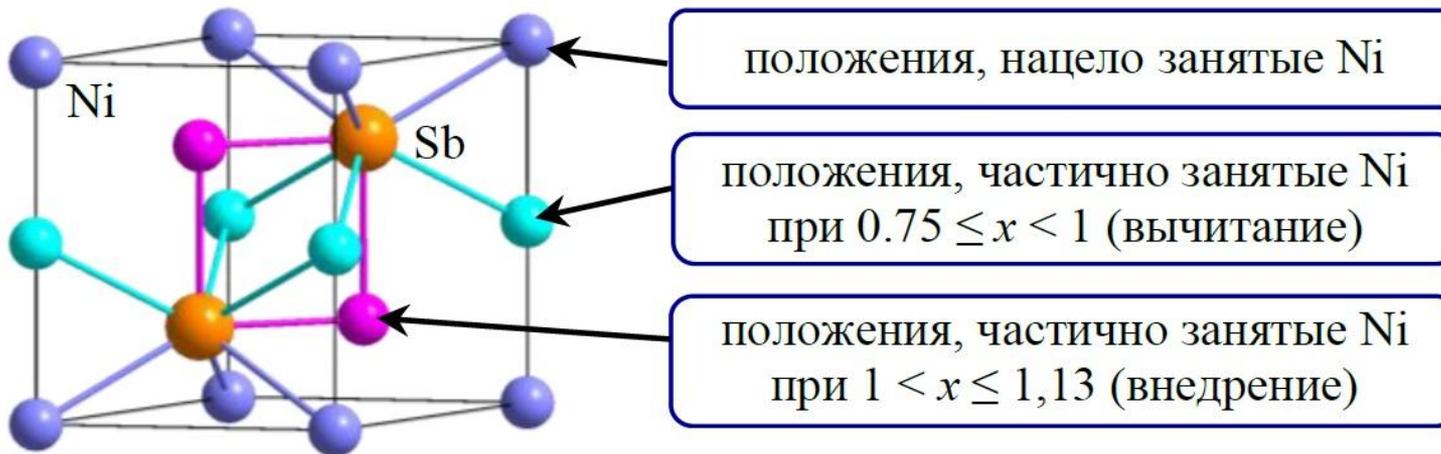


Рис. 5.24. Фазовые диаграммы с бертоллидными фазами (заштрихованы) в зависимости от положения точек рационального состава: *a* – бертоллид на основе «мнимого» соединения AB_n ; *б* – бертоллид на основе метастабильной модификации *B*; *в* – бертоллид на основе двух «мнимых» соединений AB_m и AB_n .



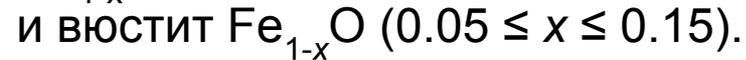
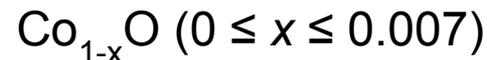
a

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

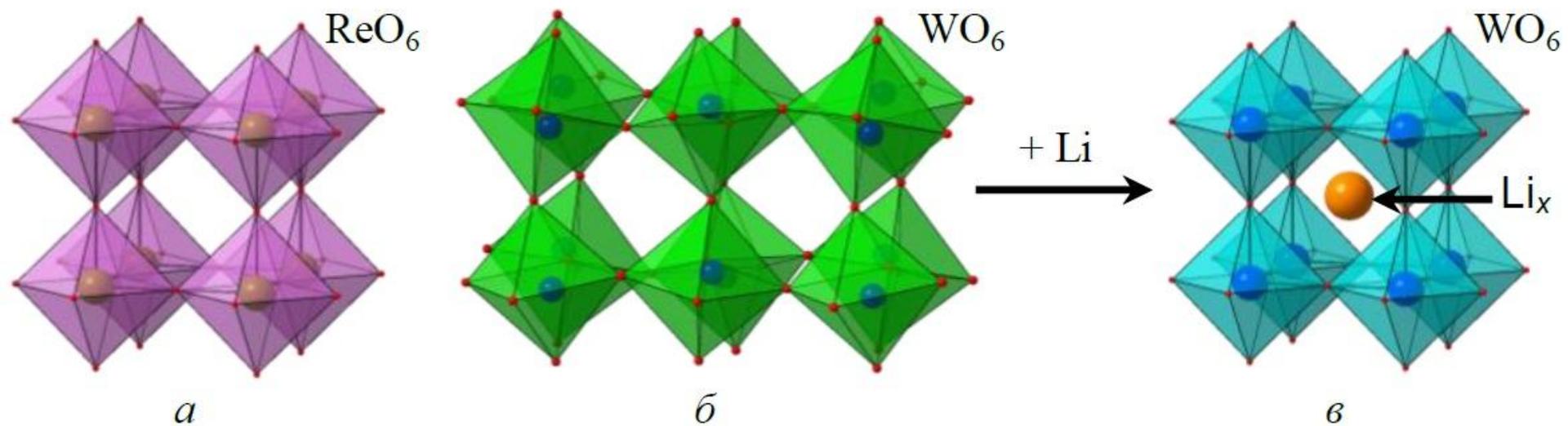


Структура фазы переменного состава Ni_xSb ($0,75 \leq x \leq 1,13$).

Дефектные оксиды кобальта и железа со структурой NaCl:

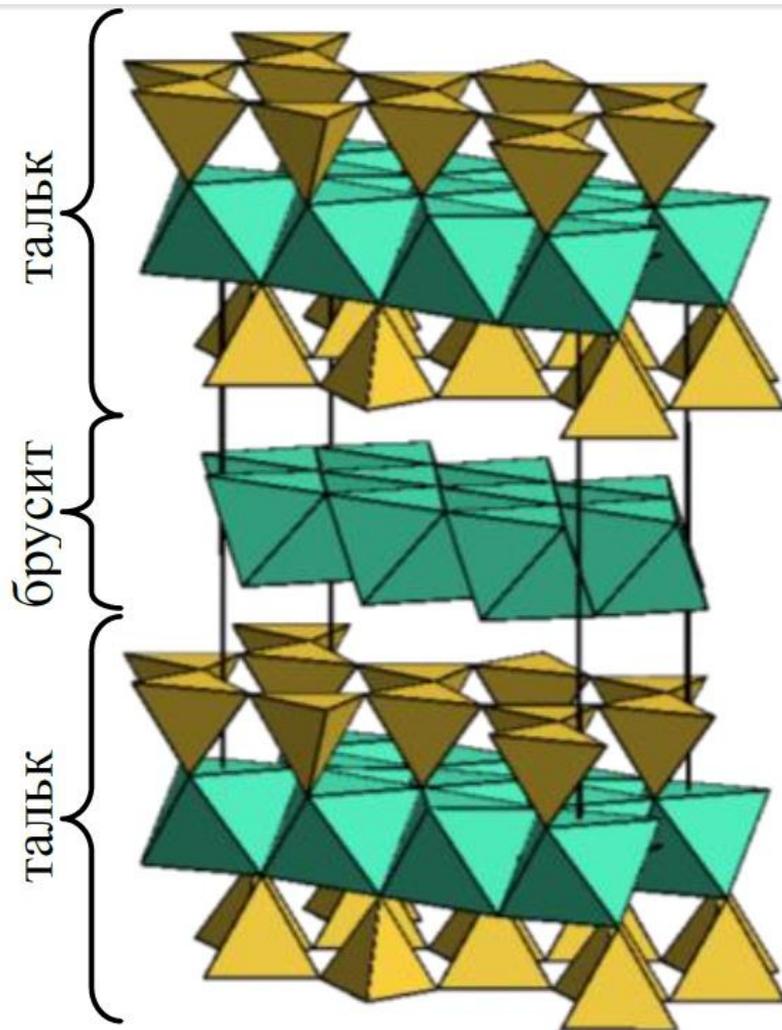


В оксиде кобальта есть точка рационального состава $x = 0$, где нет дефектов, а в вюстите такой точки нет



Структуры ReO_3 (a), WO_3 (b) и Li_xWO_3 (c).

Аномальный изоморфизм



Структура хлорита
 $(\text{Mg,Fe})_6(\text{Si,Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$.