

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИНСТИТУТ ХИМИИ



Лекции по кристаллохимии

Общие явления кристаллохимии
I. Изоморфизм

к.х.н., доц. Д. А. Королев

Понятие изоморфизма. Общие замечания

Под изоморфизмом понимают свойство одних частиц замещать другие частицы в кристаллах.

Следствием изоморфизма является образование твердых растворов.

Твердый раствор замещения (твердый раствор I рода) – сложная, физико-химическая, гомогенная система, где атомы растворенного вещества распределены по тем же правильным системам точек, что и атомы растворителя.

Это распределение, как правило, имеет статистический характер.

Существуют и иные типы растворов, когда инородные атомы (растворенного вещества) могут занимать позиции в пустотах между атомами материнской структуры (растворителя) - *твердые растворы внедрения (твердые растворы II рода)*.

Возможность образовывать веществами твердые растворы замещения зависит от многих факторов (размеров атомов, типа хим. связи между ними, их электроотрицательности и зарядового состояния).

Максимальное количество компонента, способного заместиться в соединении без изменения структуры называют **изоморфной емкостью соединения**.

Классификация типов изоморфизма

- ❖ *По числу занимаемых атомами-заместителями правильных систем точек:*
 - ✓ Простое (замещение атомов в одной ПСТ);
 - ✓ С заменой положения (замещение происходит в нескольких ПСТ).
- ❖ *С учетом зарядового состояния замещаемых и замещающих ионов:*
 - ✓ Изовалентный изоморфизм ($A^q \leftrightarrow B^q$);
 - ✓ Гетеровалентный изоморфизм ($A^q \leftrightarrow B^p$);
- ❖ *С учетом изменения числа атомов в элементарной ячейке при замещении:*
 - ✓ С изменением числа атомов в ячейке (замещение с внедрением или вычитанием);
 - ✓ Без изменения числа атомов в ячейке.
- ❖ *С учетом типа кристаллической структуры исходных компонентов:*
 - ✓ Собственно изоморфизм (компоненты, образующие раствор, имеют одну и ту же структуру);
 - ✓ Изодиморфизм (компоненты имеют разную структуру).
- ❖ *С учетом взаимной растворимости компонентов:*
 - ✓ Совершенный изоморфизм
 - ✓ Ограниченный изоморфизм

Эмпирические правила изоморфизма

Правило Гольдшмидта

Компоненты образуют твердые растворы, если разница между размерами ионов (атомов) Δr составляет не больше 15 % от меньшего значения.

Система	$\Delta r, \%$	Смесимость при стандартных условиях
KCl – KBr	8	Совершенный изоморфизм
KCl – KI	22	Ограниченный изоморфизм
KCl – NaCl	35	Изоморфизм отсутствует

Правило Гольдшмидта предсказывает возможность образования твердых растворов при стандартных условиях. Так, например, KCl и NaCl при $T > 500^\circ\text{C}$ смешиваются неограниченно.

Правило ассистирования

Правило ассистирования говорит о том, что изоморфная емкость увеличивается при усложнении структуры (появлении новых полиэдров, типов связей и т.п.) с закономерным разрастанием числа анионов, составляющих структуру.

Например, FeO и MgO являются изоструктурными, размеры ионов близки, но растворимость в системе FeO - MgO ограничена, однако в оливинах $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 - \text{Fe}_2\text{SiO}_4$ образуются непрерывные ряды твердых растворов.

Эмпирические правила изоморфизма

Влияние электроотрицательности на изоморфную смесимость

Возможность образовывать непрерывные или ограниченные ряды твердых растворов зависит не только от размеров замещающих и замещаемых ионов.

Пределы изоморфной смесимости (при данной T) тем меньше, чем больше разница в ЭО (при прочих равных условиях).

	$\Delta r, \%$	$\Delta \chi$		$\Delta r, \%$	$\Delta \chi$
$Mg^{2+} - Cu^{2+}$	1.4	0.59	$Ca^{2+} - Ba^{2+}$	20.1	0.11
$Ca^{2+} - Hg^{2+}$	2.0	1.00	$Ga^{3+} - Al^{3+}$	16.0	0.2
$Ca^{2+} - Cd^{2+}$	5.3	0.69	$Zn^{2+} - Cd^{2+}$	28.4	0.04

Образование изоморфных смесей возможно, если разница в ЭО замещаемого и замещающего атомов не более 0.4 (по уточненной шкале Полинга).

Правило полярности

1. Ион меньшего размера будет охотнее замещать, чем более крупный ион того же заряда.
2. Ион меньшего размера и большего заряда более предпочтителен для замещения.

Закон диагоналей Гольдшмидта - Ферсмана

Вспомним следствие из Периодического закона, связанное с **диагональным сходством элементов**. Именно это следствие и является прямым отражением закона диагоналей.

Вниз по периоду радиус увеличивается, при движении по группе слева направо радиус уменьшается. Учитывая лантаноидное сжатие, диагональное сходство может сменяться вертикальным.

Li^+	Be^{2+}	B^{3+}				
Na^+	Mg^{2+}	Al^{3+}	Si^{4+}			
K^+	Ca^{2+}	Sc^{3+}	Ti^{4+}	V^{5+}		
Rb^+	Sr^{2+}	Y^{3+}	Zr^{4+}	Nb^{5+}	Mo^{6+}	
Cs^+	Ba^{2+}	$\text{La}^{3+}(\text{Ln}^{3+})$	Hf^{4+}	Ta^{5+}	W^{6+}	Re^{7+}
	Ra^{2+}	Ac^{3+}	Th^{4+}			

Законы Вегарда и Ретгерса

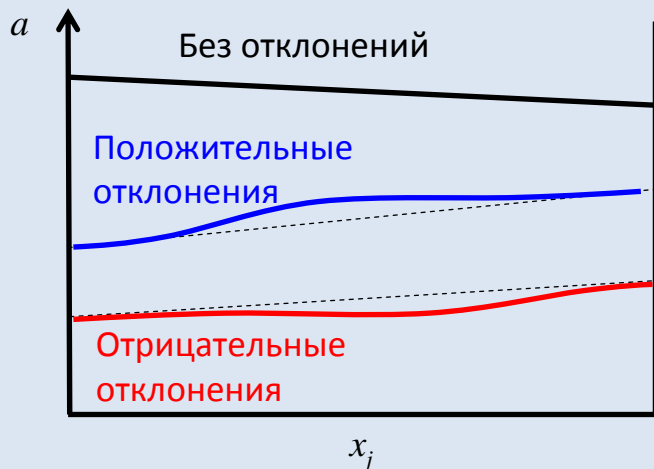
Определяют зависимость физических параметров от состава твердого раствора.

Закон Вегарда

Параметры элементарной ячейки твердого раствора являются линейной функцией состава твердого раствора.

$$a = \sum_j x_j a_j$$

x_j – мольная доля компонента в смеси;
 a_j – параметр эл.яч. чистого компонента



$$a = \sum_j x_j a_j + \delta(1 - x_j)x_j$$

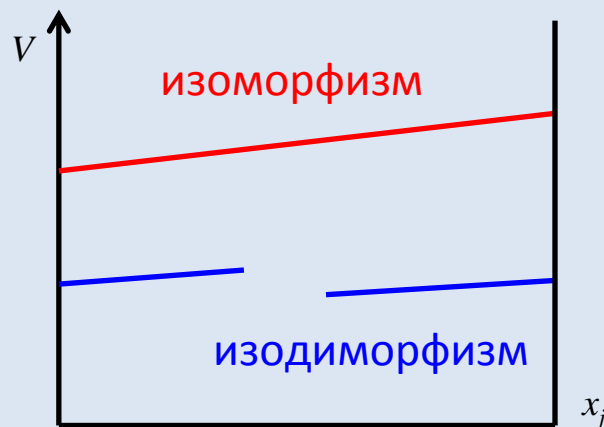
- введение поправки на отклонение

Закон Ретгерса

Два вещества образуют изоморфные смеси, если физические свойства их смешанных кристаллов являются непрерывной функцией химического состава.

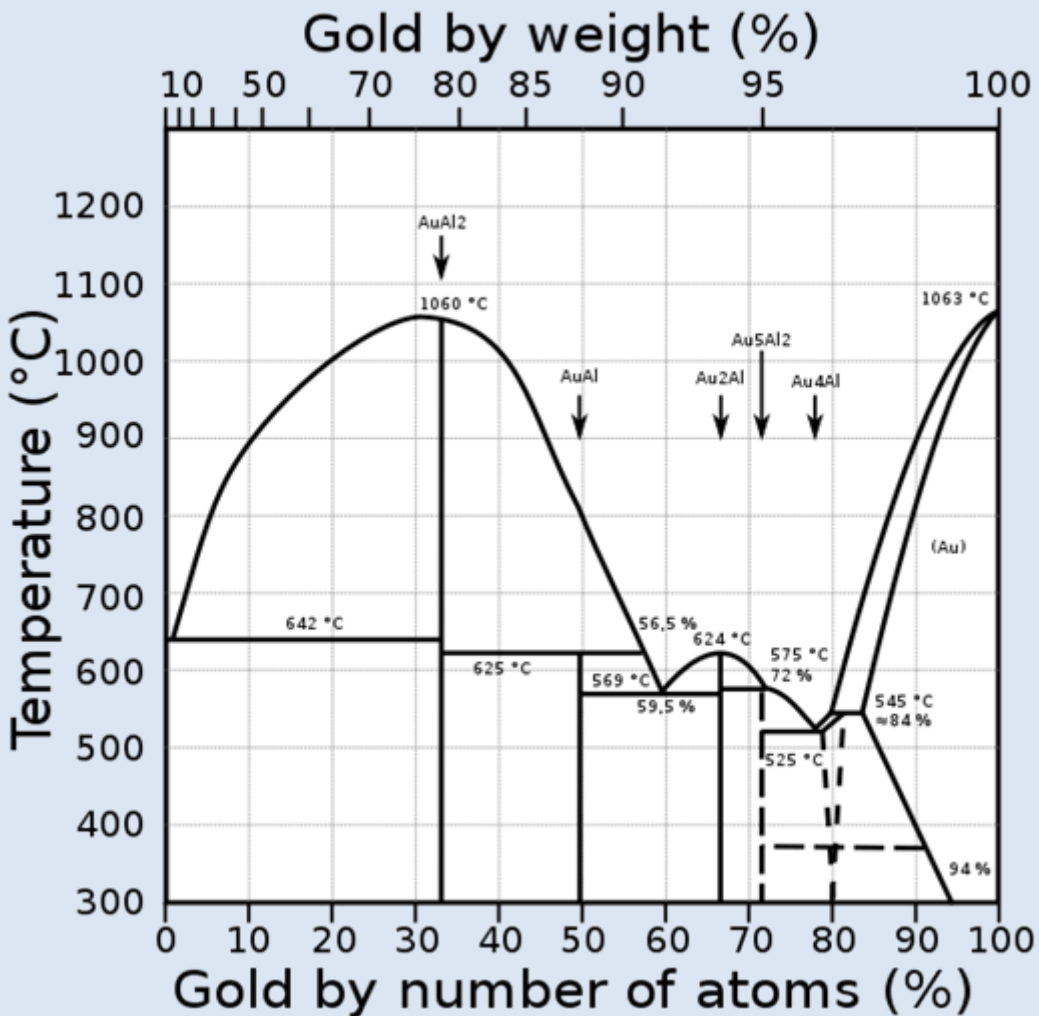
$$V_{\text{уд}} = \sum_j x_j V_j$$

x_j – мольная доля компонента в смеси;
 V_j – удельный объем чистого компонента



Закон Ретгерса это не то же самое, что закон Вегарда! Это два типа совершенно разных зависимостей.

Принцип индифферентности Макарова (химической индифферентности компонентов)



Изоморфные смеси в двойных системах будут предпочтительнее образовываться в тех случаях, когда компоненты не образуют химических соединений.

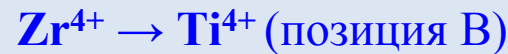
Система Al – Au. Алюминий и золото изоструктурны, близкие значения параметров ячеек $a(\text{Al}) = 4.05 \text{ \AA}$, $a(\text{Au}) = 4.08 \text{ \AA}$, близкие размеры атомов $r(\text{Al}) = 1.43 \text{ \AA}$, $r(\text{Au}) = 1.44 \text{ \AA}$, однако они практически не смешиваются, области гомогенности крайне узкие. Зато образуется целый ряд химических соединений.

Изовалентный изоморфизм

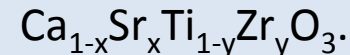
Рассмотрим перовскит $\text{Ca}^{2+}\text{Ti}^{4+}\text{O}_3$

Как можно замещать?

1. В одной ПСТ, образованной атомами Ca или Ti.
Причем замещать можно либо на один тип атомов, либо сразу на несколько, получая твердые растворы $\text{Ca}_{1-x}\text{Sr}_x\text{TiO}_3$ или $\text{Ca}_{1-x-y}\text{Sr}_x\text{Ba}_y\text{TiO}_3$, а также $\text{CaTi}_{1-x}\text{Zr}_x\text{O}_3$ и т.п.



2. В разных ПСТ одновременно:



Важным в случае изовалентного изоморфизма является совпадение зарядового состояния замещаемых и замещающих атомов.

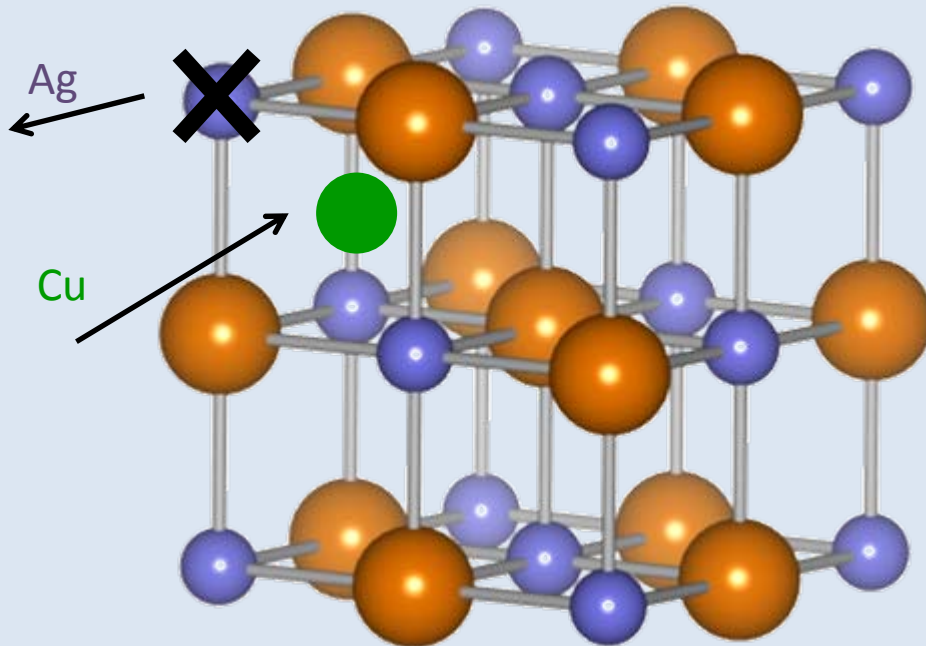
Структура перовскита CaTiO_3
и перовскитоподобных
соединений ABO_3

Разделительное замещение

Раствор CuBr в AgBr: $\text{Ag}_{1-x}\text{Cu}_x\text{Br}$

СТ тип AgBr – NaCl

СТ тип CuBr – ZnS (вюрцит)



Интересно, что при замещении серебра, медь занимает не освобожденные серебром октаэдрические позиции, а тетраэдрические пустоты в AgBr!

Это связано с особенностями электронного строения меди (I), что приводит и к характерному типу координации, предпочтению тетраэдра октаэдру.

Гетеровалентный изоморфизм

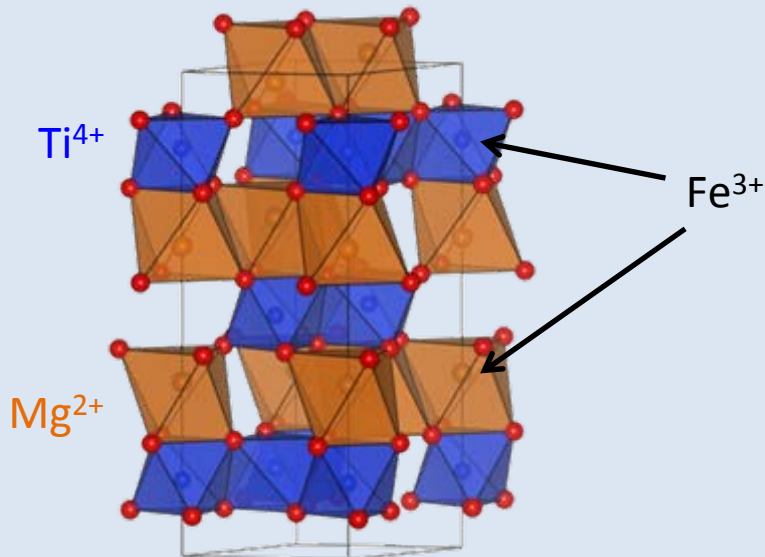
Важным при гетеровалентном замещении является учет фундаментального принципа природы – принципа электронейтральности.

Следствие: гетеровалентное замещение может происходить как с изменением числа атомов в ячейке, так и без изменения числа атомов в ячейке.

Гетеровалентное замещение без изменения числа атомов в ячейке

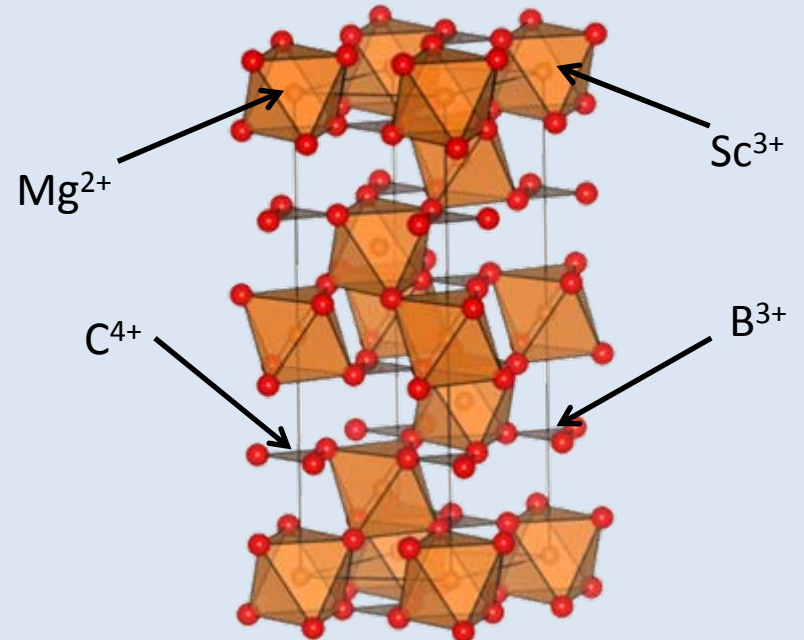
1. Замещение двух одинаковых атомов на два атома различной валентности.

Замещение Fe(III) в ильмените MgTiO_3 :
 $2\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{Ti}^{4+}$.



2. Парное замещение катион1, анион1 → катион2, анион2

$\text{MgCO}_3 - \text{ScBO}_3: \text{Mg}^{2+} + \text{C}^{4+} \rightarrow \text{Sc}^{3+} + \text{B}^{3+}$.

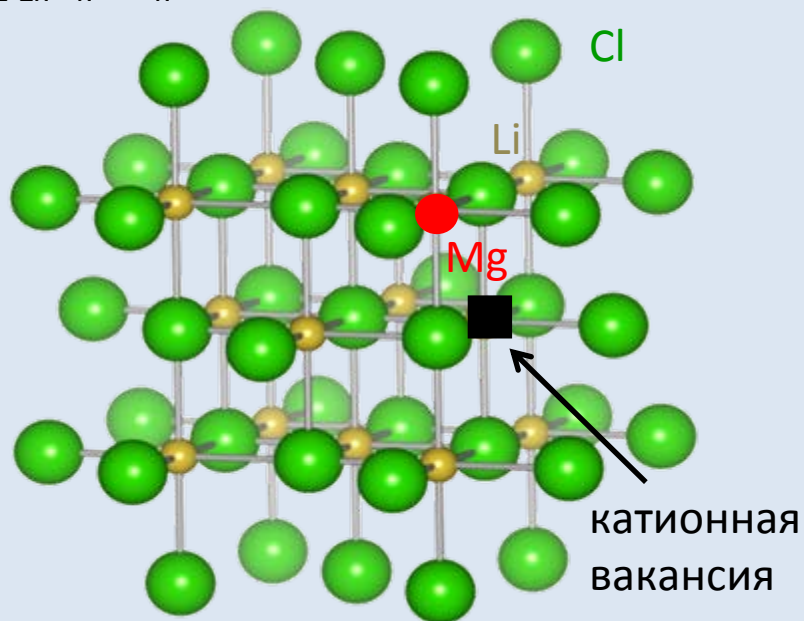


Гетеровалентное замещение с изменением числа атомов в ячейке. Фазы вычитания

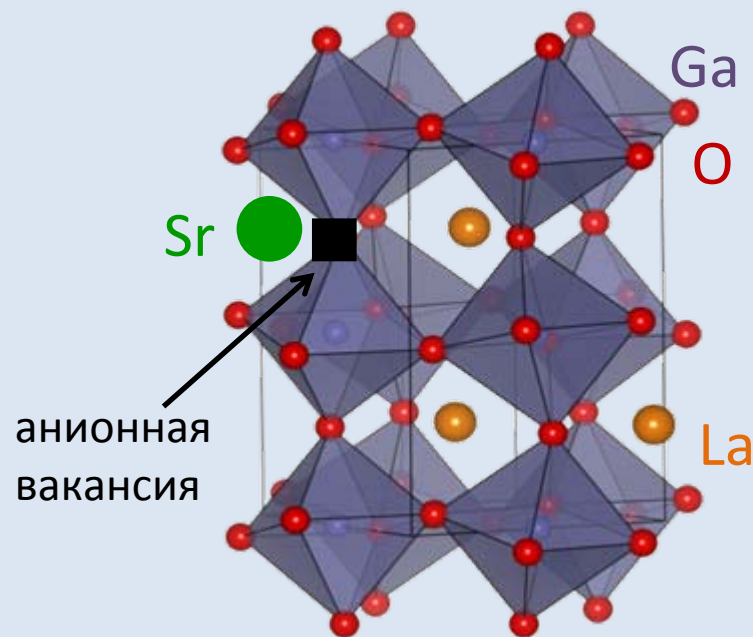
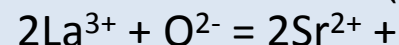
Главной особенностью этого типа замещения является возникновение дефектов (вакансий) в структуре.

Возьмем LiCl (ст.тип NaCl) и будем замещать литий на магний, получим, что на каждый магний должна образоваться катионная вакансия по литию: $2\text{Li}^+ = \text{Mg}^{2+} + \square$.

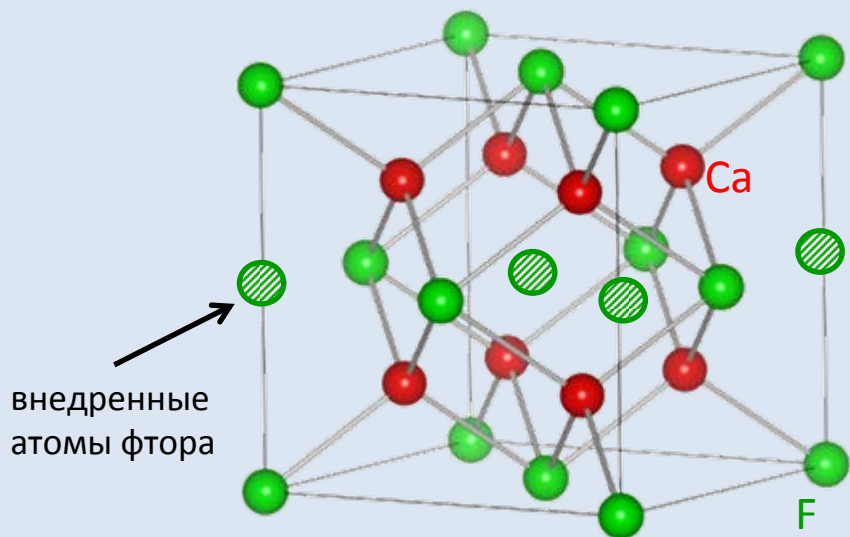
Получим твердый раствор вычитания $\text{Li}_{1-2x}\square_x\text{Mg}_x\text{Cl}$.



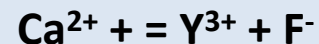
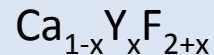
Возьмем LaGaO_3 с перовскитоподобной структурой, будем замещать лантан на стронций, получим, что на каждые два стронция должна образоваться одна вакансия по кислороду:



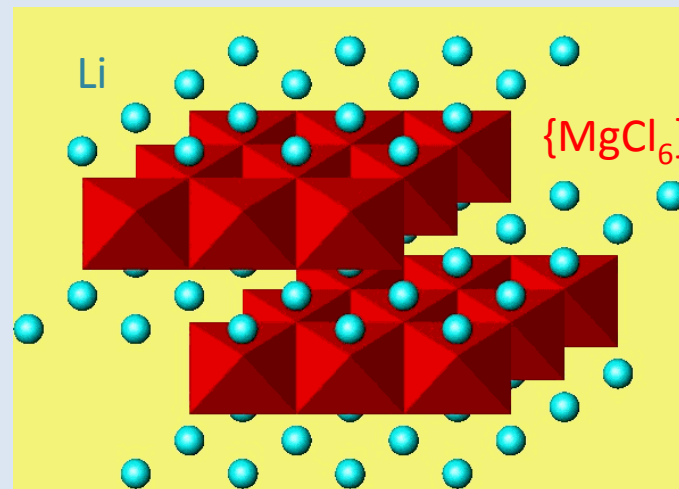
Гетеровалентное замещение с изменением числа атомов в ячейке. Замещение с заполнением пространства



Попробуем заместить кальций в CaF_2 на любой трехвалентный элемент, например, иттрий, получим, что для компенсации заряда необходимо увеличить количество атомов фтора:



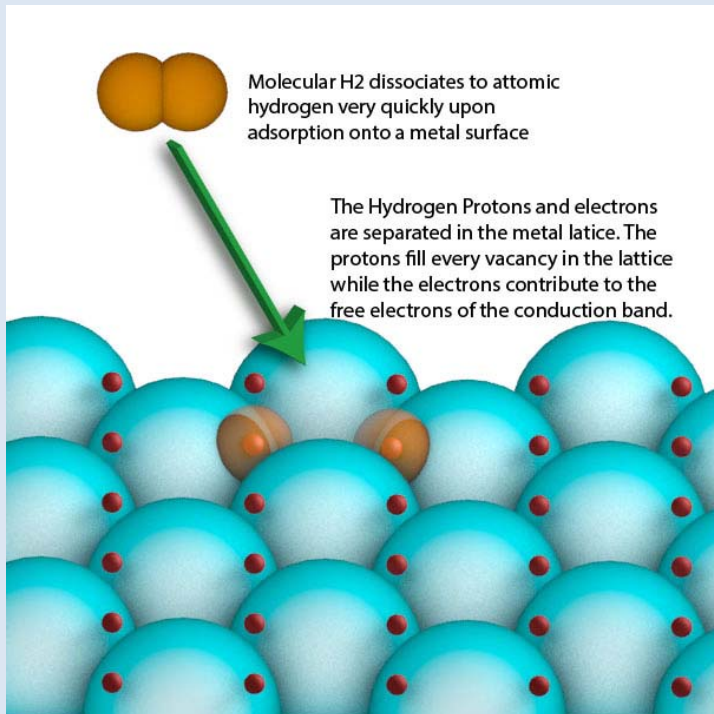
Поступаем иным образом: замещаем в MgCl_2 магний на литий $\text{Mg}_{1-x}\text{Li}_{2x}\text{Cl}_2$, литий будет внедряться между слоями магниевых октаэдров. На каждый удаленный магний должны прийти два лития.



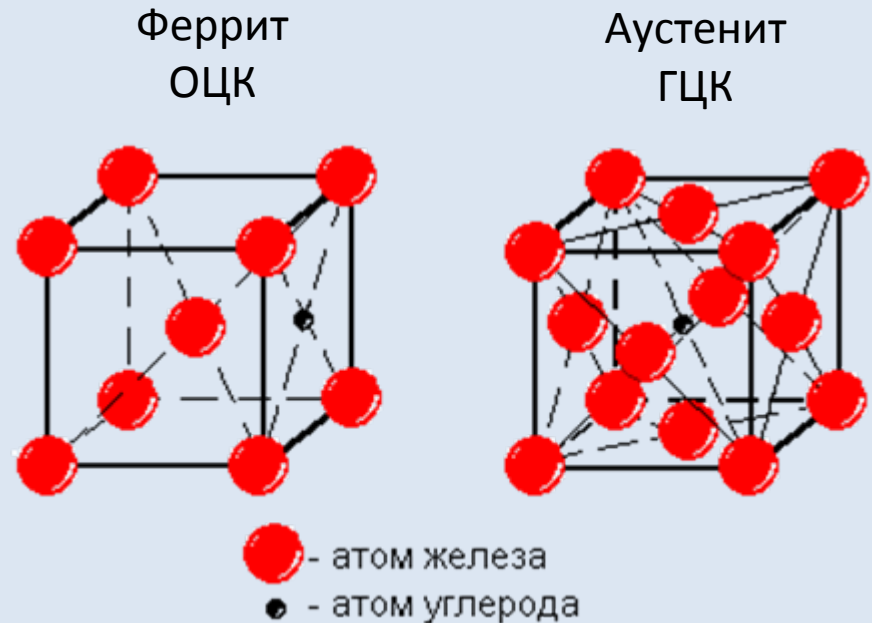
Твердые растворы внедрения

Истинные твердые растворы внедрения отличаются от случая изоморфизма с заполнением пространства тем, что в твердых растворах внедрения не происходит замещения атомов материнской структуры, только внедрение посторонних атомов в **пустоты (междоузлия, интерстиции)**. Как правило ТР внедрения образуют металлы, при растворении в них неметаллов, атомы которых заведомо меньше по размерам, чем атомы металла.

Гидриды благородных металлов -
палладия, платины PdH_x



Стали – также пример твердых растворов внедрения, FeC_x



Условия образования твердых растворов (ТР)

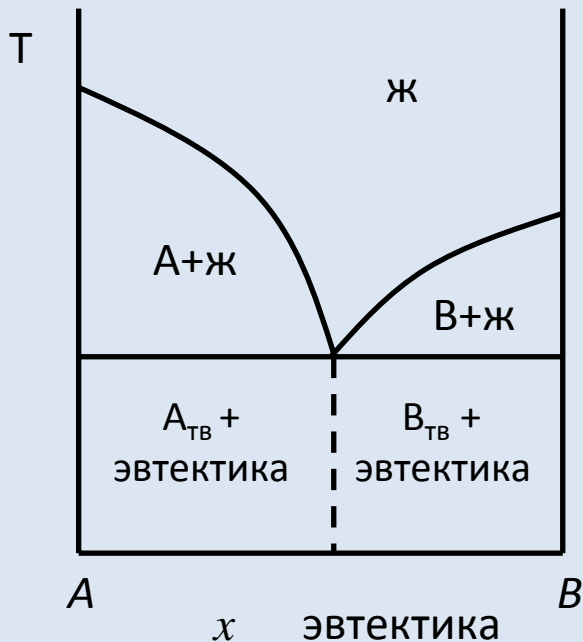
Устойчивость ТР определится, как и всегда, минимумом $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Действуют 2 конкурирующих фактора: 1. затраты энергии на деформацию структуры при введении ионов иного размера и природы; 2. выигрыш в энергии за счет энтропийного фактора.

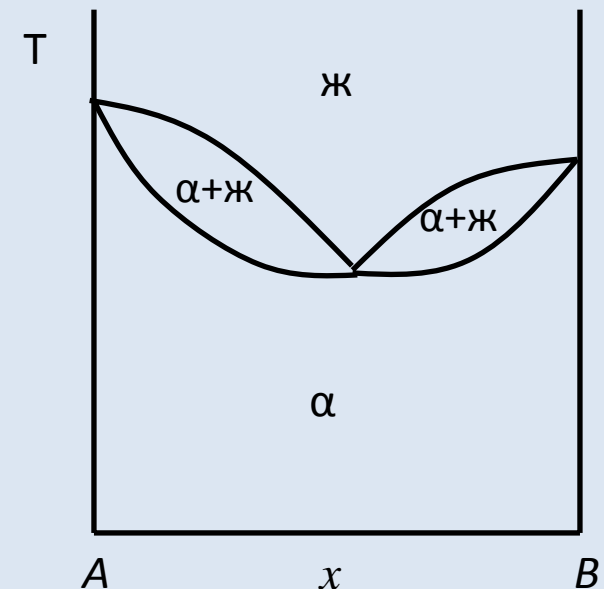
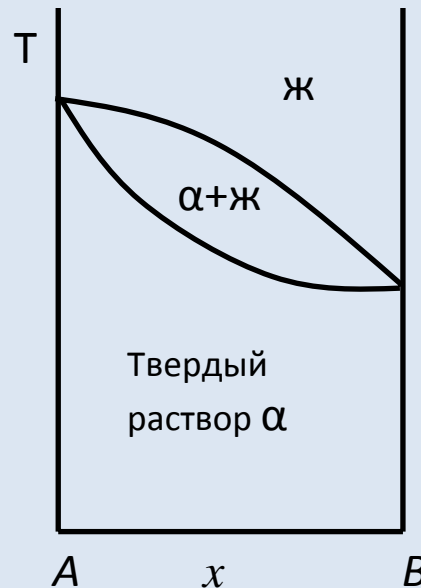
Исследование границ и областей взаимной растворимости компонентов очень удобно проводить, анализируя диаграммы состояния.

Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

1. Компоненты не смешиваются

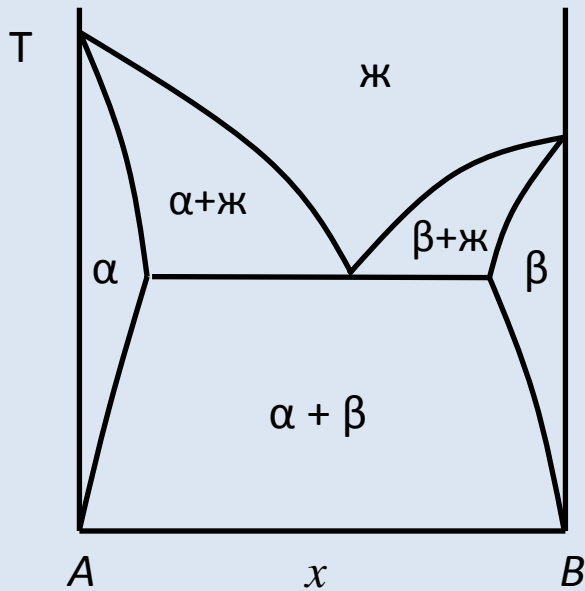


2. Компоненты смешиваются неограниченно



Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

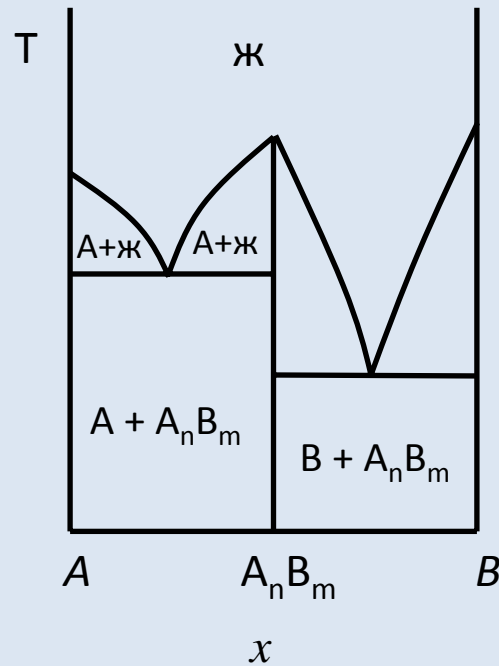
3. Ограниченная взаимная растворимость (изодиморфизм)



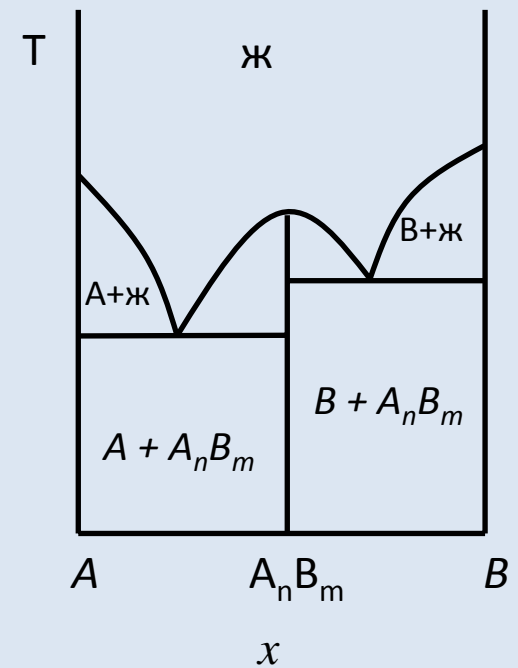
α - твердый раствор В в А с кристаллической структурой компонента А; Для β – наоборот.

4. Системы, образующие хим. соединение, плавящееся конгруэнтно (без разложения)

A_nB_m не диссоциирует



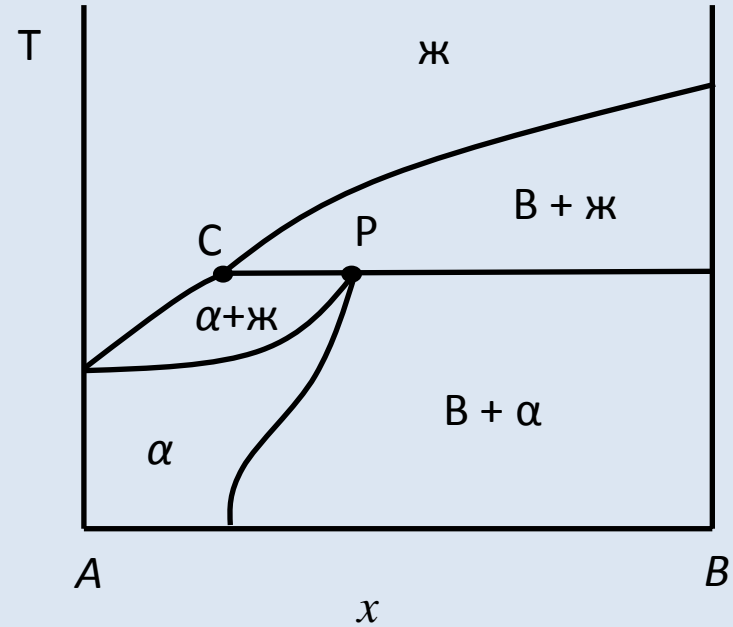
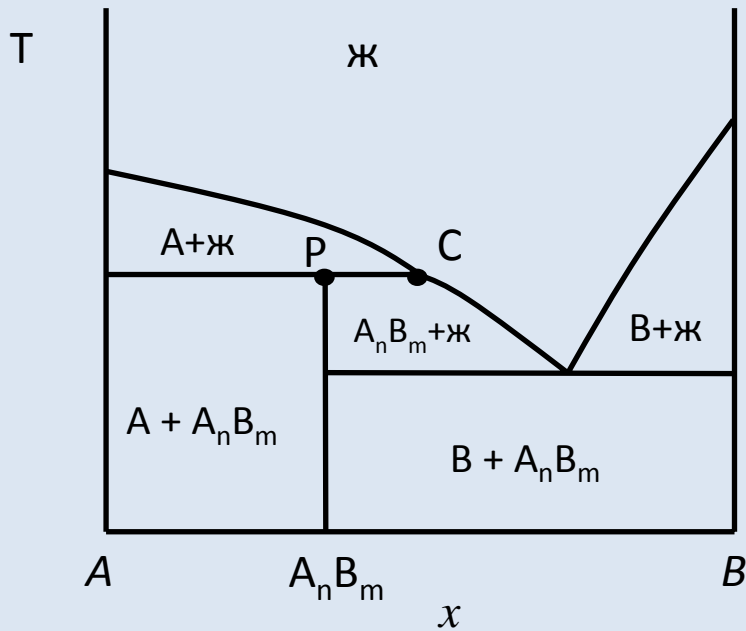
A_nB_m диссоциирует



Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

5. Системы, плавящиеся incongruently (с разложением)

При плавлении состав жидкой и твердой фаз не совпадают. Образование перитектики.

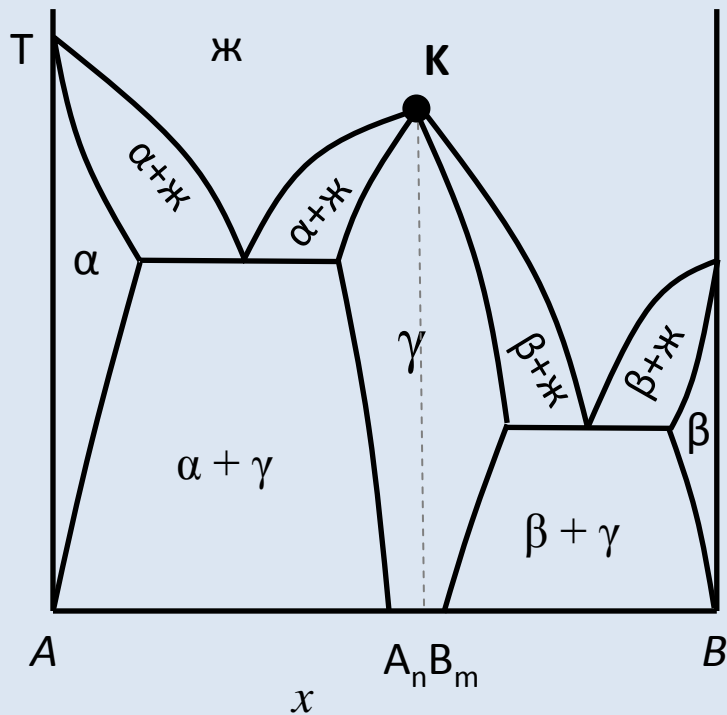


В т.Р имеем жидкость состава т. С и кристаллы А (В).

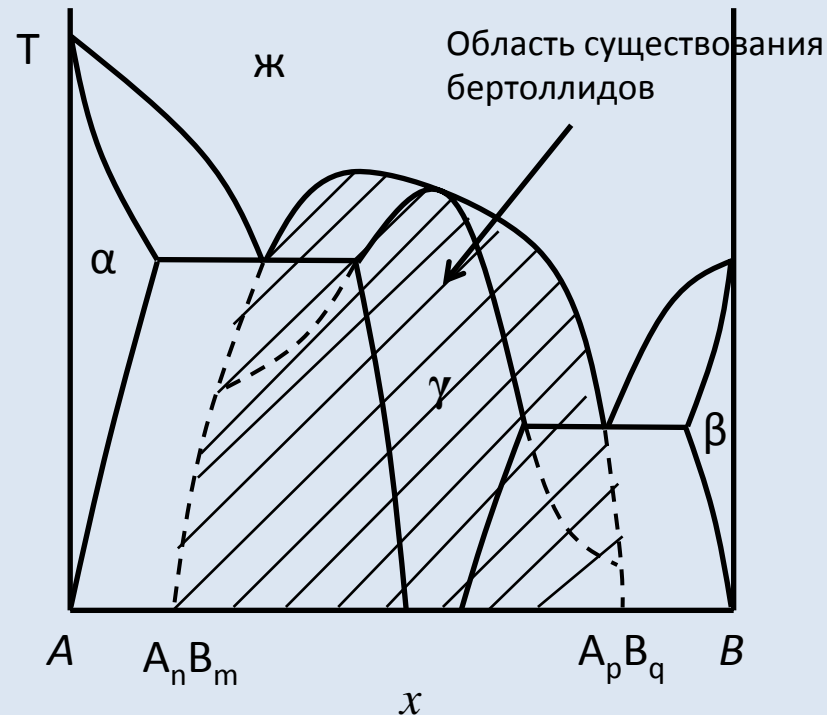
Диаграммы состояния двухкомпонентных систем

6. Компоненты и хим. соединение частично растворимы в твердом состоянии. Дальтонида и бертоллиды

Химическое соединение
не диссоциирует



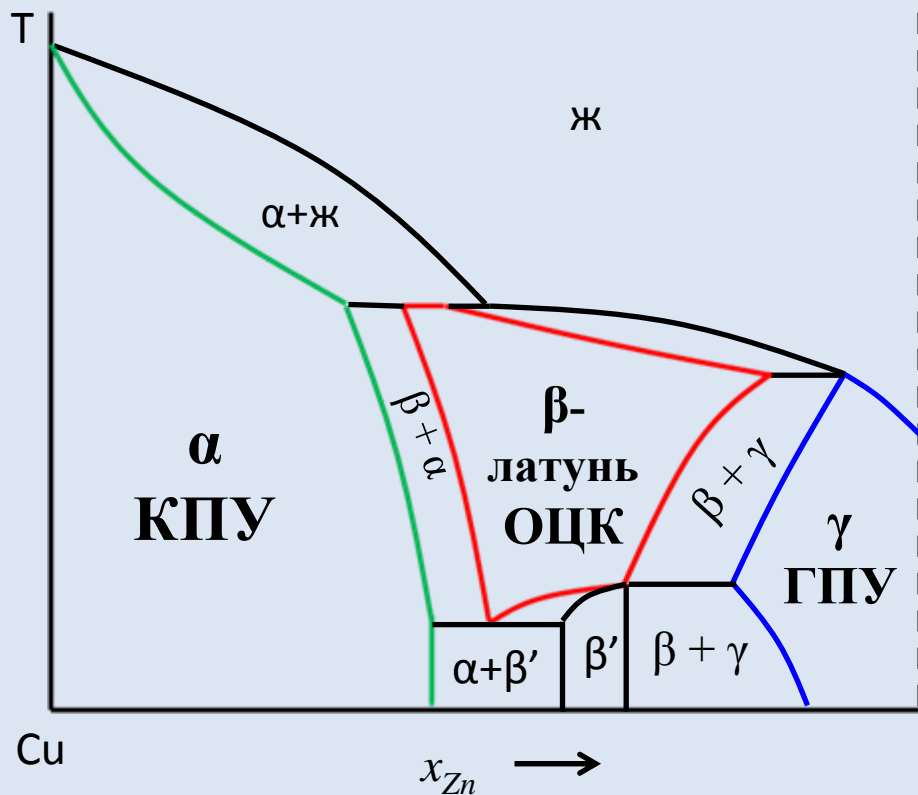
Химическое соединение
диссоциирует



γ - твердый раствор на основе
соединения A_nB_m с A (B).

Точка К – сингулярная точка,
определяющая состав **дальтонида**

Нестехиометрические соединения. Дальтониды и бертоллиды



Нестехиометрические соединения являются фазами переменного состава, все эти фазы неупорядоченные, и как правило атомы и дефекты могут занимать одни и те же правильные системы точек. Например, β -латунь, в которой атомы меди и цинка занимают одну и ту же ПСТ.

Разделить дальтониды и бертоллиды можно по типу фазовой диаграммы, как мы это уже увидели выше.

У дальтонида в области гомогенности всегда есть сингулярная точка (точка рационального состава).

У бертоллида в области гомогенности нет точки рационального состава.