Г5
У-73

Академия наук СССР
Ордена Ленина
Институт геохимии
и аналитической химии
им. В. И. Вернадского

В. С. Урусов

# ТЕОРИЯ ИЗОМОРФНОЙ СМЕСИМОСТИ

Издательство
«Наука»
Москва
1977

УДК 548.32

**Урусов В. С. Теория изоморфной смесимости.** М., «Наука», 1977.

В книге изложены результаты количественной теории твердых растворов замещения в минералах и неорганических кристаллах. Предложенная общая модель позволяет рассчитывать тепловые эффекты смешения и пределы изоморфных замещений в зависимости от температуры. Анализируются происхождение и физический смысл эмпирических правил и законов изоморфизма.

Ил. 85. Табл. 42. Библ. 750 назв.

Ответственный редактор

профессор, доктор химических наук Е. С. МАКАРОВ

8038

БИБЛИОТЕКА
института геохимии
Сибирского отделения
Академии наук СССР
г. Иркутск

У 20805-245
055(02)-77 308-77

© Издательство «Наука», 1977 г.

# ПРЕДИСЛОВИЕ

Изоморфные замещения атомов в кристаллах, или образование твердых растворов,— очень широко распространенное явление. Большая часть минералов представляет собой не чистые соединения, а изоморфные смеси переменного состава. Изоморфизм элементов во многом определяет их геохимическое поведение, т. е. распределение по минеральным фазам в различных природных процессах кристаллизации. Более того, целый ряд редких и рассеянных элементов (например, Rb, Hf или Ga) не образуют собственных минеральных фаз, а распределены в минералах K, Zr и Al соответственно в качестве изоморфных примесей. Образование твердых растворов обеспечивает многие полезные для практики физико-химические характеристики таких искусственных материалов современной техники, как люминофоры, полупроводники, лазерные кристаллы, ферриты, сегнето- и пьезоэлектрики, огнеупоры, керамика и т. д. Проблема получения чистых и сверхчистых веществ также сталкивается с задачей разделения микроизоморфных смесей. Этим вызвано обилие экспериментальных работ по изучению твердых растворов (синтез и построение диаграмм состояния, термодинамические, рентгенографические и спектроскопические исследования) и многочисленные попытки разобраться в причинах появления и условиях стабильности этих смесей.

Настоящая работа подводит первые итоги построения количественной энергетической теории изоморфных замещений, основанной на общей термодинамической трактовке явления и простых кристаллохимических моделях строения твердых растворов. До сих пор энергетическому анализу подвергались практически лишь, с одной стороны, предельно ионные твердые растворы на основе щелочных галогенидов и, с другой стороны, простые металлические сплавы, причем модели тех и других имели между собой мало общего. В этой книге мы стремились показать, как отказ от представлений классической ионной модели кристалла и переход от энергии решетки к энергии атомизации — универсальной характеристике энергии межатомных взаимодействий — позволяет развить общий подход, охватывающий с единых позиций широкий круг твердых растворов замещения: от предельно ионных до полностью ковалентных кристаллических построек переменного состава.

Книга кратко знакомит читателя с историей изучения изоморфизма и дает некоторые основы термодинамической и физико-химической теории растворов, преимущественно в применении к твердому состоянию. В главе I подробно рассмотрены основные энергетические теории ионных твердых растворов, а в следующей главе критически анализируются их важнейшие предпосылки. Уже здесь обосновывается возможность расчета тепловых эффектов смешения с помощью энергии атомизации и доказывается, что при таком подходе предельно ионный вариант становится лишь частным случаем общей модели. Этот вывод служит опорой для перехода в главе III к подробной разработке общей энергетической теории изовалентных изоморфных замещений, которая в конечном итоге оказывается пригодной для количественного и полуколичественного предсказания пределов изоморфной смесимости в зависимости от температуры. Значительно более сложная задача ставится в главе IV, которая излагает лишь начала подобного анализа гетеровалентных замещений, значительно более разнообразных и менее изученных, чем изовалентные. Тем не менее ряд новых выводов удается получить и для этого круга твердых растворов, используя принципиально тот же теоретический аппарат. Современный анализ теории твердых растворов оказался бы весьма неполным, если бы в нем отсутствовала попытка разобраться в природе различных процессов упорядочения атомов в кристаллической структуре, чему и посвящена глава V. Заключительная VI глава вновь возвращает читателя к тем качественным эмпирическим правилам и законам изоморфизма, которые были сформулированы задолго до появления первых количественных расчетов, и разъясняет происхождение и физический смысл этих правил с точки зрения современной энергетической теории.

Автор надеется, что появление этой книги будет стимулировать новые исследования, как теоретические, так и экспериментальные, крайне необходимые для дальнейшего развития и уточнения количественного подхода к изучению изоморфных замещений атомов в кристаллических структурах, намеченного пока только в первых и довольно грубых чертах.

По инициативе и при поддержке академика А. П. Виноградова автором были начаты исследования в этом направлении около 10 лет назад. Построить количественную теорию пределов изоморфных замещений, изоморфной емкости, и на этой основе перейти к новому этапу в понимании закономерностей распределения элементов в природных и технологических процессах кристаллизации — вот основная задача, поставленная временем перед проблемой изоморфизма, как считал А. П. Виноградов (см., например, его предисловие к сборнику «Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах». М., «Наука», 1971). Читателю судить, насколько далеко удалось нам продвинуться в выполнении этой программы.

# ВВЕДЕНИЕ

## Краткие исторические сведения

Очерки 150-летней истории развития учения об изоморфизме принадлежат ряду исследователей, преимущественно советских [1—5]. Мы лишь кратко остановимся на этапах появления основных идей в этой области знания, принадлежащей отдельными своими ветвями целому ряду смежных наук: кристаллохимии, неорганической химии, геохимии, минералогии и др.

В 1818 г. Ф. Бедант обнаружил явление сокристаллизации, изучая водные растворы сульфатов цинка и закисного железа, а в 1819 г. Э. Митчерлих обобщил наблюдения над образованием равноформенных (и смешанных) кристаллов близкими по составу веществами $KH_2PO_4$, $KH_2AsO_4$ и $NH_4H_2PO_4$, назвав это явление изоморфизмом. С тех пор учение об изоморфизме прошло большой путь, который обычно разделяется на дорентгеновский, или кристаллографический (до 1913 г.), и рентгеноструктурный периоды [1]. Е. С. Макаров [5] выделил, кроме того, физико-химический период (1880—1920 гг.), с которым связано появление понятия о твердых растворах (Вант-Гофф, 1890 г.). В дорентгеновский период крупным вкладом в изучение изоморфизма явилась магистерская диссертация Д. И. Менделеева «Изоморфизм в связи с другими отношениями кристаллической формы к составу» (1856 г.). В ней был сделан переход от изоморфизма соединений к изоморфизму атомов, например выделены триады изоморфных элементов: хлор—бром—иод, сера—селен—теллур, кальций—стронций—барий. Создавая позже периодическую систему, Д. И. Менделеев широко использовал изоморфные отношения элементов для отнесения их в ту или иную группу. Д. И. Менделеев впервые указал также на сходство размеров атомов (объемов атомных атмосфер) как условие проявления изоморфизма. Позже близость молекулярных объемов изоморфных веществ стала твердо установленным экспериментальным фактом (И. Ретгерс — 1889 г., Ф. Бекке — 1893 г., В. Мутман — 1893 г., А. Туттон — 1894 г., Ю. В. Вульф, П. Грот).

Вслед за Д. И. Менделеевым, указавшим на большую роль изоморфизма в минералах, многие минералоги и геохимики еще в дорентгеновский период внесли целый ряд оригинальных идей в это учение. Среди них необходимо отметить открытие в 1871 г. гетеровалентного изоморфизма Г. Чермаком (на примере

плагиоклазов, пироксенов и амфиболов), построение изоморфных рядов химических элементов А. Арцруни (1893 г.) и В. И. Вернадским (1910 г.). В работе В. И. Вернадского, озаглавленной «Парагенезис химических элементов в земной коре», помимо выделения 20 изоморфных рядов содержалась важнейшая идея о влиянии температуры и давления на изоморфизм. В. И. Вернадский впервые указал на расширение возможностей изоморфных замещений с увеличением температуры в природных условиях. Это наблюдение почти совпало по времени с развитием физико-химического анализа и экспериментальным исследованием распада твердых растворов с понижением температуры (система NaCl—KCl; Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный, 1901 г.).

Применение рентгеновских лучей для определения атомной структуры кристаллов поставило представления об изоморфизме и твердых растворах на более точную основу. Основные достижения 20—30-х годов нашего века в этом направлении связаны с именами Л. Вегарда, Х. Гримма и особенно В. М. Гольдшмидта [6] и А. Е. Ферсмана [7]. Именно последним двум выдающимся ученым принадлежит классификация типов и формулировка основных правил изоморфизма, которыми широко пользуются до сих пор. Среди них наиболее известно эмпирическое правило Гольдшмидта: изоморфные смеси образуются в широких пределах при температурах, лежащих далеко от точки плавления, если радиусы взаимозамещающихся структурных единиц различаются не более чем на 15%. Другим важным обобщением были представления о полярности изоморфизма. Так, в случае изовалентных замещений правило полярности Гольдшмидта гласит: ион с меньшим радиусом будет входить в общую кристаллическую структуру легче, чем ион с бóльшим радиусом. В случае гетеровалентных замещений ион с большим зарядом входит в кристалл легче, чем ион с меньшим зарядом. По Гольдшмидту, более мелкий или более высокозаряженный ион-примесь захватывается кристаллом, а более крупный или менее заряженный — лишь допускается.

Заметим, что и В. М. Гольдшмидт, и особенно А. Е. Ферсман подчеркивали энергетическое обоснование этих правил: на общем фоне стремления кристалла изоморфной смеси к сохранению электростатического равновесия вхождение в структуру иона с меньшим размером или бóльшим зарядом укрепляет решетку (т. е. увеличивает ее энергию) и является энергетически выгодным. Так, А. Е. Ферсман писал: «...a priori надо ожидать, что замещение будет идти в сторону уменьшения энергии системы (увеличения энтропии) и потому энергетически замещение кальция через редкие земли и редких земель через кальций является нетождественным. Этим, очевидно, определяется различие между правыми и левыми частями изоморфных диаграмм». К этой фразе на 154-й стр. 3-го тома «Геохимии» он добавляет

примечание: «Гольдшмидт в осторожной форме наметил это (1934), правда, лишь при сравнении гетеровалентных замещений: Рассмотрение (имея в виду электростатическую энергию решетки) показывает нам, что энергетический выигрыш имеет место тогда, когда в кристаллическую решетку вступает вместо иона низкого заряда такой же ион и того же знака, но более высокого заряда». Этими чисто качественными соображениями обосновывал А. Е. Ферсман свой закон диагональных рядов (например, $Li^{+}$—$Mg^{2+}$—$Sc^{3+}$, $Ca^{2+}$—$Y(TR)^{3+}$—$Hf(Zr)^{4+}$) и явление кристаллохимической компенсации при изоморфных замещениях. Отметим также, что, по В. М. Гольдшмидту, для образования изоморфных смесей поляризационные свойства замещающих друг друга частиц должны быть близки.

Примечательно, что к 1923 г. относится первая попытка количественного расчета энергии решетки твердых растворов щелочногалоидных солей (Х. Гримм, К. Герцфельд). Благодаря работам многочисленных исследователей качественный аспект проблемы изоморфных замещений атомов в кристаллах в настоящее время в значительной степени выяснен. Далее излагаются общие физико-химические условия образования и устойчивости твердых растворов замещения (изоморфных смесей), на которые опирается современное развитие количественной энергетической (и в более общем смысле — термодинамической) теории этого явления. Мы коснемся, кроме того, некоторых вопросов терминологии.

### Основные физико-химические и термодинамические принципы

Равновесное состояние изоморфной смеси, как и любой другой физико-химической системы, определяется стремлением к минимуму ее гиббсовской свободной энергии $\Delta G=\Delta H-T\Delta S=\Delta U+P\Delta V-T\Delta S$. Более точно поведение изоморфной смеси (состава $x_1$ мольных долей первого компонента и $x_2$ мольных долей второго компонента) управляется термодинамическими функциями смешения — разностями термодинамических функций твердого раствора и механической смеси компонентов того же состава:

$$\Delta G_{см}(x_1, x_2)=\Delta G_{тв.\ р\text{-}р}(x_1, x_2)-x_1\Delta G_1-x_2\Delta G_2=\Delta H_{см}-T\Delta S_{см};$$

$$\Delta H_{см}(x_1, x_2)=\Delta H_{тв.\ р\text{-}р}(x_1, x_2)-x_1\Delta H_1-x_2\Delta H_2;$$

$$\Delta S_{см}(x_1, x_2)=\Delta S_{тв.\ р\text{-}р}(x_1, x_2)-x_1\Delta S_1-x_2\Delta S_2. \qquad (1)$$

Здесь $\Delta H_{см}$ и $\Delta S_{см}$ — теплота и энтропия смешения соответственно. На рис. 1 показано несколько вариантов соотношения отдельных функций смешения в зависимости от состава двухкомпонентной системы в субсолидусной области (т. е. при повышенных температурах) и соответствующие им типы диаграмм

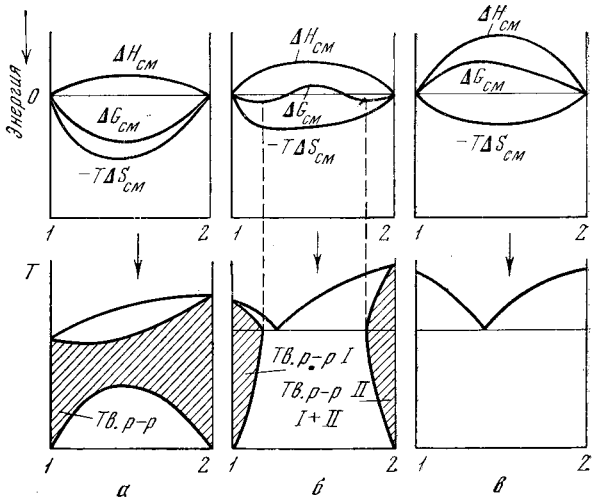



**Рис. 1.** Соотношение между термодинамическими функциями смешения и типами диаграмм состояния

состояния. Вариант *а* ($\Delta H_{см} > 0$, $\Delta H_{см} < T\Delta S_{см}$ и, следовательно, $\Delta G_{см} < 0$ во всем интервале концентраций) соответствует непрерывным твердым растворам при повышенных температурах и области несмесимости (куполообразная незаштрихованная площадь на нижней части рисунка) при более низких температурах. Вариант *б* ($\Delta G_{см}$ имеет ω-образную форму с двумя перегибами) соответствует распаду твердых растворов при температуре эвтектики на две фазы, составы которых определяются положением минимумов кривой $\Delta G_{см}$. Вариант *в* ($\Delta H_{см} > 0$, $\Delta H_{см} > T\Delta S_{см}$ и $\Delta G_{см} > 0$ во всем интервале составов) приводит к диаграмме состояния с простой эвтектикой, без взаимной растворимости компонентов в твердом состоянии. Заметим, что $\Delta H_{см} > 0$ во всех вариантах и возрастает от *а* к *в*. Следовательно, можно утверждать: чем больше $\Delta H_{см}$*, тем меньше взаимная растворимость в твердом состоянии, т. е. тем уже пределы изоморфизма при одной и той же $T$. Поскольку при уменьшении величины $\Delta H_{см}$ пределы смесимости расширяются, то при $\Delta H_{см} < 0$ переходим к ситуации, когда на диаграмме состояния I типа (рис. 1, *а*) твердые растворы устойчивы до очень низких температур, т. е. купол распада практически исчезает.

Основной задачей термодинамического анализа изоморфных смесей является расчет областей несмесимости, т. е. теоретиче-

* Мы пользуемся здесь и далее предположением, что $\Delta H_{см}$ зависит лишь от состава, но не зависит от $T$, что соответствует правилу Коппа — Неймана (правилу аддитивности теплоемкостей).

ское предсказание пределов изоморфизма в зависимости от $T$ (и, если возможно, от $P$). Необходимые для такого расчета термодинамические функции смешения $\Delta H_{см}$ и $\Delta S_{см}$ могут быть найдены несколькими способами: 1) путем экспериментального определения прямыми, например калориметрическими, методами; 2) расчетом из экспериментальных диаграмм состояния; 3) расчетом на основе статистико-термодинамической и кристаллоэнергетической теории изоморфных смесей. Первые два пути отличаются трудоемкостью и отсутствием общности, а следовательно, ограниченными предсказательными возможностями (второй способ представляет собой в значительной мере решение обратной задачи). Наше внимание поэтому должно быть обращено на последний, теоретический путь решения поставленной задачи. Именно этому подходу и посвящена настоящая работа.

### Кристаллохимический смысл термодинамических функций смешения

Обратимся теперь к тем связям между термодинамическими функциями смешения и кристаллохимической моделью изоморфной смеси, которые составляют основу рассматриваемой теории. Наиболее простой представляется трактовка структурного смысла конфигурационной части энтропии смешения $\Delta S_{см}$. Эта мера неупорядоченности системы может быть рассчитана из уравнения Больцмана

$$\Delta S_{конф} = k \ln W, \qquad (2)$$

где $k$ — постоянная Больцмана; $W$ — число способов распределения замещающих друг друга атомов по $N$ эквивалентным позициям кристаллической структуры. $W$ рассчитывается с помощью обычных правил математической комбинаторики. Если распределение атомов чисто случайное, то $\Delta S_{конф}$ равна энтропии идеальной смеси, например, для 1 моля двухкомпонентной системы

$$\Delta S^{ид}_{конф} = -kN(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2). \qquad (3)$$

Здесь $kN$ — универсальная газовая постоянная ($N$ — число Авогадро). В дальнейшем мы ограничимся в большинстве случаев анализом растворов с энтропией смешения $\Delta S_{см} = \Delta S^{ид}_{конф}$, которые называются идеальными (если $\Delta H_{см} = 0$), регулярными (если $\Delta H_{см} = x_1 x_2 Q$ и энергия смешения [1] $Q$ не зависит от состава) или субрегулярными (если $Q$ зависит от состава). На рис. 2 изображена энтропия смешения двухкомпонентного идеального

[1] Вслед за многими авторами мы называем величину $Q$ энергией смешения, хотя этот термин нельзя считать вполне удачным. В квазихимическом приближении теории растворов она называется энергией взаимообмена, а в теории субрегулярных растворов — параметром взаимодействия.

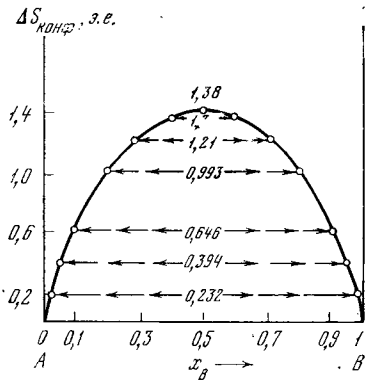



**Рис. 2.** Конфигурационная энтропия идеального раствора

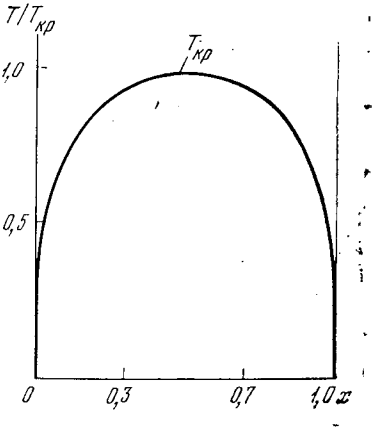



**Рис. 3.** Кривая распада регулярного раствора

(или регулярного) раствора. Она имеет положительные значения во всем ряду составов и достигает максимума (1,38 э. е.) при равенстве концентраций компонентов. Существенно отметить, что при $x_1 \to 0$ и $x_2 \to 0$ ход кривой $\Delta S_{конф}$ становится очень крутым и производная $d\Delta S/dx$ в этих областях максимальна. Это означает, что энтропия чистого вещества сильно возрастает при попадании в него следов примеси. Отсюда понятна принципиальная трудность получения сверхчистых веществ. По образному выражению Б. Ф. Ормонта [8], «природа боится чистоты». Напомним, что впервые еще В. И. Вернадский в цитированной выше статье 1910 г. «Парагенезис химических элементов в земной коре» выдвинул представление о «всюдности» распространения химических элементов, о «микрокосмическом» характере рассеяния: «В пылинке или капле, как в микрокосме, отражается общий состав космоса».

Из уравнения (3) следует, что энтропийный член $-T\Delta S_{см}$ дает в свободную энергию смешения (1) отрицательный вклад, который увеличивается с температурой. Поэтому энтропийный эффект всегда способствует смешению компонентов, т. е. увеличению степени беспорядка в системе. Кроме того, можно заключить, что взаимная смесимость должна увеличиваться с температурой, что, как известно, и имеет место в громадном большинстве случаев. Итак, в идеальной системе нет сил, противодействующих смешению. Однако в реальных ситуациях такие силы обычно возникают и они связаны с различием химических и физических свойств компонентов смеси. Чем больше такие различия, например различия радиусов и электронных характеристик замещающих друг друга атомов, тем больше

силы, искажающие кристаллическую структуру твердого раствора по сравнению с чистым кристаллом [1]. Эти деформации приводят к повышению внутренней энергии кристалла твердого раствора по сравнению с суммой энергий чистых компонентов (уменьшению ее абсолютной величины), что объясняет положительный знак $\Delta H_{см}$ и $Q$. Кроме того, становится понятным уменьшение смесимости с увеличением $\Delta H_{см}$.

Решение задачи о распаде твердых растворов в рамках простой теории регулярных растворов ($\Delta S_{см}=\Delta S^{ид}_{конф}$ (3) и $Q=\text{const}$) было дано еще в 1937 г. Р. Беккером [9]. Полученная им кривая распада в координатах $T/T_{кр}-x$ изображена на рис. 3. Под симметричным куполом находится область сосуществования двух твердых растворов, составы которых при данной $T$ определяются положением точек на кривой распада. Критическая температура $T_{кр}$ связана с энергией смешения $Q$ простым соотношением

$$T_{кр}=Q/2kN, \qquad (4)$$

или

$$T_{кр}=Q/4,$$

если $Q$ выразить в калориях на моль. Ясно, что знание $Q$ позволяет предсказать в этом приближении область несмесимости для любой бинарной системы.

Первая попытка наметить связь между физико-химическим и кристаллохимическим пониманием изоморфизма принадлежит В. С. Соболеву [10]. Он отметил, что сопоставление результатов физико-химического и кристаллохимического исследования твердых растворов «в конечном счете должно привести к постановке задачи расчета и построения физико-химических диаграмм

[1] Примечательно, что совершенно подобные по смыслу высказывания могли быть сделаны уже очень давно, в конце прошлого века. Так, В. Нернст писал в 1893 г. в своей «Teoretische Chemie» (с. 157): «Способность твердых веществ образовать атомную смесь является всеобщей, но в громадном большинстве случаев смешанные кристаллы могут образоваться только внутри определенных пределов, а именно внутри границ взаимного насыщения. Следовательно, каждое твердое вещество способно поглощать по крайней мере следы каждого другого вещества и образовать с ним твердый раствор, хотя и большей частью крайне разведенный... С ростом химического подобия растет степень смесимости, так что способность образовать смешанные кристаллы в более широких пределах или даже во всех соотношениях наблюдается исключительно у химически вполне сравнимых веществ. Следовательно, в скрытом, так сказать, виде в основе изоморфизма лежит правило, согласно которому смесимость растет с увеличением химической близости; впрочем, это правило повторяется и для жидкостей в том положении, что химически близко стоящие вещества растворяются взаимно во всех отношениях. Но поскольку при прочих равных условиях твердая смесь образуется вообще труднее (главным образом потому, что кристаллическая форма действует здесь ограничивающим образом), чем жидкая, то в этом случае к химической аналогии предъявляются гораздо бо́льшие требования».

на основании простейших кристаллохимических свойств изучаемых веществ». В работе [10] была установлена приближенная корреляция между типом диаграммы состояния (положением областей распада твердых растворов по отношению к диаграмме плавкости) и относительным различием радиусов замещающих друг друга ионов $\delta r = (r_2 - r_1)/r_1$ $(r_2 > r_1)$: при $\delta r < 10 \div 15\%$ диаграммы состояния относятся к I типу по Розебуму (непрерывный ряд твердых растворов); при $10 \div 15\% < \delta r < 25 \div 40\%$ диаграммы состояния принадлежат обычно к III типу (непрерывный ряд твердых растворов с минимумом), при понижении $T$ происходит распад твердых растворов, причем пределы растворимости убывают с увеличением $\delta r$; если $\delta r > 25 \div 40\%$, то смесимость становится ограниченной уже при температурах плавления (диаграммы V типа), а при $\delta r > 40\%$ следует ожидать простого эвтектического типа диаграммы состояния. Мы еще сможем обратить внимание на близкое отношение этой кристаллохимической классификации диаграмм состояния к современной энергетической теории изоморфизма.

Длительное время продолжал существовать определенный разрыв в понимании причин образования твердых растворов с точек зрения термодинамики и кристаллохимии, хотя стремление сократить его весьма характерно, например, для трудов Б. Ф. Ормонта [8] и Н. Н. Сироты [11]. В минералого-геохимической литературе этот разрыв стал преодолеваться только в последние 10 лет, в основном благодаря работам В. А. Киркинского и А. А. Ярошевского [12—15]. В них было обращено внимание на теплоту смешения как основную характеристику устойчивости изоморфной смеси и подчеркнуто ее близкое отношение к энергии деформации кристаллической структуры. В дальнейшем мы увидим, что существенная доля теплоты смешения действительно может быть связана со смещениями атомов из их правильных позиций. Поэтому задача теоретической оценки $\Delta H_{см}$ становится кристаллохимической проблемой (в будущем, вероятно, проблемой физики твердого тела). От возможностей ее решения зависит успех построения количественной (хотя бы в первом приближении) теории твердых растворов.

### О возможностях теоретической оценки теплоты смешения

Из сказанного выше ясно, что основной задачей теории оказывается оценка теплоты смешения $\Delta H_{см}$ (или энергии смешения $Q$), и именно в этом смысле мы будем называть теорию энергетической. При обычных давлениях $P \simeq 0$, когда можно пренебречь работой против внешнего давления $P\Delta V_{см}$ и $\Delta H_{см}$ становится практически равной изменению внутренней энергии $\Delta U_{см}$, теплоту смешения можно определить несколькими способами, в принципе совершенно эквивалентными:

$$\Delta H_{\text{см}}(x_1, x_2) \simeq \Delta U_{\text{см}}(x_1, x_2) = \begin{cases} U_{\text{тв.р-р}} - x_1 U_1 - x_2 U_2, & (5) \\ E_{\text{тв.р-р}} - x_1 E_1 - x_2 E_2, & (5') \\ \Delta H_{\text{тв.р-р}} - x_1 \Delta H_1 - x_2 \Delta H_2, & (5'') \end{cases}$$

где $U$ — энергия решетки; $E$ — энергия атомизации; $\Delta H$ — теплота образования или теплота растворения кристаллов твердого раствора и чистых компонентов. Энергия решетки $U$ имеет, однако, достаточно строгий смысл и определенную величину только для предельно ионных кристаллов, и, следовательно, применимость способа (5) ограничивается по существу лишь щелочногалоидными твердыми растворами. Полностью отсутствуют теоретические пути для непосредственного расчета теплот образования или теплот растворения и значит способ (5″) является чисто экспериментальным (калориметрическим). Таким образом, общая энергетическая теория смешения может быть построена лишь на основе схемы (5′), по которой $\Delta H_{\text{см}}$ выражается как разность энергии атомизации твердого раствора и механической смеси чистых компонентов соответствующего состава. Напомним, что энергия атомизации $E$ есть та энергия, которая выделяется при образовании кристалла из бесконечно разреженного газа атомов (а не ионов, как в определении энергии решетки). $E$ является универсальной характеристикой энергии связи атомов в кристалле вне зависимости от типа химической связи и (в отличие от $U$) может быть в принципе всегда определена экспериментальным путем [16—18]. Теоретический расчет $E$ требует знания реального характера химической связи, по крайней мере эффективных зарядов атомов (степени ионности связи) [18].

У внимательного читателя может сразу возникнуть естественный вопрос о точности такого рода расчетов. Ведь тепло́ты смешения — малые величины порядка нескольких килокалорий или даже десятых долей килокалории, тогда как ошибка лучших теоретических расчетов энергий решеток $U$ того же порядка [19], а энергий атомизации $E$ при современном состоянии теории может быть еще больше [18]. Действительно, такой расчет был бы невозможен, если бы не то обстоятельство, что принципиальные ошибки теории практически одинаковы для значений $U$ и $E$ как твердого раствора, так и механической смеси чистых веществ и с большой степенью точности погашаются в разностном выражении типа (5), (5′). Поэтому результат расчета $\Delta H_{\text{см}}$ правильно определяет прежде всего качественный вид функции смешения и иногда количественно согласуется с опытом. В более сложных случаях количественное совпадение с опытом может быть достигнуто введением в эту функцию эмпирических или полуэмпирических параметров, которые извлекаются из кристаллофизических данных (например, сжимаемости кристалла и других свойств).

### Содержание и соотношение понятий: твердый раствор замещения, изоморфная смесь и изоморфизм

Хотя во многих работах термины «твердый раствор замещения» и «изоморфная смесь» употребляются как синонимы, отражающие два подхода к пониманию явления — физико-химический и кристаллохимический,— следует заметить, что они не вполне совпадают друг с другом по содержанию и сфере применения [20—22]. Так, в кристаллохимическом смысле понятие «твердый раствор замещения» не совсем удовлетворительно для тех случаев, когда замещение сопровождается изменением числа атомов в структуре, т. е. вычитанием или внедрением атомов. Примером является классический случай изоморфизма с заполнением пространства в системе $CaF_2$—$YF_3$, когда замещение $Ca^{2+} \rightarrow Y^{3+}$ сопровождается внедрением компенсирующего разность валентностей иона F — в свободную позицию с кубическим окружением восемью ионами фтора. Другой пример, с которым мы встретимся в главе IV,— гетеровалентные замещения в системе LiCl—$MgCl_2$, в которой при малых содержаниях $MgCl_2$ замещению $2Li^+ \rightarrow Mg^{2+}$ сопутствует появление вакансий в катионных позициях, а при больших содержаниях $MgCl_2$ замещение $Mg^{2+} \rightarrow 2Li^+$ связано с внедрением одного из двух ионов лития в межслоевую октаэдрическую пустоту.

Другое различие в понятиях «твердый раствор» и «изоморфная смесь» имеет физико-химический (термодинамический) характер. Первое подразумевает существование обоих чистых компонентов твердого раствора, например компонентами щелочного полевого шпата Na, $K/AlSi_3O_8$ являются альбит $NaAlSi_3O_8$ и ортоклаз $KAlSi_3O_8$. Однако в полевом шпате как изоморфной смеси содержатся обычно другие примеси — Rb, Cs, Sr, Pb, хотя соответствующие чистые компоненты часто неустойчивы, не существуют в природных условиях и не получены даже синтетическим путем (например, $CsAlSi_3O_8$ или $PbAl_2Si_2O_8$). Подобным образом ферросилит $FeSiO_3$ в чистом виде не существует, хотя ортопироксеновые твердые растворы $(Mg, Fe)SiO_3$ могут содержать до 70% ферросилита. Наконец понятие «изоморфизм» допускает как статическую, так и динамическую трактовку [23]. Изоморфизм с точки зрения динамики относится к изучению пути изоморфной примеси в различных процессах кристаллизации, что в принципе требует знания характеристик смешения компонентов не только в твердой фазе, но и в среде кристаллизации (газовой или жидкой). По существу теория динамического изоморфизма есть теория коэффициентов распределения компонентов по фазам в гетерогенной системе [14, 24, 25]. В этой работе пойдет речь об изоморфизме только с точки зрения статики и в дальнейшем не будет проводиться строгого различия между терминами «твердый раствор замещения» и «изоморфная смесь».

Наиболее простое, краткое и вместе с тем вполне современное определение изоморфизма как свойства атомов различных химических элементов замещать друг друга в кристаллических структурах использует кристаллохимический язык. Классификация разновидностей изоморфных замещений также дается обычно на кристаллохимической основе. Выделяют прежде всего два обширных класса: изо- и гетеровалентные замещения. Со структурной точки зрения первый из них более прост, относится к замещениям типа «атом на атом», «ион на ион», «радикал на радикал», и в нем можно выделить только два вида: 1) собственно изоморфизм, если соединения-компоненты смеси изоструктурны, и 2) изодиморфизм, если компоненты обладают различными структурами. Возникает определенное различие в энергетическом анализе отдельных видов изовалентного изоморфизма. Несколько более сложную классификацию гетеровалентных замещений удобнее изложить непосредственно перед энергетическим анализом условий их стабильности (см. главу IV), так как специфика отдельных групп этого типа изоморфных замещений более значительна.

Заканчивая введение, мы хотим снова обратиться к словам А. Е. Ферсмана, которые в краткой форме намечают содержание и цели исследований, продолжающихся с нарастающей интенсивностью и в наши дни: «Вообще явление замещения или совместного вхождения в общую решетку представляет одно из самых замечательных проявлений сходства радиусов веществ, но и оно много более сложно, чем простое применение равенства радиусов или их отклонения (не свыше 10—15% от меньшего)» (Избр. труды, 1955, т. III, с. 131). И далее (с. 209): «Анализ явлений изоморфизма с точки зрения энергетики представляет очень важную задачу и намечает совершенно новые пути в изучении геохимических процессов. Изоморфизм есть не просто случайная замена одних элементов другими на основании их объема и закона масс, а один из способов достижения более устойчивых энергетических комплексов... Однако анализ этой проблемы с точки зрения энергетики пока невозможен и частично наталкивается на ряд противоречий». Пессимистическое отношение к возможности энергетического анализа изоморфизма было высказано А. Е. Ферсманом в 1937 г. Это не должно останавливать перед тем, чтобы вновь вернуться к такому анализу через 40 лет и попытаться дать количественную основу тем наблюдениям и правилам, которые были итогом предыдущего этапа развития науки.

Глава I

# ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ ИОННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

В 1923 г. Гримм и Герцфельд [26] положили начало количественной энергетической теории ионных твердых растворов, рассчитывая $\Delta H_{см}$ для некоторых щелочногалоидных систем по уравнению (5) как разность энергий решеток твердого раствора и механической смеси чистых компонентов:

$$\Delta H_{см} = U_{тв.\ р\text{-}р} - x_1 U_1 - x_2 U_2.$$

В 40-е годы различные варианты расчетов по уравнению (5) были даны в работах [27—29]. Большинство этих работ (может быть, за исключением последней) представляет теперь чисто исторический интерес. Они подробно проанализированы в обзоре автора [30] и здесь рассматриваться не будут. Для них характерна еще недостаточная разработка кристаллохимической модели твердого раствора и способов ее математического анализа, которые, как правило, не ведут к простому аналитическому выражению для $\Delta H_{см}$. Только в работе Тобольского [27] была найдена пропорциональность между $\Delta H_{см}$ эквимолярного твердого раствора и квадратом размерного параметра $\Delta R/R$ ($\Delta R$ — разность межатомных расстояний компонентов смеси, $R$ — среднее межатомное расстояние). Позже уравнение типа уравнения Тобольского было получено без ограничений на состав смеси в работе [31]. Хотя эти формулы еще не дают количественного согласия с опытом, существенно отметить, что пропорциональность теплоты смешения квадрату параметра $\Delta R/R$ остается главной чертой и ряда более развитых теорий, которые рассматриваются ниже.

### Теория Вазашерны — Хови

Начнем с анализа теории Вазашерны [32], которую следует считать среди ранних исследований наиболее разработанной попыткой учесть различные эффекты, сопровождающие образование ионных твердых растворов, и которая имела наибольшее число последователей. Вазашерна записал выражение для энергии решетки в обобщенном виде

$$U(R) = -Ae_0^2/R + \nu\varphi(R), \qquad (6)$$

где $A$ — константа Маделунга; $e_0$ — заряд электрона; $\varphi(R)$ — неявная форма потенциала отталкивания между ближайшими соседями; $\nu$ — число ближайших соседей. Для твердого раствора, содержащего $x_1$ атомных долей ионов типа 1, замещающих ионы типа 2, атомная доля которых $x_2=1-x_1$, энергия решетки принимает вид

$$U(R)=-A/R+[x_1\varphi_1(R)+x_2\varphi_2(R)]\nu. \qquad (7)$$

Для вычисления $R$ — среднего межатомного расстояния в твердом растворе — Вазашерна принял правило Вегарда в форме

$$R_1=R-x_2\Delta R;$$

$$R_2=R+x_1\Delta R; \quad \Delta R=R_2-R_1; \quad R_2>R_1. \qquad (8)$$

Электростатическую часть теплоты образования он вычислил, используя разложение в ряд по малому параметру $\Delta R/R$ и отбрасывая члены с $(\Delta R/R)^n$, где $n\geqslant 3$:

$$\Delta H_I=-\frac{A}{R}+x_1\frac{A}{R_1}+x_2\frac{A}{R_2}=-\frac{A}{R}\left\{1-\left(\frac{x_1R}{R-x_2\Delta R}+\frac{x_2R}{R+x_1\Delta R}\right)\right\}=$$

$$=-\frac{A}{R}\left\{1-x_1\left[1+x_2\frac{\Delta R}{R}+x_2^2\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2+\ldots\right]-\right.$$

$$\left.-x_2\left[1-x_1\frac{\Delta R}{R}+x_1^2\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2+\ldots\right]\right\}=-x_2\frac{A}{R}+x_1x_2\frac{A\Delta R}{R^2}+$$

$$+x_1x_2^2\frac{A}{R}\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2+\ldots+x_2\frac{A}{R}-x_1x_2\frac{A\Delta R}{R^2}+x_2x_1^2\frac{A}{R}\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2.$$

Отсюда

$$\Delta H_I=x_1x_2\frac{A}{R}\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2, \qquad (9)$$

так как $x_1x_2^2+x_2x_1^2=x_1x_2(x_1+x_2)=x_1x_2$.

Полная теплота образования $\Delta H_{II}$, включая и вклад энергии отталкивания, может быть вычислена с помощью разложения в ряд Тэйлора члена $\varphi(R)=x_1\varphi_1(R_1+x_2\Delta R)+x_2\varphi_2(R_2-x_1\Delta R)$:

$$\Delta H_{II}=\Delta H_I+x_1\nu\left\{\varphi_1(R_1)+\varphi_1'(R_1)x_2\Delta R+\frac{1}{2}\varphi_1''(R_1)x_2^2(\Delta R)^2+\right.$$

$$\left.+\ldots-\varphi_1(R_1)\right\}+x_2\nu\left\{\varphi_2(R_2)-\varphi_2'(R_2)x_1\Delta R+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}\varphi_2''(R_2)x_1^2(\Delta R)^2+\ldots-\varphi_2(R_2)\right\}=$$

$$=\Delta H_I+x_1x_2\nu\left\{[\varphi_1'(R_1)-\varphi_2'(R_2)]\Delta R+\right.$$

$$\left.+\frac{1}{2}[x_2\varphi_1''(R_1)+x_1\varphi_2''(R_2)](\Delta R)^2\right\}.$$

8038

БИБЛИОТЕКА
ИНСТИТУТА
Сиб. отд. АН СССР
Академии наук СССР
г. Иркутск

Условие равновесия

$$\partial U(R)/\partial R = 0$$

дает

$$\varphi_1'(R_1) = -A/\nu R_1^2; \quad \varphi_2'(R_2) = -A/\nu R_2^2.$$

Таким образом,

$$\Delta H_{II} = \Delta H_I - x_1 x_2 \frac{A}{R}\left(\frac{R}{R_1^2} - \frac{R}{R_2^2}\right)\Delta R + \\ + \frac{x_1 x_2}{2}\frac{A}{R}\left[x_2 \frac{R}{R_1^3}\left(-\frac{R_1\varphi_1''(R_1)}{\varphi_1'(R_1)}\right) + x_1 \frac{R}{R_2^3}\left(-\frac{R_2\varphi_2''(R_2)}{\varphi_2'(R_2)}\right)\right](\Delta R)^2. \quad (10)$$

Вазашерна показал, что для ионного кристалла справедливо соотношение

$$-R\varphi''(R)/\varphi'(R) = \theta + 2, \quad (11)$$

где

$$\theta = \frac{3 + 4T\alpha}{A\beta/6R^4 - T\alpha}, \quad (12)$$

т. е. зависит от коэффициента сжимаемости $\beta$ и коэффициента термического расширения $\alpha$ — величин, доступных непосредственному измерению. Таким образом, введение характеристической постоянной $\theta$ позволяет провести необходимые расчеты без знания явной формы функции $\varphi(R)$, что является несомненным достоинством рассматриваемой теории. Если $\theta_1 = \theta_2 = \theta$, т. е. характеристические величины одинаковы для обоих чистых компонентов, то, подставляя в уравнение (10) обозначения (11), разлагая его в ряды с использованием правила Вегарда (8) и опуская члены с $(\Delta R/R)^n (n \geqslant 3)$, получим

$$\Delta H_{II} = x_1 x_2 \frac{A}{R}\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 \frac{\theta}{2} = \Delta H_I \frac{\theta}{2}. \quad (13)$$

Почти сразу после появления работы Вазашерны Хови [33] провел обобщение уравнения (13) на случай $\theta_1 \neq \theta_2$. Он получил

$$\Delta H_{II} = \Delta H_I \frac{x_1\theta_2 + x_2\theta_1}{2}. \quad (13')$$

Вазашерна указал, что уравнения (13), (13′) следует рассматривать лишь как грубое приближение, основанное на предположении, что ионы в смешанном кристалле занимают позиции идеальной кристаллической решетки. С помощью своих рентгенографических исследований твердых растворов щелочных галогенидов [34—36] он обнаружил значительные смещения ионов из их идеализированных положений, которые не могут быть объяснены только тепловыми колебаниями. Вазашерна не-

сколько раньше, чем Дарэм и Хоукинс, предложил учесть влияние смещений атомов на теплоту смешения. Он принял, как и эти авторы, что октаэдр ближайших соседей вокруг центрального атома остается правильным, т. е. расстояние между замещающими друг друга атомами обоих типов вдоль осей координат равно $2R$ (рис. 4). Если друг другу противостоят атомы разного

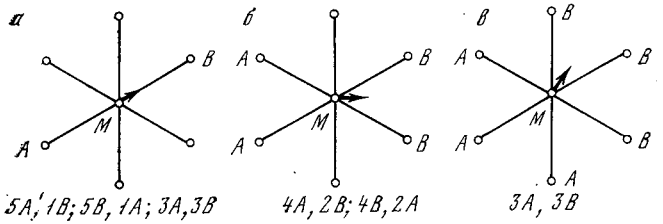



**Рис. 4.** Смещения центрального атома в смешанном октаэдрическом окружении

типа, то расстояние $2R$ между ними Вазашерна разделил следующим образом:

$$\frac{R_1}{R_1+R_2}2R = R_1 + \frac{R_1(x_2-x_1)}{R_1+R_2}\Delta R$$

и

$$\frac{R_2}{R_1+R_2}2R = R_2 - \frac{R_2(x_1-x_2)}{R_1+R_2}\Delta R.$$

Вероятность того, что два противоположных соседа центрального атома являются атомами одного типа, есть $x_1^2$, того, что они оба другого типа,— $x_2^2$, а того, что центральный атом окружен разными атомами,— $2x_1x_2$. При этом, конечно, $x_1^2+2x_1x_2+x_2^2=(x_1+x_2)^2=1$. Тогда энергия решетки твердого раствора

$$U(R) = -\frac{A}{R} + \nu\left\{x_1^2\varphi_1(R_1) + x_2^2\varphi_2(R_2) + x_1x_2\varphi_1\left(\frac{R_1}{R_1+R_2}2R\right) + x_1x_2\varphi_2\left(\frac{R_2}{R_1+R_2}2R\right)\right\},$$

и теплота смешения с учетом смещений атомов будет

$$\Delta H_{III} = \Delta H_I + \nu\left\{x_1^2[\varphi_1(R)+\varphi_1(R_1)] + x_2^2[\varphi_2(R)-\varphi_2(R_2)] + x_1x_2\left[\varphi_1\left(\frac{R_1}{R_1+R_2}2R\right)-\varphi_1(R_1)\right] + x_1x_2\left[\varphi_2\left(\frac{R_2}{R_1+R_2}2R\right)-\varphi_2(R_2)\right]\right\} = \Delta H_I +$$

$$+\nu\left\{x_1^2\left[\varphi_1'(R_1)\,x_2\Delta R+\frac{1}{2}\,\varphi_1''(R_1)\,x_2^2(\Delta R)^2\right]+\right.$$
$$+x_2^2\left[-\varphi_2'(R_2)\,x_1\Delta R+\frac{1}{2}\,\varphi_2''(R_2)\,x_1^2(\Delta R)^2\right]+$$
$$+x_1x_2\left[\varphi'(R_1)\frac{R_1(x_2-x_1)}{R_1+R_2}\Delta R+\frac{1}{2}\,\varphi_1''(R_1)\,\frac{R_1(x_2-x_1)^2}{R_1+R_2}(\Delta R)^2\right]+$$
$$+x_1x_2\left[-\varphi_2'(R_2)\,\frac{R_2(x_1-x_2)}{R_1+R_2}\Delta R+\right.$$
$$\left.\left.+\frac{1}{2}\,\varphi_2''(R_2)\,\frac{R_2(x_1-x_2)^2}{R_1+R_2}(\Delta R)^2\right]\right\}.$$

Используя обозначение (11), Вазашерна получил

$$\Delta H_{\text{III}}=\Delta H_{\text{I}}\left(\frac{\theta}{4}+4x_1x_2-\frac{1}{2}\right). \tag{14}$$

Более точно, разлагая в ряд основное уравнение для $\Delta H_{\text{III}}$, Хови [33] получил

$$\Delta H_{\text{III}}=\Delta H_{\text{I}}\left(\frac{\theta}{4}+\frac{1}{2}\right) \tag{14'}$$

и в случае разных $\theta$ для чистых компонентов

$$\Delta H_{\text{III}}=\Delta H_{\text{I}}\left(\frac{\theta_1+\theta_2}{8}+\frac{1}{2}\right). \tag{14''}$$

Следующим шагом в развитии теории Вазашерны была попытка учесть появление некоторого порядка в расположении замещающих друг друга атомов в решетке. Так как обмен местами между атомами разного типа не изменяет электростатического дальнодействующего взаимодействия $(A/R)$, а силы, ответственные за $\varphi(R)$, являются короткодействующими (в приближении, используемом здесь, они действуют только между ближайшими соседями), то предполагается отсутствие какого бы то ни было дальнего порядка. Однако ближний порядок как следствие требования минимума энергии частично может возникать. Обозначая степень ближнего порядка $\alpha$, получим новые вероятности ближайших окружений центрального атома:
одинаковые атомы

$$\chi=x_1(x_1-x_2\alpha),$$
$$\nu=x_2(x_2-x_1\alpha); \tag{15}$$

разные атомы

$$\lambda=x_1x_2(1+\alpha),$$
$$\mu=x_2x_1(1+\alpha).$$

Энергия решетки твердого раствора принимает тогда вид

$$U(R) = -\frac{A}{R} + \nu\left\{x_1(x_1 - x_2\alpha)\varphi_1(R) + x_2(x_2 - x_1\alpha)\varphi_2(R) + \right.$$
$$\left. + x_1x_2(1+\alpha)\varphi_1\left(\frac{R_1}{R_1+R_2}2R\right) + x_1x_2(1+\alpha)\varphi_2\left(\frac{R_2}{R_1+R_2}2R\right)\right\}.$$

Используя снова разложение в ряд и правило (8), Вазашерна получил для теплоты образования твердого раствора в окончательном (четвертом) приближении

$$\Delta H_{IV} = \Delta H_I\left[\frac{\theta}{4}(1-\alpha) + \left(4x_1x_2 - \frac{1}{2}\right)(1+\alpha)\right]. \qquad (16)$$

Уточнение Хови [33] дает для аналогичного приближения более простое выражение

$$\Delta H_{IV} = \Delta H_I\left[\frac{\theta}{4}(1-\alpha) + \frac{1}{2}(1+\alpha)\right] \qquad (16')$$

и для разных значений $\theta$ чистых компонентов

$$\Delta H_{IV} = \Delta H_I\left\{\frac{\theta_1}{8}[1+\alpha(1-4x_2)] + \frac{\theta_2}{8}[1+\alpha(1-4x_1)] + \frac{1}{2}(1+\alpha)\right\}. \qquad (16'')$$

Определение степени ближнего порядка $\alpha$ представляет собой самостоятельную задачу, решение которой можно получить методами статистической физики. Вазашерна [37, 38] определил функцию состояний рассматриваемой системы (она называется часто также функцией распределения, статистической суммой или суммой по состояниям) следующим образом:

$$\Gamma(T, \alpha) = W(N, x, \nu, \alpha)\exp\frac{\Delta H_{III} - \Delta H_{IV}}{kT}, \qquad (17)$$

где $W(N, x, \nu, \alpha)$ — число состояний системы, или конфигурационный множитель. Статистическое вычисление $W(N, x, \nu, \alpha)$ числа способов размещения $Nx_1$ частиц одного типа и $Nx_2 = N(1-x_1)$ частиц второго типа по $N$ местам правильной системы точек таким образом, чтобы каждая частица была окружена $\nu$ геометрически идентичными соседями, а вероятности встретить различные комбинации соседей обусловлены степенью порядка $\alpha$ (15), дает [37]

$$W = \left(\frac{x_1^{x_1}x_2^{x_2}}{\chi^{\chi}\lambda^{\lambda}\mu^{\mu}\nu^{\nu}}\right)^N. \qquad (18)$$

Энергия $\Delta H_э = \Delta H_{III} - \Delta H_{IV}$, которая была названа Хови [39] теплотой эволюции твердого раствора, обозначает ту энергию,

которая освобождается при частичном упорядочении атомов:

$$\Delta H_э = \alpha(\Delta H_{II} - \Delta H_{III}) = -\frac{\alpha \Delta H_I}{8}[\theta_1(1-4x_2)+\theta_2(1-4x_1)+4]. \quad (19)$$

Для определения значения $\alpha$ нужно потребовать, чтобы оно соответствовало максимуму значения Г, т. е.

$$\partial\Gamma/\partial\alpha = 0. \quad (20)$$

Хови показал [33], что это условие приводит к равенству

$$\frac{(x_1 - x_2)(x_2 - x_1\alpha)}{x_1 x_2} = \exp\frac{1}{2kT}\left\{\frac{A}{NR}\left[\frac{\theta_1}{4}(1-4x_2)+\frac{\theta_2}{4}(1-4x_1)+1\right]\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2\right\}, \quad (21)$$

из которого значение $\alpha$ может быть вычислено для различных составов твердого раствора при данной температуре $T$. Если ввести обозначение

$$n = \frac{A}{8kTRN}[\theta_1(1-4x_2)+\theta_2(1-4x_1)+4]\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2, \quad (22)$$

то окончательно получим из (21)

$$\alpha = \frac{1 - 2x_1x_2(1-e^n) - \sqrt{1-4x_1x_2(1-e^n)}}{2x_1x_2(1-e^n)}. \quad (23)$$

Теплóты смешения щелочногалоидных твердых растворов со структурой типа NaCl измерялись калориметрическим методом в ряде работ в течение почти целого столетия, начиная с исследований В. Оствальда (1882 г.) и Н. С. Курнакова [40—51]. Наиболее полные и точные (в пределах $\pm 5$ *кал/моль*) экспериментальные данные вместе с расчетами $\Delta H_{см}$ по теориям Дарэма — Хоукинс [29] и Вазашерны — Хови собраны в статье Листера и Мейерса [51]. Сравнение экспериментальных и теоретических значений $\Delta H_{см}$ показано на рис. 5: можно видеть, что согласие расчетов по теории Вазашерны — Хови с опытом почти всегда (за исключением систем NaBr—KBr и NaI—KI) весьма удовлетворительное. Если учесть, что измеренные теплоты смешения меньше 1 *ккал* (максимальное значение для системы NaCl—KCl), т. е. меньше 1% величины энергии решетки, согласие может показаться поразительным. Однако расчеты Хови для двух галогенидных твердых растворов со структурой типа CsCl, TlCl—TlBr [52] и CsCl—CsBr [53] обнаружили значительное расхождение теории с опытом.

Сравнительно недавно попытку усовершенствовать теорию Вазашерны — Хови предприняли Л. Л. Макаров и Ю. Г. Власов [54, 55]. Эти авторы пришли к выводу, что следует учесть влияние на электростатическую часть энергии $\Delta H_I$ смещения ионов из их

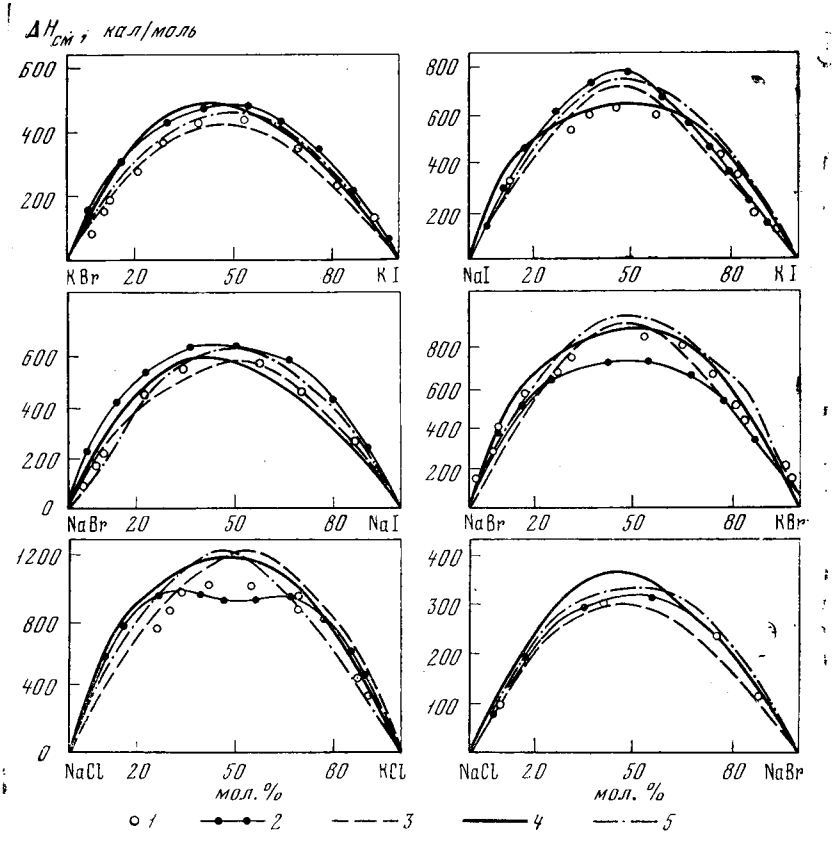



**Рис. 5.** Сравнение экспериментальных теплот смешения твердых растворов щелочных галогенидов с теоретическими расчетами

*1* — экспериментальные данные [51]; *2* — теория Вазашерны; *3* — теория Хиеталы; *4* — расчеты Фанчера и Барша; *5* — уравнение (93)

идеальных позиций. Они принимают ту же модель смещений атомов, окруженных соседями разного сорта, что Вазашерна. С обозначением электростатической части энергии решетки $-A/R = \Phi(R)$ разложение в ряд Тэйлора выглядит следующим образом:

$$\Phi\left(2R\frac{R_1}{R_1+R_2}\right)=\Phi(R+\delta)=\Phi(R)+\Phi'(R)\delta+\frac{1}{2}\Phi''(R)\delta^2,$$

$$\Phi\left(2R\frac{R_2}{R_1+R_2}\right)=\Phi(R-\delta)=\Phi(R)-\Phi'(R)\delta+\frac{1}{2}\Phi''(R)\delta^2, \quad (24)$$

где $\delta = R - 2RR_1/(R_1+R_2) = R\Delta R/(R_1+R_2)$. Для электростатической части теплоты образования можно записать выражение

$$\Delta H_I' = x_1^2\Phi(R) + x_2^2\Phi(R) + x_1x_2\Phi\left(2R\frac{R_1}{R_1+R_2}\right) + \\ + x_1x_2\Phi\left(2R\frac{R_2}{R_1+R_2}\right) - x_1\Phi(R_1) - x_2\Phi(R_2). \quad (25)$$

Подставляя (24) в (25) и разлагая $\Phi(R_1)$ и $\Phi(R_2)$ в ряд с использованием правила Вегарда, Л. Л. Макаров и Ю. Г. Власов получили

$$\Delta H_I' = \Delta H_I - 2x_1x_2\frac{A}{R}\left(\frac{\Delta R}{R_1+R_2}\right)^2, \quad (26)$$

где $\Delta H_I$ совпадает с уравнением (9) теории Вазашерны, а второй член представляет собой поправку за счет влияния смещения ионов из идеальных позиций. Равенство

$$2x_1x_2\frac{A}{R}\left(\frac{\Delta R}{R_1+R_2}\right)^2 = \frac{1}{2}\Delta H_I = \frac{x_1x_2}{2}\frac{A}{R}\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 \quad (27)$$

справедливо при $x_1 = x_2 = 0{,}5$ (в рамках применимости правила Вегарда) и при других концентрациях, по оценке Л. Л. Макарова и Ю. Г. Власова, дает погрешность в $\sim 1$ *кал*, т. е. $\sim 0{,}5\%$ от обычной величины теплового эффекта. Поэтому

$$\Delta H_I' = 1/2\Delta H_I. \quad (28)$$

Соответственно и $\Delta H'_{III}$ отличается от $\Delta H_{III}$ (14″) теории Вазашерны — Хови на $1/2\Delta H_I$, т. е.

$$\Delta H'_{III} = \Delta H_I\left(\frac{\theta_1+\theta_2}{8}\right), \quad (29)$$

а приближение с учетом частичного ближнего порядка — на $1/2(1+\alpha)\Delta H_I$:

$$\Delta H'_{IV} = \Delta H_I\left\{\frac{\theta_1}{8}[1+\alpha(1-4x_2)] + \frac{\theta_2}{8}[1+\alpha(1-4x_1)]\right\}. \quad (30)$$

Таким образом, во всех приближениях (26)—(30) оценки теплот образования существенно меньше, чем в теории Вазашерны—Хови. Однако авторы [54, 55] предложили учитывать также вклад энергии образования дефектов Шоттки (катионных и анионных вакансий), повышенная концентрация которых экспериментально установлена для твердых растворов. Энергия образования дефектов Шоттки в расчете на 1 *моль* твердого раствора составляет

$$E(x) = Nn(x)E_f, \quad (31)$$

где $N$ — число Авогадро; $n(x)$ — концентрация дефектов, зависящая от состава твердого раствора; $E_f$ — энергия образования пары дефектов. $E_f$ можно определить, если допустить, что в кристалле существует тепловое равновесие ионов и дефектов, т. е.

число вакантных мест подчиняется закону распределения

$$N_n = N \exp(-E_f/2kT), \qquad (32)$$

где $N$ — общее число частиц в кристалле; $N_n$ — число вакантных мест. Отсюда

$$E_f = -2kT \ln(N_n/N) = -2kT \ln(n). \qquad (33)$$

Рассмотрение имеющихся экспериментальных данных привело Л. Л. Макарова и Ю. Г. Власова к выводу, что $n \simeq 0{,}01$ для эквимолярных составов всех систем. Подстановка (33) в (31) дает при этой оценке $nE$ $(x=0{,}5) \simeq 55$ *кал/моль*. Таким образом, для окончательной оценки теплоты образования эквимолярного твердого раствора к выражению (30) следует прибавить 55 *кал/моль*. Расчеты теплот образования некоторых твердых растворов (при $x=0{,}5$) сравниваются с экспериментальными данными и оценками по теории Вазашерны — Хови в табл. 1. Эта таблица показывает, что в отношении оценок $\Delta H_{см}$ вариант теории, предложенный в [54, 55], несколько уступает первоначальной теории Вазашерны — Хови. Кроме того, он страдает от неопределенности в концентрации дефектов Шоттки в твердых растворах. Это заставило Л. Л. Макарова обратиться к другому теоретическому подходу, который мы рассмотрим в главе II.

Таблица 1

**Энтальпии образования эквимолярных твердых растворов, рассчитанные по теории Вазашерны—Хови и варианту Макарова—Власова**

| Система | $\Delta H_{см}$ (эксп), *кал/моль* | Вазашерна—Хови | Макаров—Власов |
|---|---|---|---|
| KCl—RbCl | 217 | 212 | 189 |
| KCl—KBr | 222 | 219 | 199 |
| KBr—RbBr | 179 | 177 | 181 |
| RbCl—RbBr | 190 | 195 | 191 |

### Теория Хиеталы

В 1963 г. Хиетала [56, 57] предпринял очень обстоятельное теоретическое рассмотрение многих термодинамических свойств чистых щелочных галогенидов и их твердых растворов. Необходимость в появлении новой теории, несмотря на видимый успех теории Вазашерны — Хови, была продиктована рядом обстоятельств: громоздкостью вычислений при применении этой последней теории, как и теории Дарэма — Хоукинса, их недостаточной точностью в ряде случаев и прямыми противоречиями некоторых основных выводов из них с опытом (см. главу II). Хиетала справедливо отметил также, что простые параболические формы зависимости $\Delta H_{см}$ от состава, которые неизменно дает опыт, сви-

детельствуют о возможности придать столь же простую форму и окончательным теоретическим формулам. Хиетала исходил из той основной предпосылки, что адекватная теория твердых растворов должна принимать во внимание локальные смещения тех ионов, которые окружены ионами разного сорта (замещающими друг друга). Для простоты предполагается, что эти последние занимают свои правильные положения в идеальной решетке. Таким образом, межионные расстояния в тех тройках атомов, в которых центральный атом окружен одинаковыми атомами (безразлично, какого из двух сортов), равны среднему расстоянию для твердого раствора — $R$ (как и в теории Вазашерны — Хови), а в тех тройках атомов, в которых окружение представлено атомами разного сорта, происходит смещение центрального атома, обозначаемое $u$. Тогда два расстояния до соседей будут $\bar{R}_1 = R-u$, $\bar{R}_2 = R+u$.

Учитывая, что при полностью случайном распределении конфигурации ионов типа 1—3—1 встречаются в кристалле с вероятностью $x_1^2$, типа 2—3—2 — с вероятностью $x_2^2$ и типа 1—3—2 (2—3—1) — с вероятностью $2x_1x_2$, он записал для теплоты образования твердого раствора выражение

$$\Delta H = x_1^2 U_1(R) + x_2 U_2(R) + x_1 x_2 U_1(\bar{R}_1) + x_1 x_2 U_2(\bar{R}_2) - \\ - x_1 U_1(R_1) - x_2 U_2(R_2), \tag{34}$$

или иначе

$$\Delta H = x_1^2 [U_1(R) - U_1(R_1)] + x_2^2 [U_2(R) - U_2(R_2)] + \\ + x_1 x_2 [U_1(\bar{R}_1) - U_1(R_1)] + x_1 x_2 [U_2(\bar{R}_2) - U_2(R_2)]. \tag{34'}$$

Для дальнейшего Хиетала использовал разложение в ряд Тэйлора простого типа

$$U(R) - U(R_0) = U'(R_0)(R-R_0) + 1/2 U''(R_0)(R-R_0)^2 + \ldots = \\ = 1/2 U''(R_0)(R-R_0)^2 + \ldots, \tag{35}$$

так как при условии равновесия кристаллической решетки первая производная $U'(R_0)$ равна 0 (при 0° K). Отсюда и из (34′) найдем выражение, которое Хиетала назвал основным энергетическим членом:

$$\Delta H_0 = \frac{1}{2} U_1'' [x_1^2 (R-R_1)^2 + x_2 s (R-R_2)^2 + \\ + x_1 x_2 (R-R_1-u)^2 + x_1 x_2 s (R-R_2+u)^2], \tag{36}$$

где $s = U_1''/U_2''$.

Следующим шагом является минимизация $\Delta H_0$ по отношению к вариациям $R$ и $u$. Для этого следует приравнять соответствующие частные производные нулю:

$$\frac{\partial \Delta H_0}{\partial R} = U_1'' [x_1^2 (R-R_1) + x_2^2 s (R-R_2) + x_1 x_2 (R-R_1-u) + \\ + x_1 x_2 s (R-R_2+u)] = 0; \tag{37}$$

$$\frac{\partial \Delta H_0}{\partial u} = U_1'' [-(R-R_1) + s(R-R_2) + (1+s)u] x_1 x_2 = 0, \quad (38)$$

или

$$x_1(R-R_1) + x_2 s(R-R_2) - x_1 x_2 (1-s)u = 0; \quad (37')$$

$$-(R-R_1) + s(R-R_2) + (1+s)u = 0. \quad (38')$$

Из уравнений (37′), (38′) легко получить следующие соотношения:

$$R-R_1 = x_2(1+y)u; \qquad s(R-R_2) = -x_1(s+y)u; \quad (39)$$

$$R-R_1-u = (x_2 y - x_1)u; \qquad s(R-R_2+u) = (x_2 s - x_1 y)u, \quad (40)$$

где $y = x_1 + x_2 s$.

Чтобы вычислить $u$, перепишем условие (38′) таким образом:

$$s\Delta R + (1-s)(R-R_1) = (1+s)u. \quad (38'')$$

Поскольку $R-R_1 = x_2(1+y)$,

$$s\Delta R/u = -(1-s)x_2(1+y) + (1+s) = -x_2 - x_2 y + x_2 s + x_2 s y + 1 + s = x_1 y + x_2 s y + s = s + y^2,$$

или

$$u = \frac{s}{s+y^2}\Delta R.$$

Сразу видно, что локальное смещение атомов $u$ только слабо зависит от состава и, кроме того, приближенно $u \simeq \Delta R/2$, так как $(s+y^2)/s \simeq (1+s)$ с относительной ошибкой

$$\frac{(1+s)-(s+y^2)/y}{(s+y^2)/y} = x_1 x_2 \frac{(1-s)^2}{s+y^2} \simeq \frac{1}{2} x_1 x_2 (1-s)^2, \quad (41)$$

которая никогда не превышает 1%, поскольку $s$ для систем с широкой смесимостью компонентов практически всегда равно 0,8—1,0. Подставляя соотношения (39), (40) в уравнение для основного энергетического члена (36), получим

$$\Delta H_0 = \frac{1}{2} U_1'' x_1 x_2 u^2 \left[ x_1 x_2 (1+y)^2 + \frac{1}{s} x_1 x_2 (s+y)^2 + (x_2 y - x_1)^2 + \frac{1}{s}(x_2 s - x_1 y)^2 \right]. \quad (42)$$

Выражение в скобках может быть сокращено следующим образом:

$$\frac{1}{s}(x_1 x_2 s) + x_1 x_2 s y^2 + x_1 x_2 s + x_1 x_2 y^2 + x_1^2 s + x_2^2 s y + x_2^2 s + x_1^2 y^2) = \frac{1}{s}(x_1 s + x_2 s y^2 + x_2 s^2 + x_1 y^2) =$$

$$= \frac{1}{s}[x_1(s+y^2) + x_2 s(s+y^2)] = y(s+y^2)/s.$$

Таким образом,

$$\Delta H_0 = \frac{1}{2} U_1'' \frac{y(s+y^2)}{s} x_1 x_2 u^2. \tag{43}$$

Подставляя в (43) выражение (41) для $u$, получим

$$\Delta H_0 = \frac{1}{2} U_1''(R_1) \frac{sy}{s+y^2} (\Delta R)^2 x_1 x_2. \tag{44}$$

Вспоминая приближение $(s+y^2)/y \simeq 1+s$, найдем

$$\Delta H_0 = \frac{1}{2} U_1''(R_1) \frac{s}{1+s} (\Delta R)^2 x_1 x_2. \tag{45}$$

Если обозначить

$$\frac{1}{8} U_1''(R_1) \frac{s}{1+s} (\Delta R)^2 = M,$$

то

$$\Delta H_0 = 4 M x_1 x_2. \tag{46}$$

Хиеталa нашел с помощью термодинамического рассмотрения, что при 0° К

$$U_1'' = 9 V_1 / R_1^2 \beta_1. \tag{47}$$

Отсюда

$$M = \frac{9}{16} \frac{2s}{1+s} \left(\frac{\Delta R}{R_1}\right)^2 \frac{V_1}{\beta_1}.$$

Поскольку $2s/(1+s) \simeq 1$ и для щелочных галогенидов $V/\beta \simeq$ $\simeq 150$ *ккал/моль* с точностью до нескольких процентов, то окончательно получим

$$\Delta H_{\text{см}} = \frac{9}{4} x_1 x_2 \left(\frac{\Delta R}{R_1}\right)^2 \frac{V}{\beta} = 337 x_1 x_2 (\Delta R / R_1)^2. \tag{48}$$

На рис. 5 показаны кривые $\Delta H_{\text{см}}$ как функции состава, вычисленные по формуле (48), которая дает результаты, только на несколько процентов отличающиеся от более точных расчетов. Следует отметить лучшее согласие с опытом теории Хиеталы, чем теории Вазашерны — Хови. Хиеталa сделал оценку добавочных членов в $\Delta H_{\text{см}}$, которые всегда появляются при ненулевой температуре. При этом первая производная энергии по межатомному расстоянию $U'$ отличается от 0 в условиях равновесия, и ее следует учитывать в выражении для $\Delta H$. Непосредственное вычисление показывает, что температурная добавка $\Delta H_T$ мала (порядка 1% от $\Delta H_{\text{см}}$) и ею можно пренебречь. Этот результат подтверждает принятое нами в самом начале предположение о независимости $\Delta H_{\text{см}}$ от температуры, т. е. подтверждает приближенную справедливость правила Коппа — Неймана. Показано также, что если при разложении в ряд Тэйлора учесть третьи про-

изводные, то появляется член, ответственный за асимметрию зависимости $\Delta H_{см}$ от $x$. Вместо (35) Хиетала записал в этом приближении

$$U(R)-U(R_0)=1/2U''(R_0)\,(R-R_0)^2(1+\delta), \qquad (49)$$

где

$$\delta=\frac{R-R_0}{3}\,\frac{U'''(R_0)}{U''(R_0)}.$$

Оценка членов, содержащих $\delta$, приводит к простому окончательному выражению для теплоты образования твердого раствора

$$\Delta H_{см}=4Mx_1x_2[1+B(x_1-x_2)], \qquad (50)$$

где $B=0{,}60\ \Delta R$. Влияние члена с $B(x_1-x_2)$ приводит к некоторому скашиванию параболы теплоты образования твердого раствора. Так как $B$ — величина положительная, то асимметрия кривой заключается в том, что та ее часть, которая соответствует большей мольной доле компонента с меньшим $R(R_1)$ при $x_1>x_2$, лежит выше, чем противоположная часть. Этот результат подтверждается экспериментально, по крайней мере качественно, для многих изученных систем (см. подробнее в главе III).

В заключение своей статьи [57] Хиетала обсудил возможные уточнения модели твердых растворов. Он указал, что более тщательный расчет с учетом влияния локальных смещений ионов на электростатическую часть взаимодействия приводит к уменьшению $\Delta H_{см}$ приблизительно на 10%. Он заметил также, что важно учесть не только смещение общего иона, как это делалось во всех рассмотренных теориях, но и смещения замещающих друг друга ионов из их идеальных позиций. Введение в теорию этого эффекта значительно уменьшает окончательные значения $\Delta H_{см}$. С другой стороны, различные типы поляризации ионов, по мнению Хиеталы, заметно увеличивают значение теплоты образования, так что суммарно эти эффекты компенсируют друг друга, оправдывая тот результат, который был получен с более простой моделью.

### Соотношение между теориями Вазашерны и Хиеталы

Окончательные формулы теорий Вазашерны и Хиеталы кажутся совершенно различными, однако более внимательный анализ показывает, что между ними имеется вполне определенная связь. Так, если в четвертом приближении теории Вазашерны — Хови (16′) пренебречь некоторыми членами в скобках, включающими степень ближнего порядка $\alpha$ и взаимно компенсирующими друг друга, то придем к выражению

$$\Delta H_{IV}=\Delta H_I\,\frac{\theta}{4}=x_1x_2\,\frac{A}{R}\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2\frac{\theta}{4}. \qquad (16''')$$

Из (12) имеем при температуре абсолютного нуля

$$\theta = 9VR/A\beta \qquad (12')$$

($V$ — объем одного моля вещества).

Подстановка (12′) в (16‴) дает

$$\Delta H_{IV} = \frac{3}{4} x_1 x_2 \left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 \frac{V}{\beta}, \qquad (48')$$

т. е. выражение, очень близкое к основному уравнению Хиеталы (48). Таким образом, одно из предположений Хиеталы, отсутствующее в теории Вазашерны, а именно, что локальные смещения атомов влияют на электростатическую часть теплоты образования $\Delta H_I$, почти точно компенсирует эффект частичного ближнего упорядочения, который является важной отличительной чертой теории Вазашерны.

### Расчеты, основанные на теории точечных дефектов в ионных кристаллах

В общем случае атом-примесь можно рассматривать как точечный дефект в кристалле наряду с другими видами точечных дефектов, а именно вакансиями в узлах решетки (дефектами Шоттки) или межузельными ионами (дефектами Френкеля). Теория таких дефектов прошла уже большой путь в физике твердого тела, и многие ее результаты могут быть использованы при решении энергетических проблем твердых растворов[1]. Основываясь на идеях Френкеля и Шоттки, Мотт и Литтлтон еще в 1938 г. [58] создали количественную теорию дефектов в ионных кристаллах. Они развили на основе теории Борна математический метод для вычисления поляризации кристалла вокруг вакансии, а также поля вокруг точечного заряда в некотором узле решетки. Этот метод используется для расчета энергии, требуемой для удаления положительного и отрицательного ионов из решетки.

Брауэр применил теоретические построения этих авторов для оценки возмущений при вхождении малых концентраций примеси в ионную решетку [59—63]. Он, в частности, рассмотрел задачу замещения ионов щелочных металлов одновалентным $Tl^+$ в кристаллах NaCl и KCl. Было учтено некоторое искажение кристаллической решетки вокруг примеси. Основные результаты расчета приведены в табл. 2. Подобные расчеты (несколько более точно) в последнее время проводил Н. Н. Кристофель с сотрудниками [64, 65]. Их результаты также приводятся в табл. 2. В цитируемых работах рассчитывается энергия образования изолированного ионного примесного центра с учетом смещений ближайших сосе-

[1] В этом разделе будут расмотрены только расчеты для изовалентных примесей в щелочных галогенидах. Гетеровалентные замещения в этих и других кристаллах удобнее анализировать позже (см. главу IV).

Таблица 2

**Энергии образования некоторых изолированных примесных центров в щелочных галогенидах (в *ккал*)**

| Кристалл | Примесь | Энергия образования примесного центра | Разность энергий решеток чистых компонентов | Энергия растворения моля примеси |
|---|---|---|---|---|
| NaCl | $Tl^+$ | 33,9 [59] | 15 | 19 |
| KCl | $Tl^+$ | 5,8 [59] | —1 | 7 |
| KCl | $Tl^+$ | 2,5 [64] | —1 | 3,5 |
| KBr | $Tl^+$ | —0,5 [64] | —3 | 2,5 |
| KI | $Tl^+$ | —2,3 [64] | —7 | 5 |
| KCl | $Br^-$ | 9,2 [64] | 6 | 3 |
| KCl | $I^-$ | 23 [64] | 16 | 7 |
| KBr | $Cl^-$ | 6,7 [65] | —6 | 1 |
| KBr | $I^-$ | 9,9 [64] | 10 | 0 |
| KI | $Cl^-$ | —6,9 [65] | —16 | 9 |
| KI | $Br^-$ | —4,1 [65] | —10 | 6 |

дей примеси. Чтобы получить энергию растворения одного моля примеси в бесконечном числе молей хозяина (бесконечно разбавленный раствор), требуется вычесть из предыдущей величины разность энергий решеток чистых компонентов раствора. Эта последняя процедура выполнена нами в табл. 2.

Если Брауэр учел упругое искажение решетки вокруг атома-примеси, то Фуми и Този [66, 67] через несколько лет более точно оценили изменение в энергии отталкивания атомов в результате их смещений. Они провели конкретный расчет теплоты растворения примеси при бесконечном разведении (изолированные примесные атомы) только для случаев иона $K^+$ в NaCl и $Na^+$ в KCl и получили 5,7 и 4,6 *ккал/моль* примеси соответственно в хорошем согласии с экспериментом и более поздними расчетами. Еще более тщательный учет всех эффектов характерен для работ Харди [68, 69] и Фукаи [70].

Теория упругих искажений кристаллической решетки вокруг точечных дефектов неоднократно уточнялась [71], и наконец в работе Нагасава [72] была сделана попытка оценить энергию деформации при вхождении малой примеси в ионную решетку кристалла-хозяина на основе знания упругих свойств последнего и размеров примеси. Модель дает относительное согласие с опытом для коэффициентов распределения примесей K, Rb, Cs, Ag при частичной кристаллизации или зонной плавке $NaNO_3$ и KCl, однако она применима только в том случае, когда замещающий ион больше замещаемого.

В 1962—1966 гг. Дик и Дас [73—76] подробно разработали свою модель разбавленного твердого раствора щелочных галогенидов (концентрация растворенного вещества $<1\%$). Предполагается, что при такой концентрации можно рассматривать только изолированные атомы примеси в решетке. Модель предусматривает наличие смещений в радиальном направлении от примесного атома (в зависимости от размера примеси) его ближайших соседей ($A$), а также соседей второго ($B$) и третьего ($C$) порядков. Соседи типа атомов $D$ не имеют ближайших к ним соседей, которые испытывали бы радиальное смещение в их направлении, и поэтому их сдвигом пренебрегают. Направление смещений, обозначенных соответственно $\xi a$, $\eta a$, $\delta a$, указаны на рис. 6 стрелками.

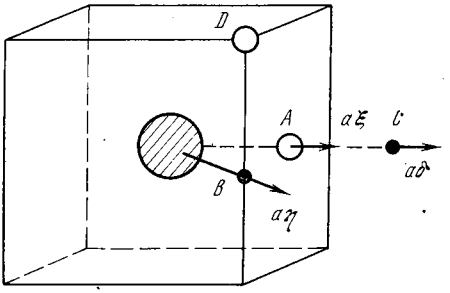



**Рис. 6.** Схема смещений атомов в модели Дика и Даса

Предполагается также, что в результате поляризации смещенных ионов $A$, $B$ и $C$ возникают диполи, имеющие те же направления и обозначаемые $\mu_A$, $\mu_B$ и $\mu_C$. Избыточная энергия твердого раствора $Q^s$ (энергия растворения примеси) оценивается как сумма изменений маделунговской энергии, энергии отталкивания и Ван дер Ваальса, а также энергии взаимодействия между диполями. Эта энергия рассматривается как функция $\xi$, $\eta$, $\delta$, $\mu_A$, $\mu_B$, $\mu_C$ и вычисляется из условий минимизации

$$\frac{\partial Q^s}{\partial \xi} = \frac{\partial Q^s}{\partial \eta} = \frac{\partial Q^s}{\partial \delta} = \frac{\partial Q^s}{\partial \mu_A} = \frac{\partial Q^s}{\partial \mu_B} = \frac{\partial Q^s}{\partial \mu_C} = 0. \qquad (51)$$

Конкретные расчеты были проведены для примесей Br в NaCl, Cl в NaBr, K в NaBr, Na в KBr. Важной стороной вычислений Дика и Даса является то, что они были проделаны в восьми вариантах, различающихся выбором констант в потенциале Ван дер Ваальса (и наличием или отсутствием этого потенциала вообще) и поляризуемостей ионов. Оказалось, что все вычисляемые свойства твердых растворов (смещения атомов и диполи, теплоты растворения, параметры решетки, градиенты электростатического поля, силовые константы [77]) очень сильно зависят от выбора исходных констант. Лучшие в отношении теплот растворения (теплот образования твердых растворов) результаты были получены без использования потенциала Ван-дер-Ваальса. Некоторые варианты с участием этого потенциала ведут даже к непра-

вильному знаку для теплот растворения. Важно также, что энергия взаимодействия диполей составила очень существенную долю полной энергии $Q^s$ (около половины); она всегда стабилизирует твердый раствор (имеет отрицательный знак).

Как и следовало ожидать, смещения ξ оказались положительными для крупных примесей и отрицательными для мелких. Однако эти смещения были почти вдвое меньше, чем можно было бы ожидать, исходя просто из разности ионных радиусов для иона-хозяина и примеси. Например, в случае Br в NaCl и Cl в NaBr ξ были около 0,03 и $-0{,}03R$ соответственно, тогда как разность радиусов $Cl^-$ и $Br^-$ составляет $0{,}07R$ (в этих кристаллах). Смещения вторых соседей (η) примерно втрое меньше, а третьих соседей (δ) в 9—10 раз меньше, чем ξ. Однако связанные с этими малыми смещениями диполи не исчезающе малы. Следует также отметить, что вычисленные в [73] изменения параметров решетки твердого раствора довольно плохо согласуются как с вычисленными по правилам Вегарда и Ретгерса, так и с экспериментальными. Впрочем, эта часть результатов также очень сильно зависит от выбора исходных констант (колебания результатов расчета почти вдвое).

Позднее Дуглас [78] провел обширную серию весьма трудоемких расчетов (с применением электронно-вычислительных машин) теплот растворения одновалентных примесей при бесконечном разведении в группе щелочных галогенидов, за исключением солей цезия. Он рассмотрел все 96 случаев взаимной растворимости катионов и анионов в бинарных системах. Модель предусматривала расчет смещений и наведенных диполей 98 ближайших к примеси ионов, сгруппированных в восемь оболочек (ср. с тремя оболочками в модели Дика и Даса). Изменение энергии $Q^s$ (теплота растворения при бесконечном разведении) при внедрении примеси в решетку рассчитывалось, как и в работах Дика и Даса, в виде суммы вкладов от изменения энергии отталкивания $\Delta U_R$, маделунговской энергии $\Delta U_M$, энергии электронной поляризации ($W_P'$ — ион-дипольное взаимодействие и $W_P''$ — диполь-дипольное взаимодействие) и дисперсионной (ван-дер-ваальсовой) энергии ($\Delta E_D'$ — диполь-дипольное взаимодействие, $\Delta E_D''$ — диполь-квадрупольное взаимодействие). Сумма $\Delta U_R + \Delta U_M$ (основные вклады) минимизировалась относительно 10 параметров смещений. Процедура приравнивания 0 частных производных этой суммы по параметрам смещений дает необходимые для определения этих параметров уравнения. Другие вклады в энергию растворения $Q^s$ ($W_P'$, $W_P''$, $E_D'$, $E_D''$) считались функциями меньшего числа (обычно двух-трех наиболее крупных) параметров смещений.

Как и следовало ожидать, было установлено, что смещение ионов вокруг примеси тем больше, чем больше разность размеров иона-примеси и иона-хозяина. Величина параметров смещения быстро уменьшается с ростом расстояния от внедренного

иона. Интересно, что смещения первых двух оболочек всегда имеют одинаковый знак (+ или — в зависимости от соотношений размеров ионов примеси и хозяина), тогда как смещение третьей оболочки всегда характеризуется противоположным знаком. В изменении энергии $\Delta U_R$ преобладает по величине. Энергия растворения $Q^s$ во всех случаях положительна, т. е. этот процесс эндотермический. Для данной пары солей $Q^s$ всегда больше, когда больший по размеру ион замещает меньший, чем при обратном замещении. $Q^s$ тем больше, чем больше разность размеров замещающих друг друга ионов.

Помимо этих общих замечаний относительно результатов своих вычислений, Дуглас сделал анализ их чувствительности к выбору исходных констант решетки (параметров отталкивания, констант в потенциалах Ван-дер-Ваальса и т. д.) и числу варьируемых параметров решетки. Он показал, что максимальное изменение $Q^s$ не превышает 20—30%. Замечательно, что при варьировании только 5 параметров вместо 10 разница в величине параметров смещений велика, а в энергии $Q^s$ весьма мала. Для тех 16 случаев из 96, для которых доступны экспериментальные данные, экстраполированные на бесконечное разведение, Дуглас провел сравнение теоретических и калориметрических данных (табл. 3). Согласие весьма хорошее, особенно если учесть значительную ошибку экстраполяции.

Таблица 3

**Сравнение теоретических и экспериментальных теплот растворения примеси при бесконечном разведении в некоторых щелочногалоидных системах**

| Растворитель | Примесь | $Q^s$, *ккал/моль* примеси | | Разность |
|---|---|---|---|---|
| | | теория | эксперимент | |
| KCl | $Rb^+$ | 1,0 | 1,0 | 0 |
| RbCl | $K^+$ | 0,7 | 0,8 | —0,1 |
| NaCl | $K^+$ | 6,0 | 5,5 | +0,5 |
| KCl | $Na^+$ | 4,1 | 4,4 | —0,3 |
| NaBr | $K^+$ | 5,2 | 4,6 | +0,6 |
| KBr | $Na^+$ | 3,6 | 3,5 | +0,1 |
| NaI | $K^+$ | 4,3 | 3,2 | +1,1 |
| KI | $Na^+$ | 2,9 | 2,3 | +0,6 |
| NaCl | $Br^-$ | 1,4 | 1,3 | +0,1 |
| NaBr | $Cl^-$ | 1,2 | 1,0 | +0,2 |
| KCl | $Br^-$ | 1,1 | 1,0 | +0,1 |
| KBr | $Cl^-$ | 0,9 | 1,0 | —0,1 |
| NaBr | $I^-$ | 2,7 | 2,8 | —0,1 |
| NaI | $Br^-$ | 2,3 | 2,0 | +0,3 |
| KBr | $I^-$ | 2,1 | 1,5 | +0,6 |
| KI | $Br^-$ | 1,8 | 1,9 | —0,1 |

Недавно модель Дика и Даса была обобщена в работе Фанчера и Барша [79] для всего ряда составов щелочногалоидных твердых растворов. Взаимодействие ионов примеси друг с другом, неизбежное при больших концентрациях второго компонента, учитывалось с помощью зависимости средних расстояний между соседями различных порядков от состава (по правилу Вегарда). Использовался оптимальный набор параметров модели Дика и Даса. Авторы [79] получили хорошее согласие рассчитанных теплот смешения с опытом (см. рис. 5). Впрочем, результаты лишь ненамного лучше, чем для гораздо более простых моделей Вазашерны — Хови и Хиеталы, так что затраты труда на вычисления оказываются едва ли оправданными. Кроме того, с нашей точки зрения, серьезным преимуществом более ранних моделей является аналитическая форма их окончательных результатов. Подобный простой вид едва ли можно придать результатам Фанчера и Барша, так как они включают члены $\Delta H_{см}$ с очень сложной зависимостью от состава, вплоть до тринадцатой степени $x$. Наиболее важным выводом из этих расчетов представляется следующий: многочисленные эффекты релаксации кристаллической решетки вокруг примеси компенсируют друг друга таким образом, что для адекватного описания оказывается достаточным рассмотрение заведомо упрощенных моделей. К тому же и в самых сложных моделях принципиально не удается избежать использования эмпирических параметров.

### Оценки тепловых эффектов смешения, основанные на динамике кристаллической решетки

До сих пор рассматривались лишь те подходы к определению тепловых эффектов образования ионных твердых растворов, которые основаны на знании энергии решетки в статическом состоянии равновесия (обычно при 0° К). Несомненно, может быть развит и альтернативный путь решения этой задачи, опирающийся на динамическую теорию кристалла. Поскольку такие динамические характеристики, как упругие константы, сжимаемость, температура Дебая и другие, непосредственно зависят от сил, действующих между атомами в кристалле, то они должны испытывать закономерные изменения при образовании твердого раствора. Эти изменения можно затем связать с тепловым эффектом смешения.

В одной из первых работ этого направления А. А. Ботаки [80] заметил, что существует линейная связь между энергией решетки $U$ щелочных галогенидов и температурной зависимостью модуля Юнга $\partial E/\partial T$ (с точностью не менее 6%):

$$U\,(ккал/моль) = -16\cdot 10^{-7}\,\partial E/\partial T + 125 \qquad (52)$$

$(\partial E/\partial T$ в $н/м^2\cdot град)$.

Он предположил, что подобная зависимость распространяется и на твердые растворы, поэтому измерения $\partial E/\partial T$ можно использовать для получения информации о теплотах смешения. В табл. 4 даны результаты таких расчетов для твердых растворов в системах NaCl—NaBr и KCl—KBr. Сравнение оценок в табл. 4 с калориметрическими данными для этих систем (см. рис. 5) показывает, что они почти на порядок превышают экспериментальные данные и дают максимум $\Delta H_{см}$ не в области эквимолярных составов, а в районе 25 мол.% компонента с меньшими размерами.

Таблица 4

**Оценка теплот смешения в системах NaCl—NaBr и KCl—KBr по температурной зависимости модуля Юнга**

| Хлорид, мол.% | NaCl—NaBr | | | KCl—KBr | | |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | $-\frac{\partial E}{\partial T}\cdot 10^{-7}$, $\frac{н}{м^2\cdot град}$ | $U$, ккал | $\Delta H_{см}$, ккал | $-\frac{\partial E}{\partial T}\cdot 10^{-7}$, $\frac{н}{м^2\cdot град}$ | $U$, ккал | $\Delta H_{см}$, ккал |
| 100 | 3,75 | 185,0 | 0 | 3,25 | 177,0 | 0 |
| 75 | 3,45 | 180,2 | 2,6 | 3,07 | 174,1 | 1,3 |
| 50 | 3,14 | 175,2 | 5,4 | 2,90 | 171,4 | 2,2 |
| 25 | 2,94 | 171,7 | 6,7 | 2,77 | 169,3 | 2,9 |
| 0 | 3,20 | 176,2 | 0 | 2,85 | 170,6 | 0 |

В ряде работ [80—84] установлено отрицательное отклонение от аддитивности характеристической температуры Дебая $\theta_D$ в зависимости от состава щелочногалоидного твердого раствора. В то же время известно [82], что температура Дебая увеличивается с увеличением энергии решетки. Это означает, что в согласии с опытом твердые растворы образуются с эндотермическим эффектом. В работе [83] была найдена симбатность в отклонениях от аддитивности для температур Дебая и энергий решетки твердых растворов KBr—KI и KCl—RbCl, однако простая пропорциональность между этими отклонениями отсутствует.

Мы попытались сделать некоторые оценки на основе корреляции $\theta_D$ и $U$. Так, для хлоридов щелочных металлов линейная связь между этими величинами может быть приближенно представлена уравнением $\theta_D(°K)\simeq 10U$ (ккал) + const. Тогда отрицательные отклонения температур Дебая твердых растворов от аддитивности $\Delta\theta_D$ легко связать с отклонениями от аддитивности энергий решеток $\Delta U$, т. е. теплотами смешения: $-\Delta H_{см}=\Delta U=\Delta\theta_D/10$. Используя это соотношение и экспериментальные значения $\Delta\theta_D$ для систем KCl—RbCl [83] и NaCl—NaBr [84], получаем для эквимолярных составов значения $\Delta H_{см}=0{,}6$ и 1,7 *ккал/моль* смеси, что значительно ближе к термохимическим опреде-

лениям (0,2 и 0,35 *ккал* [50]), чем оценки в табл. 4. Однако количественное согласие еще далеко не достигается.

Авторы [85, 86] предложили использовать для оценки энергий образования твердых растворов уравнение Фитцжеральда для энергии связи $D$

$$D = kV_0 \frac{c_{11} + 2c_{44}}{6}, \qquad (53)$$

где $V_0$ — объем элементарной ячейки; $c_{11}$ и $c_{44}$ — константы упругости; $k$ — численный коэффициент ($k = 1{,}0$ для бромидов и 1,1 для хлоридов), а также соотношение С. В. Немилова

$$U = \alpha V_0 \mu, \qquad (54)$$

связывающее энергию решетки $U$ с модулем сдвига $\mu$ и объемом ячейки ($\alpha = 1{,}8$ для щелочных галогенидов). Была найдена корреляция между изменениями $\Delta D$ (53) и $\Delta U$ (54) в зависимости от состава твердых растворов KCl—KBr, KBr-KI, NaBr—KBr, NaCl—KCl и теплотами смешения в этих системах. Однако первые вновь значительно (в десятки раз) больше вторых.

Своеобразный подход к динамике кристалла с изоморфными примесями был развит недавно С. С. Бацановым [87]. Он предположил, что увеличение или уменьшение межатомных расстояний при замещении на примесный ион в пределах 10% не изменяет энергии решетки, так как это обычная величина амплитуды тепловых колебаний при 25° С. Энергия растворения примесного дефекта B в кристалле AX возникает из-за различия энергии химической связи A—X и B—X и из-за того, что изменение длины связи превышает критический предел 10%. Конкретные расчеты, проведенные этим методом, приводят к выводу об отсутствии тепловых эффектов образования твердых растворов NaBr—KBr, NaCl—NaBr, NaBr—NaI, KCl—KBr, KBr—KI в противоречии с термохимическими измерениями и более точными теоретическими расчетами (см. рис. 5).

### Основные выводы

1. Ионная модель твердых растворов замещения, основанная на анализе изменения энергии решетки в зависимости от состава, достигла к настоящему времени очень высокого уровня развития и большой степени точности.

2. Сфера применения этой теории ограничена практически только щелочногалоидными твердыми растворами. Им посвящена и большая часть прямых термохимических измерений теплот смешения.

3. Подходы, основанные на динамике кристаллической решетки, остаются пока на уровне качественных корреляций и приближенных оценок.

## Глава II

# АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ ПРЕДПОСЫЛОК ИОННОЙ МОДЕЛИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

Практически все предложенные до сих пор энергетические модели неорганических (неметаллических) твердых растворов основаны на чисто ионной теории энергии решетки, и степень их соответствия данным опыта проверялась только для щелочногалоидных систем. Таким образом, основная задача сейчас состоит в расширении применимости теории на больший круг неорганических и минеральных твердых растворов. Приступая к решению этой задачи, сделаем сначала критический анализ некоторых основных предпосылок ионных моделей, которые далеко не очевидны и которые могли бы служить предпосылками и для более общей теории.

### Влияние на величину теплоты смешения отклонений межатомных расстояний от рассчитанных по правилу Вегарда [88]

Вопрос о влиянии на величину теплоты смешения отклонений от правила Вегарда важен для теории по следующим причинам. Основные способы расчета $\Delta H_{см}$, рассмотренные в главе I, опираются в качестве исходного положения на правило Вегарда. С другой стороны, отклонения от правила Вегарда очень часто устанавливаются в экспериментальных работах. Например, многочисленные рентгенографические исследования поликристаллических щелочногалоидных твердых растворов — основных объектов рассмотрения развитых до сих пор теорий — показали положительные отклонения от правила Вегарда: NaCl—KCl [49, 89], KCl—KBr [90—95], NaCl—NaBr [96, 97], KBr—KI [98], KCl—RbCl [99], RbCl—RbBr [100, 101], KBr—RbBr [101]. Наоборот, группа исследований монокристаллов этих твердых растворов обнаружила постоянные и значительные отрицательные отклонения от правила Вегарда: KCl—KBr [50, 102—104], KCl—RbCl [50], NaCl—NaBr [50]. Положительные отклонения от правила Вегарда обычно удовлетворительно описываются правилом Ретгерса

$$R^3 = x_1 R_1^3 + x_2 R_2^3. \qquad (55)$$

Этот вывод, например, следует из прецизионных измерений параметров решетки твердых растворов KCl—KBr в работе [95].

Таблица 5

**Межатомные расстояния в твердых растворах NaCl—KCl (25° C)**

| NaCl, мол. доля | $R$, Å опыт [49] | Отклонение от правила | | |
|---|---|---|---|---|
| | | Вегарда | Ретгерса | (59), $\delta$=0,05 Å |
| 0,0000 | 3,1458 | — | — | — |
| 0,1002 | 3,1177 | 0,0045 | 0,0015 | 0,0000 |
| 0,2997 | 3,0593 | 0,0111 | 0,0039 | 0,0006 |
| 0,3835 | 3,0327 | 0,0118 | 0,0036 | 0,0000 |
| 0,4999 | 2,9956 | 0,0127 | 0,0038 | 0,0002 |
| 0,5037 | 2,9942 | 0,0125 | 0,0036 | 0,0000 |
| 0,5981 | 2,9628 | 0,0118 | 0,0032 | —0,0002 |
| 0,6990 | 2,9285 | 0,0105 | 0,0027 | 0,0000 |
| 0,8243 | 2,8852 | 0,0080 | 0,0038 | 0,0007 |
| 0,9003 | 2,8578 | 0,0053 | 0,0018 | 0,0008 |
| 1,0000 | 2,8200 | — | — | — |

В табл. 5 указаны отклонения от правил Вегарда и Ретгерса средних межатомных расстояний в растворах NaCl—KCl, точно измеренных при 25° C [49]. Можно видеть, что отклонения от правила Вегарда значительны, а отклонения от правила Ретгерса много меньше, хотя все еще существенно превышают ошибку эксперимента (не более $\pm$0,0005 Å). Часто считают, что отрицательные отклонения от правила Вегарда (сжатие решетки) ведут к отрицательным значениям теплот образования твердых растворов, а положительные отклонения (расширение решетки) — к положительным значениям $\Delta H_{\text{см}}$. Действительно, прямые расчеты показывают, что небольшие отклонения от правила Вегарда весьма значительно влияют на величину отдельных составляющих $\Delta H_{\text{см}}$ [28, 105]. Покажем это на одном примере. Если принять для равновесного межатомного расстояния $R$ в твердом растворе правило Ретгерса, то среднее межатомное расстояние можно выразить в виде

$$R = R_2 \sqrt[3]{1 - x_1 \frac{R_2^3 - R_1^3}{R_2^3}} \simeq R_2 \left[1 - \frac{x_1}{3}\left(1 - \frac{R_1^3}{R_2^3}\right)\right]; \qquad (56)$$

$$R = R_1 \sqrt[3]{1 + x_2 \frac{R_2^3 - R_1^3}{R_1^3}} \simeq R_1 \left[1 + \frac{x_2}{3}\left(\frac{R_2^3}{R_1^3} - 1\right)\right]. \qquad (57)$$

Вводя обозначения

$$\alpha' = \frac{1}{3}\left(\frac{R_1^3}{R_2^3} - 1\right); \qquad \alpha'' = \frac{1}{3}\left(\frac{R_2^3}{R_1^3} - 1\right),$$

запишем сокращенно

$$R=R_2(1+x_1\alpha'); \tag{56'}$$

$$R=R_1(1+x_2\alpha''). \tag{57'}$$

В этом приближении, которое иногда является более точным для расчета $R$, чем первоначальное правило Ретгерса, легко подсчитать электростатический вклад в теплоту смешения:

$$\Delta H_I=-\frac{A}{R}+x_1\frac{A}{R_1}+x_2\frac{A}{R_2}=-\frac{A}{R}[1-x_1(1+x_2\alpha'')-$$
$$-x_2(1+x_1\alpha')]=x_1x_2\frac{A}{R}(\alpha'+\alpha''). \tag{58}$$

Расчет по формуле (58) для системы NaCl—KCl показывает, что маделунговский вклад в теплоту смешения с приближением Ретгерса для $R$ в 3 раза больше для каждого данного состава, чем с приближением Вегарда (теория Вазашерны — Хови).

Рассмотрим теперь более подробно влияние на величину $\Delta H_{см}$ отклонений от правила Вегарда с учетом не только электростатических, но и короткодействующих сил. Можно провести этот анализ с выражениями (56), (57) или (56'), (57') для межатомных расстояний по правилу Ретгерса, однако сравнение с первоначальной формой теории Вазашерны — Хови будет в этом случае затруднительным. Как следует из модели, основанной на теории упругости [106], в ряде случаев лучшей аналитической формой, чем правила Вегарда или Ретгерса, является выражение типа

$$R=R_1+x_2\Delta R\pm x_1x_2\delta,$$
$$R=R_2-x_1\Delta R\pm x_1x_2\delta, \tag{59}$$

где знак плюс стоит для положительных отклонений, минус — для отрицательных; $\delta$ — эмпирический параметр [1]. Предложение использовать уравнения типа (59) для отклонений от правила Вегарда было выдвинуто и подтверждено многими примерами в работе [107]. Таблица 5 также показывает, что для системы NaCl—KCl согласие с опытом при выборе $\delta=0{,}0500$ Å полное.

Используя эти выражения (например, со знаком +), получим для маделунговского вклада в теплоту смешения

$$\Delta H_I=-\frac{A}{R}\left[1-\left(\frac{x_1R}{R-x_2\Delta R-x_1x_2\delta}+\frac{x_2R}{R+x_1\Delta R-x_1x_2\delta}\right)\right]=$$
$$=-\frac{A}{R}\left\{1-x_1\left[1+x_2\frac{\Delta R}{R}+x_1x_2\frac{\delta}{R}+x_2^2\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2+2x_1x_2^2\frac{\Delta R\cdot\delta}{R^2}+\right.\right.$$

[1] По модели [106], параметр $\delta$ прямо пропорционален коэффициенту термического расширения и модулю сдвига и обратно пропорционален теплоемкости.

$$+ x_1^2 x_2^2 \left(\frac{\delta}{R}\right)^2 + \ldots \Big] - x_2 \Big[1 - x_1 \frac{\Delta R}{R} + x_1 x_2 \frac{\delta}{R} +$$

$$+ x_1^2 \left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 - 2 x_1^2 x_2 \frac{\Delta R \cdot \delta}{R^2} + x_1^2 x_2^2 \left(\frac{\delta}{R}\right)^2 + \ldots \Big] \Big\} =$$

$$= x_1 x_2 \frac{A}{R} \left[ \left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \frac{\delta}{R} + x_1 x_2 \left(\frac{\delta}{R}\right)^2 \right].$$

Учитывая, что во всех случаях $\delta/R < \Delta R/R$ и $x_1 x_2 \leqslant 0{,}25$, мы можем пренебречь последним членом и получим окончательно с хорошей точностью

$$\Delta H_{\text{I}} = x_1 x_2 \frac{A}{R} \left[ \left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \frac{\delta}{R} \right]. \tag{60}$$

В этом выражении первый член совпадает с соответствующим приближением теории Вазашерны — Хови, второй является новым, обязанным отклонению от правила Вегарда. Расчет по формуле (60) для системы NaCl—KCl с экспериментальным значением $\delta = 0{,}0500$ Å дает величину $\Delta H_{\text{I}}$, почти в 2,5 раза бо́льшую, чем по теории Вазашерны — Хови.

Перейдем теперь ко второму приближению, которое учитывает и потенциал короткодействующих сил, обозначаемый неявно как $\varphi(R)$. Разлагая $\varphi(R) = \varphi(R_1 + x_2 \Delta R + x_1 x_2 \delta) = \varphi(R_2 - x_1 \Delta R + x_1 x_2 \delta)$ в ряд Тэйлора по малым параметрам до степеней не выше 2, находим

$$\Delta H_{\text{II}} = \Delta H_{\text{I}} + x_1 [\varphi_1(R_1) + \varphi_1'(R_1)(x_2 \Delta R + x_1 x_2 \delta) +$$

$$+ \frac{1}{2} \varphi_1''(R_1)(x_2 \Delta R + x_1 x_2 \delta)^2 + \ldots - \varphi_1(R_1)] +$$

$$+ x_2 \Big[ \varphi_2(R_2) - \varphi_2'(R_2)(x_1 \Delta R - x_1 x_2 \delta) + \frac{1}{2} \varphi_2''(R_2)(x_1 \Delta R -$$

$$- x_1 x_2 \delta)^2 + \ldots - \varphi_2(R_2)] = \Delta H_{\text{I}} + x_1 x_2 \Delta R [\varphi_1'(R_1) -$$

$$- \varphi_2'(R_2)] + \frac{1}{2} x_1 x_2 (\Delta R)^2 [x_2 \varphi_1''(R_1) + x_1 \varphi_2''(R_2)] +$$

$$+ x_1 x_2 \delta [x_1 \varphi_1'(R_1) + x_2 \varphi_2'(R_2)] + x_1^2 x_2^2 \Delta R \delta [\varphi_1''(R_1) -$$

$$- \varphi_2''(R_2)] + \frac{1}{2} x_1^2 x_2^2 \delta^2 [x_1 \varphi_1''(R_1) + x_2 \varphi_2''(R_2)].$$

Оценка двух последних членов с квадратичной зависимостью от малых параметров $\Delta R \delta$ и $\delta^2$, а также с высокими степенями произведений мольных долей компонентов ($x_1^2 x_2^2 \leqslant 0{,}06$, $x_1 x_2^3 \leqslant 0{,}03$) показывает, что они малы по сравнению с остальными членами и, следовательно, без существенной потери точ-

ности ими можно пренебречь:

$$\Delta H_{II} = \Delta H_I + x_1 x_2 \Delta R\,[\varphi_1'(R_1) - \varphi_2'(R_2)] + \\ + \frac{1}{2} x_1 x_2 (\Delta R)^2\,[x_2 \varphi_1''(R_1) + x_1 \varphi_2''(R_2)] + \\ + x_1 x_2 \delta\,[x_1 \varphi_1'(R_1) + x_2 \varphi_2'(R_2)]. \qquad (61)$$

Из условия равновесия для кристаллической решетки

$$d\,[-A/R + \varphi(R)]/dR = 0 \qquad (62)$$

имеем $\varphi'(R) = -A/R^2$. Используя такие условия для обоих чистых компонентов, получим

$$\Delta H_{II} = \Delta H_I - x_1 x_2 \Delta R \left(\frac{A}{R_1^2} - \frac{A}{R_2^2}\right) + \frac{1}{2} x_1 x_2 (\Delta R)^2 \times \\ \times [x_2 \varphi_1''(R_1) + x_1 \varphi_2''(R_2)] - x_1 x_2 \delta \left(x_1 \frac{A}{R_1^2} + x_2 \frac{A}{R_2^2}\right). \qquad (63)$$

При близких межатомных расстояниях в чистых компонентах, что является наиболее важным случаем при исследовании твердых растворов, справедливо приближенное равенство

$$\frac{A}{R_1^2} \simeq \frac{A}{R_2^2} \simeq \frac{A}{R^2}.$$

Отсюда

$$\Delta H_{II} \simeq \Delta H_I - x_1 x_2 \Delta R \left(\frac{A}{R_1^2} - \frac{A}{R_2^2}\right) + \\ + \frac{1}{2} x_1 x_2 (\Delta R)^2\,[x_2 \varphi_1''(R_1) + x_1 \varphi_2''(R_2)] - x_1 x_2 \frac{A}{R}\left(\frac{\delta}{R}\right). \qquad (63)$$

Подставляя для $\Delta H_I$ выражение (60), сразу видим, что члены вида $x_1 x_2 \frac{A}{R}\left(\frac{\delta}{R}\right)$ взаимно погашаются, и мы окончательно имеем

Таблица 6

**Результаты расчета теплот смешения для эквимолярных составов в системах NaCl—NaBr, KCl—KBr, KCl—RbCl по методу Уоллеса [28]**

| Вклад в $\Delta H_{см}$, *ккал/моль* | NaCl—NaBr | | | |
|---|---|---|---|---|
| | 0° K | | 298° K | |
| | $R_{Ber}$ | $R_{on}$ | $R_{Ber}$ | $R_{on}$ |
| Изменение маделунговской энергии | 0,2 | 0,7 | 0,1 | 0,4 |
| Изменение потенциала отталкивания | 0,32 | —0,33 | 0,34 | 0,04 |
| Изменение дисперсионной энергии (диполь-дипольное взаимодействие) | 0,05 | 0,05 | 0,035 | 0,015 |
| Полная теплота смешения | 0,57 | 0,42 | 0,47 | 0,45 |

уравнение

$$\Delta H_{\text{II}} = x_1 x_2 \left\{ \frac{A}{R} \left[ \left( \frac{\Delta R}{R} \right)^2 - \Delta \bar{R} \left( \frac{R}{R_1^2} - \frac{R}{R_2^2} \right) \right] + \right.$$
$$\left. + \frac{1}{2} (\Delta R)^2 [x_2 \varphi_1'' (R_1) + x_1 \varphi_2'' (R_2)] \right\}, \qquad (64)$$

которое точно совпадает с соответствующим приближением Вазашерны — Хови (10). Легко проверить, что со знаком минус при последнем члене в уравнениях (59) мы придем к тому же результату. Так как два последующих приближения теории Вазашерны — Хови (учет смещений атомов и ближнего порядка) изменяют только численный множитель в уравнении (64), но оставляют его форму неизмененной, то в качестве общего вывода мы должны принять, что полная величина $\Delta H_{\text{см}}$ нечувствительна к отклонениям равновесных межатомных расстояний от правила Вегарда.

Это объясняет не вполне понятный ранее факт успеха ряда теорий твердых растворов, основанных на правиле Вегарда, которое в большинстве случаев противоречит эксперименту. Этот вывод подтверждается также расчетами И. Т. Срывалина, О. А. Есина и В. Г. Корпачева [105] по методу Уоллеса [28] для эквимолярных составов твердых растворов NaCl—NaBr, KCl—KBr, KCl—RbCl. Они использовали в расчетах при 0 и 298° К две серии межатомных расстояний для каждой системы: рассчитанные по правилу Вегарда и по термодинамическому соотношению Борна — Майера (опытные данные для 298° К): $R(\partial U/\partial R) = 3T/\beta(\partial V/\partial T)_P$ ($\beta$ — сжимаемость). Последние обнаруживают существенные положительные отклонения от правила Вегарда. Результаты расчетов этих авторов приведены в табл. 6. Они ясно указывают, что, несмотря на чрезвычайно большое изменение величины и даже знака отдельных вкладов в $\Delta H_{\text{см}}$ при различном выборе межатомных расстояний, полное значение $\Delta H_{\text{см}}$ относительно нечувствительно к такому выбору в согласии с нашим общим выводом. Этот вывод подтверждается также непосредственно экспериментальными данными для ряда

| KCl—KBr | | | | KCl—RbCl | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0° K | | 298° K | | 0° K | | 298° K | |
| $R_{\text{Ber}}$ | $R_{\text{on}}$ | $R_{\text{Ber}}$ | $R_{\text{on}}$ | $R_{\text{Ber}}$ | $R_{\text{on}}$ | $R_{\text{Ber}}$ | $R_{\text{on}}$ |
| 0,2 | 0,6 | 0,1 | 0,2 | 0,1 | 0,5 | 0,1 | 0,35 |
| 0,36 | —0,20 | 0,32 | 0,27 | 0,5 | 0,0 | 0,42 | 0,04 |
| 0,00 | 0,086 | 0,01 | 0,00 | 0,01 | —0,06 | 0,005 | —0,005 |
| 0,56 | 0,49 | 0,43 | 0,47 | 0,61 | 0,44 | 0,57 | 0,39 |

систем. Так, М. С. Иванкина [50] калориметрически измерила $\Delta H_{см}$ ряда щелочногалоидных твердых растворов, а также их параметры решетки в зависимости от состава. Несмотря на то, что межатомные расстояния для ее образцов (монокристаллов твердых растворов) имели отрицательное отклонение от рассчитанных по правилу Вегарда в отличие от большинства измерений поликристаллических образцов, экспериментальные $\Delta H_{см}$ были близки к данным других опытов. В табл. 7 результаты М. С. Иванкиной для системы NaCl—NaBr сравниваются с данными Файнмана и Уоллеса [48, 97] (все данные для 25° С).

Таблица 7

**Две серии экспериментальных измерений теплот смешения и параметров решетки твердых растворов NaCl—NaBr**

| Данные [48, 97] | | | Данные [50] | | |
|---|---|---|---|---|---|
| NaCl, мол. доля | Отклонение $a$ от правила Вегарда, Å | $\Delta H_{см}$, *кал/моль* | NaCl, мол. доля | Отклонение $a$ от правила Вегарда, Å | $\Delta H_{см}$, *кал/моль* |
| 0,1018 | 0,0025 | 137 | 0,070 | —0,016 | 107 |
| 0,2019 | 0,0052 | 220 | 0,195 | —0,010 | 174 |
| 0,2982 | 0,0059 | 292 | 0,260 | —0,017 | 225 |
| 0,4029 | 0,0074 | 323 | 0,357 | —0,070 | 285 |
| 0,4927 | 0,0080 | 336 | 0,540 | —0,073 | 368 |
| 0,5977 | 0,0084 | 320 | 0,850 | —0,033 | 153 |
| 0,7007 | 0,0075 | 271 | 0,925 | —0,024 | 110 |
| 0,7922 | 0,0075 | 214 | — | — | — |
| 0,8947 | 0,0044 | 123 | — | — | — |

Можно видеть, что, несмотря на различные знаки отклонений от правила Вегарда для параметров решетки твердых растворов, величины теплот смешения в обеих сериях измерений близки. Стоит также отметить, что сравниваемые в табл. 7 ряды значений $a$ и $\Delta H_{см}$ относятся к твердым растворам с совершенно различной степенью дефектности (концентрация дефектов Шоттки в первом случае не более 0,2%, во втором объем пор превышает 8%). Очевидно, что дефектность сильно зависит от способа синтеза образов и по существу является невоспроизводимой. К счастью, как видно из таблицы, она очень мало влияет на окончательное значение $\Delta H_{см}$.

**О применимости теорий Вазашерны — Хови и Хиеталы при отклонении химической связи от чисто ионного типа (случай близких характеров связи в чистых компонентах) [108, 109]**

Теория Вазашерны — Хови, развитая недавно Ю. Г. Власовым и Л. Л. Макаровым, основана на чисто ионной модели кристалла и уравнении для энергии решетки. Хорошо известно, однако, что даже щелочные галогениды не являются полностью ионными соединениями: эффективные заряды атомов в них отличаются от $\pm 1$ $e$ и близки к $\pm 0{,}8$ $e$, т. е. степень ионности связи около 80% (см. [110—112] и многие другие работы). Выясним теперь, как этот факт отражается на окончательной форме теории. Для соединений с неполной ионностью химической связи энергию кристалла более правильно определять не как энергию решетки в ионной модели, а как энергию атомизации $E$ (энергию превращения кристалла в газ атомов, см. [18]):

$$E = -A\varepsilon^2/R + \rho(R), \qquad (65)$$

где $\varepsilon$ — отношение эффективного заряда к предельно ионному (степень ионности); $\rho(R)$ — неявное обозначение энергии короткодействующих сил (энергии отталкивания, ковалентного и дисперсионного связывания). Вычисление на основе (65) и в рамках обычных приближений теории Вазашерны — Хови маделунговского вклада $\Delta H_1'$ в теплоту смешения двух компонентов с одинаковой степенью ионности дает

$$\Delta H_{\mathrm{I}}' = -\frac{A\varepsilon^2}{R} + x_1\frac{A\varepsilon^2}{R_1} + x_2\frac{A\varepsilon^2}{R_2} = x_1x_2\frac{A\varepsilon^2}{R}\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2. \qquad (66)$$

Выражение (66) отличается от соответствующего приближения Вазашерны — Хови (9) на множитель $\varepsilon^2$. Полуэмпирический учет в последующих приближениях изменения энергии короткодействующих сил, смещений атомов и частичного ближнего порядка $\alpha$ приводит к окончательной формуле

$$\Delta H_{\mathrm{IV}}' = \Delta H_{\mathrm{I}}'\left[\frac{\theta'}{4}(1-\alpha) + \frac{1}{2}(1+\alpha)\right], \qquad (67)$$

где $\theta'$ — характеристическая величина кристалла, заменяющая в более общей теории величину $\theta$ теории Вазашерны. Найдем значение этой величины следующим образом. Дифференцированием уравнения (65) получим

$$E' = \frac{A\varepsilon^2}{R^2} + \rho'; \qquad E'' = -2\frac{A\varepsilon^2}{R^3} + \rho''.$$

Отсюда

$$RE'' + 2E' = R\rho'' + 2\rho' = -\rho'\left(-R\frac{\rho''}{\rho'} - 2\right).$$

Обозначая

$$\theta' = -R\frac{\rho''}{\rho'} - 2,$$

запишем

$$RE'' + 2E' = -(E' - A\varepsilon^2/R^2)\,\theta',$$

или

$$RE'' + (\theta' + 2)\,E' = A\varepsilon^2/R^2. \tag{68}$$

Напомним теперь ряд известных термодинамических соотношений [19]:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = \frac{T\alpha}{\beta} \quad (P \simeq 0); \tag{69}$$

$$\frac{\partial U}{\partial V} = \frac{\partial U}{\partial R}\frac{dR}{dV}; \quad \frac{dR}{dV} = \frac{R}{3V}; \quad \frac{d^2R}{dV^2} = -\frac{2R}{9V^2}; \tag{70}$$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V^2}\right)_T = \frac{1}{\beta V}\left[1 + T\left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial T}\right)_V\right], \tag{71}$$

где $V$ — объем; $\alpha$ — коэффициент термического расширения $\left(\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P\right)$; $\beta$ — сжимаемость $\left(\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T\right)$; $P$ — давление. $U$ (внутренняя энергия) в нашем случае определяется как энергия атомизации кристалла $E$ (вместо энергии решетки в чисто ионной теории). Из (69) и (70) легко получить следующие соотношения:

$$\frac{\partial E}{\partial V} = \frac{\partial E}{\partial R}\frac{dR}{dV} = E'\frac{R}{3V}; \quad E' = \frac{3VT\alpha}{R\beta}. \tag{72}$$

Для второй производной энергии по объему можно записать

$$\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} = \frac{\partial^2 E}{\partial R^2}\left(\frac{dR}{dV}\right)^2 + \frac{\partial E}{\partial R}\frac{d^2R}{dV^2} = E''\left(\frac{R}{3V}\right)^2 + E'\left(-\frac{2R}{9V^2}\right).$$

Отсюда с помощью уравнений (71) и (72) получаем

$$E'' = \frac{9V}{R^2\beta}\left[1 + \frac{2}{3}T\alpha + T\left(\frac{\partial \ln \beta}{\partial T}\right)_V\right]. \tag{73}$$

Подстановка (72) в (68) дает

$$E'' = \frac{A\varepsilon^2\theta'}{R^3} - (\theta' + 2)\,\frac{3VT\alpha}{R^2\beta}. \tag{74}$$

Используя для $E''$ выражение (73), получим окончательно уравнение для определения характеристической величины $\theta'$:

$$\theta' = \frac{3 + 4T\alpha + 3T(\partial \ln \beta/\partial T)_V}{A\varepsilon^2\beta/3RV - T\alpha}, \tag{75}$$

которое отличается от соответствующего уравнения для величины θ теории Вазашерны (12) в основном появлением множителя $\varepsilon^2$ в знаменателе. Для $T=0$ уравнение (75) переходит в

$$\theta'=9RV/A\beta\varepsilon^2=\theta/\varepsilon^2. \qquad (76)$$

Если ограничиться в нашем рассмотрении случаем равных θ для обоих чистых компонентов, то из (66), (67) с учетом (76) получаем

$$\Delta H'_{IV}=x_1x_2\frac{A}{R}\left[\frac{\theta}{4}(1-\alpha)+\frac{\varepsilon^2}{2}(1+\alpha)\right]\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2. \qquad (77)$$

Выражение (77) слабо зависит от степени ионности ε и, как легко убедиться, почти полностью совпадает с окончательным выражением ионной теории (16), так как θ порядка 10, а $\alpha<1$. Для $T\neq0°$ К результат вычисления $\Delta H'_{IV}$ (67) лишь ненамного больше, чем по уравнению (77), так как члены с $T$ в (75) сравнительно малы по величине. Полученный результат означает, что теория Вазашерны — Хови остается действительной для твердых растворов щелочных галогенидов, даже если учесть отклонение зарядов ионов в них от $\pm1$ до $\pm(0{,}8—0{,}9)$. Единственным условием при этом является близость характеров связи компонентов: отличие степеней ионности не более чем на 5%. Это условие, по всей вероятности, выполняется для реально образующихся щелочногалоидных твердых растворов. Дополнительным подтверждением правильности наших рассуждений является недавно предложенный Л. Л. Макаровым [113] вариант теории щелочногалоидных твердых растворов. Он использует выражение «энергии решетки» с явной логарифмической формой потенциала отталкивания:

$$U=-A\varepsilon^2/R+6B\ln(1+C/R^9), \qquad (78)$$

где ε — эффективный заряд атома (степень ионности); параметры $B$ и $C$ определяются из значений сжимаемости и равновесных расстояний при $T=0°$ К. Принимая, что $\varepsilon=0{,}9$ для всех щелочных галогенидов и их твердых растворов, Л. Л. Макаров рассчитал теплоты смешения, которые оказались в превосходном согласии с опытом (и с расчетами Вазашерны — Хови, Хиеталы и Фанчера — Барша). Очевидно, что привлечение понятия эффективного заряда в этом варианте теории создает переход к более общей неионной модели (которая подробно рассматривается в следующей главе). Кроме того, эффективный маделунговский член в уравнении (78) делает его, строго говоря, уравнением энергии атомизации [ср. с (65)], хотя в нем отсутствует энергия ковалентного связывания.

Все сказанное выше позволяет распространить теорию Вазашерны — Хови (и Хиеталы) на другие группы твердых растворов, помимо щелочногалоидных. В частности, одну из таких групп представляют твердые растворы окислов щелочноземель-

ных металлов, CaO—SrO и SrO—BaO, калориметрические данные для которых были получены недавно в работе [114]. Известно, что эффективные заряды атомов в этих соединениях лишь немного превышают $\pm 1$ *e* [115—117], т. е. характер связи весьма значительно отклоняется от чисто ионного. Однако условие близости характеров связи в чистых компонентах обоих твердых растворов CaO—SrO, SrO—BaO выполняется с разумной точностью.

Таблица 8

**Свойства щелочноземельных окислов**

| Соединение | *R*, Å | *V*, *см*³/*моль* | $\alpha \cdot 10^{-5}$, *град*$^{-1}$ | $\beta \cdot 10^{-3}$, *кбар*$^{-1}$ | $\theta$ | | | $\frac{V}{\beta} \cdot 10^{5}$, *Дж* | *V*/β, *ккал*/*моль* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | | | | | 0° K | 298° K | 1448° K | | |
| MgO | 2,101 | 11,17 | 3,1 | 0,60 | 3,84 | 3,92 | 4,33 | 18,62 | 445 |
| CaO | 2,400 | 16,15 | 3,5 | 0,84 | 4,38 | 4,51 | 5,05 | 19,82 | 473 |
| SrO | 2,570 | 20,45 | 3,8 | 1,02 | 4,68 | 4,81 | 5,47 | 20,05 | 479 |
| BaO | 2,761 | 24,23 | 4,0 | 1,22 | 5,02 | 5,20 | 6,00 | 19,86 | 475 |

В табл. 8 приводятся необходимые для расчета характеристики щелочноземельных окислов, включая MgO. Бóльшая часть этих данных взята из работы Хаггинса и Сакамото [118].

На основе этих данных мы рассчитали характеристические величины теории Вазашерны — Хови $\vartheta$ для разных температур (расчетные формулы см. в главе I), а также величину $V/\beta$, необходимую для расчетов в теории Хиеталы. Они приведены в табл. 8. Межатомные расстояния в твердых растворах CaO—SrO и SrO—BaO по данным ряда экспериментальных работ могут давать как положительные, так и отрицательные отклонения от вычисленных по правилу Вегарда [119—122]. Как мы установили в предыдущем разделе, это обстоятельство несущественно для теории.

Для того чтобы сравнить теоретические результаты с экспериментальными данными, обычно рассчитывают $\Delta H_{\text{III}}$ теории Вазашерны — Хови для температуры калориметрического опыта (в нашем случае 298° K), а степень ближнего порядка $\alpha$ — для температуры отжига твердых растворов (в нашем случае 1448° K), полагая, что ближний порядок «замораживается» при охлаждении твердых растворов до температуры калориметрического опыта. Результаты расчета маделунговского вклада в теплоту смешения $\Delta H_{\text{I}}$, степени ближнего порядка $\alpha$ и окончательного приближения теории Вазашерны — Хови $\Delta H_{\text{IV}}$ для ряда составов систем CaO—SrO и SrO—BaO приведены в табл. 9 и 10 соответственно. Можно видеть, что для системы CaO—SrO $\Delta H_{\text{IV}}$ вполне удовлетворительно согласуется с опытом, если учесть, что минимальная ошибка экспериментальных значений составляет $\pm 0{,}3$ *ккал*/*моль*. Однако для твердых растворов SrO—BaO рас-

Таблица 9

**Сравнение экспериментальных и теоретических теплот образования твердых растворов CaO—SrO (в *ккал/моль*)**

| CaO, мол. доля | $\Delta H_{см}$, [114] | Теория Вазашерны—Хови | | | Теория Хиеталы | Уравнение (93) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Delta H_I$ | α | $\Delta H_{IV}$ | | |
| 0,200 | — | 0,66 | 0,18 | 1,15 | 0,84 | 1,12 |
| 0,227 | 0,75±0,3 | 0,72 | 0,20 | 1,20 | 0,93 | 1,23 |
| 0,453 | 1,25±0,3 | 1,07 | 0,29 | 1,49 | 1,31 | 1,80 |
| 0,500 | — | 1,10 | 0,30 | 1,53 | 1,32 | 1,83 |
| 0,646 | 1,57±0,3 | 1,00 | 0,25 | 1,45 | 1,21 | 1,70 |
| 0,738 | 1,12±0,3 | 0,86 | 0,20 | 1,35 | 1,02 | 1,46 |
| 0,800 | — | 0,73 | 0,16 | 1,25 | 0,84 | 1,20 |

Таблица 10

**Сравнение экспериментальных и теоретических теплот образования твердых растворов SrO—BaO (в *ккал/моль*)**

| SrO, мол. доля | $\Delta H_{см}$, [114] | Теория Вазашерны — Хови | | | Теория Хиеталы | Уравнение (93) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| | | $\Delta H_I$ | α | $\Delta H_{IV}$ | | |
| 0,156 | 1,67±0,3 | 0,51 | 0,12 | 0,90 | 0,77 | 1,00 |
| 0,200 | — | 0,67 | 0,15 | 1,11 | 0,93 | 1,23 |
| 0,251 | 2,00±0,3 | 0,80 | 0,19 | 1,29 | 1,10 | 1,45 |
| 0,300 | — | 0,90 | 0,23 | 1,48 | 1,23 | 1,63 |
| 0,496 | 2,24±0,3 | 1,10 | 0,34 | 1,63 | 1,46 | 2,00 |
| 0,662 | 1,75±0,3 | 1,03 | 0,30 | 1,58 | 1,31 | 1,85 |
| 0,700 | — | 0,98 | 0,27 | 1,54 | 1,23 | 1,73 |
| 0,750 | 1,23±0,3 | 0,89 | 0,25 | 1,41 | 1,10 | 1,56 |
| 0,800 | — | 0,76 | 0,22 | 1,19 | 0,93 | 1,34 |

хождение в области средних составов и составов, богатых BaO, значительно превышает указанную ошибку.

Мы провели также расчеты $\Delta H_{см}$ для этих систем по теории Хиеталы (см. главу I). В качестве среднего значения величины $V/\beta$ для этих систем было принято 470 *ккал/моль* (см. табл. 8). Результаты, приведенные в табл. 9 и 10, во всех случаях ниже, чем полученные по теории Вазашерны — Хови. Если для системы CaO—SrO согласие теоретических значений с опытными остается все-таки удовлетворительным, то для системы SrO—BaO расхождение увеличивается. Нужно указать, однако, что экспериментальные значения $\Delta H_{см}$ для этой системы обнаруживают

непонятную с точки зрения теории асимметрию, когда для вхождения более крупной примеси (Ba) в матрицу кристалла-хозяина (SrO) требуется меньше энергии, чем в противоположном случае. Это заставляет предполагать, что ошибка эксперимента превышает $\pm 0{,}3$ *ккал/моль*.

Можно сделать заключение, что распространение теорий Вазашерны — Хови и Хиеталы на область твердых растворов со значительным отклонением связи от ионного типа является до некоторой степени успешным, если чистые компоненты обладают близким характером химической связи. Случай различия в характерах связи будет рассмотрен в одном из разделов главы III.

### Энтропия смешения. Избыточная энтропия, ближний порядок и точечные дефекты

Начиная с работы Вазашерны [32] в теории ионных твердых растворов наметился отход от регулярного приближения. Учитывая частичный ближний порядок $\alpha$, он получил конфигурационную энтропию смешения по уравнению Больцмана (2) с использованием числа состояний $W$ (18):

$$\Delta S^{W}_{\text{конф}} = kN\,(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 - \chi \ln \chi - \lambda \ln \lambda - \mu \ln \mu - \nu \ln \nu). \tag{79}$$

При $\alpha = 0$ (случайное распределение) уравнение (79) переходит в (3), т. е. $\Delta S^{W}_{\text{конф}} = \Delta S^{\text{ид}}_{\text{конф}}$, а при $0 < \alpha < 1$ энтропия (79) меньше энтропии идеального смешения компонентов. Это существенный вывод теории Вазашерны, который может быть подвергнут экспериментальной проверке. Экспериментальное определение свободной энергии и энтропии смешения в щелочно-галоидных и подобных им солевых системах с твердыми растворами было предметом многих исследований [123—144]. Анализ результатов этих работ, сделанный в обзорной статье автора [30], привел к выводу, что имеет место неравенство типа

$$\Delta S^{\text{эксп}}_{\text{см}} > \Delta S^{\text{ид}}_{\text{конф}} > \Delta S^{W}_{\text{конф}}, \tag{80}$$

т. е. экспериментально измеренные значения энтропии смешения превышают (обычно на 10—20%) не только конфигурационную энтропию теории Вазашерны (79), но и энтропию идеального смешения (3). Используя измерения свободных энергий твердых растворов NaCl—AgCl [145] и теплот их смешения [146], мы обнаружили, что $\Delta S_{\text{см}}$(NaCl—AgCl) также подчиняется неравенству (80), по крайней мере в области составов, обогащенных NaCl [30].

В серии работ [147—149] был также установлен факт существенного превышения энтропии идеального смешения в твердых

растворах галогенидов серебра AgCl—AgBr, AgCl—AgI, AgBr—AgI (непрерывный ряд только в первой системе). Однако точное измерение низкотемпературных теплоемкостей твердых растворов AgCl—AgBr [150] показало совпадение $\Delta S_{см}^{эксп}$ с $\Delta S_{конф}^{ид}$ в пределах ошибок опыта ($\pm 0{,}1$ э. е.). Методом ЭДС было обнаружено регулярное поведение компонентов и в твердых растворах NaCl—AgBr [151] и LiBr—AgBr [152].

В литературе обсуждаются две возможности объяснения положительного знака избыточной энтропии смешения $\Delta S_{см}^{изб} = \Delta S_{см}^{эксп} - \Delta S_{конф}^{ид}$. Первая следует из работ Баррета и Уоллеса [49, 123], в которых была обнаружена повышенная концентрация вакансий (дефектов Шоттки) в твердых растворах NaCl—KCl по сравнению с чистыми компонентами. Принимая во внимание вакантные позиции в анионных и катионных позициях структуры в качестве третьего компонента смеси, эти авторы получили следующую формулу для оценки конфигурационной энтропии смешения:

$$\Delta S_{конф} = -\frac{kN}{(1-x_V)}[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + 2x_V \ln x_V + \\ + (1-x_V)\ln(1-x_V)], \qquad (81)$$

где $x_V$ — мольная доля вакансий. Расчет по этой формуле дал неплохие совпадения с опытом для изученной системы NaCl—KCl. Позже концентрация вакансий измерялась (рентгеновским и пикнометрическим методами) как в поликристаллических [153—156], так и в монокристальных [157—166] твердых растворах щелочных галогенидов. Особенно большой концентрацией точечных дефектов (до нескольких процентов) обладают монокристаллы твердых растворов. Однако степень дефектности сильно зависит от способа приготовления твердых растворов. Так, монокристаллы, выращенные из пересыщенных водных растворов при невысоких температурах, обладают гораздо меньшей дефектностью, чем монокристаллы тех же твердых растворов, выращенные из расплава по методу Киропулоса [163, 164]. Метод синтеза монокристаллов KCl—KBr, использованный в работе Смакулы и др. [167], позволил получить твердые растворы, лишь немного более дефектные, чем чистые компоненты, как показало изучение плотностей и центров окраски. А. Лидьярд приводит в своей книге [168] такой аргумент против повышенной концентрации вакансий в твердых растворах: электропроводность твердых растворов KCl—KBr лишь незначительно превышает аддитивные значения, что легко объясняется простым «разрыхлением» (искажением) кристаллической структуры смеси. Кроме того, старение твердых растворов в течение некоторого времени после их приготовления ведет к уменьшению концентрации дефектов и изменению ряда физических свойств,

что указывает на переход к более равновесному состоянию. В период старения избыточные вакансии сливаются в связки и дислокации [158, 161], которые затем образуют поры [165]. Эти явления подробно рассматриваются в книге А. А. Воробьева и др. [169]. Наконец в недавних исследованиях [170] прямыми методами (в том числе радиохимическим) показано существование пор в свежеприготовленных поликристаллических образцах твердых растворов щелочных галогенидов, почти полностью объясняющее избыточный объем этих кристаллов.

Следует иметь в виду, что для объяснения существования избыточной энтропии в твердых растворах галогенидов серебра [149—151, 30] структурная модель с дефектами Шоттки непригодна. Более вероятно в этом случае образование дефектов Френкеля (междоузельные атомы серебра). Действительно, в нашей работе [171] с помощью точных рентгенографических и пикнометрических измерений серии твердых растворов NaCl—AgCl, приготовленных быстрой закалкой из расплава, было установлено наличие избыточной плотности (до 0,5—1% в средних составах). Ее можно объяснить, предположив отсутствие дефектов Шоттки и внедрение в тетраэдрические междоузельные пустоты структуры NaCl атомов (или ионов) Ag. Это предположение согласуется с исследованиями таких твердых растворов методами люминесценции и оптической спектроскопии [172—176]. Учет влияния внедрений в междоузельные пустоты на энтропию смешения по формуле

$$\Delta S_{\text{см}}^{\text{изб}} = -kN[\eta \ln \eta + (1-\eta)\ln(1-\eta)], \qquad (82)$$

где $\eta$ — доля занятых пустот, ведет к хорошему согласию с экспериментальными определениями $\Delta S_{\text{см}}$ в системе NaCl—AgCl [30, 171].

Неоднократно предпринимались попытки обнаружить экспериментальные доказательства ближнего упорядочения в твердых растворах щелочных галогенидов, которое постулируется теорией Вазашерны — Хови. Так, измерение рентгеновского диффузного рассеяния от монокристаллов эквимолярных твердых растворов KCl—KBr [177—179] показало отсутствие признаков такого рода упорядочения, хотя и обнаружило значительные смещения ионов из позиций идеальной кристаллической решетки. В согласии с ранними исследованиями Вазашерны [34—36] подобные искажения структуры твердых растворов были обнаружены и в ряде других экспериментальных работ [180, 181]. Итак, ни предположение о ближнем упорядочении, ни роль точечных дефектов не могут быть постулированы в теории твердых растворов без постановки специальных точных исследований.

## Правило Неймана — Коппа. Колебательная энтропия

Альтернативная возможность объяснить существование избыточной энтропии смешения заключается в том, что ее появление связывается с колебательной энтропией $\Delta S_{\text{вибр}}$:

$$\Delta S_{\text{см}} = \Delta S^{\text{ид}}_{\text{конф}} + \Delta S_{\text{вибр}}. \qquad (83)$$

Экспериментальное измерение теплоемкостей твердых растворов щелочных галогенидов [182—184], галогенидов серебра [152], орто- и метатитанатов стронция и бария [185, 186] показало, что они подчиняются правилу аддитивности (правилу Неймана — Коппа):

$$C_p(\text{тв. р-р}) = x_1 (C_p)_1 + x_2 (C_p)_2, \qquad (84)$$

где $(C_p)_1$ и $(C_p)_2$ — теплоемкости чистых компонентов. Так, в работе М. М. Попова и др. [182] было найдено, что в интервале температур 20—650° С теплоемкости твердых растворов $K_{0,5}Na_{0,5}Cl$ и $KCl_{0,6}Br_{0,4}$ больше вычисленных по правилу аддитивности только на 0,6 и 0,8% соответственно. Применимость правила Неймана — Коппа позволяет сделать важный вывод о независимости $\Delta H_{\text{см}}$ от температуры. Напомним, что этот же вывод был получен теоретическим путем Хиеталой [57].

Измерение низкотемпературных теплоемкостей дает возможность разделить общую энтропию смешения на конфигурационный и колебательный вклады, в соответствии с уравнением (83). При 0° К $\Delta S_{\text{вибр}}$ исчезает, и поэтому экстраполяция измеренных значений $\Delta S$ к 0° К дает значение остаточной энтропии, которая является полностью конфигурационной $\Delta S_{\text{конф}}$. Такое исследование было проведено Милнсом и Уоллесом [184] для системы KCl—KBr. Они измерили теплоемкости эквимолярного твердого раствора $KCl_{0,5}Br_{0,5}$ в интервале от 12 до 300° К. Остаточная энтропия при 0° К после экстраполяции оказалась равной 1,39±0,04 *э. е.*, что совпадает в пределах ошибки опыта с энтропией идеального смешения (1,38 *э. е.*). Этот факт свидетельствует о том, что упорядочение играет пренебрежимо малую роль в структуре твердого раствора KCl—KBr и является еще одним аргументом против соответствующего предположения теории Вазашерны — Хови.

Милнс и Уоллес предположили, что избыточная энтропия $\Delta S^{\text{изб}}_{\text{см}}$ эквимолярного твердого раствора KCl—KBr, найденная в работе [124] и равная при 25° С 0,11±0,03 *э. е.*, является вкладом колебательного характера $\Delta S_{\text{вибр}}$. Это означает, что характеристическая температура Дебая реального твердого раствора на 4° ниже, чем для идеального раствора того же состава, или, грубо говоря, частоты колебаний атомов в реальном твердом растворе приблизительно на 2% меньше, чем в идеальном. При температурах выше характеристической ($T > \theta_D$) существует

простая зависимость между колебательной энтропией и относительным отклонением от аддитивности характеристической температуры твердого раствора $\Delta\theta_D/\theta_D$ [187]:

$$\Delta S_{\text{вибр}} = -3kN(\Delta\theta_D/\theta_D), \qquad (85)$$

где $kN$ — универсальная газовая постоянная. Как мы отмечали в главе I, твердые растворы постоянно обнаруживают отрицательные отклонения температуры Дебая от аддитивности, $\Delta\theta_D < 0$. Поэтому из уравнения (85) следует положительный знак $\Delta S_{\text{вибр}}$, т. е. $\Delta S_{\text{см}} > \Delta S^{\text{ид}}_{\text{конф}}$ [см. (83)], в согласии с эмпирическим неравенством (80). Кроме того, раньше было замечено, что существует корреляция между $\Delta\theta_D$ и $\Delta H_{\text{см}}$ и, следовательно, между $\Delta\theta_D$ и размерным параметром $\Delta R/R$. Линейная зависимость между $\Delta S_{\text{вибр}}$ эквимолярных составов и $\Delta R/R_1$ была действительно установлена в работе [188] (см. рис. 7). Можно видеть, что при $\Delta R/R_1 > 0{,}1$ вклад $\Delta S_{\text{вибр}}$ достигает существенных величин, порядка 20% от $\Delta S^{\text{ид}}_{\text{конф}}$.

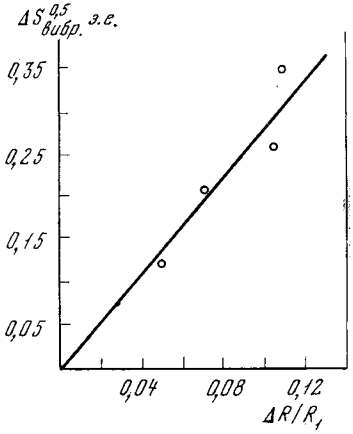



**Рис. 7.** Линейная связь колебательной энтропии эквимолярного состава твердого раствора и размерного параметра

Уравнение (85) применялось для оценки $\Delta S_{\text{вибр}}$ 6 щелочногалоидных систем в работе Фанчера и Барша [189] ($\Delta\theta_D$ из концентрационной зависимости констант упругости). Часть из их данных использована в [188] для построения зависимости, изображенной на рис. 7. Наконец в недавней работе Л. Л. Макарова [113] развита теория, по которой колебательный вклад в энтропию смешения связывается с влиянием разницы масс взаимозамещающихся ионов на колебания в подрешетке общего иона (кинетический эффект) и с изменением силового поля (потенциальный эффект). Расчет кинетического эффекта для 30 пар различных сочетаний щелочных галогенидов и родственных солей привел к хорошему согласию с экспериментальными значениями $\Delta S^{\text{изб}}_{\text{см}}$ в большинстве случаев. Таким образом, в настоящее время наиболее успешным объяснением наблюдаемых отклонений $\Delta S_{\text{см}}$ от энтропии идеального смешения следует признать учет колебательных эффектов в соответствии с уравнением (83).

### Теоретическая оценка температур распада и пределов смесимости щелочногалоидных твердых растворов

Пределы взаимной смесимости в твердом состоянии определялись экспериментальным путем для щелочногалоидных систем неоднократно. Сошлемся лишь на некоторые исследования, проведенные после 1960 г. [132, 190—204]. Чтобы составить некоторое представление о точности подобных исследований, приведем из работы [190] сводку ряда определений пределов смесимости в системе KBr—KI при 25° С (составы обеих фаз в мол.% KI):

| Авторы, год | I | II |
|---|---|---|
| Бруни, Амадори, 1912 | 7 | 76 |
| Амадори, Пампанини, 1925 | 6 | 75 |
| Бруни, 1925 | 34 | 93 |
| Хэвигхерст и др., 1925 | — | 80—85 |
| Макаров, Евстропьев, 1960 | 16 | 89 |
| Кантола и др., 1964 | 14 | 80 |

Из этих данных следует, что типичной является ошибка до 10% в определении пределов смесимости. Для теоретического предсказания пределов смесимости в твердом состоянии (кривых распада твердых растворов) необходимо знать поведение свободной энергии системы в зависимости от состава при нескольких температурах (см. введение). Этим путем Фанчер и Барш [189] определили области распада в 6 системах, использовав результаты своих теоретических расчетов $\Delta H_{см}$ [79] (см. главу I), а для $\Delta S_{см}$ — два варианта: $\Delta S^{ид}_{конф}$ (3) и $\Delta S^{ид}_{конф} + \Delta S_{вибр}$ (83). Их оценки для системы LiCl—NaCl показаны на рис. 8. Можно видеть, что согласие экспериментальных данных с рассчитанными при учете колебательной энтропии очень хорошее, а предположение об идеальности энтропии смешения несколько завышает теоретические оценки. Более простая схема вычисления критической температуры распада $T_{кр}$ получается при введении предположения о параболической зависимости $\Delta S_{вибр}$ от состава твердого раствора [188]:

$$\Delta S_{вибр} = x_1 x_2 \Delta S^{0,5}_{вибр}, \qquad (86)$$

где $\Delta S^{0,5}_{вибр}$ — колебательная энтропия эквимолярного состава. При $\Delta H_{см} = x_1 x_2 Q$ получаем для $T_{кр}$ соотношение

$$T_{кр} = Q/(2kN + \Delta S^{0,5}_{вибр}), \qquad (87)$$

которое отличается от соответствующего уравнения простой теории регулярных растворов (4) появлением дополнительного члена $\Delta S^{0,5}_{вибр}$ в знаменателе. Последний оценивается с помощью

зависимости, изображенной на рис. 7. В табл. 11 приведены значения $Q$ и $T_{кр}$, оцененные в трех различных приближениях для нескольких щелочногалоидных систем [188].

Таблица показывает, что теория Вазашерны — Хови дает явно завышенные $T_{кр}^{\omega}$ по сравнению с экспериментальными значениями $T_{кр}^{эксп}$, и это — еще один аргумент против допущения о значительной роли ближнего порядка. Лучшее согласие с опытом

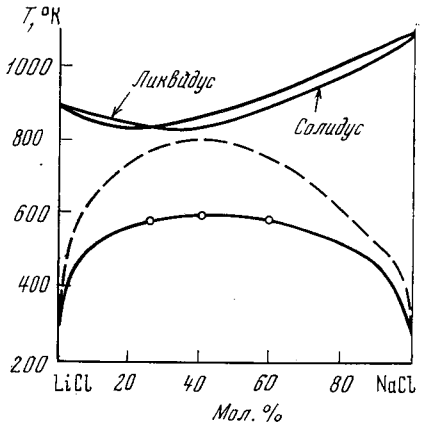



**Рис. 8.** Экспериментальная и рассчитанная в двух приближениях кривая распада твердых растворов LiCl—NaCl [189]

обнаруживают значения $T_{кр}$ (87), учитывающие вклад колебательной энтропии. Оценки $T_{кр}$ (4), полученные с помощью простейшего варианта теории регулярных растворов, во всех случаях заметно ближе к $T_{кр}^{эксп}$, чем $T_{кр}^{\omega}$. Следует заметить, что в асимметричном варианте этой теории критические температуры распада несколько понижаются по сравнению с $T_{кр}$ (4), причем тем больше, чем выше температура. Поэтому можно сделать вывод,

Таблица 11

**Оценки критических температур распада щелочногалоидных твердых растворов (в °К)**

| Система | $Q$, *кал/моль* | $T_{кр}$ (4) | $T_{кр}$ (87) | $T_{кр}^{\omega}$ | $T_{кр}^{эксп}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| NaCl—KCl | 4240 | 1060 | 800 | >1075 | 773 |
| NaBr—KBr | 3430 | 860 | 690 | 965 | 668 |
| NaI—KI | 2470 | 620 | 500 | 635 | 518 |
| NaBr—NaI | 2380 | 590 | 490 | 655 | 538 |
| KBr—KI | 1760 | 440 | 370 | 498 | 478 |
| RbBr—RbI | 1530 | 380 | 330 | 433 | 346 |
| NaCl—NaBr | 1300 | 320 | 290 | 323 | <300 |
| KCl—KBr | 900 | 220 | 200 | 223 | <180 |

что предположение об идеальности энтропии смешения вполне может лежать в основе первого приближения к решению задачи об области стабильности твердых растворов при переменных составе и температуре.

### Приближения субрегулярных и асимметричных регулярных растворов. Основные причины отклонений от регулярности

Даже если в качестве значений энтропии смешения принять $\Delta S^{\text{ид}}_{\text{конф}}$ (3), теория твердых растворов щелочных галогенидов перестает быть, строго говоря, регулярной из-за зависимости энергии смешения $Q=\Delta H_{\text{см}}/x_1x_2$ от состава. Действительно, в теории Вазашерны — Хови (см. (9))

$$Q(x)=a(\Delta R/R)^2=a[\Delta R/(x_1R_1+x_2R_2)]^2,$$

а в теории Хиеталы (см. (50))

$$Q(x)=b(\Delta R/R_1)^2[1+B(x_1-x_2)].$$

В расчетах Фанчера и Барша, например, $\Delta H_{\text{см}}$ оказались полиномом тринадцатой степени от $x$. Такого типа приближение в теории растворов получает название субрегулярных [205] или асимметричных регулярных [206] растворов. Для теоретических моделей, которые приводят к относительно простому аналитическому выражению для $\Delta H_{\text{см}}$, более пригоден второй термин.

Существенно отметить гораздо более широкую применимость этих приближений, чем для описания только ионных щелочно-галоидных растворов. Так, в последние годы в многочисленных термодинамических исследованиях окислов, шпинелей и их твердых растворов в качестве весьма полезного первого приближения используется модель регулярных растворов [207—241]. Во многих случаях, например для твердых растворов CoO—MgO, CoO—MnO, CoO—«FeO» [231, 232] и $TiO_2$—$SnO_2$ [241], эта модель весьма удовлетворительна. Значительные отклонения от нее возникают в нестехиометрических растворах типа MgO—$Fe_{1-x}O$ [212, 221, 229] и связаны с образованием сегрегаций (кластеров) атомов $Fe^{II}$ и $Fe^{III}$, т. е. с появлением ближнего порядка. Польза модели регулярных растворов для окисных систем была подробно аргументирована в теоретических работах Дризенса [242—243]. Отклонения от этой модели, связанные с образованием частичного ближнего порядка, будут рассматриваться, в частности, на примере наиболее изученной системы MgO—$Fe_{1-x}O$. Отклонения от регулярности в шпинельных твердых растворах вызваны в основном появлением дальнего порядка в распределении катионов по тетраэдрическим и октаэдрическим позициям, который описывается степенью обращенности. На рис. 9 показана зависимость конфигурационной энтропии смешения от степени обращенности шпинелей.

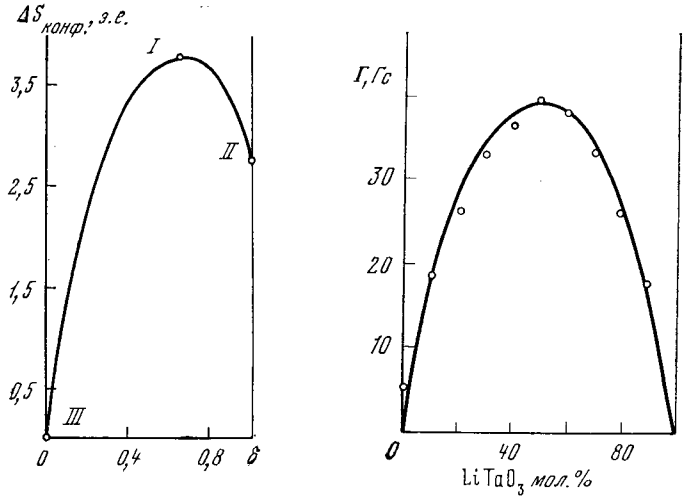



**Рис. 9.** Зависимость конфигурационной энтропии от степени обращенности шпинелей

δ=доля B в тетраэдрических позициях=степень обращенности; *I* — статистическая шпинель $A_{1/3}B_{2/3}[A_{2/3}B_{4/3}]O_4$; *II* — обращенная шпинель $B[AB]O_4$; *III* — нормальная шпинель $A[B_2]O_4$

**Рис. 10.** Ширина линии ЯМР $^{93}Nb$ в зависимости от состава твердого раствора $LiNbO_3$—$LiTaO_3$ [259]

Еще более пригодно приближение регулярных растворов для силикатных твердых растворов [244—256], которые часто оказываются близки к идеальным [247, 253, 254]. Предположение о регулярности оправдывается и для таких различных твердых растворов, как $SrCO_3$—$BaCO_3$ [257] и ZnS—CdS [258]. Более прямые доказательства близости $\Delta S_{см}$ к $\Delta S^{ид}_{конф}$, т. е. случайного распределения атомов замещающих друг друга элементов в структуре твердого раствора, дают непосредственные измерения теплоемкости и энтропии. Такие измерения были проведены для титанатов Ba и Sr в работах [185, 186] и дали следующие результаты (при 298,15° K): $\Delta S_{см}(Ba_{0,543}Sr_{0,457}TiO_3) = 1,5(\pm 0,2)$ э. е. и $\Delta S_{см}(Ba_{1,0}Sr_{1,0}TiO_4) = 3,3(\pm 0,4)$ э. е. Сравнение с энтропиями идеального смешения (1,38 и 2,76 э. е. соответственно) показывает, что они близко совпадают друг с другом, хотя возможен небольшой положительный колебательный вклад того же типа, что и для щелочногалоидных твердых растворов.

Ценная информация о структуре твердых растворов может быть получена различными физическими методами. Некоторые из этих данных будут рассмотрены позже, в различных местах этой работы. Здесь укажем только на одно весьма изящное

доказательство статистического, неупорядоченного распределения замещающих друг друга атомов Nb и Ta в непрерывном изоморфном ряду $LiNbO_3$—$LiTaO_3$, полученное с помощью измерений спектра ядерного магнитного резонанса $^{93}Nb$ [259]. На рис. 10 показана зависимость ширины линии ЯМР $^{93}Nb$ от состава твердого раствора. Она может быть описана уравнением

$$\Gamma = -56(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2)\ Гс,$$

полностью совпадающим по форме с уравнением (3) для конфигурационной энтропии идеальной смеси. Авторы [259] делают из этого логичный вывод о статистическом характере замещения Ta на Nb в эквивалентных позициях кристаллической структуры. Таким образом, в настоящее время имеется значительное количество сведений, свидетельствующих о довольно широких границах применимости представлений теории регулярных растворов и различных ее вариантов.

### Основные выводы

1. Количественная энергетическая теория твердых растворов может быть построена на основе использования правила Вегарда (правила аддитивности межатомных расстояний или параметров ячейки), так как отклонения от него вносят поправки второстепенной величины.

2. Для случая близких характеров связи компонентов смеси, несмотря на отклонение от предельно ионного типа, ионная модель взаимодействий приводит к удовлетворительным оценкам энергетических характеристик твердых растворов.

3. Энтропия смешения обычно хорошо передается конфигурационной энтропией идеального (регулярного) раствора, хотя иногда становится необходимым учет вклада колебательной энтропии.

4. Существуют определенные возможности для разработки простого количественного (или полуколичественного) способа оценки пределов взаимной растворимости в зависимости от температуры.

## Глава III

# ОБЩАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИЗОВАЛЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ

### Обобщение энергетического уравнения для компонентов с близкими характерами химической связи

Выводы предыдущей главы предполагают, что применимость ионной теории теплоты образования твердого раствора может быть существенно расширена. Это относится скорее к теориям Вазашерны — Хови или Хиеталы, чем к расчетам Дугласа или Фанчера и Барша, так как трудоемкие вычисления с учетом всех сил и искажений решетки в широком ряду концентраций едва ли возможно сейчас провести для систем более сложных, чем щелочные галогениды. Впрочем, в нашей работе [260] было показано, что данные Дугласа [78] по расчету теплот растворения $Q^s$ одновалентных примесей в щелочных галогенидах в приближении бесконечного разбавления могут быть также приведены к очень простому виду и связаны с теплотой смешения для всего ряда концентраций. Анализ показал, что теплоты растворения $Q^s$ для всех 96 систем могут быть разделены на две группы. В первую из них входят 48 систем, в которых замещающим является меньший по размеру ион, например NaCl—Li или RbI—F. Рис. 11 показывает, что $Q^s$ для этих систем (обозначим ее $Q_1^s$) пропорциональна $(\Delta R/R_2)^2$ ($R_2$ — большее межатомное расстояние). Зависимость может быть выражена простой формулой

$$Q_1^s = 390\,(\Delta R/R_2)^2 \text{ ккал/моль}, \tag{88}$$

которая представляет результаты расчетов Дугласа со средней ошибкой около $\pm 5\%$. Вторая группа из 48 систем, в которых примесным является более крупный ион, например NaF — Cl или KBr — Rb, обнаруживает, как показывает рис. 12, несколько менее тесную линейную зависимость от $(\Delta R/R_1)^2$, которая может быть выражена в аналитической форме симметричной по отношению к (88):

$$Q_2^s = 390\,(\Delta R/R_1)^2 \text{ ккал/моль}. \tag{89}$$

Формула (89) связана со средней ошибкой около $\pm 15\%$. Наибольшие отклонения (до 50%) дают системы с большими значениями $\Delta R$, порядка 30—40% от $\bar{R} = (R_1 + R_2)/2$: LiF — LiCl, LiF — LiBr, LiF — LiI. Это соответствует очень большой

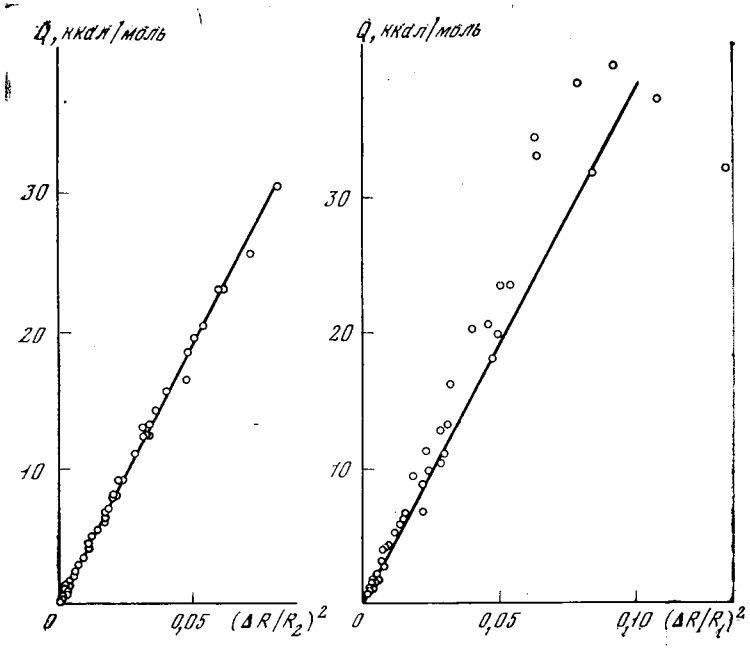



**Рис. 11.** Линейная зависимость энергии растворения примеси от $(\Delta R/R_2)^2$ для систем щелочных галогенидов, в которых замещающий ион меньше замещаемого

**Рис. 12.** Линейная зависимость энергии растворения примеси от $(\Delta R/R_1)^2$ для систем щелочных галогенидов, в которых замещающий ион больше замещаемого

разнице —40—60% в радиусах замещающих друг друга ионов. Если исключить эти необычные для замещений случаи, то ошибка уравнения (89) становится равной ±13%, т. е. не превышает вероятной погрешности расчетов Дугласа, связанной с неточностью исходных параметров. Комбинируя (88) и (89), можно теперь записать общее уравнение

$$Q = 390\,(\Delta R/R)^2 \text{ ккал/моль}. \qquad (90)$$

Далее, используя известную формулу $\Delta H_{см} = x_1 x_2 Q$, получаем уравнение

$$\Delta H_{см} = x_1 x_2\, 390\,(\Delta R/R)^2 \text{ ккал/моль}, \qquad (91)$$

пригодное для всего ряда концентраций ($R$ — среднее межатомное расстояние). Очевидно, что при очень малой концентрации меньшей по размеру примеси ($x_1 \to 0$) уравнение (90) переходит в (88), а при очень малой концентрации большей по размеру примеси ($x_2 \to 0$) — в (89), так как $R = x_1 R_1 + x_2 R_2$, $x_1 + x_2 = 1$.

На рис. 5 дано сравнение результатов расчета $\Delta H_{см}$ по формуле (91) с опытом для 6 систем щелочных галогенидов. Можно видеть, что согласие не хуже, чем для других теорий. Обратим теперь внимание на сходство уравнения (91) с уравнениями Вазашерны — Хови (13) и Хиеталы (48). Это сходство проявляется не только в общей зависимости от квадрата относительной разности межатомных расстояний компонентов $(\Delta R/R)^2$, но и в близких значениях постоянных множителей: 390 *ккал* в уравнении (91) и 337 *ккал* в уравнении (48), причем меньшую величину второго легко понять, так как $(\Delta R/R_1)^2$ в уравнении Хиеталы представляет собой наибольшее значение в ряду величин $(\Delta R/R)^2$. Рассмотрим более внимательно происхождение этого общего множителя. В теории Хиеталы он пропорционален величине $V/\beta$, а в теории Вазашерны — Хови — величине $A\theta/R$. Из уравнения (12′) имеем

$$9V/\beta = A\theta/R, \qquad (12'')$$

что показывает принципиальную эквивалентность обоих подходов. Величина $V/\beta$, как было установлено Хиеталой, практически постоянна в пределах одной группы соединений. Это означает, что $\theta/R$ также почти постоянная величина в пределах группы. Проверка подтверждает, что это действительно имеет место. Например, для окислов щелочноземельных металлов она изменяется лишь от 1,78 до 1,83 (при 0° К).

Как было давно показано А. Ф. Капустинским [261], для бинарных соединений типа $M_kX_l$ константа Маделунга $A$ может быть представлена в виде

$$A = \frac{m}{2} z_M z_x \alpha$$

($m = k + l$ — число атомов в формуле соединения). Поэтому из (12″) получим

$$V/\beta = m z_M z_X c', \qquad (92)$$

где $c'$ — некоторая константа. Полезно ввести еще одну кристаллохимическую характеристику — координационное число (к. ч.). Напомним, что основной вклад в $\Delta H_{см}$ дает взаимодействие (главным образом отталкивание) ближайших соседей, поэтому чем больше число этих соседей, тем больше $\Delta H_{см}$. Непосредственный анализ твердых растворов со структурой типа CsCl, проведенный Хиеталой в работе [262], показал, что вклад в теплоту смешения, обязанный отталкиванию, увеличивается в этом случае приблизительно на 25% по сравнению с твердыми растворами типа NaCl. Это близко связано с отношением координационных чисел 8/6 = 4/3. Поэтому (92) можно представить в виде

$$V/\beta = mn z_M z_X c'', \qquad (92')$$

где $n$ — координационное число; $c''$ — новая константа. Окончательно получаем для теплоты смешения обобщенную (кристаллохимическую) формулу

$$\Delta H_{см} = x_1 x_2 c m n z_M z_X (\Delta R/R)^2 \qquad (93)$$

Сравнивая (93) и (91), находим, что параметр $c$ для щелочных галогенидов со структурой типа NaCl равен приблизительно 30 *ккал*. Далее, опираясь на это значение как на исходное и используя экспериментальные средние значения $V/\beta$ для некоторых других групп соединений, находим значения параметра $c$ для этих групп (см. табл. 12).

Таблица 12

**Экспериментальные значения параметра $c$ для некоторых групп соединений**

| Группа соединений | $V/\beta$, *ккал/моль* | $c$, *ккал/моль* |
|---|---|---|
| Галогениды $M^IX^{VII}$ (тип CsCl) | 180 (7)* | 30 |
| Галогениды $M^IX^{VII}$ (тип NaCl) | 150 (9) | 30 |
| Окислы $M^{II}X^{VI}$ (тип NaCl) | 470 (6) | 25 |
| Халькогениды $M^{II}X^{VI}$ (тип NaCl) | 290 (6) | 15 |
| Халькогениды $M^{II}X^{VI}$ (тип ZnS) | 200 (6) | 15 |
| Халькогениды $M^{III}X^{V}$ (тип ZnS) | 460 (4) | $10^{2*}$ |
| Карбиды MX (тип NaCl) | 700 (3) | 8 |
| Алмаз, Si, Ge (тип алмаза) | 330 (3) | 6 |
| As, Sb, Bi (тип висмута)[3*] | 150 (5) | 7 |
| Щелочные металлы (кубические центрированные)[3*] | 30 (3) | 4 |

* Цифра в скобках указывает число соединений в группе, использованных для определения среднего значения $V/\beta$.

2* Цифра скорректирована по графику рис. 13.

3* Условно принимается, что в этих группах соединений число атомов в «молекулярной единице» $m=2$, а валентности $z=4$, 3 и 1 соответственно.

Рис. 13 указывает на весьма определенную связь между величиной параметра $c$ и типичной ионностью (определенной по разности электроотрицательностей) соответствующих групп соединений. Эта зависимость может быть полезна для определения параметра $c$ иных групп соединений, помимо уже рассмотренных. Она показывает также, что для бинарных соединений диапазон изменений $c$ весьма широк: от 5 *ккал* (существенно ковалентные кристаллы) до 35 *ккал* (типично ионные кристаллы). Имеющиеся сейчас немногие данные по сжимаемости бинарных соединений $M_kX_l$ подтверждают выбор значений параметра $c$ в табл. 12. Так, для галогенидов $CaF_2$ $BaF_2$ ($n=8$) $V/\beta = 470$ *ккал*, что приводит к значению $c$ около 30 *ккал*, близко совпадающему с принятым в таблице для других групп галогенидов. Для окислов $MnO_2$, $SnO_2$, $Al_2O_3$, $Fe_2O_3$, $Cr_2O_3$ ($n=6$) среднее

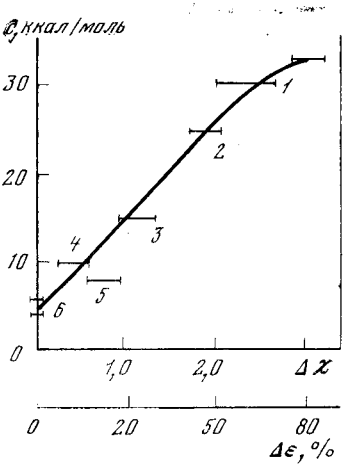



**Рис. 13.** Зависимость параметра $c$ от характера химической связи

*1* — галогениды;
*2* — окислы;
*3* — халькогениды $A^{II}B^{IV}$;
*3* — халькогениды $A^{III}B^{V}$;
*5* — карбиды;
*6* — металлы

$V/\beta = 1600$ *ккал*, т. е. значение $c$ должно быть близко к 25 *ккал*, как и для более простых окислов. $Ag_2S$ ($n=2$) характеризуется значением $V/\beta = 120$ *ккал*, которому соответствует параметр $c = 22$ *ккал*, а для $Sb_2S_3$ и $Bi_2S_3$ ($n=3$) $V/\beta = 850 \pm 250$ *ккал*, что отвечает $c = 20 \pm 6$ *ккал/моль*.

В работе [263] было определено также значение параметра $c$ для дисульфидов со структурой типа пирита $FeS_2$, причем гантельная группа атомов серы рассматривалась как комплексный анион $[S_2]^{2-}$. Этот подход привел к $c = 40$ *ккал*, что почти в 3 раза (!) больше, чем для собственно бинарных халькогенидов. Это наводит на мысль, что для более сложных, например комплексных, соединений можно получить иные величины $c$ по сравнению с бинарными соединениями с близким характером химической связи во внешней (по отношению к комплексному иону) сфере, скажем, для солей кислородных кислот по сравнению с окислами.

Для проверки этого предположения мы рассчитали [264] значения $V/\beta$ для сульфатов (6 соединений) и карбонатов (7 соединений) двухвалентных металлов (к. ч. металла равно 6) по данным справочника [265]. Были получены значения $640 \pm 40$ и $590 \pm 50$ *ккал* соответственно, что в обоих случаях заметно больше, чем для простых окислов типа MeO со структурой хлористого натрия ($470 \pm 30$ *ккал*, 9 соединений). Отсюда находим $c = 33$ *ккал* для сульфатов и 30 *ккал* для карбонатов (ср. с $c = 25$ *ккал* для простых окислов). Несколько меньшее значение $c$ для карбонатов, чем для сульфатов, хорошо согласуется с тем, что можно ожидать на основании установленной выше зависимости (см. рис. 13), так как сульфаты как соли более сильной кислоты имеют более ионные связи Me — O во внешней сфере, чем карбонаты.

Логично поэтому предположить, что область значений параметра $c$ для солей кислородных кислот в зависимости от некоторых вариаций характера химической связи находится в пределах 25—30 *ккал* (между значениями $c$ для бинарных окислов и галогенидов типа CsCl). Действительно, величина $V/\beta$ ортосиликата магния — форстерита $Mg_2SiO_4$, равная 1380 *ккал*, почти

совершенно точно соответствует $c=25$ *ккал*. Именно эту величину следовало ожидать, поскольку в ортосиликатах (солях очень слабой ортокремневой кислоты) связи Me — O очень близки по характеру к соответствующим связям в простых окислах. Впрочем, для такого ортосиликата, как циркон $ZrSiO_4$, в котором эффективный заряд четырехвалентного Zr не более +2, т. е. степень ионности связи $\varepsilon(Zr—O)\leqslant 50\%$, по кривой рис. 13 находим, что параметр $c$ должен быть близок к 15—20 *ккал*. В согласии с этим предсказанием значение $V/\beta$ $(ZrSiO_4)=$ $=1100$ *ккал* приводит к $c=15$ *ккал*. Такое понижение параметра $c$ должно быть, очевидно, характерным для всех солей с высоковалентными (т. е. обладающими относительно высокими электроотрицательностями) катионами. Наоборот, для соединений одновалентных металлов следует ожидать, вместе с увеличением ионного характера связей Me — O, и относительного увеличения $c$.

Таблица 13

**Сводка параметров $c$ для связей Me—O в соединениях кислородных кислот**

| Валентность Me | Тип соединения | *C, ккал* | |
|---|---|---|---|
| 1; 2 | Соли сильных кислот (сульфаты, перхлораты, алюмосиликаты и др.) | 33 | Рост ковалентности связей металл—кислород ↓ |
| 1; 2 | Соли средних по силе кислот (карбонаты, фосфаты, метасиликаты и др.) | 30—27 | |
| 1; 2 | Соли слабых кислот (ортосиликаты, титанаты и др.) | 25—27 | |
| 3 | Различные соединения | 25—20 | |
| 4 | То же | 20—15 | |

Соединения с полимеризованными анионами, т. е. со связями между отдельными анионными группировками, например все силикаты и алюмосиликаты, кроме островных ортосиликатов, должны существенно отличаться от рассмотренных выше по значениям $V/\beta$. Действительно, для полевых шпатов, например, значения $V/\beta$ очень велики: от 1180 *ккал* для альбита $NaAlSi_3O_8$ до $\sim$1900 *ккал* для анортита $CaAl_2Si_2O_8$ (последнее значение получено экстраполяцией в ряду альбит — олигоклаз — лабрадор). Это можно объяснить лишь значительным вкладом в $V/\beta$ от связей внутри алюмосиликатного каркаса. Оценим этот вклад по разности между $V/\beta$ альбита $NaAlSi_3O_8$ (1180 *ккал*) и нефелина $NaAlSiO_4$ (630 *ккал*), равной 550 *ккал*. Отсюда заключаем, что доля одной молекулы $SiO_2$ в $V/\beta$ полевого шпата составляет около 270 *ккал*. Другую оценку можно получить из значения $V/\beta$ кварца $SiO_2$, равного 200 *ккал*. Согласовать все имеющиеся

сейчас данные, еще недостаточно полные и точные, для полевых шпатов и фельдшпатоидов можно, если принять, что вклад одного $SiO_4$ тетраэдра в полную величину $V/\beta$ этих соединений составляет около 200 *ккал*, а одного $AlO_4$ тетраэдра — около 300 ккал. Тогда находим вычитанием доли аниона следующие значения: $V/\beta(Na—[AlSi_3O_8]) = V/\beta(Na—[AlSiO_4]) = 280$ *ккал* и $V/\beta(Ca—[Al_2Si_2O_8]) = 800$ *ккал*. Эти величины соответствуют параметру $c = 33$ *ккал*, если учесть, что координационные числа $n = 9$ в щелочных полевых шпатах и $n = 7$ в анортите. Полученные выше результаты для различных солей кислородных кислот суммированы в табл. 13.

### Оценка теплот смешения и сравнение с опытом

Сравним результаты расчета $\Delta H_{см}$ по обобщенной формуле (93) с экспериментальными данными для систем с твердыми растворами, иными, чем щелочногалоидные со структурой типа NaCl.

Таблица 14

**Экспериментальные и теоретические $\Delta H_{см}$ некоторых твердых растворов со структурой типа CsCl (в *кал/моль*)**

| CsCl—CsBr | | | | | TlCl—TlBr | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x_1$ | $\Delta H_{см}$ | | | | $x_1$ | $\Delta H_{см}$ | | | |
| | эксп. [53] | (93) | (16) | (48)* | | эксп. [52] | (93) | (16) | (103) |
| 0,34009 | 228 | 183 | 174 | 189 | 0,1666 | 109 | 95 | 96 | 108 |
| 0,50000 | 263 | 218 | 191 | 212 | 0,3333 | 162 | 154 | 144 | 174 |
| 0,66008 | 240 | 198 | 180 | 189 | 0,5007 | 198 | 175 | 159 | 198 |
| CsBr—CsI | | | | | 0,6666 | 175 | 157 | 148 | 177 |
| 0,50000 | 525±25 [266] | 480 | — | 440 | 0,8332 | 114 | 100 | 101 | 113 |

* С поправочным множителем $^5/_4$ [262].

Экспериментальные значения $\Delta H_{см}$ имеются только для некоторых твердых растворов со структурой типа CsCl : TlCl — TlBr [52] и CsCl—CsBr [53], а также для эквимолярного состава твердых растворов CsBr — CsI [266]. В табл. 14 они сравниваются с рассчитанными по формуле (93), а также по теориям Вазашерны и Хиеталы. Можно видеть, что наши значения заметно лучше согласуются с опытом, хотя расхождения остаются значительными (порядка 15%). Уместно заметить также, что теоретический расчет Хиеталы в форме (48) приводит к симметричной параболической зависимости $\Delta H_{см}$ от $x$ в явном противоречии с опытом.

На основе анализа, проведенного в предыдущей главе, мы заключаем, что уравнение (93) должно быть пригодно не только

для ионных соединений, но и для соединений с любым отклонением от предельно ионного типа связи с одним условием, а именно, чтобы степени ионности компонентов были достаточно близки. Это условие соблюдается, например, для тех изоморфных смесей, в которых изоморфные элементы принадлежат к одной группе периодической системы. Проверим это заключение на нескольких примерах. Значения $\Delta H_{см}$, рассчитанные по уравнению (93) с параметром $c=30$ *ккал* для твердых растворов щелочноземельных окислов CaO — SrO и SrO — BaO, приведены в последних столбцах табл. 9 и 10. Легко видеть, что (93) дает более высокие значения $\Delta H_{см}$, чем те, которые следуют из теорий Вазашерны — Хови и Хиеталы. Согласие с опытом, особенно для системы CaO — SrO, таким образом, улучшается. В табл. 15 результаты

Таблица 15

**Сравнение экспериментальных и теоретических теплот смешения твердых растворов CoO—MnO (в *кал/моль* смеси)**

| CoO, мол. доля | ЭДС [267] | Калориметрия [267] | (93) |
|---|---|---|---|
| 0,3 | 270 | 380 | 380 |
| 0,4 | 310 | 200 | 440 |
| 0,5 | 320 | 225 | 450 |
| 0,6 | 310 | 240 | 435 |
| 0,7 | 270 | 165 | 375 |

экспериментальных измерений теплоты смешения твердых растворов CoO—MnO, сделанных в работе [267] двумя методами — методом ЭДС и калориметрическим, — сравниваются с рассчитанными по формуле (93).

Учитывая, что ошибка обеих экспериментальных методик значительна ($\pm 150$ *кал*), согласие теории с экспериментом можно рассматривать как удовлетворительное.

В работе [268] калориметрически измерена теплота смешения эквимолярного состава перовскитовой системы $SrTiO_3$ — $BaTiO_3$ : $570 \pm 80$ *кал/моль*. Используя экспериментальные данные о параметрах кубической ячейки компонентов, значения $c=25$ *ккал* (см. табл. 13) и $n=12$, получим по уравнению (93) $\Delta H_{см}=500$ *кал* в хорошем согласии с опытом. Термодинамическая оценка теплоты смешения эквимолярного состава ZnS — CdS, $\Delta H_{см}=540 \pm 100$ *кал/моль* смеси [258], также неплохо соответствует теоретическому значению 640 *кал*. Недостаток прямых экспериментальных измерений теплот смешения заставляет прибегать к сравнению теоретических расчетов с различными косвенными оценками $\Delta H_{см}$. Так, по данным измерений давления насыщенного пара над твердыми растворами PbTe — SnTe [269] и PbTe — PbSe [270] в работе автора [271] были даны оценки теплот сме-

Таблица 16

**Сопоставление экспериментальных и теоретических значений $\Delta H_{см}$ (в *ккал/моль*) для твердых растворов PbTe—SnTe и PbTe—PbSe**

| PbTe—SnTe | | | PbTe—PbSe | | |
|---|---|---|---|---|---|
| PbTe, мол. доля | [269] | (93) | PbTe, мол. доля | [270] | (93) |
| 0,869 | —0,14±0,04 | 0,04 | 0,885 | 0,05±0,08 | 0,19 |
| 0,746 | —0,02±0,08 | 0,06 | 0,774 | 0,18±0,06 | 0,34 |
| 0,632 | 0,03±0,07 | 0,08 | 0,666 | 0,23±0,09 | 0,43 |
| 0,525 | 0,06±0,08 | 0,09 | 0,562 | 0,25±0,06 | 0,48 |
| 0,424 | 0,08±0,09 | 0,09 | 0,461 | 0,23±0,10 | 0,49 |
| 0,329 | 0,08±0,09 | 0,08 | 0,363 | 0,18±0,10 | 0,46 |
| 0,155 | 0,05±0,08 | 0,05 | 0,268 | 0,10±0,13 | 0,40 |
| | | | 0,176 | 0,04±0,12 | 0,30 |
| | | | 0,087 | 0,02±0,20 | 0,16 |

шения этих твердых растворов в предположении их регулярности. В табл. 16 приводится сравнение экспериментальных и рассчитанных по уравнению (93) значений $\Delta H_{см}$ в этих системах. Оно показывает близкое совпадение двух рядов этих значений, по крайней мере для PbTe — SnTe. Небольшое систематическое расхождение для второй системы можно объяснить незначительным положительным отклонением $\Delta S_{см}$ от $\Delta S_{ид}$, обязанным в соответствии с неравенством (80) вкладу колебательной энтропии, или повышенной концентрации вакансий, или тому и другому вместе.

Другая возможность проверить справедливость уравнения (93) для существенно ковалентных соединений — сравнить результаты расчета с независимыми теоретическими и эмпирическими оценками. Это можно сделать для твердых растворов типа $A^{III}B^{V}$ со структурой типа цинковой обманки, для которых недавно развита спектроскопическая (динамическая) теория теплот смешения [272]. В работе [273] приведены эмпирические (из диаграмм плавкости) оценки энергии смешения $Q=\Delta H_{см}/x_1x_2$ для некоторых бинарных полупроводниковых систем. В табл. 17 они сравниваются с соответствующими значениями из уравнения (93), параметр $c$ (10 *ккал* для $A^{III}B^{V}$ и 6 *ккал* для Si—Ge) взят из табл. 12.

Учитывая весьма приближенный характер эмпирических оценок, можно констатировать хорошее согласие уравнения (93) с опытом, тогда как спектроскопическая теория [274] дает несколько заниженные значения $Q$. Отметим также превосходное совпадение расчета и опыта для предельно ковалентных твердых растворов Si—Ge. Возможность оценить тепло́ты смешения для

Таблица 17

**Сопоставление различных оценок энергий смешения твердых растворов типа $A^{III}B^{V}$ и Si—Ge**

| Система | $\Delta R/R$ | $Q$, ккал/моль | | |
|---|---|---|---|---|
| | | эксп. [273] | теор. [274] | (93) |
| AlAs—GaAs | 0,005 | 0 | — | 0,02 |
| AlAs—InAs | 0,070 | 2,5 | — | 3,5 |
| AlSb—GaSb | 0,002 | 0 | — | 0,003 |
| AlSb—InSb | 0,055 | 0,6 | — | 2,2 |
| GaP—GaAs | 0,036 | 0,4—1,0 | 0,8 | 0,9 |
| GaP—InP | 0,069 | 3,5 | 0,8 | 3,5 |
| GaAs—GaSb | 0,079 | 4,5 | 4,1 | 4,5 |
| GaAs—InAs | 0,065 | 2,0—3,0 | 1,3 | 3,0 |
| GaSb—InSb | 0,051 | 1,9 | 1,1 | 1,9 |
| InAs—InSb | 0,070 | 2,3—2,9 | — | 3,5 |
| InP—InAs | 0,028 | 0,4 | — | 0,6 |
| InP—InSb | 0,099 | Несмесимость | — | 7,2 |
| GaP—GaSb | 0,114 | » | — | 9,4 |
| Si—Ge | 0,040 | 1,2 | — | 1,2 |

соединений сложной структуры сводится к проблеме размерного параметра $\Delta R/R$. Этот вопрос обсуждался в работах автора [264, 275], в которых был предложен ряд способов обойти возникающие при этом трудности. В частности, можно использовать в качестве меры $\Delta R/R$ относительное различие в значениях $\sqrt[3]{V}$ ($V$ — объем моля) [275] или применить термохимические радиусы комплексных анионов [264, 276—278] для оценки среднего значения $R$ (при этом $\Delta R=\Delta r$ — разность радиусов замещающих друг друга атомов или ионов). К вопросу об использовании различных систем радиусов мы еще вернемся позже, а теперь рассмотрим один пример расчета теплот смешения для сложных смесей. В работе [279] была термохимически изучена система максимальный микроклин $KAlSi_3O_8$ — низкий альбит $NaAlSi_3O_8$. Для расчета $\Delta H_{см}$ по формуле (93) принимаем $c=33$ *ккал* (из табл. 13), $n=9$, $r[AlSi_3O_8]=2{,}60$ Å (из сводки термохимических радиусов в [264], $r(Na^+)=0{,}98$ Å, $r(K^+)=1{,}33$ Å (при $n=6$, так как стандартный термохимический радиус аниона определяется на основе этих стандартных радиусов катионов).

В табл. 18 сравниваются рассчитанные и экспериментальные теплоты смешения в системе альбит — микроклин. Согласие двух рядов значений можно считать удовлетворительным, если принять во внимание тот экспериментально установленный факт, что в этой изоморфной смеси по сравнению с чистыми компонентами существенно возрастает степень беспорядка в распределении

Таблица 18

**Теплоты смешения в системе $NaAlSi_3O_8$—$KAlSi_3O_8$ (в *ккал/моль*)**

| $x$ (*Ab*) | $\Delta H_{см}$, опыт [279] | $\Delta H_{см}$, расчет (93) | $x$ (*Ab*) | $\Delta H_{см}$, опыт [279] | $\Delta H_{см}$, расчет (93) |
|---|---|---|---|---|---|
| 0,1 | 0,58 | 0,43 | 0,6 | 1,81 | 1,22 |
| 0,2 | 1,07 | 0,77 | 0,7 | 1,63 | 1,09 |
| 0,3 | 1,45 | 1,02 | 0,8 | 1,28 | 0,85 |
| 0,4 | 1,71 | 1,18 | 0,9 | 0,74 | 0,50 |
| 0,5 | 1,83 | 1,24 | — | — | — |

Si и Al [280]. Этот эффект должен приводить к некоторому росту полной теплоты смешения, в которой, таким образом, только часть, хотя и бóльшая, обязана замещению Na—K. Логично также предположить, что увеличение беспорядка Si — Al максимально в средних составах, чему соответствует увеличение разницы экспериментальных и теоретических $\Delta H_{см}$ в направлении к составам $x=0{,}5\div0{,}6$. Приблизительная оценка теплоты смешения для нефелина состава $Na_{0,78}K_{0,22}AlSiO_4$ может быть сделана по данным справочника [281], где приведены теплóты образования этого раствора и чистых компонентов — калсилита $KAlSiO_4$ и нефелина $NaAlSiO_4$. Получаем $\Delta H_{см}=1{,}4\pm\pm0{,}5$ *ккал/моль*. Используя $r[AlSiO_4]=2{,}20$ Å [264] и $n=8$, находим расчетом по (93) для указанного состава $\Delta H_{см}=0{,}95$ *ккал/моль*, что хорошо согласуется с экспериментальной оценкой.

Оценки теплот смешения твердых растворов барит $BaSO_4$ — англезит $PbSO_4$ были получены в работе [282] путем калориметрического измерения теплот их осаждения сульфатом аммония из смешанных водных растворов нитратов. Эти опыты показали, что теплоты смешения положительны во всем ряду составов и достигают при 50—60 мол. % $PbSO_4$ максимума, составляющего $0{,}40\pm0{,}05$ *ккал/моль*. Рассчитывая эту теплоту по формуле (93), используем следующие структурные данные: $r(Ba^{2+})=1{,}55$, $r(Pb^{2+})=1{,}44$ (при к. ч. 12), термохимический радиус $[SO_4]^{2-}$ 2,30 Å [264], $n=7$ (к. ч. металла относительно $[SO_4]^{2-}$-анионов) и $c=\\=33$ *ккал* (из табл. 13). Вычисление дает для эквимолярного состава $\Delta H_{см}=0{,}39$ *ккал/моль*, что точно совпадает с экспериментом.

### Парциальные теплоты смешения. Аддитивность энергии смешения

Очевидно, что в отличие от теории строго регулярных растворов (или от квазихимического приближения) [283] в нашей модели энергия смешения $Q$ зависит от состава смеси

$$Q=a(\Delta R/R)^2=a[\Delta R/(x_1R_1+x_2R_2)]^2. \qquad (93).$$

Разложение в ряд

$$Q \simeq a(\Delta R/R_1)^2(1-2x_2\Delta R/R_1+\ldots) \qquad (94)$$

показывает, что $Q$ зависит от состава приблизительно линейно. Ограничение в (94) членами с $(\Delta R/R_1)^3$ дает несколько заниженные значения $Q$. Более точным является следующее простое представление:

$$Q = a[x_1(\Delta R/R_1)^2 + x_2(\Delta R/R_2)^2]. \qquad (95)$$

Преобразование (95) приводит к форме

$$Q \simeq a(\Delta R/R_1)^2(1-2x_2\Delta R/R_2), \qquad (96)$$

которая близко соответствует (94). Уравнение (95) постулирует линейную зависимость $Q$ от состава. Действительно, она обычно обнаруживается на опыте. В качестве примера на рис. 14 показана зависимость $Q=\Delta H_{см}/x_1x_2$ от состава твердых растворов NaCl—NaBr. Можно видеть, что экспериментальные значения находятся практически на прямой линии.

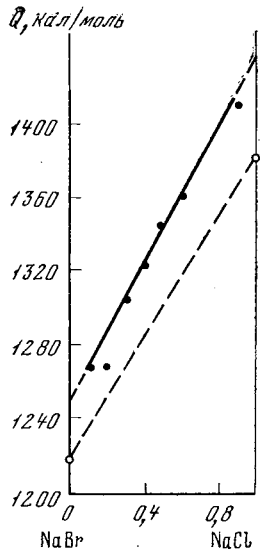



**Рис. 14.** Линейная зависимость энергии смешения от состава твердых растворов NaCl—NaBr

*1* — экспериментальные значения;
*2* — расчеты Дугласа [78]

Используя $Q$ в форме (95), нетрудно получить выражения для парциальных молярных теплот смешения компонентов:

$$\Delta\overline{H}_1 = \Delta H_{см} - x_2\frac{\partial\Delta H_{см}}{\partial x_2} = x_2^2 a\left[\left(\frac{\Delta R}{R_2}\right)^2 - 2x_1\delta R\right];$$

$$\Delta\overline{H}_2 = \Delta H_{см} + (1-x_2)\frac{\partial\Delta H_{см}}{\partial x_2} = x_1^2 a\left[\left(\frac{\Delta R}{R_1}\right)^2 + 2x_2\delta R\right], \qquad (97)$$

где $\delta R=(\Delta R/R_2)^2-(\Delta R/R_1)^2$. Заметим, что уравнения (97) точно соответствуют уравнениям обычной субрегулярной модели (с учетом кубических членов в степенно́м ряду Маргулеса для коэффициента активности):

$$RT\ln\gamma_1 = \Delta\overline{H}_1 = x_2^2[W_1 - 2x_1(W_1-W_2)];$$

$$RT\ln\gamma_2 = \Delta\overline{H}_2 = x_1^2[W_2 + 2x_2(W_1-W_2)],$$

где $\gamma$ — коэффициент активности при следующих значениях параметров смешения $W$:

$$W_1 = a(\Delta R/R_2)^2,\ W_2 = a(\Delta R/R_1)^2,\ \delta = a(W_1-W_2).$$

Из (97) легко найти теплоты растворения при бесконечном разбавлении:

$$\text{для } x_2 \to 1, \quad x_1 \to 0 \quad Q_1^S = a\,(\Delta R/R_2)^2; \tag{88'}$$

$$\text{для } x_1 \to 1, \quad x_2 \to 0 \quad Q_2^S = a\,(\Delta R/R_1)^2; \tag{89'}$$

(88′) и (89′), очевидно, совпадают по форме соответственно с уравнениями (88) и (89), описывающими данные Дугласа [78] по теплотам растворения примесей в щелочных галогенидах, и являются обобщениями этих уравнений. Сопоставляя (88′) и (89′) с исходным уравнением (95), получаем соотношение

$$Q = x_1 Q_2^s + x_2 Q_1^s, \tag{98}$$

которое можно назвать правилом аддитивности для энергии смешения. Рис. 14 показывает, что экстраполяция прямой до пересечения с осями ординат дает значения $Q^s$ при бесконечном разбавлении, близко совпадающие с теоретическими значениями Дугласа для систем NaCl — Br и NaBr — Cl (см. табл. 3).

### Теория теплоты смешения для компонентов с различными характерами химической связи [284—286]

Отказ от чисто ионного описания и переход к расчетам $\Delta H_{см}$ по схеме (5′) позволяют развить энергетическую теорию для того важного общего случая, когда компоненты изоморфной смеси обладают не только различными межатомными расстояниями, но и различными характерами химической связи (и, в частности, разными структурными типами). В отличие от анализа в главе II здесь мы сразу припишем чистым компонентам различные характеры связей, т. е. различные значения ε:

$$\begin{aligned} E_1 &= -A\varepsilon_1^2/R_1 + \rho_1(R_1); \\ E_2 &= -A\varepsilon_2^2/R_2 + \rho_2(R_2). \end{aligned} \tag{99}$$

Используем также правило Вегарда в форме

$$R_1 = R - x_2\Delta R;$$

$$R_2 = R + x_1\Delta R \qquad (R_2 > R_1)$$

(на основании выводов главы II) и предположение о средневзвешенном эффективном заряде атомов в твердом растворе:

$$\varepsilon = x_1\varepsilon_1 + x_2\varepsilon_2. \tag{100}$$

Это правило аддитивности имеет в настоящее время довольно много экспериментальных подтверждений. Так, методом ЯКР в работе [287] показано, что степень ионности связи в твердых растворах TlCl — TlBr изменяется с составом по линейному закону (100). Аналогичный характер изменения ионности связи

был установлен недавно Л. Л. Макаровым [113] для твердых растворов NaCl — AgCl путем точного измерения химического сдвига рентгеновской $K_\alpha$ — линии Ag. В работе автора (совместно с В. И. Нефедовым и М. М. Каханой) [288] при изучении рентгеноэлектронных спектров ряда минералов обнаружено промежуточное положение химического сдвига линии Si2$p$ в лабрадоре $Na_{0,5}Ca_{0,5}(Al_{1,5}Si_{2,5}O_8)$ по сравнению с альбитом $NaAlSi_3O_8$ и анортитом $CaAl_2Si_2O_8$. Измерение изомерных сдвигов $\delta$ мессбауэровских спектров Fe в твердых растворах $FeF_2 — ZnF_2$ [289], $FeS — ZnS$ [290], $Fe_2O_3 — Ga_2O_3$ [291] и $FePO_4 \cdot 2H_2O — AlPO_4 \cdot 2H_2O$ [292] показывает постоянство $\delta$(Fe) во всем ряду составов, что отвечает правилу (100). В полном соответствии с этим положением находится и практически линейное уменьшение изомерного сдвига $Fe^{III}$ в ряду твердых растворов $FePO_4 \cdot 2H_2O — FeAsO_4 \cdot 2H_2O$ с увеличением содержания As [292]. Правила аддитивности (8) и (100) лежат в основе последующего кристаллоэнергетического анализа. Разлагая в ряд по малому параметру $(\Delta R/R)$ и отбрасывая члены с $(\Delta R/R)^n$, где $n \geqslant 3$, получаем для электростатического вклада в теплоту смешения

$$\Delta H_I = -\frac{A(x_1\varepsilon_1 + x_2\varepsilon_2)^2}{R} + x_1\frac{A\varepsilon_1^2}{R_1} + x_2\frac{A\varepsilon_2^2}{R_2} =$$

$$= -\frac{A}{R}\left\{(x_1\varepsilon_1 + x_2\varepsilon_2)^2 - \left(\frac{x_1\varepsilon_1^2 R}{R - x_2\Delta R} + \frac{x_2\varepsilon_2^2 R}{R + x_1\Delta R}\right)\right\} =$$

$$= -\frac{A}{R}\left\{(x_1\varepsilon_1 + x_2\varepsilon_2)^2 - x_1\varepsilon_1^2\left[1 + x_2\frac{\Delta R}{R} + x_2^2\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \ldots\right] -\right.$$

$$\left. - x_2\varepsilon_2^2\left[1 - x_1\frac{\Delta R}{R} + x_1^2\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \ldots\right]\right\} =$$

$$= x_1x_2\frac{A}{R}\left[(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + (\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2)\frac{\Delta R}{R} + (x_2\varepsilon_1^2 + x_1\varepsilon_2^2)\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2\right]. \quad (101)$$

Первые два члена в выражении (101) существенно новые по сравнению с соответствующим приближением теории Вазашерны (9) и только последний — содержит аналогичную квадратичную зависимость от $(\Delta R/R)$. Этот последний член отличается от маделунговского члена теории Вазашерны $\Delta H_1$ множителем $(x_2\varepsilon_1^2 + x_1\varepsilon_2^2)$, т. е. также зависит от характера связи в чистых компонентах.

Перейдем теперь к учету влияния на величину $\Delta H_{см}$ короткодействующей составляющей энергии атомизации $\rho(R)$ чистых компонентов (99). Разложение в ряд Тэйлора, аналогичное проделанному в ионной теории Вазашерны — Хови, приводит к выражению вида (10), в котором первые и вторые производные новых потенциалов $\rho(R)$ стоят вместо соответствующих производных $\varphi(R)$ в старой теории. Используем условия равновесия

для определения первых производных:

$$\rho_1'(R_1) = -A\varepsilon_1^2/R_1^2,$$

$$\rho_2'(R_2) = -A\varepsilon_2^2/R_2^2$$

и сокращение, аналогичное соответствующему сокращению Вазашерны (11):

$$-R\rho''(R)/\rho'(R) = \theta' + 2,$$

где $\theta'$ — новая характеристическая величина, определенная ранее (глава II, уравнение (75)). Тогда находим для $\Delta H_{II}$, разлагая в ряд и отбрасывая члены с $(\Delta R/R)^3$ и далее:

$$\Delta H_{II} = \Delta H_I - x_1x_2\frac{A}{R}\left(\frac{R\varepsilon_1^2}{R_1^2} - \frac{R\varepsilon_2^2}{R_2^2}\right)\Delta R +$$

$$+ \frac{x_1x_2}{2}\frac{A}{R}\left[x_2\frac{R\varepsilon_1^2}{R_1^3}(\theta_1' + 2) + x_1\frac{R\varepsilon_2^2}{R_2^3}(\theta_2' + 2)\right](\Delta R)^2 =$$

$$= \Delta H_I - x_1x_2\frac{A}{R}\left\{\frac{\varepsilon_1^2}{R}\left[1 + 2x_2\frac{\Delta R}{R} + 3x_2^2\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \ldots\right] - \right.$$

$$\left. - \frac{\varepsilon_2^2}{R}\left[1 - 2x_1\frac{\Delta R}{R} + 3x_1^2\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \ldots\right]\right\}\Delta R +$$

$$+ x_1x_2\frac{A}{2R}\left\{x_2\frac{\varepsilon_1^2(\theta_1' + 2)}{R^2}\left[1 + 3x_2\frac{\Delta R}{R} + 6x_2^2\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \ldots\right] + \right.$$

$$\left. + x_1\frac{\varepsilon_2^2(\theta_2' + 2)}{R^2}\left[1 - 3x_1\frac{\Delta R}{R} - 6x_1^2\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 + \ldots\right]\right\}(\Delta R)^2 =$$

$$= \Delta H_I - x_1x_2\frac{A}{R}(\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2)\frac{\Delta R}{R} - x_1x_2\frac{A}{R}(x_2\varepsilon_1^2 + x_1\varepsilon_2^2)\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 +$$

$$+ x_1x_2\frac{A}{R}(x_2\varepsilon_1^2\theta_1' + x_1\varepsilon_2^2\theta_2')\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2.$$

Подставляя теперь значение $\Delta H_I$ из уравнения (101), видим, что часть членов взаимно погашается, и мы окончательно имеем

$$\Delta H_{II} = x_1x_2\frac{A}{R}\left[(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + \frac{x_2\varepsilon_1^2\theta_1' + x_1\varepsilon_2^2\theta_2'}{2}\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2\right].$$

Вспоминая простую связь (76) между $\theta'$ и $\theta$ при 0° К, установленную нами ранее, найдем после соответствующих подстановок в предыдущее уравнение, что

$$\Delta H_{II} = x_1x_2\frac{A}{R}\left[(\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + \frac{x_2\theta_1 + x_1\theta_2}{2}\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2\right]. \qquad (102)$$

Легко убедиться, что второй член уравнения (102) полностью совпадает со вторым приближением теории Вазашерны — Хови

(13′) и таким образом практически не зависит от характера связи чистых компонентов, точно так же, как в случае компонентов с близкими характерами химической связи (см. главу II). Это дает нам основание, не переходя к рассмотрению смещений атомов и частичного упорядочения, которые не изменяют основной формы этого выражения, а также опираясь на анализ, проведенный в предыдущем разделе, заменить второй член уравнения (102) на выражение (93):

$$\Delta H_{\text{см}} = x_1 x_2 \left[\frac{A}{R}\left((\varepsilon_1 - \varepsilon_2)^2 + cmnz_{\text{M}}z_{\text{X}}\,(\Delta R/R)^2\right]\right] =$$

$$= 332mz_{\text{M}}z_{\text{X}}\,x_1x_2\,[\alpha\,(\Delta\varepsilon)^2/2R + c'n\,(\Delta R/R)^2]. \qquad (103)$$

В этой основной формуле, которая дает результат в килокалориях на моль смеси, $R$ выражается в Å, $c' = c/332$, $\alpha = 1{,}7$ *.

Рассмотрим несколько примеров расчета $\Delta H_{\text{см}}$ с учетом $\Delta\varepsilon$. В работе [287] методом ЯКР была определена с высокой точностью разность степеней ионности связи компонентов твердого раствора TlCl — TlBr. Она оказалась равной $\Delta\varepsilon = 0{,}023$. Сравнение расчета по (103) при этом значении $\Delta\varepsilon$ и экспериментальных значений $\Delta H_{\text{см}}$ дается в табл. 14. Можно видеть, что учет даже такой малой разницы в характерах связи, как в этом случае, существенно улучшает согласие теории с опытом. Если же разность степеней ионности компонентов $\Delta\varepsilon \geqslant 0{,}05$, то добавка за счет первого члена (103) к теплоте смешения в области средних составов может достигать 50—100 *кал* и более (при $z_{\text{M}}z_{\text{X}} > 1$) и ее включение становится необходимым.

Этот последний случай характерен для твердых растворов NaCl — AgCl и NaBr — AgBr, изученных калориметрически в работе [148]. К сожалению, нет достаточно точных определений $\Delta\varepsilon$ для этих систем. Оценки с помощью концепции электроотрицательностей или большинства методов определения эффективных зарядов слишком грубы для количественного расчета, так как абсолютная точность их не превышает $\pm 0{,}1$ единицы электростатического заряда. Поэтому мы прибегли к подбору значений $\Delta\varepsilon$, которые обеспечивают согласие с опытом. В табл. 19 и на рис. 15 приводится сравнение теории с опытом для этих систем. Можно видеть, что выбор $\Delta\varepsilon = 0{,}11$ для первой системы и $\Delta\varepsilon = 0{,}10$ для второй приводит к совпадению с опытом в пределах ошибок последнего.

Следует обратить внимание также на то, что расчет по формуле (93) без учета различия в характерах связи компонентов дает очень малые по сравнению с опытными величины (см. рис. 15). Это и понятно, так как разница в размерах (параметрах решетки, межатомных расстояниях) компонентов в этих системах очень мала: $\Delta R/R = 0{,}017$ и $0{,}035$ соответственно.

* Так называемая приведенная константа Маделунга (для структурного типа NaCl).

Таблица 19

**Сравнение теоретических и экспериментальных теплот образования твердых растворов NaCl — AgCl и NaBr — AgBr**

| NaCl—AgCl | | | | NaBr—AgBr | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $x$(NaCl) | $\Delta H_{см}$, *кал/моль* | | | $x$(NaBr) | $\Delta H_{см}$, *кал/моль* | | |
| | (93) | (103) $\Delta\varepsilon$=0,11 | [148] | | (93) | (103) $\Delta\varepsilon$=0,10 | [148] |
| 0,85 | 14 | 335 | 350±90 | 0,87 | 52 | 271 | 290±70 |
| 0,75 | 20 | 492 | 580±80 | 0,77 | 82 | 426 | 440±90 |
| 0,60 | 26 | 633 | 630±50 | 0,70 | 97 | 505 | 520±90 |
| 0,50 | 28 | 660 | 650±30 | 0,65 | 106 | 549 | 600±100 |
| 0,35 | 25 | 603 | 580±50 | 0,50 | 118 | 607 | 510±50 |
| 0,15 | 14 | 339 | 340±20 | 0,45 | 117 | 602 | 510±40 |
| — | — | — | — | 0,27 | 94 | 483 | 450±30 |

Еще более разительный пример дают твердые растворы в системе эпсомит $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — $NiSO_4 \cdot 7H_2O$, изученные калориметрически [293]. Относительное различие периодов ячейки чистых компонентов в этой системе составляет лишь 0,005—0,01, т. е. вклад в $\Delta H_{см}$ по (93) ничтожно мал (межатомное расстояние

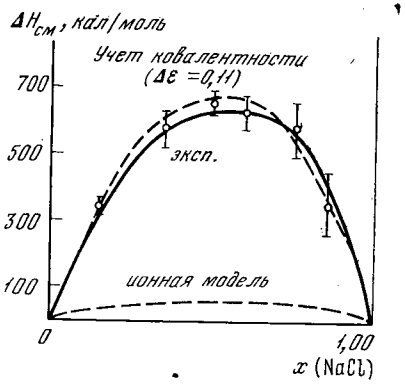



**Рис. 15.** Сравнение теоретических и экспериментальных теплот смешения в системе NaCl—AgCl

$Mg(Ni)(H_2O)_6$ — $SO_4$ в этих кристаллических структурах около 6 Å*). Однако положительное значение теплоты смешения достигает почти 0,4 *ккал* для средних составов. Это можно объяснить только эффектом различия характеров связи [первый член в (103)], причем оценка дает $\Delta\varepsilon \simeq 0{,}07$, т. е. разность эффективных зарядов Mg и Ni около 0,15 $e_0$.

* Структурные данные для этой и других систем в основном взяты из справочника [294].

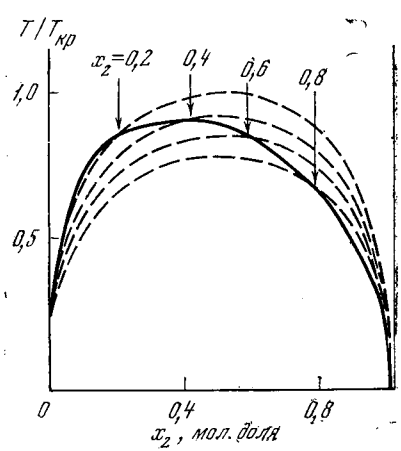
### Определение пределов изоморфной смесимости в зависимости от температуры

В простой теории регулярных растворов основой для определения пределов смесимости является уравнение Беккера [9]

$$\frac{NkT}{Q} = -\frac{1-2x}{\ln[x/(1-x)]}, \qquad (104)$$

связывающее энергию смешения $Q$ и предельный для данной температуры состав твердого раствора $x$, а также соотношение (4) для критической температуры распада $T_{кр}$. Уравнение (104) приводит к симметричной кривой распада (см. рис. 3) как следствие того, что $Q=\text{const}$. В рассматриваемой модели $Q=Q(x)$, т. е. энергия смешения зависит от состава. Поэтому в общем случае кривая распада должна быть асимметричной, причем асимметрия будет тем больше, чем сильнее зависит $Q$ от состава. В работе автора [263] было дано графическое решение задачи построения асимметрической кривой распада. Оно основано на довольно очевидном предположении, что смесь некоторого данного состава начинает распадаться, когда температура, понижаясь, достигает кривой Беккера с критической температурой $T_{кр}$, соответствующей значению $Q$ для данного состава. Результирующая кривая распада может быть построена, таким образом, по отдельным точкам для разных составов, как это сделано на рис. 16 для случая $\Delta R/R_1=0{,}2$. На рис. 17 изображены кривые распада твердых растворов для $\Delta R/R_1=0{,}1$; 0,2; 0,3.

Для удобства все кривые отнесены к одному и тому же положению «беккеровской» $T_{кр}$, хотя на самом деле последние относятся друг к другу, очевидно, для трех рассматриваемых случаев, как 1 : 4 : 9. Можно видеть, что в отличие от кривой Беккера новые кривые распада асимметричны, так что при данной $T$ растворимость компонента с меньшим $R$ ($R_1$) в компоненте с бóльшим $R$ ($R_2$) существенно превышает пределы растворимости с другой стороны. Асимметрия тем больше, чем больше $\Delta R/R_1$. $T_{кр}$ понижается по сравнению с «беккеровской» $T_{кр}$, а также смещается в сторону компонента с меньшим $R$, относительно тем больше, чем больше $\Delta R/R_1$ (рис. 18). При $\Delta R/R_1<0{,}1$ для приближенных оценок можно пользоваться уравнением Беккера. Для более крупных значений размерного параметра необходимо учитывать асимметрию взаимной растворимости компонентов. В табл. 20 приведены пределы взаимной растворимости компонентов для различных значений $\Delta R/R_1$ : $x_1$— мольная доля компонента с меньшим межатомным расстоянием $R_1$ в компоненте с бóльшим $R_2$; $x_2$— мольная доля компонента с бóльшим расстоянием $R_2$ в компоненте с меньшим $R_1$. Чтобы найти равновесные концентрации в сосуществующих друг с другом фазах твердых растворов, можно использовать также графический способ. Номограммы рис. 19 и 20, построенные в логарифмическом масштабе по оси концентраций, удобнее для



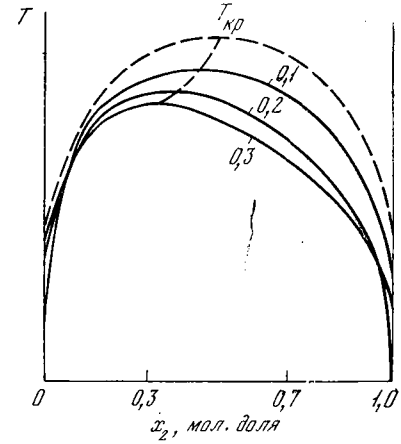




**Рис. 16.** Графическое построение кривой распада для случая $\Delta R/R_1=0{,}2$

**Рис. 17.** Асимметричные кривые распада твердых растворов для случаев $\Delta R/R_1=0{,}1$; 0,2; 0,3

этой цели, чем исходные кривые рис. 17. Они облегчают интерполяцию для отыскания промежуточных значений температур и концентраций. Пользоваться этими номограммами (и табл. 20) довольно просто. Сначала рассчитывается абсолютная максимальная температура распада $T_м$(°К) для данной системы по соотношению типа (4):

$$T_м = \frac{cmnz_M z_X (\Delta R/R_1)^2 \ (кал/моль)}{4 \ (кал/моль \cdot град)} . \qquad (105)$$

Затем нужно найти отношение к ней интересующей нас температуры и из номограмм рис. 19 и 20 или табл. 20 отыскать соответствующие этой величине пределы изоморфной смесимости $x_1$ и $x_2$*. Повторение этой операции для ряда значений $T/T_м$ позволяет восстановить полную кривую распада. Положение $T_{кр}$ уточняется при помощи зависимостей на графике 18. Предложенный здесь вариант теории может быть назван приближением асимметричных растворов. Действительно, из рис. 17—20 и табл. 20 легко сделать вывод, что растворимость компонента с меньшим размером (межатомным расстоянием $R_1$, радиусом $r_1$) в компоненте большего размера при каждой данной температуре всегда выше, чем в обратном случае, причем тем выше, чем больше отношение $\Delta R/R_1$.

* Эти номограммы и табл. 20 ограничены значением приведенной температуры $T/T_м=0{,}2$. Для более низких значений $T/T_м$ (и пределов смесимости) пригодно приближенное правило, которое легко получить из уравнения (104) при $x\to 0$; $\ln x \sim 1/T$, т. е. пределы замещений уменьшаются на столько порядков, во сколько раз уменьшается температура $T$.

Таблица 20

**Вспомогательная таблица для оценки пределов взаимной смесимости как функции температуры и размерного параметра**

| $\frac{\Delta R}{R_т}$ | Симметричный случай | 0,05 | | 0,10 | | 0,15 | | 0,20 | | 0,25 | | 0,30 | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $T/T_м$ | $x_1=x_2$ | $x_1$ | $x_2$ | $x_1$ | $x_2$ | $x_1$ | $x_2$ | $x_1$ | $x_2$ | $x_1$ | $x_2$ | $x_1$ | $x_2$ |
| 0,95 | 0,31 | 0,48 | 0,45 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 0,90 | 0,24 | 0,33 | 0,27 | 0,48 | 0,36 | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 0,85 | $0,18_5$ | 0,26 | 0,20 | 0,35 | $0,22_5$ | 0,46 | 0,25 | 0,57 | 0,30* | — | — | — | — |
| 0,80 | $0,14_6$ | 0,20 | 0,16 | 0,27 | 0,17 | 0,35 | 0,18 | $0,43_5$ | 0,20 | 0,54 | 0,23 | — | — |
| 0,75 | $0,11_4$ | 0,16 | 0,12 | 0,21 | 0,13 | 0,27 | $0,13_4$ | 0,34 | 0,14 | 0,41 | $0,15_3$ | 0,49 | $0,16_7$ |
| 0,70 | $0,08_6$ | 0,12 | 0,09 | $0,16_6$ | $0,09_4$ | 0,21 | $0,09_7$ | $0,26_5$ | 0,10 | 0,33 | $0,10_6$ | 0,39 | $0,11_3$ |
| 0,65 | $0,06_4$ | 0,09 | 0,065 | $0,12_8$ | 0,07 | $0,16_5$ | $0,07_3$ | $0,20_6$ | $0,07_5$ | $0,25_6$ | $0,07_7$ | $0,30_8$ | 0,08 |
| 0,60 | $0,04_6$ | 0,07 | $0,04_5$ | $0,09_4$ | $0,04_8$ | $0,12_6$ | $0,05_0$ | 0,16 | 0,05 | 0,20 | $0,05_1$ | 0,24 | $0,05_2$ |
| 0,55 | $0,03_3$ | 0,05 | $0,03_2$ | $0,07_0$ | $0,03_4$ | $0,09_3$ | $0,03_5$ | 0,12 | $0,03_5$ | $0,15_4$ | $0,03_6$ | $0,18_7$ | $0,03_6$ |
| 0,50 | $0,02_3$ | $0,03_4$ | $0,02_6$ | $0,04_8$ | $0,02_1$ | $0,06_6$ | $0,02_2$ | $0,08_6$ | $0,02_2$ | $0,11_2$ | $0,02_2$ | 0,14 | $0,02_2$ |
| 0,45 | $0,01_4$ | $0,02_4$ | 0,012 | $0,03_2$ | $0,01_3$ | $0,04_3$ | $0,01_4$ | $0,05_7$ | $0,01_4$ | $0,07_8$ | $0,01_4$ | 0,10 | $0,01_4$ |
| 0,40 | 0,008 | $0,01_4$ | 0,008 | $0,01_8$ | 0,008 | $0,02_6$ | 0,008 | $0,03_8$ | 0,008 | $0,05_1$ | 0,008 | $0,06_6$ | 0,008 |
| 0,35 | 0,005 | 0,008 | 0,005 | $0,01_0$ | 0,005 | $0,01_4$ | 0,005 | $0,02_3$ | 0,005 | 0,030 | 0,005 | $0,04_1$ | 0,005 |
| 0,30 | $0,001_5$ | 0,004 | $0,001_5$ | 0,005 | $0,001_5$ | 0,008 | $0,001_5$ | 0,01 | $0,001_5$ | $0,01_5$ | $0,001_5$ | $0,02_4$ | $0,001_5$ |
| 0,20 | 0,0001 | 0,0003 | 0,0001 | 0,0005 | 0,0001 | 0,0008 | 0,0001 | 0,001 | 0,0001 | 0,002 | 0,0001 | 0,003 | 0,0001 |

* $T/T_м = 0,84$.

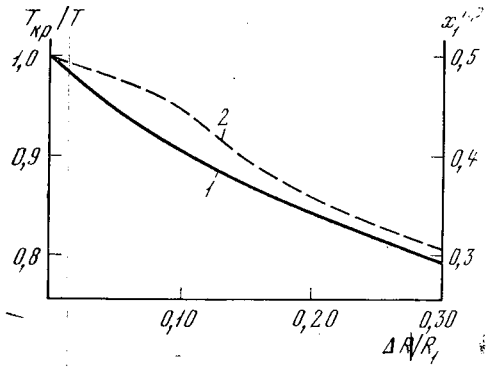



**Рис. 18.** Смещение параметров критической точки в зависимости от величины размерного параметра

*1* — $T_{кр}/T_м$ — как функция $\Delta R/R_1$;

*2* — $x_1^{кр}$ как функция $\Delta R/R_1$

Рассмотрим в качестве примера расчет пределов изоморфизма в системе магнезит $MgCO_3$ — кальцит $CaCO_3$ в интервале температур от 500 до 900° С. В качестве межатомных расстояний следует принять в этом случае суммы межатомных расстояний Me—O и C—O (1,285 Å); $R(Mg - CO_3) = 3{,}386$ и $R(Ca - CO_3) = 3{,}644$ Å [295]. Тогда $\Delta R/R_1 = \Delta r/R_1 = 0{,}076$, и из формулы (105) получаем $T_м = 1730°$ К (при $c = 25$ *ккал*, $n = 6$), а температуры 500, 600, 700, 800 и 900° С дают следующий ряд значений $T/T_м$: 0,45; 0,50; 0,56; 0,62 и 0,68. Для этих значений $T/T_м$ интерполяцией между кривыми, соответствующими $\Delta R/R_1 = 0{,}05$ и 0,10, находим на номограммах рис. 19 и 20 пределы изоморфных замещений $x_1$ и $x_2$ соответственно. На рис. 21 показано сравнение теоретических и экспериментальных [296] пределов замещений в этой системе. Согласие можно рассматривать как удовлетворительное, так как в этой системе положение усложняется образованием соединения доломита $CaMg(CO_3)_2$ и твердых растворов на его основе (т. е. вероятным частичным упорядочением атомов в структуре твердых растворов и, следовательно, ограниченной применимостью приближения регулярных растворов).

Особенно удобно сделать сравнение теории с опытом на примере системы рутил $TiO_2$ — касситерит $SnO_2$, так как экспериментальное изучение сольвуса (купола распада твердых растворов) для нее было проведено неоднократно. В работе [241] приводятся результаты трех различных определений сольвуса в этой системе (рис. 22). Можно видеть, что расхождение крайних оценок весьма значительно, температуры сольвуса отличаются почти на 200°, а растворимости при данной температуре — на десятки мольных процентов. Такая ошибка экспериментальных определений типична для окисных систем, в которых твердофазовое равновесие устанавливается очень медленно и с трудом может быть вообще достигнуто в условиях опыта.

По рентгеноструктурным данным среднее межатомное расстояние металл — кислород в $TiO_2$ и $SnO_2$ составляет соответственно 1,966 и 2,054 Å. Отсюда $\Delta R/R = 0{,}0447$, и

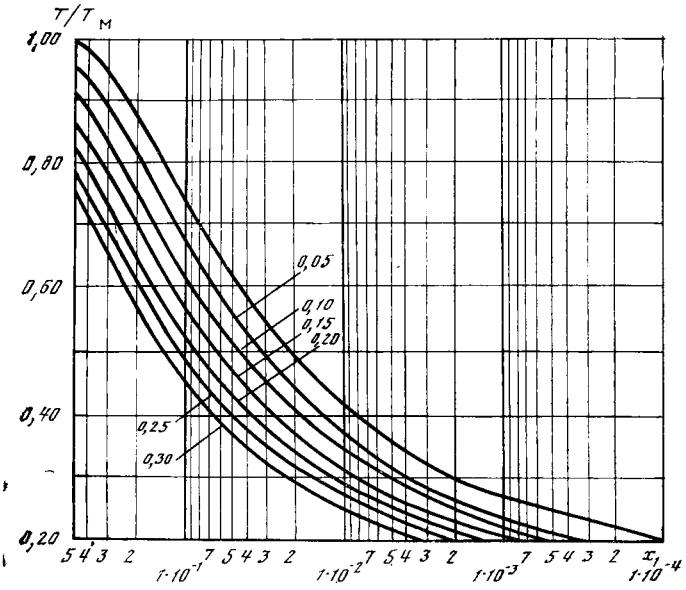



**Рис. 19.** Номограмма для определения пределов растворимости компонента с меньшими размерами в зависимости от $T$ и $\Delta R/R_1$. Верхняя кривая соответствует симметричному случаю

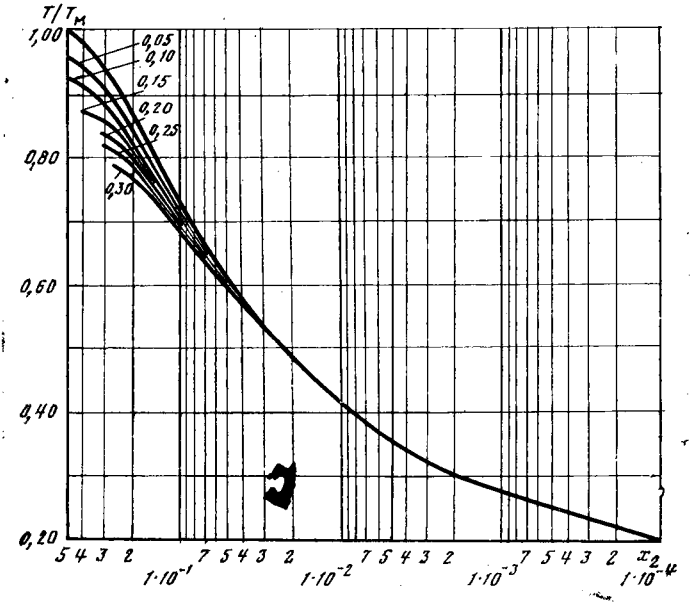



**Рис. 20.** Номограмма для определения пределов растворимости компонента с бо́льшими размерами в зависимости от $T$ и $\Delta R/R_1$. Верхняя кривая соответствует симметричному случаю

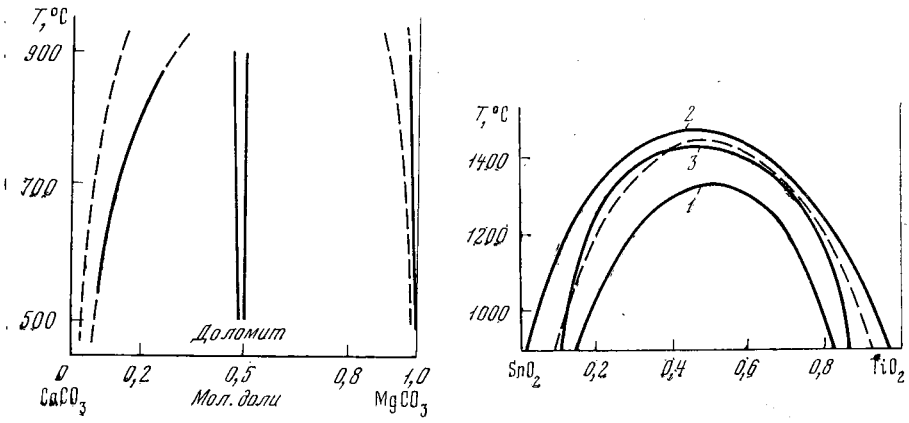



**Рис. 21.** Экспериментальные [296] и теоретические (пунктир) пределы изоморфных замещений в системе кальцит — магнезит

**Рис. 22.** Экспериментальные и теоретическая кривые распада в системе рутил—касситерит;

*1* — Н. Падуров, 1956 г.; *2* — Гарсиа, Шпайдель, 1972; *3* — Парк и др., 1975 [241]

$T_м = 900\,000\ (\Delta R/R_1)^2 = 1800°$ К. С этими данными по номограммам рис. 19 и 20 и с учетом смещения параметров критической точки по рис. 18 строим теоретическое положение купола распада (см. рис. 22). Можно видеть, что теоретическая оценка особенно хорошо согласуется с наиболее поздними и, вероятно, более точными экспериментальными данными. Заметим, однако, что расчет дает несколько более отчетливую асимметрию взаимной растворимости компонентов по сравнению с эмпирическими данными. Параметры рассчитанной критической точки следующие: $T_{кр} = 1450°$ С и 47 мол.% $TiO_2$ (ср. с опытом [241]: $T_{кр} = 1430 \pm 5°$ С и 47 мол.% $TiO_2$).

Если в формульной единице число атомов, участвующих в процессе замещения, превышает 1, то расчет $\Delta H_{см}$ проводится для одного их грамм-атомного количества. Примером является система гематит $Fe_2O_3$ — корунд $Al_2O_3$, в которой вычисление $\Delta H_{см}$ делается для смеси $FeO_{1,5}$ — $AlO_{1,5}$. Структурные данные (параметры ячейки, межатомные расстояния, координационные числа и т. д.) были извлечены из широко известных справочников [294, 297, 298]. (Во многих случаях полезны точные эмпирические значения радиусов ионов для различных к. ч. и большая сводка наиболее достоверных структурных расшифровок неорганических кристаллов в работе [299]). Таким путем было сделано сравнение теоретических расчетов с экспериментальными данными [300—302] для многих систем: окислов, сульфидов, карби-

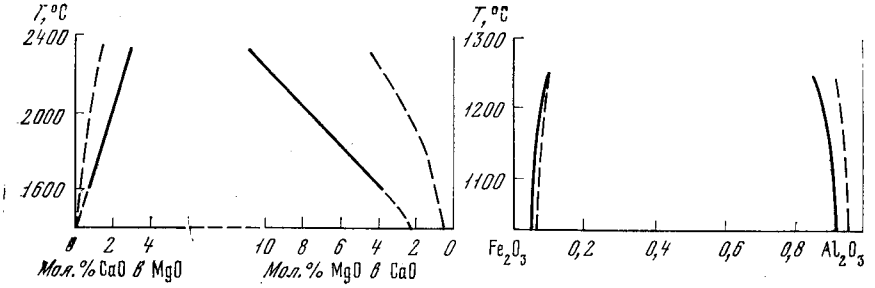



**Рис. 23.** Экспериментальные [303] и теоретические пределы замещений в системе окись кальция — периклаз

**Рис. 24.** Экспериментальные [300] и теоретические пределы изоморфных замещений в системе корунд — гематит

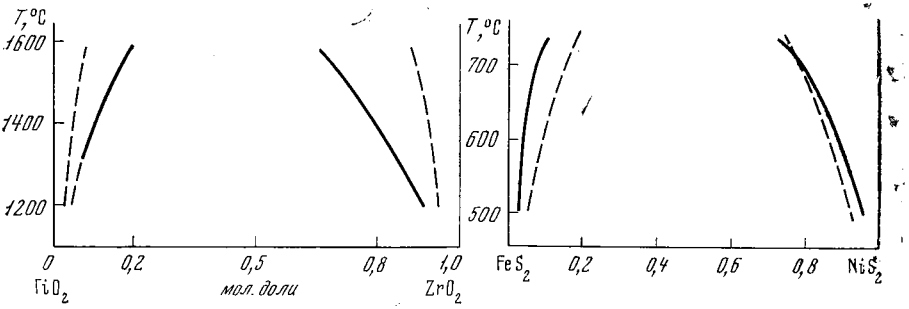



**Рис. 25.** Экспериментальные [301] и теоретические пределы изоморфных замещений в системе рутил $TiO_2$—$ZrO_2$

**Рис. 26.** Экспериментальные [302] и теоретические пределы смесимости в системе пирит $FeS_2$ — ваэсит $NiS_2$

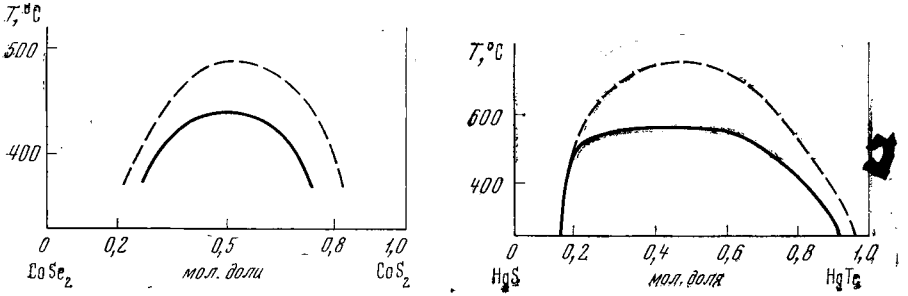



**Рис. 27.** Экспериментальный [304] и теоретический куполы распада в системе катьерит $CoS_2$— трогталит $CoSe_2$

**Рис. 28.** Экспериментальная [302] и теоретическая кривая распада в системе метациннабарит HgS — колорадоит HgTe

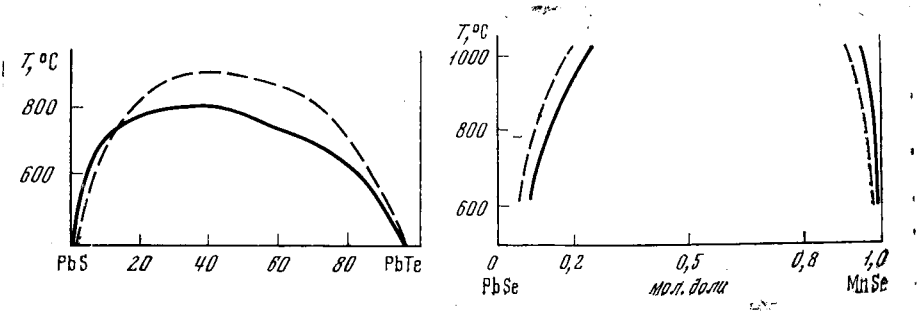



**Рис. 29.** Экспериментальный [302] и теоретический сольвусы в системе галенит PbS — алтаит PbTe

**Рис. 30.** Экспериментальные [305] и теоретические пределы изоморфной смесимости в системе клаустолит — селенид марганца

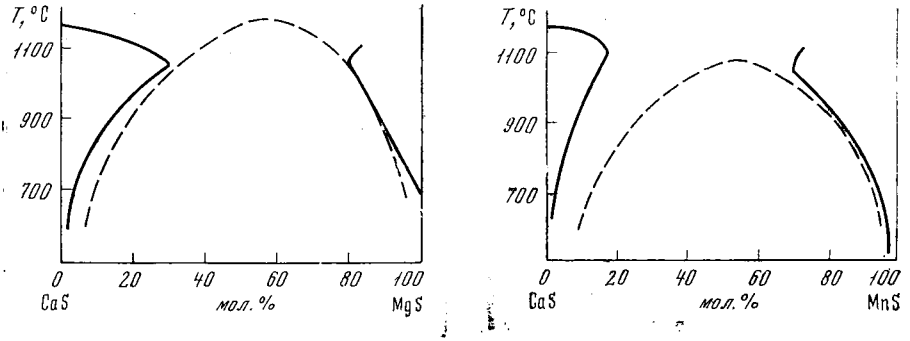



**Рис. 31.** Экспериментальные [306] и теоретические пределы смесимости в системе ольдгамит CaS — найнинджерит MgS

**Рис. 32.** Экспериментальные [306] и теоретические пределы смесимости в системе ольдгамит — алабандин

дов, карбонатов, титанатов, силикатов и др. [30, 263, 264]. На рис. 23—38 приводится ряд примеров такого сопоставления. Хорошее в большинстве случаев согласие теории с экспериментом является подтверждением справедливости основных предпосылок кристаллохимической модели изоморфной смеси, положенных в основу энергетической теории [306].

Если для простых соединений и особенно кубических структур оценка размерного параметра $\Delta R/R_1 (= \Delta a/a_1$ для кубической системы) не вызывает трудностей, то возникают различные препятствия для более сложных соединений и минералов. Рассмотрим несколько примеров расчетов для таких случаев.

Изоморфная смесимость Ca—Ba перовскитов (система $CaTiO_3$— $BaTiO_3$) изучена экспериментально при высоких тем-

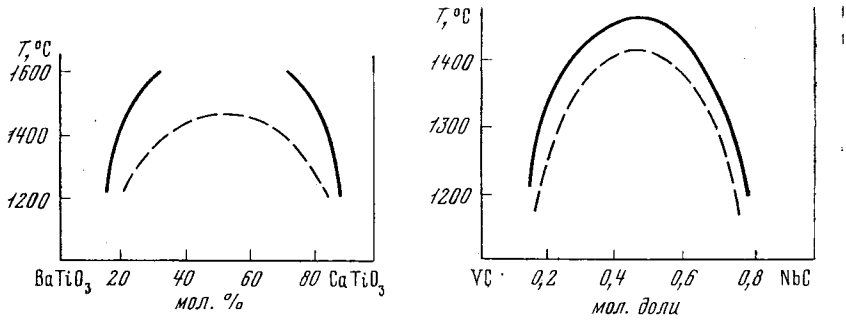



**Рис. 33.** Экспериментальные [300] и теоретические пределы смесимости в системе перовскит — титанат бария

**Рис. 34.** Экспериментальная [307] и теоретическая кривые распада твердых растворов карбидов ванадия и ниобия

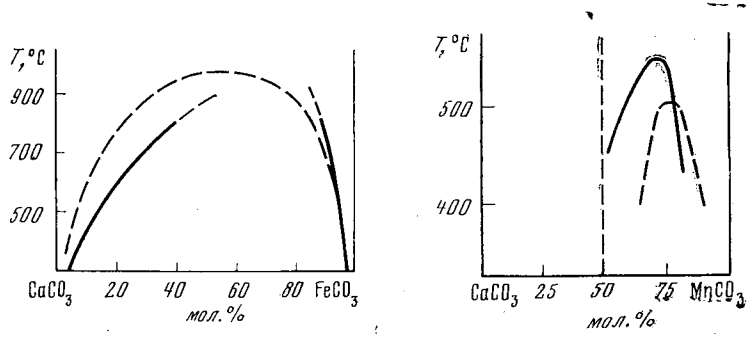



**Рис. 35.** Экспериментальные [300] и теоретические пределы изоморфной смесимости кальцита и сидерита

**Рис. 36.** Экспериментальная [300] и теоретическая кривые распада твердых растворов родохрозита $MnCO_3$ и кутнагорита $CaMn(CO_3)_2$.

пературах [300]. Для расчета $Q$ находим из табл. 13 значение $c=27$ *ккал*, учитываем далее, что в структуре типа перовскита $n=12$, а размерный фактор оцениваем следующим образом. Уже из предварительного анализа ясно, что используемые сейчас радиусы ионов, даже с поправкой на к. ч., с большой ошибкой передают реальные межатомные расстояния в соединениях типа перовскита. Поэтому оказалось необходимым прибегнуть к непосредственным экспериментальным данным о параметрах решетки компонентов, но и на этом пути возникли некоторые трудности. Дело в том, что при комнатной температуре ни $CaTiO_3$, ни $BaTiO_3$ не обладают идеальной кубической структурой перовскита: первый имеет моноклинную ячейку (которая, возможно, переходит в кубическую при очень высоких температурах), а вто-

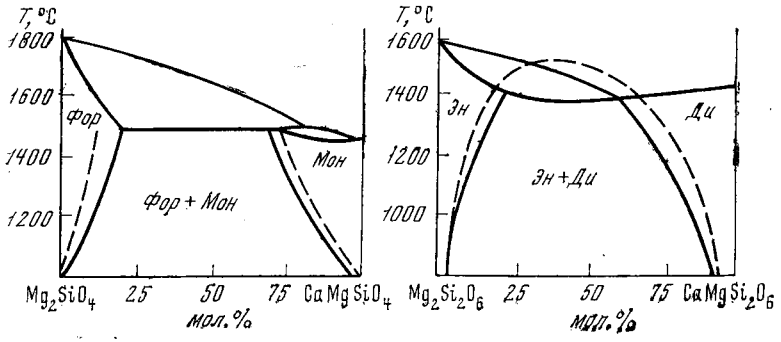



**Рис. 37.** Экспериментальные [300] и рассчитанные пределы взаимной смесимости в системе форстерит — монтичеллит

**Рис. 38.** Экспериментальные [300] и рассчитанные пределы взаимной смесимости в системе энстатит — диопсид

рой — тетрагональную ячейку (которая при 100—120° С испытывает превращение в кубическую с параметром $a=4{,}01$ Å) [307]. Однако моноклинная структура $CaTiO_3$ может быть с хорошей степенью приближения описана как псевдокубическая с параметром $a=15{,}25$ Å и числом формульных единиц в ячейке $Z=64$. Это соответствует $a=3{,}81$ Å для обычной перовскитовой ячейки с $Z=4$. Тогда размерный фактор может быть рассчитан просто как для кубических ячеек:

$$\frac{\Delta R}{R}=\frac{\Delta a}{x_1a_1+x_2a_2}=\frac{0{,}20}{x_1\cdot 3{,}81+x_2\cdot 4{,}01}.$$

Полученных выше сведений достаточно, чтобы рассчитать $Q$ по формуле (93), а затем оценить пределы изоморфизма по методу, описанному выше. Рассчитанные пределы сравниваются на рис. 33 с экспериментальными. При высоких температурах найденные на опыте пределы изоморфизма заметно у́же, чем рассчитанные ($T_{кр}$ на 200° ниже экспериментальной), что, вероятно, свя́зано с неполной изоструктурностью компонентов даже при таких температурах.

В отличие от довольно простой ситуации в карбонатных смесях $CaCO_3$ — $MgCO_3$ (см. рис. 22) и $CaCO_3$ — $FeCO_3$ (см. рис. 35) понять значительную асимметрию пределов изоморфизма Ca и Mn в системе кальцит $CaCO_3$ — родохрозит $MnCO_3$ (см. рис. 36) можно, только если принять во внимание, что в этой системе образуется соединение — минерал кутнагорит $CaMn(CO_3)_2$, в структуре которого атомы Ca и Mn не изоморфны, а занимают свои собственные позиции — тип доломита $CaMg(CO_3)_2$. Рассмотрим тогда изоморфные замещения Ca—Mn

только в правой половине системы (кутнагорит — родохрозит) и используем следующие структурные и энергетические характеристики: $c=27$ *ккал*, $r(Ca^{2+})=1{,}00$, $r(Mn^{2+})=0{,}84$, $r(CO_3^{2-})=2{,}45$ Å [295]. Это предположение приводит сразу к разумному согласию с опытом.

Другие трудности возникают при расчете пределов изоморфизма Ca—Mg в таких важных для петрологии системах, как форстерит $Mg_2SiO_4$ — монтичеллит $CaMgSiO_4$ и энстатит $MgSiO_3$ — диопсид $CaMgSi_2O_6$. Здесь мы сразу переходим к рассмотрению лишь одной из половин (по составу) исходных собственно двойных систем ортосиликатов (форстерит $Mg_2SiO_4$ — $Ca_2SiO_4$) и метасиликатов (энстатит $MgSiO_3$ — волластонит $CaSiO_3$), учитывая, что в них образуются промежуточные соединения (монтичеллит и диопсид соответственно). Структурные характеристики для первой из двух указанных систем могут быть найдены сейчас с большой надежностью. Прежде всего нужно учесть, что из двух октаэдрических катионных позиций, имеющихся в структуре оливина,— $M_1$ и $M_2$, более мелкая ($M_1$) полностью занята Mg в обоих компонентах изоморфной смеси, а замещение Ca—Mg происходит в более крупных октаэдрах $M_2$. Из результатов недавних рентгенографических уточнений структур оливина [308] и монтичеллита [309] находим, что среднее расстояние Mg—O в $M_2$-позиции $Mg_2SiO_4$ составляет 2,135 Å, а Ca—O в $M_2$-позиции $CaMgSiO_4$ — 2,370 Å, что дает $\Delta R=0{,}235$ Å. Для оценки среднего межатомного расстояния используем следующие радиусы ионов: $r(Mg^{2+})=0{,}72$, $r(Ca^{2+})=1{,}00$, $r(SiO_4^{4-})=2{,}84$ Å [264]. Следовательно, $R=x_1\cdot 0{,}72+x_2\cdot 1{,}00+2{,}84$. Заметим попутно, что небольшие возможные ошибки в радиусах ионов не могут отразиться существенно на большой величине среднего $R$ (порядка 3,7 Å), но если бы мы воспользовались теми же значениями радиусов ионов для оценки $\Delta R$, то получили бы $\Delta R=\Delta r=0{,}28$ Å, что очень заметно отличается от экспериментального значения 0,235 Å. Поскольку критическая температура распада $T_{кр}\sim(\Delta R/R_1)^2$, то это небольшое, на первый взгляд, расхождение увеличило бы оценку $T_{кр}$ с помощью радиусов приблизительно в 1,4 раза по сравнению с более правильной и весьма занизило бы пределы изоморфизма при интересующих нас температурах. Этот пример снова заставляет нас относиться очень осторожно к возможности получить точные результаты на основе табличных значений радиусов ионов или атомов.

Другие необходимые для расчета данные таковы: $c=25$ *ккал* (см. табл. 13), $z_m z_x=2\cdot 4$, но число ионов $m=2$, а не 3, как следовало бы по формуле, так как один из атомов Mg и в оливине, и в монтичеллите выполняет роль пассивной добавки. Теперь обычным путем рассчитываем $\Delta H_{см}$ и затем — пределы изоморфизма при разных температурах. Сравнение последних с опытом (см. рис. 37) обнаруживает хорошее согласие.

Система с ограниченным изоморфизмом энстатит $Mg_2Si_2O_6$—диопсид $CaMgSi_2O_6$ кажется, на первый взгляд, полностью аналогичной предыдущей, но более внимательное рассмотрение показывает существенные отличия. Хотя замещение Ca—Mg происходит в этих структурах также в пределах более крупной из двух катионных позиций ($M_1$), разность межатомных расстояний Me—O в этих позициях чистых компонентов намного больше, чем в предыдущем случае: $\Delta R = 0{,}35$ Å [310]. Это значение больше, чем разность октаэдрических радиусов $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ (0,28 Å), и использование последней, таким образом, привело бы на этот раз к занижению $T_{кр}$ приблизительно в 1,5 раза и к весьма значительному завышению пределов изоморфизма. Кроме того, следует отметить, что, несмотря на родственность структур энстатита и диопсида, во втором из них Ca окружен восемью атомами O. Однако два из них являются неактивными в связях Me—O (т. е. принадлежат к мостикам Si—O—Si), и поэтому координацию Ca можно условно продолжать рассматривать как октаэдрическую. Довольно неопределенной остается оценка эффективного размера аниона $[Si_2O_6]^{4-}$. Из геометрических соображений принимаем приближенно $r[Si_2O_6]^{4-} \simeq 1{,}75\, r[SiO_4]^{4-} = 5{,}0$ Å. Отсюда $R = x_1 \cdot 0{,}72 + x_2 \cdot 1{,}00 + 5{,}0$. Остальные параметры энергии смешения те же, что и в предыдущем случае. Рассчитанные пределы изоморфизма показаны на рис. 38 в сравнении с экспериментальными. Снова можно констатировать неплохое согласие опыта и теории.

Во всех предыдущих случаях оказывалось возможным использовать формулу (93) для оценки теплоты (или энергии) смешения, т. е. предполагалось, что выполняется условие $\Delta\varepsilon \leqslant 0{,}05$, и пределы изоморфизма ограничиваются действием только размерного фактора. Если $\Delta\varepsilon \geqslant 0{,}05$, то для оценки тепловых эффектов необходимо обратиться к полной формуле (103). Из нее следует, что различие характеров химической связи увеличивает $Q$ и, значит, $T_{кр}$, т. е. уменьшает пределы смесимости.

Не имея возможности провести подробные вычисления с учетом эффекта различия характеров связи (из-за отсутствия достаточно точных оценок последнего), укажем на ряд убедительных примеров влияния этого эффекта. Напомним, что в системах NaCl—AgCl и NaBr—AgBr (см. табл. 19 и рис. 16) тепловой эффект смешения определяется практически только членом с $(\Delta\varepsilon)^2$ в уравнении (103), именно благодаря ему $\Delta H_{см}$ (и $Q$) достигает довольно большой величины (0,6 *ккал* в средних составах). Поэтому, несмотря на чрезвычайную близость параметров решеток компонентов, следует ожидать распада этих твердых растворов около 600° K (300° C). Действительно, опыт показывает, что непрерывные твердые растворы NaCl—AgCl начинают распадаться ниже $\sim$200° C [311], а NaBr—AgBr—уже при 300° C [151].

Другой пример несомненного влияния различия характеров химической связи компонентов смеси на ее распад дает система $MgCO_3$—$NiCO_3$ (минерал гаспеит), изученная экспериментально в работе [312]. По результатам этой и других экспериментальных работ тех же авторов можно составить табл. 21, в которой сравниваются пределы замещения двухвалентными металлами магния в доломите $CaMg(CO_3)_2$ при 700° С и характеристики этих металлов.

Таблица 21

**Пределы растворимости в доломите и свойства некоторых двухвалентных металлов**

| Свойство | $Ca^{2+}$ | $Mn^{2+}$ | $Fe^{2+}$ | $Co^{2+}$ | $Ni^{2+}$ | $Mg^{2+}$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| $r$, Å [299] | 1,00 | 0,82 | 0,77 | 0,74 | 0,70 | 0,72 |
| ЭО [314] | 1,0 | 1,4 | 1,7 | 1,7 | 1,8 | 1,2 |
| Предел замещения магния в доломите при 700° С, мол.% | ~5 | ∞ | 60 | 50 | 25 | — |

Из таблицы видно, что ограничение изоморфизма между Ca и Mg возникает из-за большого различия размеров (почти 40% от меньшего радиуса); относительно небольшое различие электроотрицательностей (ЭО) и радиусов благоприятствует широкой смесимости между Mg и Mn; для Fe, Co и особенно Ni при уменьшающейся разности размеров все большую роль играет фактор различия характеров химической связи. В предыдущем разделе была дана оценка $\Delta\varepsilon$ для Mg и Ni в сульфатах ($\sim 0{,}07$). С учетом этой величины по формуле (103) нетрудно найти, что энергия смешения $Q$ в карбонатной системе должна составлять приблизительно 3 *ккал*, т. е. $T_{кр}$ — около 700—800° К. Действительно, в работе [312] установлено многочисленными опытами с искусственными и природными смесями, что в интервале 100—400° С в системе $MgCO_3$—$NiCO_3$ существует широкая область несмесимости.

Таблица 21 указывает на промежуточное положение $Mn^{2+}$ между $Ca^{2+}$ и $Mg^{2+}$ и близость его свойств к $Fe^{2+}$. Это определяет широкие изоморфные возможности марганца в основных породообразующих минералах земной коры, анализ которых с позиций энергетической теории сделан в [315]. В следующих разделах этой главы будут рассмотрены факторы, усложняющие задачу определения пределов изоморфных замещений.

### Возможные отклонения от правила аддитивности характера химической связи и их влияние на теплоту смешения [316]

Одно из предположений, лежащих в основании вывода уравнения (103),— это предположение об аддитивном изменении ионности связи в твердом растворе (100). Как было указано, оно имеет экспериментальные подтверждения. С другой стороны, Хафнер, нашедший с помощью ядерного квадрупольного резонанса линейное изменение ионности в твердых растворах TlCl—TlBr, обнаружил в твердых растворах TlCl—CsCl и TlBr—CsBr [287] более сложные зависимости ковалентности связей Tl—X (X=Cl, Br) от состава. По мере роста содержания Cs ковалентность сначала увеличивается, а затем уменьшается с максимумом около эквимолярного состава. О характере изменения ионности связей Cs—X или средней ионности в этих растворах из эксперимента неизвестно, однако автор [287] предполагает, что ионность Cs—X несколько увеличивается в области средних составов, так что средняя ковалентность меняется почти линейно.

Нетрудно показать вообще, что если оба компонента твердого раствора аналогичным способом реагируют на изменение окружения изменением своих эффективных зарядов, то форма уравнения (103) остается неизменной. Например, наиболее простым и разумным вариантом является линейное изменение эффективных зарядов каждого из замещающих друг друга атомов в пределах от одного крайнего значения — заряда в собственном чистом компоненте — до другого крайнего значения — заряда атомов во втором компоненте (случай бесконечного разбавления). Тогда изменение средней ионности раствора с составом будет происходить по закону аддитивности

$$\varepsilon = x_1(\varepsilon_1 - x_2\Delta\varepsilon) + x_2(\varepsilon_2 + x_1\Delta\varepsilon) = x_1\varepsilon_1 + x_2\varepsilon_2$$

и формула теплоты смешения сохраняет вид (103). Если, однако, законы, по которым изменяются эффективные заряды атомов компонентов твердого раствора, неодинаковы, то следует ожидать существенно иных результатов. Рассмотрим еще один предельный случай, когда эффективный заряд атомов первого компонента практически не изменяется с составом, а второго, наоборот, изменяется по предыдущему правилу

$$\varepsilon = x_1\varepsilon_1 + x_2(\varepsilon_2 + x_1\Delta\varepsilon). \qquad (106)$$

Тогда для маделунговского вклада в теплоту смешения получаем

$$\Delta H_1 = -\frac{A[x_1\varepsilon_1 + x_2(\varepsilon_2 + x_1\Delta\varepsilon)]^2}{R} + x_1\frac{A\varepsilon_1^2}{R_1} + x_2\frac{A\varepsilon_2^2}{R_2} =$$

$$= x_1 x_2 \frac{A}{R}\left[(1 - x_1 x_2)(\Delta\varepsilon)^2 - 2(x_1\varepsilon_1 - x_2\varepsilon_2)\Delta\varepsilon + (\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2)\frac{\Delta R}{R} + \right.$$

$$\left. + (x_2\varepsilon_1^2 + x_1\varepsilon_2^2)\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2\right]. \qquad (107)$$

Выражение (107) отличается от полученного ранее с правилом аддитивности эффективных зарядов (101) первыми двумя членами в скобках. Удобно провести их оценку для составов, близких к средним. Для этой области концентраций приближенно получаем

$$\Delta H_I \simeq x_1 x_2\left[-x_1 x_2 \frac{A}{R}(\Delta\varepsilon)^2 + (\varepsilon_1^2 - \varepsilon_2^2)\frac{\Delta R}{R} + (x_2\varepsilon_1^2 + x_1\varepsilon_2^2)\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2\right].$$

После учета следующих приближений и упрощений имеем окончательно (в *ккал*):

$$\Delta H_{см} \simeq 332 x_1 x_2\left[-x_1 x_2 \frac{A}{R}(\Delta\varepsilon)^2 + c' m n z_M z_X \left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2\right]. \qquad (108)$$

Поскольку первый член выражения (108) имеет отрицательный знак, то полная теплота смешения оказывается в этом случае меньше не только $\Delta H_{см}$ (103), но и меньше, чем при условии одинаковых характеров связи компонентов (93). В зависимости от величины $\Delta\varepsilon$ она может стать даже отрицательной.

Неаддитивность эффективных зарядов атомов в твердом растворе, по-видимому, имеется в смесях соединений переходных элементов в качестве одного из компонентов. Доказательства этого дают современные физические методы, такие, как электронный парамагнитный резонанс (ЭПР) и эффект Мессбауэра (ЯГР), которые показывают, что изоморфные примеси переходных элементов приобретают заряд, соответствующий заряду атома-хозяина в матрице, в которой происходит замещение [317—322]. Этот факт служит основанием использования некоторых экспериментальных параметров резонансных спектров примеси (константы сверхтонкого расщепления в спектрах ЭПР и химического сдвига в спектрах ЯГР) для определения степени ковалентности основного компонента. Указанные параметры спектров одного и того же элемента-примеси закономерно изменяются вместе с изменением характера связи при переходе от одного соединения-хозяина к другому. Сейчас, однако, недостаточно данных по зависимости заряда примеси от ее концентрации. Можно лишь предполагать приближенную справедливость правила (106) для растворов с переходными элементами в качестве изоморфных примесей.

Таким образом, выражение (108) не может претендовать на достаточную строгость и чисто теоретический путь расчета оказывается для таких смесей пока закрытым. Поэтому удобно, сохраняя для теплоты смешения основную форму (93), найти

эмпирическое значение константы $c$ для таких систем. Это можно сделать с помощью анализа экспериментальных кривых распада интересующих нас твердых растворов. Достаточно полные экспериментальные сведения есть для систем CaO—CoO и CaO—NiO [298] и CaO—FeO [323]. Положение линий равновесия одно- и двухфазных областей на диаграммах состояния этих систем (под линией солидуса) показывает, что значение параметра $c$ в уравнении (93) действительно в этом случае меньше, чем во всех предыдущих, и составляет около 10 *ккал*. С этим значением параметра $c$ мы рассчитали значения теплот образования эквимолярных составов ряда окисных и силикатных твердых растворов (табл. 22). Размерный фактор $\Delta R/R$ в уравнении (93) для окисных и шпинельной систем был получен прямым путем — с помощью межатомных расстояний, для оливинов $Mg_2SiO_4$—$Fe_2SiO_4$ — как относительное изменение расстояний Me—Si [308], а для остальных орто- и метасиликатов — как относительная разность тех параметров решетки, которые более всего изменяются при образовании твердых растворов (кроме неизоструктурных силикатов β-$CaSiO_3$ и $FeSiO_3$, для которых используется обобщенный параметр δ).

Таблица 22

**Оценка теплот смешения в окисных и силикатных системах с переходными элементами (в *ккал/моль*; $x_1 = x_2 = 0{,}5$)**

| Система | $\Delta H_{см}$, теор. | $\Delta H_{см}$, эксп. |
|---|---|---|
| MgO—FeO | 0,06 | −1,2 [222]; +0,3 [229] |
| MgO—CoO | 0,02 | 0,0 [230] |
| MgO—NiO | 0,02 | 0,0 [228] |
| $Mg_2SiO_4$—$Fe_2SiO_4$ | 0,19 | ⩽0,16 [324] |
| $MgSiO_3$—$FeSiO_3$ | 0,10 | ⩽0,08 [324] |
| α-$Ca_2SiO_4$—$Fe_2SiO_4$ | 0,7 | ⩽0,4 [244] |
| β-$CaSiO_3$—$FeSiO_3$ | 0,15 | ⩽0,4 [244]; 0,0 [250] |
| $Mg_2SiO_4$—$Ni_2SiO_4$ | 0,03 | 0,0 [254] |
| $Mg_2SiO_4$—$Co_2SiO_4$ | 0,005 | 0,0 [232] |
| $ZnAl_2O_4$—$ZnFe_2O_4$ | 0,15 | 0,3±0,3 [239] |

Экспериментальные оценки теплот смешения в табл. 22 получены из термодинамических данных (по степени отклонения коэффициентов активности от 1, т. е. от идеальности, или по температурной зависимости коэффициентов активности), а для орто- и метасиликатов Mg и Fe и Ca и Fe, а также шпинелей $ZnAl_2O_4$ (ганит) — $ZnFe_2O_4$ (франклинит) они представляют собой ошибки калориметрических определений [244, 324, 239], в пределах которых опыт не обнаруживает значимых величин теплот смешения этих твердых растворов. Очень близкие оцен-

ки тепловых эффектов смешения в подобных растворах даны на основе анализа термодинамических данных в работе Дризенса [242]. Таким образом, как видно из таблицы, теория в согласии с имеющимися опытными данными указывает на весьма малые значения теплот смешения в системах с переходными металлами. Исключение составляет только система $Ca_2SiO_4$—$Fe_2SiO_4$, для которой теоретическая оценка значительно превышает экспериментальную. Это легко объяснить тем, что в нашей теоретической схеме не учитывается энергетический эффект упорядочения атомов по отдельным позициям структуры, который должен заметно уменьшать теплоту смешения. В системе $Ca_2SiO_4$—$Fe_2SiO_4$ такое упорядочение атомов Ca и Fe по двум неэквивалентным позициям структуры $M_1$ и $M_2$ в высшей степени вероятно, так как в этой системе образуется соединение — минерал кирштейнит $CaFeSiO_4$, изоструктурный и изоморфный монтичеллиту $CaMgSiO_4$, в котором атомы Ca и Mg(Fe) занимают собственные позиции. Стремление к дальнему порядку такого типа, вероятно, присутствует и в других силикатных твердых растворах. Оно установлено экспериментально для многочисленных Mg—Fe минералов.

### Изодиморфизм. Оценка теплот полиморфных превращений из пределов изоморфной смесимости

Если компоненты изоморфной смеси неизоструктурны (изодиморфизм), то, как было показано в работах [325, 326], для равновесно сосуществующих друг с другом двух фаз твердых растворов с различными типами кристаллических структур $(M, N)_kX_l$ (I) и $(N, M)_qX_p$ (II) теплоты смешения представляются следующими уравнениями:

для фазы I

$$\Delta H_{\text{см}}(\text{I}) = x_1x_2\left[\frac{A_1}{R}(\Delta\varepsilon)^2 + a_l\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2\right] + x_2\Delta H_{\text{II-I}}; \qquad (109)$$

для фазы II

$$\Delta H_{\text{см}}(\text{II}) = y_1y_2\left[\frac{A_2}{R}(\Delta\varepsilon)^2 + a_2\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2\right] + y_1\Delta H_{\text{I-II}}. \qquad (110)$$

Здесь $x_1$, $x_2$ (или соответственно $y_1$ и $y_2$) — мольные доли компонентов в твердом растворе I (или II); $A_1$ и $A_2$ — константы Маделунга для кристаллов со структурами типа I и II соответственно; $R$ — среднее межатомное расстояние в твердом растворе; $\Delta R$ — разность межатомных расстояний; $\Delta\varepsilon$ — разность степеней ионности химической связи компонентов (величи́ны $R$, $\Delta R$ и $\Delta\varepsilon$ различны для фаз I и II); $\Delta H_{\text{II-I}}$ и $\Delta H_{\text{I-II}}$ — тепло́ты полиморфных превращений соответственно структуры второго компонента (II) в структуру I и структуры I в структуру II. Итак,

каждая из теплот смешения (109) и (110) состоит из трех отдельных вкладов, которые можно назвать соответственно эффектами различия характеров химической связи, различия размеров и эффектом полиморфного превращения (энергией предпочтения координации). Качественно в работе [325] было показано, что при $A_1 > A_2$, как правило, $\Delta H_{см}(I) < \Delta H_{см}(II)$. С другой стороны, константа Маделунга $A$ тем больше, чем больше координационные числа и степень ионности связи в соединении [327]. Этим объясняется довольно обычный факт более высокой растворимости относительно ковалентного соединения в более ионном, чем наоборот (примеры: системы MgO—ZnO, PbO—ZnO, $ZrO_2$—$SiO_2$ и др. [298]). Вообще же, поскольку $\Delta H_{I-II}$ при переходе в метастабильную структуру — обычно положительная величина, то она увеличивает $\Delta H_{см}$ (и, следовательно, уменьшает взаимную растворимость компонентов смеси). В качестве примера назовем сравнительное термохимическое исследование теплот смешения мета- и ортотитанатов Ba и Sr: $BaTiO_3$—$SrTiO_3$ и $Ba_2TiO_4$—$Sr_2TiO_4$ [268]. В первой системе компоненты изоструктурны и $\Delta H_{см}$ в средних составах составляет $0{,}57 \pm 0{,}08$ *ккал/моль* смеси, а во второй — структуры компонентов различны (типы $K_2SO_4$ и $K_2NiF_4$ соответственно) и $\Delta H_{см}$ эквимолярного состава достигает $2{,}56 \pm 0{,}19$ *ккал/моль* смеси, т. е. почти в 5 раз больше.

Задача заключается в количественной оценке эффекта полиморфного перехода, ответственного за асимметрию и ограничение растворимости. Она значительно облегчается при следующих условиях, которые допускают существенное упрощение уравнений (109) и (110):

1) концентрация примесного компонента в каждой из двух фаз твердого раствора относительно невелика, т. е. $x_2 \ll 1$, $x_1 \simeq 1$, $x_1 x_2 \simeq x_1$; $y_1 \ll 1$, $y_2 \simeq 1$, $y_1 y_2 \simeq y_1$;

2) характеры связей компонентов твердого раствора близки друг к другу в достаточной степени ($\Delta\varepsilon \leqslant 0{,}05$), чтобы можно было пренебречь первым из трех энергетических эффектов.

Тогда получаем приближенно

$$\Delta H_{см}(I) \simeq x_1 x_2 [a_1 (\Delta R/R)^2 + \Delta H_{II-I}] = x_1 x_2 Q\,(I); \qquad (109')$$

$$\Delta H_{см}(II) \simeq y_1 y_2 [a_2 (\Delta R/R)^2 + \Delta H_{I-II}] = y_1 y_2 Q\,(II). \qquad (110')$$

В окончательном виде выражения (109′) и (110′) совпадают по форме с уравнениями теории регулярных растворов. Если искать $Q(I)$ и $Q(II)$ из обычного условия равенства химических потенциалов компонентов в сосуществующих фазах, составы которых определены экспериментальным путем, то необходимо учесть и изменения энтропии при полиморфных превращениях. Поскольку эти изменения, как правило, тоже неизвестны, то придется обойти указанную трудность следующим образом. Допустим, что обе ветви кривой распада (на основе компонентов

Таблица 23

**Межатомные расстояния в некоторых окислах со структурами типа NaCl и ZnO (в Å)**

| Соединение | Структурный тип NaCl | | Структурный тип цинкита | |
|---|---|---|---|---|
| | $R$ | $r_м+r_o$ | ср. $R$ | $r_м+r_o$ |
| MgO | 2,102 | 2,12 | (1,94) | 1,96 |
| MnO | 2,223 | 2,22 | (2,07) | — |
| FeO | 2,155 | 2,17 | (2,00) | 2,01 |
| CoO | 2,133 | 2,13 | (1,98) | — |
| NiO | 2,084 | 2,10 | (1,93) | — |
| ZnO | (2,14)* | 2,14 | 1,981 | 1,98 |
| CdO | 2,345 | 2,35 | (2,23) | 2,22 |

* То же значение $R$ для фазы высокого давления со структурой типа NaCl при 1 *атм* [329]

Таблица 24

**Межатомные расстояния в некоторых халькогенидах со структурами типа NaCl, NiAs и ZnS (вюртцит, сфалерит)**

| Соединение | Структурные типы NaCl, NiAs | Структурные типы ZnS | Соединение | Структурные типы NaCl, NiAs | Структурные типы ZnS |
|---|---|---|---|---|---|
| MgS | 2,60 | (2,49) | ZnS | (2,59); 2,50* | 2,34 |
| MnS | 2,61 (α-MnS) | 2,42 (β-MnS) | ZnSe | — | 2,44 |
| β-MnSe | — | 2,52 | ZnTe | — | 2,64 |
| MnTe | — | (2,72) | CdS | (2,76); 2,73* | 2,52 |
| FeS | 2,47 | (2,36) | PbS | 2,97 | — |
| CoS | 2,33 | (2,31) | | | |

* Для фаз высокого давления [329].

1 и 2 соответственно) описываются (каждая по отдельности) уравнением теории регулярных растворов типа уравнения Беккера (104). Тогда появляется возможность использовать экспериментальные данные по зависимости взаимной растворимости компонентов двойной системы от температуры для определения энергий смешения $Q$ (I) и $Q$ (II), а затем теплот полиморфных превращений $\Delta H_{II-I}$ и $\Delta H_{I-II}$ как разностей $Q$ и первого размерного эффекта. Для выделения размерного эффекта необходимо знать $\Delta R$ — разности межатомных расстояний компонентов смеси. В табл. 23 и 24 собраны данные по межатомным расстояниям в окислах и халькогенидах некоторых двухвалентных металлов со структурами типа NaCl и NiAs ($n=6$) и ZnS (сфалерит, вюртцит, $n=4$). Многие полиморфные модификации, приведенные в этих таблицах, являются гипотетическими. Для них меж-

атомные расстояния получены экстраполяцией экспериментальных параметров решетки твердых растворов с соответствующей структурой (эти значения приведены в скобках) [328], см. также ссылки в табл. 25 и 26, а для окислов так же, как сумма новых значений ионных радиусов $r_м + r_0$ [313]. Для некоторых соединений известны межатомные расстояния в фазах высокого давления [329]: они также указаны в таблице. Согласие всех способов оценок между собой в основном хорошее.

Заметим, что для окислов уменьшение $R$ при изменении $n$ от 6 к 4 составляет почти постоянную величину 0,13—0,16 Å, или приблизительно 7—8%. Для халькогенидов нет такой простой зависимости: наряду с очень большим изменением расстояния Zn—S при таком переходе (почти 10%) сульфид кобальта дает необычный пример почти постоянного значения $R$ (уменьшение только на 1%). В табл. 25 и 26 приведены результаты извлечения данных по энергиям смешения и энергиям предпочтения

Таблица 25

**Полуэмпирическая оценка энергий предпочтения октаэдрической координации в окислах двухвалентных металлов (в *ккал/моль*)**

| Система I—II | $Q$ (I) | $Q$ (II) | $\Delta E$ (Zn) | $\Delta E$ (Me) |
|---|---|---|---|---|
| ZnO—MgO [330] | 8,3 | 6,6 | 6,1 | —7,9 |
| ZnO—MnO [331] | 4,5 | 7,0 | 5,4 | —2,9 |
| ZnO—FeO [331] | 7,2 | 5,9 | 5,8 | —7,1 |
| ZnO—CoO [331] | 7,1 | 4,4 | 4,4 | —7,1 |
| ZnO—NiO [331] | 10,1 | 4,2 | 3,7 | —9,7 |
| ZnO—CdO [332] | 9,6 | 10,6 | 2,0 | —3,1 |
| | | | Среднее 4,6±1,0 | |

Таблица 26

**Полуэмпирическая оценка энергий предпочтения октаэдрической координации в халькогенидах двухвалентных металлов (в *ккал/моль*)**

| Система I—II | $Q$ (I) | $Q$ (II) | $\Delta E$ (Zn, Cd) | $\Delta E$ (Me) |
|---|---|---|---|---|
| ZnS—MgS [332] | 6,8 | 10,2 | 10,0 | —4,8 |
| ZnS—α-MnS [334] | 3,7 | — | — | —2,8 |
| ZnSe—α-MnSe [334] | 3,5 | — | — | —2,7 |
| ZnTe—MnTe [334] | 3,3 | — | — | —2,6 |
| ZnS—FeS [335] | 3,0 | — | — | —3,0 |
| ZnS—CoS [336] | 5,0 | — | — | —4,9 |
| CdS—PbS [337] | — | 6,0 | 2,8 (Cd) | — |

октаэдрической координации из экспериментальных диаграмм состояния двойных окисных и халькогенидных систем на основе приближения уравнений (109′) и (110′). Энергии предпочтения обозначены $\Delta E$; они имеют отрицательный знак при предпочтении октаэдрического окружения и положительный знак при предпочтении тетраэдрической конфигурации. Ошибка этих полуэмпирических оценок хорошо характеризуется сравнением шести независимых определений $\Delta E$(Zn) в окислах: среднее отклонение от среднего значения $\pm 1$ *ккал*.

Другую оценку ошибки можно получить из сопоставления данных табл. 25 и 26 с доступными сейчас прямыми определениями теплот полиморфных переходов. Эти данные известны для превращения β-MnS (тип вюртцита) $\rightarrow$ α-MnS (тип NaCl), $\Delta H = -1{,}2$ *ккал* [338]. Средняя величина для энергии предпочтения октаэдрической координации двухвалентным марганцем в различных халькогенидах, полученная из табл. 26, составляет —2,7 *ккал*, что на 1,5 *ккал* отличается от прямого определения. Такое расхождение вполне понятно, так как полуэмпирический подход, основанный на уравнениях (109′) и (110′), включает в $\Delta E$ вместе с $\Delta H_{\text{I–II}}$ еще и некоторую добавку за счет различия характеров связи компонентов твердого раствора (первый член уравнений (109), (110)). Оценки из $P$—$T$ диаграмм (на основе уравнения Клаузиуса—Клапейрона) дают для теплот полиморфных переходов вюртцит $\rightarrow$ NaCl соединений ZnO и CdS 4,6 и 2,5 *ккал* соответственно [329], что находится в превосходном согласии с расчетами энергий предпочтения тетраэдра цинком в окислах (среднее значение, см. табл. 25) и кадмием в сульфидах (см. табл. 26). Термодинамическая оценка (изучение равновесия твердого раствора с газовой фазой $CO+CO_2$) [236] дает следующие величины свободных энергий перехода от структуры цинкита к структуре NaCl (при 1050° С): $\Delta G_{323} = +5{,}8$; —4,3; —8,7 *ккал/моль* для ZnO, CoO и NiO соответственно, что довольно близко к $\Delta E$ в табл. 25. Подобным же методом при изучении твердых растворов FeO—ZnO определена [339] энтальпия полиморфного перехода ZnO (цинкит) $\rightarrow$ ZnO (тип NaCl), равная 4,8—6,7 *ккал* и практически совпадающая со значением $\Delta E$(Zn) для этого раствора в табл. 25 (5,8 *ккал*).

На рис. 39 показаны энергии предпочтения октаэдрической (со знаком минус) и тетраэдрической координаций для ряда двухвалентных металлов в соединениях нескольких типов. Для простых окислов и халькогенидов использованы результаты табл. 25 и 26, для ортосиликатов значения $\Delta E$ получены из аналогичного анализа диаграмм состояния систем $Mg_2SiO_4$—$Zn_2SiO_4$ [330], $Fe_2SiO_4$—$Zn_2SiO_4$ [340], $Co_2SiO_4$—$Zn_2SiO_4$ [341], а для сложных окислов со структурой шпинели приведены эмпирические термохимические данные из работы [239]. На рис. 39 показаны также известные оценки энергий предпочтения, основанные на теории кристаллического поля [342, 343], для некоторых переход-

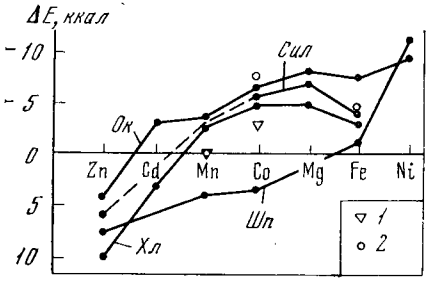



**Рис. 39.** Энергии предпочтения октаэдрических положений для некоторых двухвалентных металлов в простых окислах (*ок*), ортосиликатах (*сил*), кислородных шпинелях (*шп*) и халькогенидах (*хл*)

Оценки по теории кристаллического поля:
*1* — данные [342];
*2* — данные [343]

ных металлов. Основной вывод, который следует из рассмотрения рис. 39, сводится к тому, что энергия предпочтения определенной координации данным металлом существенно изменяется от одной группы соединений к другой. Так, $\Delta E$ в халькогенидах на 3—6 *ккал* ниже, чем в соответствующих окислах. Это соответствует хорошо известной в кристаллохимии закономерности уменьшения координационного числа с ростом ковалентности химической связи. $\Delta E$ в ортосиликатах систематически несколько ниже, чем в окислах, хотя характеры связей Me—O близки, что можно объяснить значительно бóльшим размером иона $[SiO_4]^{4-}$ по сравнению с $O^{2-}$ и, следовательно, классическим эффектом соотношения радиусов.

Независимым способом проверки справедливости этого основного вывода является сопоставление с данными о термодинамических параметрах полиморфных переходов в условиях высоких давлений [329]. Действительно, если ZnO переходит в структуру типа NaCl при давлении 110 *кбар*, то ZnS при давлении, намного большем — 180 *кбар*. Для соединений кадмия параметры переходов в соответствии с положением $\Delta E$(Cd) на рис. 39, намного ниже: CdS переходит в структуру NaCl уже при 20 *кбар*, а CdO кристаллизуется в этой структуре при обычных условиях. Сульфид Mn, как уже отмечалось, может быть получен при обычных условиях в трех модификациях со структурами NaCl, вюртцита и сфалерита, хотя две последние являются в этих условиях метастабильными. Заметим, что теория кристаллического поля дает для энергии октаэдрического предпочтения $Fe^{II}$ и $Co^{II}$, значения, близкие к полуэмпирическим, тогда как для $Mn^{II}$ она недооценивает, а для $Ni^{II}$ —значительно переоценивает ее. Вообще же, поскольку эта теория учитывает только один фактор — стабилизацию в кристаллическом поле благодаря расщеплению энергетических уровней 3*d*-электронов, то можно заключить, в согласии с мнением Бляссе [344], что простая теория кристаллического поля в большинстве случаев завышает эффект стабилизации.

Особый характер носит кривая $\Delta E$ для кислородных шпинелей: почти для всех двухвалентных металлов предпочтение ок-

таэдров в них существенно уменьшается по сравнению с окислами, силикатами и даже сульфидами. Возможно, это связано с чисто электростатической стабилизацией этих сравнительно крупных и невысоко заряженных катионов в тетраэдрах, расстояние между которыми значительно больше, чем между октаэдрами в структуре шпинели [344]. Возможно также, что шпинели занимают в этом отношении исключительное положение.

Проверить существование эффекта «тетраэдрической стабилизации» в шпинелях можно, если рассчитать тепло́ты полиморфных превращений ортосиликатов со структурой оливина в структуру типа шпинели как разности соответствующих значений $\Delta E$ (см. рис. 39). При этом переходе двухвалентные катионы остаются в октаэдрических окружениях, но мольные объемы уменьшаются почти на 10% за счет значительного сближения катионных октаэдров между собой. Из такого расчета получаем для $Mg_2SiO_4$ и $Fe_2SiO_4$ 7,8 и 3,5 *ккал* в очень хорошем согласии с термодинамическими оценками теплот этих переходов: 7,6 и 3,5 *ккал* соответственно [345]. Кроме того, давления этих превращений, определенные для ряда ортосиликатов [329] ($Mg_2SiO_4$ — 130; $Co_2SiO_4$ — 70; $Fe_2SiO_4$ — 70; $Ni_2SiO_4$ — 30 *кбар*), следуют параллельно изменениям $\Delta E$ (см. рис. 39).

Аналогичным способом были определены теплоты полиморфных превращений тенорит CuO → тип NaCl в системах CuO—MgO, CuO—CoO и CuO—NiO [346]. Энергия предпочтения октаэдрической координации по отношению к плоской квадратной (сильно вытянутый по одной оси октаэдр) оказалась следующей: 5,0±0,3; —7,4; —8,9 *ккал* для Cu, Co и Ni соответственно. Известно, что плоская квадратная координация, характерная для $Cu^{II}$, является следствием эффекта Яна—Теллера, приводящего к искажению симметричного окружения и снятию тем самым энергетического вырождения девяти 3*d*-уровней иона $Cu^{2+}$ [347]. Дополнительная стабилизация за счет эффекта Яна—Теллера была определена для гидратированного иона $Cu^{2+}$ приблизительно в 8 *ккал* [348] (ср. для окислов $\Delta E = 5$ *ккал*).

Предложенный метод определения теплот полиморфных переходов может быть применен, конечно, и для других групп соединений. Например, для щелочных галогенидов обычен структурный переход NaCl⇄CsCl. Если компоненты изоморфной смеси неизоструктурны, как в системах RbCl—CsCl, RbBr—CsBr и RbI—CsI, то теплоты смешения достигают в средних составах 2—3 *ккал/моль*, т. е. значительно больше, чем обычные величины $\Delta H_{см}$ для щелочных галогенидов (см. рис. 6), что свидетельствует о вкладе теплот полиморфных превращений в общий тепловой эффект [349]*. Непосредственные калориметрические измерения в системе RbCl—CsCl дают теплоту смеше-

* Анализ давления паров над твердыми растворами, измеренных эффузионным методом Кнудсена.

ния, зависимость которой от состава описывается формулой [350]:

$$\Delta H_{см}\ (кал/моль) = 780\, x_1 x_2 [1 - 0{,}851 \cdot (1 - 2\, x_2)] + 740\, x_2,$$

где $x_2$ — мольная доля CsCl. Заметим, что это уравнение практически повторяет по форме (109), (110), где первый член обязан эффекту различия размеров, а второй — теплоте полиморфного перехода CsCl в структуру типа NaCl. Полученное в [350] значение $\Delta H_{I-II} = 740$ *кал/моль* хорошо согласуется с другими данными (690—700 *кал/моль*) для теплоты этого перехода.

### Изоморфная смесимость в многокомпонентных системах [351]

В природной среде минералообразования очень часто возникают ситуации, которые не могут быть сведены к простейшему случаю бинарных (или псевдобинарных) систем. Большинство минералов представляет собой изоморфные смеси не двух, а трех и большего числа компонентов. Поэтому важно выяснить основные черты взаимного влияния компонентов в таких смесях. Относительно легко получить представление о том, как изменяется энтропия смешения при увеличении числа компонентов. Конфигурационная энтропия смешения $n$-компонентного регулярного раствора равна энтропии смеси $n$ идеальных газов и дается суммой

$$\Delta S_{см} = -Nk\,(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2 + \ldots + x_n \ln x_n) = \\ = -Nk \sum_{i}^{n} x_i \ln x_i, \qquad (111)$$

где $x_i$ — мольная доля $i$-компонента.

На рис. 40 изображена поверхность энтропии смешения трехкомпонентного раствора. Можно видеть, что она имеет максимум в центре концентрационного треугольника, т. е. при равных концентрациях всех трех компонентов ($x_i = 1/3$). Подобным образом в общем случае $n$ компонентов максимум энтропии смешения достигается при равенстве концентраций всех компонентов ($x_i = 1/n$) и возрастает в зависимости от числа компонентов по логарифмическому закону

$$\Delta S_{см}^{max} = -Nk \sum \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} = Nk \ln (n). \qquad (112)$$

На рис. 41 показана зависимость максимума энтропии многокомпонентного раствора от числа компонентов. Можно заключить, что увеличение числа компонентов значительно повышает энтропию смешения, что в свою очередь содействует расширению пределов изоморфизма (другими словами, устойчивости изоморфной смеси в более широком интервале температур и со-

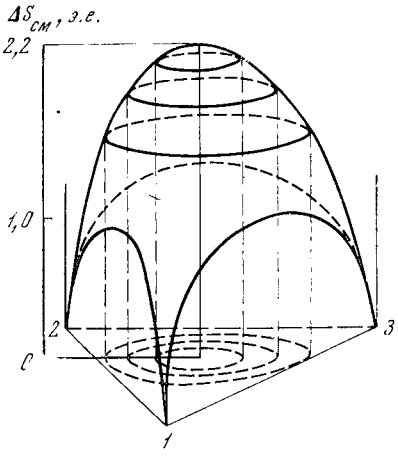



**Рис. 40.** Энтропия смешения трехкомпонентного идеального раствора

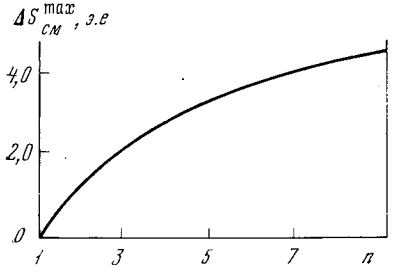



**Рис. 41.** Зависимость максимальной величины энтропии смешения от числа компонентов идеального раствора

ставов). Однако в случае реальных смесей, обладающих определенной энергией смешения, которая, как и энтропия, изменяется некоторым образом при увеличении числа компонентов, этот вывод останется правильным только, если в полной величине свободной энергии смешения $\Delta G_{см}$ изменение теплоты смешения не будет целиком (или с избытком) компенсировать рост энтропийного фактора:

$$\Delta G_{см} = \Delta H_{см} - T\Delta S_{см}.$$

Рассмотрим вопрос о поведении энергии (и теплоты) смешения многокомпонентной смеси в зависимости от состава. Для упрощения задачи используем вначале идеализированную модель трехкомпонентной изоморфной смеси чисто ионных веществ. Пусть, кроме того, все компоненты смеси изоструктурны и изовалентны и их межатомные расстояния образуют неравенство $R_1 < R_2 < R_3$. Обозначим разности межатомных расстояний следующим образом:

$$R_2 - R_1 = \Delta R_{21}; \quad R_3 - R_1 = \Delta R_{31}; \quad R_3 - R_2 = \Delta R_{32}.$$

Предположим также, что среднее межатомное расстояние $R$ в твердом растворе складывается аддитивно из расстояний в чистых компонентах (правило Вегарда):

$$R = x_1 R_1 + x_2 R_2 + x_3 R_3, \tag{113}$$

или, учитывая, что $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, получим

$$R = \begin{cases} R_1 + x_2 \Delta R_{21} + x_3 \Delta R_{31}, \\ R_2 - x_1 \Delta R_{21} + x_3 \Delta R_{32}, \\ R_3 - x_1 \Delta R_{31} - x_2 \Delta R_{32}. \end{cases} \tag{113'}$$

Теперь мы можем найти электростатическую (маделунговскую) часть теплоты смешения $\Delta H_{\text{см}}$ (I) трехкомпонентной смеси как разность между энергией взаимодействия ионов в твердом растворе и в механической смеси трех чистых компонентов того же состава:

$$\Delta H_{\text{I}} \sim -\frac{1}{R} + x_1 \frac{1}{R_1} + x_2 \frac{1}{R_2} + x_3 \frac{1}{R_3}. \qquad (114)$$

Знак пропорциональности вместо знака равенства употребляется в уравнении (114) потому, что в числителях всех членов справа опущены для краткости общие постоянные множители вида $Az_{\text{м}}z_{\text{х}}e_0^2$ ($A$ — константа Маделунга, $z_{\text{м}}$ и $z_{\text{х}}$ — заряды ионов, $e_0$ — заряд электрона). Перейдем теперь с помощью уравнения (113′) к следующим выражениям для межатомных расстояний в чистых компонентах:

$$\begin{aligned} R_1 &= R - x_2\Delta R_{21} - x_3\Delta R_{31}; \\ R_2 &= R + x_1\Delta R_{21} - x_3\Delta R_{32}; \\ R_3 &= R + x_1\Delta R_{31} + x_2\Delta R_{32}. \end{aligned} \qquad (113'')$$

Подставляя их в (114), разлагая в степенные ряды и отбрасывая члены с малыми параметрами $(\Delta R_{ij}/R)^n = \delta_{ij}^n$ в степенях $n$ выше 2, найдем

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{I}} \sim -\frac{1}{R} + x_1 \frac{1}{R - x_2\Delta R_{21} - x_3\Delta R_{31}} + x_2 \frac{1}{R + x_1\Delta R_{21} - x_3\Delta R_{32}} + \\ + x_3 \frac{1}{R + x_1\Delta R_{31} + x_1\Delta R_{32}} = -\frac{1}{R}\{1 - x_1[1 + x_2\delta_{21} + x_2^2\delta_{21}^2 + \\ + \ldots + x_3\delta_{31} + x_3^2\delta_{31}^2 + \ldots] - x_2[1 - x_1\delta_{21} + x_1^2\delta_{21}^2 + \ldots \\ \ldots + x_3\delta_{32} + x_3^2\delta_{32}^2 + \ldots] - x_3[1 - x_1\delta_{31} + x_1^2\delta_{31}^2 + \ldots - \\ - x_2\delta_{32} + x_2^2\delta_{32}^2 + \ldots]\} = \frac{1}{R}(x_1x_2^2\delta_{21}^2 + x_1x_3^2\delta_{31}^2 + x_2x_1^2\delta_{21}^2 + \\ + x_2x_3^2\delta_{32}^2 + x_3x_1^2\delta_{31}^2 + x_3x_2^2\delta_{32}^2) = \frac{1}{R}[x_1x_2\delta_{21}^2 + x_1x_3\delta_{31}^2 + \\ + x_2x_3\delta_{32}^2 - x_1x_2x_3(\delta_{21}^2 + \delta_{31}^2 + \delta_{32}^2)]. \end{aligned} \qquad (115)$$

Аналогично тому, как было найдено ранее для двухкомпонентных систем, окончательное выражение для теплоты смешения, которое можно получить при последовательном учете немаделунговских (короткодействующих) сил взаимодействия, а также отклонения химической связи от чисто ионного типа (но при условии одинаковых или весьма близких степеней ионности компонентов), определяется размерным фактором типа (115) с

некоторым постоянным множителем. Обозначим последний $a$ и запишем окончательно

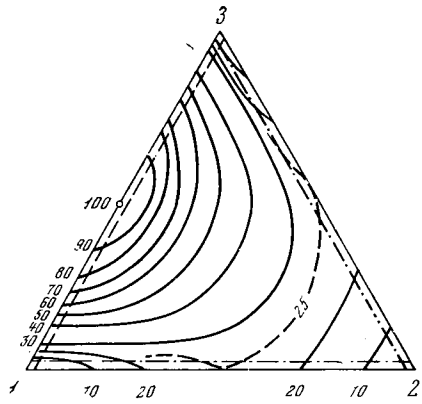
$$\Delta H_{\text{см}} = a\,[x_1x_2(1-x_3)\,\delta_{21}^2 + x_1x_3(1-x_2)\,\delta_{31}^2 + x_2x_3(1-x_1)\,\delta_{32}^2]. \tag{116}$$

Очевидно, что с увеличением числа компонентов роль последнего члена в уравнении (115) становится относительно малой и поэтому приближенно

$$\Delta H_{\text{см}} \simeq a \sum_{i,j}{}' x_i x_j \delta_{ij}^2 = \sum_{i,j}{}' x_i x_j Q_{ij}. \tag{116'}$$

Здесь штрих при знаке суммы обозначает, что $i \neq j$. Из (116′) следует, что теплота смешения многокомпонентной системы может быть найдена по простому правилу из теплот смешения в отдельных бинарных системах (множитель $a$, очевидно, совпадает с соответствующим множителем для двойных изоморфных смесей). Формула (116′) позволяет дать графический анализ взаимного влияния компонентов изоморфной смеси при различных соотношениях их концентраций и размерных факторов. На рис. 42 изоэнергетическими линиями (в относительной шкале) изображена проекция поверхности энтальпии смешения в тройной системе, в которой компоненты 1 и 2, 2 и 3 попарно одинаково отличаются по размерному фактору (например, $\delta_{12}=\delta_{32}=0{,}1$), а различие компонентов 1 и 3 вдвое больше ($\delta_{31}=0{,}2$, так как $\Delta R_{31}=\Delta R_{21}+\Delta R_{32}$). Эта диаграмма отчетливо указывает на некоторое уменьшение $\Delta H_{\text{см}}$ при малых добавках компонента 2 по сравнению с теплотами смешения в двойной системе 1—3. Это означает, что добавление промежуточного по размерам компонента 2 будет способствовать взаимной растворимости относительно далеких по свойствам компонентов 1 и 3.

Наоборот, при малых количествах компонента 3 теплота смешения возрастает относительно соответствующих значений в двойной системе 1—2, особенно в области составов, богатых компонентом 1; это означает, что добавление компонента изоморфной смеси, больше отличающегося по размеру от компонента-хозяина, чем основная примесь, затрудняет образование изоморфной смеси. Очевидно, тот же характер влияния на смесимость обнаруживает небольшая добавка компонента 1, более мелкого по размерам, чем компонент-хозяин 3 и основная примесь 2. Впрочем, если учесть относительно небольшое действие размерной полярности изоморфизма, которое не было принято во внимание при построении диаграммы и которое приводит к некоторой асимметрии теплот смешения в исходных двойных системах, то влияние более мелкого компонента окажется не столь резким.



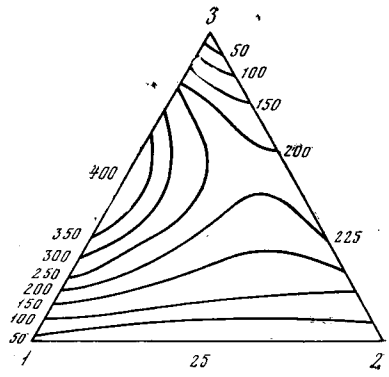




**Рис. 42.** Диаграмма энтальпий смешения (в относительных единицах) для трехкомпонентной системы при следующем различии размеров компонентов $\delta_{21}=\delta_{32}=0{,}1$; $\delta_{31}=0{,}2$

**Рис. 43.** Проекция поверхности энтальпий смешения (в относительных единицах) при следующих различиях размеров компонентов $\delta_{21}=0{,}1$; $\delta_{32}=0{,}3$; $\delta_{31}=0{,}4$

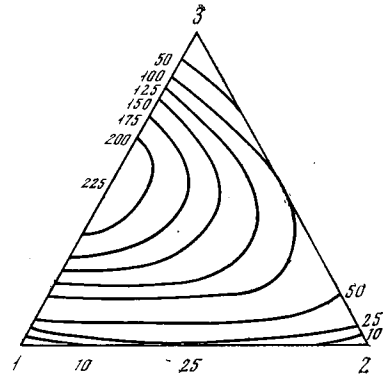



**Рис. 44.** Проекция поверхности энтальпий смешения при следующем различии характеров химической связи пар компонентов

$\Delta\varepsilon_{21}=0{,}1$;
$\Delta\varepsilon_{32}=0{,}2$;
$\Delta\varepsilon_{31}=0{,}3$

Если рассмотреть другой случай, в котором велико различие размеров в двух из трех двойных систем (например, $\delta_{21}=0{,}1$; $\delta_{32}=0{,}3$; $\delta_{31}=0{,}4$), то наиболее характерной чертой поведения $\Delta H_{см}$ (рис. 43), отличающей этот случай от предыдущего, является следующая: даже небольшие примеси компонента 3 препятствуют взаимной смесимости во всем ряду составов вблизи двойной системы 1—2, так как существенно повышают теплоты смешения вдоль сечений, параллельных линии 1—2.

Интересно проанализировать также другой крайний случай, когда три компонента различаются не размерами, а только ха-

рактерами химической связи. Допустим, что степени ионности компонентов составляют ряд $\varepsilon_1<\varepsilon_2<\varepsilon_3$, $\Delta\varepsilon_{21}=\varepsilon_2-\varepsilon_1$, $\Delta\varepsilon_{32}=\varepsilon_3-\varepsilon_2$, $\Delta\varepsilon_{31}=\varepsilon_3-\varepsilon_1$. Предположим также, что изоморфная смесь характеризуется аддитивностью ионностей отдельных компонентов:

$$\varepsilon=x_1\varepsilon_1+x_2\varepsilon_2+x_3\varepsilon_3. \tag{117}$$

Тогда теплота смешения трехкомпонентной смеси будет пропорциональна следующему выражению:

$$\Delta H_I\sim-\frac{1}{R}\left[(x_1\varepsilon_1+x_2\varepsilon_2+x_3\varepsilon_3)^2-x_1\varepsilon_1^2-x_2\varepsilon_2^2-x_3\varepsilon_3^2\right]=$$

$$=\frac{1}{R}\left[x_1x_2(\varepsilon_1-\varepsilon_2)^2+x_1x_3(\varepsilon_1-\varepsilon_3)^2+x_2x_3(\varepsilon_2-\varepsilon_3)^2\right]=$$

$$=\frac{1}{R}\left[x_1x_2(\Delta\varepsilon_{21})^2+x_1x_3(\Delta\varepsilon_{31})^2+x_2x_3(\Delta\varepsilon_{32})^2\right]. \tag{118}$$

Этот результат снова показывает, что энергетические свойства тройной (и, очевидно, любой многокомпонентной) смеси могут быть простым путем получены из свойств отдельных двойных систем. Для смеси $n$ компонентов получаем, обобщая результат (118):

$$\Delta H_{\text{см}}=b\sum_{i,j}{}'x_ix_j(\Delta\varepsilon_{ij})^2. \tag{118'}$$

Здесь штрих у знака суммы означает, что $i\neq j$. Множитель $b=332\,Ae_0^2/R$. На рис. 44 показана проекция теплот смешения в тройной системе, характеризующейся следующими различиями степеней ионности компонентов: $\Delta\varepsilon_{21}=0{,}1$; $\Delta\varepsilon_{32}=0{,}2$; $\Delta\varepsilon_{31}=0{,}3$. Как и следовало ожидать из вида уравнения (118), общий характер изменения $\Delta H_{\text{см}}$ с составом изоморфной смеси одинаков для обоих крайних случаев (ср. рис. 42—44). Наконец, совмещая уравнения (116′) и (118′), получим для общего случая различия как размеров, так и характеров химической связи компонентов некоторой многокомпонентной изоморфной смеси:

$$\Delta H_{\text{см}}=a\sum_{i,j}{}'x_ix_j\delta_{ij}^2+b\sum_{i,j}{}'x_ix_j(\Delta\varepsilon_{ij})^2=\sum_{ij}{}'\Delta H_{ij}. \tag{119}$$

Вывод из этого уравнения достаточно очевиден: энергетическое поведение многокомпонентной изоморфной смеси целиком определяется теплотами смешения в отдельных двойных системах, на которые можно ее разделить, причем имеет значение не то, каково происхождение бинарных энергий смешения $\Delta H_{\text{см}}$: преимущественно из-за различия в размерах, или в основном из-за различия характеров связи, или из-за того и другого вместе, а только полная величина этих бинарных слагаемых. Из (111) и (119) для свободной энергии смешения $\Delta G_{\text{см}}$ многоком-

понентного раствора следует

$$\Delta G_{\text{см}} = \sum_{i,j}^{n}{}' x_i x_j Q_{ij} + NkT \sum_{i}^{n} x_i \ln x_i. \qquad (120)$$

Если $Q_{ij}$ не зависит от состава, то (120) соответствует модели строго регулярных растворов (простых смесей). Так, для трехкомпонентной системы получим из (120) и (116′) следующие уравнения коэффициентов активности компонентов:

$$\begin{aligned} NkT \ln \gamma_1 &= \Delta \bar{H}_1 = \Delta H_{\text{см}} - x_2 \frac{\partial \Delta H_{\text{см}}}{\partial x_2} - x_3 \frac{\partial \Delta H_{\text{см}}}{\partial x_3} = \\ &= x_2^2 Q_{12} + x_3^2 Q_{13} - 2x_2 x_3 Q_{23} + x_2 x_3 Q; \qquad (116'') \\ NkT \ln \gamma_2 &= x_3^2 Q_{23} + x_1^2 Q_{12} - 2x_1 x_3 Q_{13} + x_1 x_3 Q; \\ NkT \ln \gamma_3 &= x_1^2 Q_{13} + x_2^2 Q_{23} - 2x_1 x_2 Q_{12} + x_1 x_2 Q, \end{aligned}$$

где $Q = Q_{12} + Q_{23} + Q_{13}$, которые совпадают с уравнениями регулярной модели трехкомпонентных смесей, приведенными в известной монографии И. Пригожина и Р. Дефэя [352]. Более точное приближение, выраженное уравнением (116), соответствует существенно иному представлению для коэффициентов активности компонентов тройной смеси

$$\begin{aligned} NkT \ln \gamma_1 &= x_2^2 Q_{12} + x_3^2 Q_{13} - 2x_2 x_3 Q_{23} + 2x_1 x_2 x_3 Q; \\ NkT \ln \gamma_2 &= x_1^2 Q_{12} + x_3^2 Q_{23} - 2x_1 x_3 Q_{13} + 2x_1 x_2 x_3 Q; \qquad (116''') \\ NkT \ln \gamma_3 &= x_1^2 Q_{13} + x_2^2 Q_{23} - 2x_1 x_2 Q_{12} + 2x_1 x_2 x_3 Q, \end{aligned}$$

которое отличается от (116″) видом последнего члена и, вероятно, более полно учитывает взаимное влияние компонентов смеси, хотя все еще не отражает зависимости $Q_{ij}$ от состава. Вообще для $n$-компонентной смеси из теории строго регулярных растворов получим

$$NkT \ln \gamma_k = \sum_{i=1}^{n}{}' x_i^2 Q_{ik} + \sum_{i=1}^{n-1}{}' \sum_{j=2}^{n}{}' x_i x_j (Q - 2Q_{ij}),$$

а из энергетической модели $(i<j)$

$$NkT \ln \gamma_k = \sum_{i=1}^{n}{}' x_i^2 Q_{ik} + 2 \sum_{\substack{i=1 \\ (i<j)}}^{n-1}{}' \sum_{j=2}^{n}{}' x_1 x_2 \ldots x_n (Q - Q_{ij}/x_k).$$

Обращая теперь внимание также и на концентрационную зависимость многокомпонентных теплот смешения (см. рис. 42—44), полезно в качестве некоторого общего итога проведенного выше теоретического анализа сформулировать следующие пра-

вила влияния третьего компонента на изоморфизм некоторых двух других:

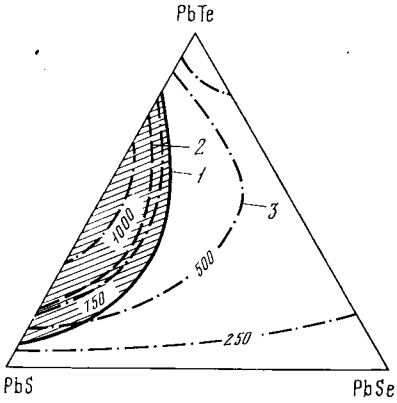
1) добавление третьего компонента, теплóты смешения которого с другими двумя меньше, чем последних друг с другом, способствует расширению пределов изоморфизма;

2) добавление третьего компонента, теплóты смешения которого по отдельности с двумя другими больше, чем последних друг с другом, препятствует изоморфизму (т. е. сужает его пределы) во всем ряду составов;

3) если третий компонент труднее смешивается только с одним из двух главных компонентов, чем они между собой, то он становится препятствием изоморфной смесимости лишь в области больших концентраций этого главного компонента смеси.

Первое из этих правил иллюстрируется рис. 45, на котором изображена тройная система галенит PbS — клаусталит PbSe — алтаит PbTe [353]. Можно видеть, что в разрезах этой системы, параллельных стороне PbS—PbTe, изоморфная смесимость при 850° С увеличивается с повышением содержания промежуточного компонента PbSe до тех пор, пока при ~20 мол.% PbSe она не становится непрерывной. Так как межатомное расстояние $R$(Pb—Se) = 3,06 Å находится почти точно посередине между $R$(Pb—S) = 2,97 и $R$(Pb—Te) = 3,22 Å, а характеры химических связей во всех трех компонентах изоморфной смеси весьма близки, то рассматриваемый случай очень близко соответствует тому, который ранее был описан уравнением (116). Действительно, нанесенные на рис. 45 изоэнтальпии смешения ведут себя подобно тем, которые были изображены на рис. 42. Как и следовало ожидать, пределы изоморфизма расширяются симбатно с понижением поверхности положительных значений $\Delta H_{см}$, причем область несмесимости ограничена почти точно одной из изоэнтальпийных кривых (750 *кал/моль*). Это дает простой приближенный способ расчета областей несмесимости в подобных многокомпонентных системах, если известны границы изоморфизма (при определенной температуре) в некоторых из двойных систем: граница несмесимости проводится вдоль изоэнтальпийных линий, начинающихся в двойных системах в точках разрыва смесимости (при этой же температуре).

Другой путь сводится к переходу на способ расчета, разработанный для бинарных случаев. Для этого рассматривается серия псевдобинарных разрезов с фиксированным содержанием третьего компонента (последовательный ряд разрезов, параллельных одной из сторон треугольника). Роль крайних (чистых) компонентов в таких разрезах играют твердые растворы с составами, которые отвечают точкам пересечений псевдобинарного разреза со сторонами треугольника. Необходимые для расчета такие свойства этих чистых компонентов, как средние межатомные расстояния, степени ионности связи, находятся по правилам аддитивности из свойств истинных чистых компонен-



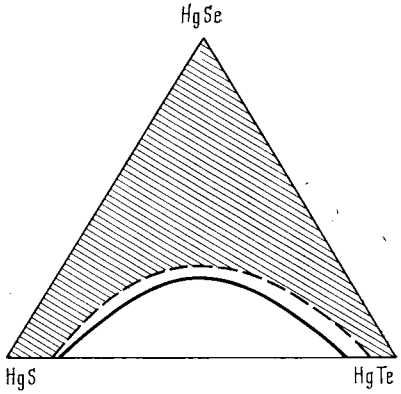




**Рис. 45.** Несмесимость в тройной системе галенит PbS — клаусталит PbSe—алтаит PbTe при 850° С

*1* — экспериментальная; *2* — рассчитанная граница смесимости; *3* — изоэнтальпии, кал/моль

**Рис. 46.** Область несмесимости (не заштрихована) кубических халькогенидов ртути HgS—HgSe—HgTe при 300° С; теоретическая граница показана штрихами

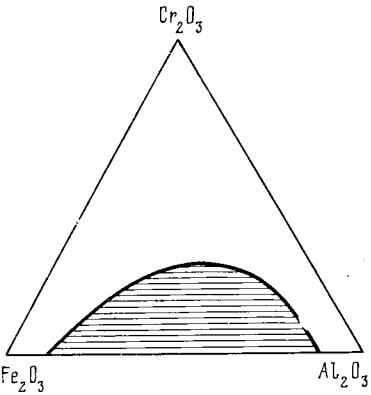



**Рис. 47.** Изоморфная смесимость в системе корунд $Al_2O_3$— гематит $Fe_2O_3$—$Cr_2O_3$ при 1250° С (область несмесимости заштрихована)

тов. В этом способе расчета одновременно занижаются по сравнению с их действительными значениями как значения энтальпии смешения $\Delta H_{см}$, так и энтропии смешения $\Delta S_{см}$, и поскольку эти изменения отчасти компенсируют друг друга в окончательном значении свободной энергии смешения $\Delta G_{см}$, то ошибка в расчете пределов изоморфизма оказывается невелика. На рис. 45 показана рассчитанная таким образом граница несмесимости в системе PbS—PbSe—PbTe при 850° С. Можно видеть, что она неплохо согласуется с экспериментальной. Подобным образом была определена и область несмесимости кубических халькоге-

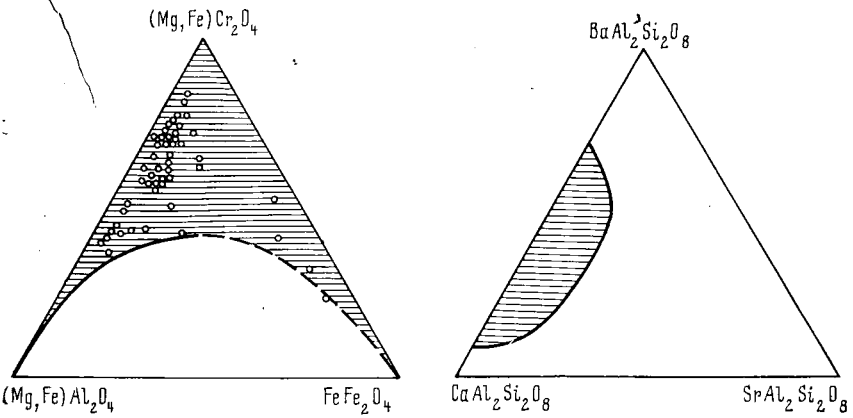



**Рис. 48.** Область существования в природных условиях тройной изоморфной смеси шпинель — хромит — магнетит

**Рис. 49.** Экспериментальные данные [355] о взаимной растворимости кристаллических фаз при 1300° С в тройной Ca—Sr—Ba алюмосиликатной системе (область несмесимости заштрихована)

нидов ртути HgS—HgSe—HgTe (рис. 46), изученных экспериментально в работе [301].

Полуколичественные оценки или качественные представления об изоморфной смесимости в многокомпонентных системах можно получить из пределов взаимной растворимости вдоль отдельных двойных сечений. Основа этих представлений остается той же, что и прежде, так как пределы изоморфизма прямо связаны с величинами теплот смешения, вернее, критическая температура $T_{кр}$ распада твердых растворов пропорциональна энергии смешения (4). Поэтому высокие температуры начала распада, или, что то же самое, узкие границы изоморфизма при более низких температурах, указывают на большие значения теплот смешения, а устойчивость непрерывных или широких твердых растворов при низких температурах — на малые теплоты смешения.

Сопоставление данных о поведении твердых растворов в двойных системах позволяет предсказать общий вид тройных и более сложных диаграмм изоморфизма (диаграмм субсолидусных фазовых отношений). Так, при рассмотрении тройной системы корунд $\alpha$-$Al_2O_3$— гематит $Fe_2O_3$—$Cr_2O_3$ следует принять во внимание, что в двойных системах $Fe_2O_3$—$Cr_2O_3$ и $Al_2O_3$—$Cr_2O_3$ существуют непрерывные ряды твердых растворов, по крайней мере при высоких температурах, а в системе $Al_2O_3$—$Fe_2O_3$ имеет место разрыв смесимости вплоть до 1600° С и выше [299]. Отсюда следует вывод, что энергия смешения в системе $Al_2O_3$—$Fe_2O_3$ намного больше, чем в двух других двойных системах

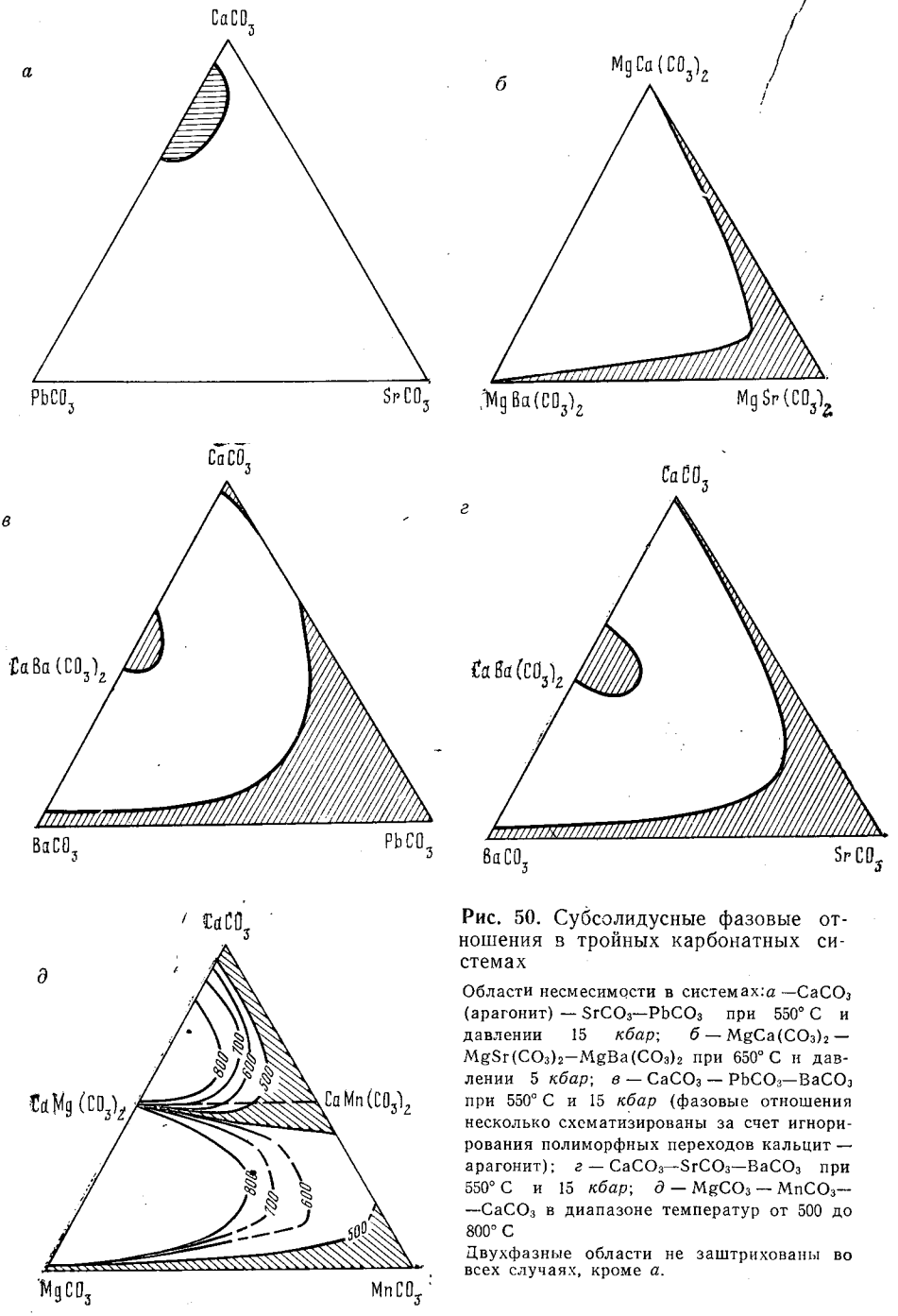



**Рис. 50.** Субсолидусные фазовые отношения в тройных карбонатных системах

Области несмесимости в системах: *а* — $CaCO_3$ (арагонит) — $SrCO_3$—$PbCO_3$ при 550° С и давлении 15 *кбар*; *б* — $MgCa(CO_3)_2$ — $MgSr(CO_3)_2$—$MgBa(CO_3)_2$ при 650° С и давлении 5 *кбар*; *в* — $CaCO_3$ — $PbCO_3$—$BaCO_3$ при 550° С и 15 *кбар* (фазовые отношения несколько схематизированы за счет игнорирования полиморфных переходов кальцит — арагонит); *г* — $CaCO_3$—$SrCO_3$—$BaCO_3$ при 550° С и 15 *кбар*; *д* — $MgCO_3$ — $MnCO_3$— —$CaCO_3$ в диапазоне температур от 500 до 800° С

Двухфазные области не заштрихованы во всех случаях, кроме *а*.

$Al_2O_3$—$Cr_2O_3$ и $Fe_2O_3$—$Cr_2O_3$. По первому из установленных выше правил это означает, что переход от малых к более высоким содержаниям промежуточного компонента $Cr_2O_3$ должен уменьшать разрыв смесимости. Действительно, экспериментальная тройная диаграмма (рис. 47) подтверждает это. Аналогичный характер носит изоморфная смесимость в системе шпинель $(Mg, Fe)Al_2O_4$— хромит $(Mg, Fe)Cr_2O_4$— магнетит $Fe^{II}Fe_2^{III}O_4$ при температурах кристаллизации этих минералов в природных условиях (рис. 48) [354]. Как и следовало ожидать, экспериментальные результаты [355] указывают на промежуточную роль Sr компонента в тройной Ca—Sr—Ba алюмосиликатной системе (рис. 49).

Очень подробно изучены субсолидусные фазовые отношения в тройных карбонатных системах [356, 357]. Рис. 50, *а*, *б* изображает довольно простые изотермические разрезы в системах $CaCO_3$ (арагонит) — $SrCO_3$—$PbCO_3$ и $MgCa(CO_3)_2$—$MgSr(CO_3)_2$—$MgBa(CO_3)_2$, в которых Sr компонент выступает в качестве промежуточного и устраняет разрыв смесимости двух других [356]. Если тройная система осложняется образованием промежуточных соединений, как это происходит, например, в системе кальцит $CaCO_3$— магнезит $MgCO_3$— родохрозит $MnCO_3$, в которой появляются двойные соли-минералы доломит $CaMg(CO_3)_2$ и кутнагорит $CaMn(CO_3)_2$, то изоморфная смесимость тем не менее сохраняет в основном тот же характер, хотя возникают обычно два или несколько полей (рис. 50, *в*, *г*), иногда разделенных более или менее широкими «языками» твердых растворов между двойными солями (рис. 50, *д*, заимствованный из [357]). Если в этой последней системе роль промежуточного компонента принадлежит карбонату Mn, то в тройной системе $MgCO_3$—$FeCO_3$—$MnCO_3$ она переходит к карбонату Fe: как показывают геохимические наблюдения [315], при отсутствии примеси $FeCO_3$ магнезит не содержит марганца. Подобным образом содержание Mn в оливинах $(Mg, Fe)_2SiO_4$ повышается с увеличением их железистости. Наиболее существенный общий вывод из проведенного здесь теоретического анализа и рассмотрения экспериментальных данных заключается в том, что основные черты изоморфной смесимости в многокомпонентных системах могут быть выведены из свойств отдельных бинарных систем.

### Основные выводы

1. Энергетическая теория смесимости изовалентных твердых растворов замещения, основанная на энергии атомизации и кристаллохимической модели раствора, опирающейся на правила аддитивности межатомных расстояний и характеров химической связи, использует один эмпирический параметр и является достаточно общей.

2. Эта теория позволяет рассчитать теплоты смешения и пределы взаимной растворимости в зависимости от температуры для многих систем различного типа и в хорошем согласии с опытом.

3. В случае различия структур компонентов смеси экспериментальные данные по пределам растворимости могут быть использованы для решения обратной задачи — отыскания теплот полиморфных превращений.

4. Теоретический анализ взаимного влияния компонентов в многокомпонентных системах дает возможность понять многие черты изоморфной смесимости в сложных условиях природного минералообразования.

## Глава IV

# ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ

### Структурно-термодинамические особенности гетеровалентного изоморфизма

Гетеровалентные замещения являются, вероятно, наиболее распространенным и важным типом изоморфных замещений. Для подтверждения этого приведем список элементов (с указанием их типичных валентностей), изоморфизм которых с Zn и S в классическом объекте изучения этого явления — сфалерите ZnS — установлен спектроскопическими методами [1] [358]:

| | | |
|---|---|---|
| | $O^{2-}$ | |
| $Al^{3+}Si^{4+}$ | $P^{3-}$ $\underline{S^{2-}}$ $Cl^-$ | **Группа железа** |
| $Cu^+$ $\underline{Zn^{2+}}$ $Ga^{3+}Ge^{4+}$ | $As^{3-}Se^{2-}Br^-$ | $Ti^{2+}V^{2+}Cr^{2+}Mn^{2+}$ |
| $Ag^+Cd^{2+}In^{3+}Sn^{4+}$ | $Te^{2-}I^-$ | $Fe^{2+}Co^{2+}Ni^{2+}$ |
| | | Лантаниды |
| $Au^+Hg^{2+}Tl^{3+}Pb^{4+}$ | | $Ce^{4+}Pr^{3+}Nd^{3+}Sm^{3+}Eu^{2+}Tb^{3+}$ |
| | | $Dy^{3+} + Ho^{3+}Er^{3+}Tu^{3+}$ |

Можно видеть, что подавляющая часть замещений относится к гетеровалентным. Разнообразие возможностей таких замещений обусловливает большие трудности в теоретическом анализе этого типа изоморфных замещений по сравнению с изовалентным случаем. Всю совокупность гетеровалентных замещений можно разделить на две основные группы: 1) без изменения общего числа атомов в кристаллической структуре; 2) с изменением числа атомов. Обе группы объединяются обязательным условием баланса (или компенсации) валентностей при изоморфных замещениях гетеровалентного типа. Однако способы компенсации могут быть различными, и это позволяет провести более подробное выделение разновидностей гетеровалентного изоморфизма. Так, замещения с сохранением общего числа атомов можно разделить на три подгруппы: а) сопряженное замещение в анионной и катионной подрешетках с одновременным изменением валентностей катиона и аниона (примеры: ZnS—GaAs, $CaTiO_3$—$KMgF_3$); б) замещение двух одинаковых атомов в эквивалентных структурных позициях на два различных атома с той же суммарной валентностью (пример:

[1] Спектры оптического поглощения, люминесценции, ЭПР и ЯГР.

$2SnO_2$—$FeNbO_4$); в) замещение двух пар различных атомов (в неэквивалентных структурных положениях) с одинаковой суммарной валентностью (пример: ряд плагиоклазов $NaAlSi_3O_8$—$CaAl_2Si_2O_8$).

Замещения с изменением числа атомов распадаются на две подгруппы по способу компенсации валентности: а) изоморфизм с вычитанием (образованием вакансий); б) изоморфизм с внедрением (с заполнением пространства). Такие изоморфные замещения с вычитанием, как $2Li^+ \rightarrow Mg^{2+}$ ($LiCl$—$MgCl_2$), $3Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+}$ (в биотите), $3Fe^{2+} \rightarrow 2Sc^{3+}$ (в вольфрамите), приводят к образованию вакантных позиций в кристаллической структуре, чтобы удовлетворить требованиям электронейтральности кристалла. Классическим представителем изоморфных замещений с внедрением (заполнением пространства) является флюорит $CaF_2$ с редкими землями (и иттрием), в котором замещение идет по схеме: $Ca^{2+} \rightarrow Y^{3+} + [F^-]$, где $[F^-]$ обозначает внедренный в кубическое междоузлие ион $F^-$. Знание способов и механизмов кристаллохимической компенсации при гетеровалентном изоморфизме играет большую роль в управляемом синтезе необходимых для современной техники монокристаллов с примесями [359].

Следует подчеркнуть, что нет резкой границы между замещениями с вычитанием и внедрением, скорее, это две стороны одного и того же процесса. Действительно, замещение $Mg^{2+} \rightarrow 2Li^+$ в области системы $LiCl$—$MgCl_2$, богатой $MgCl_2$, осуществляется, вероятно, за счет внедрения дополнительного атома Li (компенсатора) в свободную октаэдрическую пустоту ромбоэдрической ячейки $MgCl_2$. Подобным образом замещение $2Al^{3+} \rightarrow 3Mg^{2+}$ в мусковите есть замещение с заполнением пространства в отличие от замещения с вычитанием $3Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+}$ в биотите. Своеобразным видом замещений с внедрением компенсаторов валентности в крупные пустоты некоторых каркасных, кольцевых и слоистых структур, главным образом силикатов и алюмосиликатов, являются замещения типа $Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}Na^+$ в кварце [360], $Be^{2+} \rightarrow Li^+Na^+$ (или $Li^+Cs^+$) в берилле [361]), $Ca^{2+} \rightarrow 2Na^+$ в катаплеите и цеолитах [362].

Гетеровалентные замещения с сохранением числа атомов в структуре часто бывают собственно изоморфными, т. е. компоненты смеси либо изоструктурны, либо принадлежат к родственным структурным типам. Примерами полной изоструктурности компонентов являются замещения в системах циркон $ZrSiO_4$—ксенотим $YPO_4$, сфалерит $ZnS$—$GaAs$ (сопряженный катион-анионный изоморфизм). Примеры второго рода дают системы $2SnO_2$—$FeNbO_4$, $2ZnS$—$CuGaS_2$. При обычных условиях Nb тапиолит $FeNbO_4$ имеет моноклинную структуру типа вольфрамита, но при высоких температурах (выше 1300° С) она переходит в тетрагональную структуру типа рутила $TiO_2$— касситерита $SnO_2$ (очевидно, с неупорядоченным расположением атомов $Fe^{3+}$ и $Nb^{5+}$ в одних и тех же рутиловых октаэдрах).

Галлит $CuGaS_2$ имеет тетрагональную структуру халькопирита, которая будучи родственной кубической структуре сфалерита отличается от нее упорядоченным распределением тетраэдров меди и галлия. В отличие от замещений с сохранением числа атомов гетеровалентный изоморфизм с изменением числа атомов практически всегда относится к изодиморфизму. Редкие исключения из этого правила связаны с теми случаями, которые можно рассматривать как промежуточные между изо- и гетеровалентным изоморфизмом, например непрерывные замещения анионов $CO_3^{2-} \rightleftarrows SO_4^{2-}$ в канкрините $Na_6Ca_2[AlSiO_4]_6 \cdot (CO_3, SO_4) \cdot (OH)_2$. Однако непрерывные твердые растворы в системе $K_2CO_3$—$K_2SO_4$ [363] — типичный случай изодиморфизма. Другой пример изоструктурности компонентов гетеровалентной смеси дают непрерывные анионные замещения в системе KCl—$KBH_4$ [364].

Специфическое свойство гетеровалентных твердых растворов — необходимость зарядовой (точнее, валентной) компенсации — ведет к целому ряду структурно-термодинамических следствий. Одно из важнейших следствий — существенная роль ближнего порядка (или образование ассоциаций) в структуре гетеровалентной смеси. Как было отмечено в главе II, появление ближнего порядка является относительно нехарактерным для изовалентных твердых растворов. Более типична для них структура с упорядоченным распределением изоморфных примесей по неэквивалентным структурным позициям, т. е. с дальним порядком. Однако для гетеровалентных растворов взаимодействие атома-примеси и компенсатора играет столь большую роль, что о нем необходимо сказать перед тем, как перейти к собственно энергетическому анализу условий образования и стабильности этих растворов.

Несколько упрощая, причину возникновения взаимодействий между примесными атомами, вакансиями и внедрениями в гетеровалентных изоморфных смесях можно пояснить следующим образом на основе общей теории точечных дефектов в кристаллах [365]. Катионные вакансии, как и катионы-примеси, обладающие меньшей валентностью, чем замещаемый атом кристалла-хозяина, являются акцепторами электрона, т. е. несут отрицательный эффективный заряд. Анионные вакансии, как и катионы-примеси с большей валентностью, чем валентность хозяина, являются донорами электрона, т. е. на них появляется положительный эффективный заряд. Например, рассмотрим замещение двух атомов Pb на атомы $Bi^{III}$ и $Ag^{I}$ в галените PbS. Атомы висмута действуют как доноры электрона, т. е. заряжаются положительно, а атомы серебра — как акцепторы электрона, т. е. заряжаются отрицательно относительно кристаллической матрицы. Дефекты с одинаковым эффективным зарядом отталкиваются, а дефекты с разным — притягиваются. В результате возникают ассоциаты противоположно заряженных дефек-

тов, скажем, в упомянутом случае в галените появляются пары Bi—Ag. Рассмотрим образование ассоциата с общих позиций термодинамики. В соответствии с квазихимической реакцией

$$A + B \rightleftarrows (AB) + \Delta H_{(AB)} \tag{121}$$

из простых дефектов A и B образуется ассоциат (AB); прирост энтальпии при этом составляет $\Delta H_{(AB)}$. Концентрации ассоциированных и простых дефектов связаны между собой законом действия масс

$$\frac{[AB]}{[A][B]} = K_{AB} = K_0 \exp\left(-\frac{\Delta H_{(AB)}}{NkT}\right), \tag{122}$$

где предэкспоненциальный множитель $K_0$ связан с энтропией образования ассоциации

$$\Delta S_{(AB)} = Nk \ln K_0. \tag{123}$$

Для оценки энергии образования ассоциата $\Delta H_{(AB)}$ используется вариант теории Дебая — Хюккеля, разработанный в 20-х годах для описания процессов диссоциации в растворах электролитов. Согласно этой теории энергия образования ассоциата дается законом Кулона

$$\Delta H_{(AB)} = z_A z_B / \varepsilon_{st} d, \tag{124}$$

где $z_A$ и $z_B$ — эффективные заряды точечных дефектов; $\varepsilon_{st}$ — статическая диэлектрическая проницаемость; $d$ — расстояние между дефектами. В более точном варианте теории следует принять во внимание как силы отталкивания, так и перегруппировку (релаксацию) атомов вблизи дефектов при образовании из них ассоциата. В кристаллах со значительной степенью ковалентности нужно также учитывать отклонение зарядов $z_A$ и $z_B$ от целочисленных значений, которые обычно принимаются при рассмотрении взаимодействий в ионных кристаллах типа щелочных галогенидов, $CaF_2$ и т. д. Из (122) очевидно, что доля ассоциатов велика при

$$|\Delta H_{(AB)}| \geqslant 2NkT, \tag{125}$$

т. е. энергия ассоциации должна быть больше энергии теплового движения. Последняя при температурах 298—1000° К составляет 1—4 *ккал*. Следовательно, если $|\Delta H_{AB}| > 1 \div 4$ *ккал*, то концентрация ассоциированных дефектов велика в обычном температурном интервале существования твердых растворов. Из уравнения (122) следует, что концентрация ассоциатов увеличивается с увеличением общей концентрации примесей, а из (124) очевидно, что она тем больше, чем меньше диэлектрическая постоянная и расстояние $d$. Образование ассоциатов играет в твердых телах, вероятно, бóльшую роль, чем ионных пар в водных растворах. Это связано с двумя причинами: а) диэлектрическая проницаемость большинства твердых тел порядка 10, а воды —

Таблица 27

**Энергии образования парных ассоциатов дефектов в некоторых ионных кристаллах**

| Соединение | Реакция ассоциации | $\Delta H_{(AB)}$, *ккал* | | |
|---|---|---|---|---|
| | | (124) | более точная теория | эксперимент |
| AgBr | $Cd'_{Ag}+v'_{Ag} \rightarrow (Cd_{Ag}v_{Ag})$ | 5,1 | — | 2,3—5,1 |
| AgCl | $Cd'_{Ag}+v'_{Ag} \rightarrow (Cd_{Ag}v_{Ag})$ | 2,8 | — | 4,1 |
| $CaF_2$ | $Na'_{Ca}+v'_{F} \rightarrow (Na_{Ca}v_{F})$ | — | — | 1,6 |
| KCl | $Ca'_{K}+v'_{K} \rightarrow (Ca_{K}v_{K})$ | 15,9 | 7,4 | 12,0 |
| | $Cd'_{K}+v'_{K} \rightarrow (Cd_{K}v_{K})$ | 15,9 | 7,4 | — |
| | $Sr'_{K}+v'_{K} \rightarrow (Sr_{K}v_{K})$ | 11,3 | — | 4,8—9,7 |
| LiF | $Mg'_{Li}+v'_{Li} \rightarrow (Mg_{Li}v_{Li})$ | — | — | 16,0 |
| NaCl | $Ca'_{Na}+v'_{Na} \rightarrow (Ca_{Na}v_{Na})$ | 13,8 | 8,7 | 15,4 |
| | $Cd'_{Na}+v'_{Na} \rightarrow (Cd_{Na}v_{Na})$ | 13,8 | 8,7—10,1 | 6,9—7,8 |
| | $Sr'_{Na}+v'_{Na} \rightarrow (Sr_{Na}v_{Na})$ | 10,6 | 9,4 | — |
| | $Mn'_{Na}+v'_{Na} \rightarrow (Mn_{Na}v_{Na})$ | — | — | 8,3—16,0 |
| KBr | $Ca'_{K}+v'_{K} \rightarrow (Ca_{K}v_{K})$ | — | — | 12,9 |

80; б) расстояние сближения $d$ в кристаллах обычно меньше, чем в растворах с их крупными сольватными оболочками вокруг ионов.

Больше всего экспериментальных данных о взаимодействии дефектов (обычно катионной примеси и катионной вакансии) получено путем измерения ионной проводимости в существенно ионных кристаллах. В табл. 27, взятой из [365], эти данные сравниваются с результатами расчетов по простому уравнению (124) и более точной теории. В этой таблице подстрочный значок обозначает позицию структуры, в которой помещается дефект, точка — единичный положительный заряд, штрих — единичный отрицательный заряд, $v$ — вакансия. Можно видеть, что $\Delta H_{AB}$ обычно значительно превышает порог 4 *ккал*, т. е. в соответствии с критерием (125) доля ассоциатов в подобных кристаллах велика. Кроме того, для некоторых из этих реакций ассоциации определены экспериментально значения множителя $K_0$. Так, для четвертой и предпоследней реакций в табл. 27 значения $K_0$ составляют 0,6 и 1,3 соответственно. Эти величины близки к 1, поэтому из уравнения (123) можно сделать вывод, что энтропийный эффект образования пар относительно мал. К тому же он оценивается с большим трудом; влияющие на него фак-

торы недостаточно хорошо известны, и мы будем им в дальнейшем пренебрегать, хотя следует иметь в виду, что в некоторых случаях модель без учета этих эффектов может оказаться неточной.

Построение общей модели взаимодействий атомов в изовалентных изоморфных смесях, учитывающей как различие размеров, так и характеров химической связи компонентов смеси (см. главу III), облегчалось существованием теории предельно ионных (щелочногалоидных) твердых растворов и некоторого числа термохимических измерений теплот смешения в этих системах (см. главу I). Совершенно иная ситуация для гетеровалентных изоморфных смесей: почти полностью отсутствуют и экспериментальные данные о теплотах смешения, и методы их теоретической оценки. Ниже излагается первая попытка наметить общие контуры такой кристаллоэнергетической модели гетеровалентных твердых растворов замещения, которая привела бы к оценке $\Delta H_{см}$ и $\Delta S_{см}$ и, следовательно, пределов изоморфных замещений. Анализ основных разновидностей гетеровалентного изоморфизма начнем с более простых замещений без изменения общего числа атомов в структуре.

### Энергетические условия сопряженных катион-анионных замещений [366]

Пусть при образовании изоморфной смеси между изоструктурными соединениями AX и BY изменяются одновременно валентности (заряды) катионов (A и B) и анионов (X и Y). Очевидно, при подобном условии энергия взаимодействия атомов в компонентах существенно различна, что не может не отразиться на величине теплоты смешения. Наиболее легко поддается анализу электростатический (маделунговский) вклад в $\Delta H_{см}$. Начнем рассмотрение с чисто ионного приближения. Запишем выражения для энергий решеток компонентов в обобщенной форме:

$$U_1(\mathrm{AX}) = -\alpha z_1^2/R_1 + \varphi_1(R_1); \qquad (126)$$

$$U_2(\mathrm{BY}) = -\alpha z_2^2/R_2 + \varphi_2(R_2),$$

где $\alpha$ — константа Маделунга (для структуры с однозарядными ионами $A^+X^-$); $z_1$ — абсолютное значение зарядов ионов в соединении AX; $z_2$ — то же, в соединении BY; $R_1$ и $R_2$ — соответствующие межатомные расстояния; $\varphi_1$ и $\varphi_2$ — неявные обозначения энергии короткодействующих сил (энергий отталкивания, энергии Ван-дер-Ваальса). При составе изоморфной смеси $x_1(\mathrm{AX})$—$x_2(\mathrm{BY})$ ($x_1$ и $x_2$ — мольные доли) заряды ионов в катионной и анионной позициях будут иметь средневзвешенные значения $z = x_1z_1 + x_2z_2$. Предполагая для простоты, что межатомные расстояния в обоих компонентах равны друг другу и расстоянию катион — анион в твердом растворе $R_1 = R_2 = R$, получим для

маделунговского вклада в теплоту смешения следующее уравнение:

$$\Delta H_I = -\frac{\alpha (x_1 z_1 + x_2 z_2)^2}{R} + x_1 \frac{\alpha z_1^2}{R} + x_2 \frac{\alpha z_2^2}{R} =$$

$$= x_1 x_2 \frac{\alpha}{R} (z_1 - z_2)^2 = x_1 x_2 \frac{\alpha (\Delta z)^2}{R}. \qquad (127)$$

Этот результат показывает, что теплота смешения ионных растворов пропорциональна квадрату разности зарядов в компонентах изоморфной смеси. Если AX — соединение одновалентных элементов, а BY — двухвалентных, то $\Delta z = 1$, а если B и Y трехвалентны, то $\Delta z = 2$ и т. д. Из уравнения (127) легко найти, что при обычных межатомных расстояниях 2,5—3 Å и $\alpha = 1{,}5 \div 1{,}7$ электростатическая часть теплоты смешения равна приблизительно (в *ккал/моль*):

$$\Delta H_{\text{см}}(1) = x_1 x_2 Q = x_1 x_2 \frac{332 \cdot 1{,}5 (\Delta z)^2}{3} \simeq x_1 x_2 \cdot 170 (\Delta z)^2. \qquad (128)$$

Энергия смешения $Q = 170\ (\Delta z)^2$ составляет при $\Delta z = 1$ около 170 *ккал*, при $\Delta z = 2$ около 680 *ккал*. Эти значения сопоставимы с энергиями решетки простых кристаллов, и поэтому $\Delta H_{\text{см}}$ из уравнения (127) настолько велики по сравнению с теплотами смешения, допускающими изоморфные замещения в заметных пределах (несколько килокалорий на моль при составе $x_1 = x_2 = 0{,}5$, т. е. вблизи максимума), что вывод из уравнения (127) должен быть совершенно однозначным[1]: в чисто ионных кристаллах сопряженные катион-анионные гетеровалентные изоморфные замещения энергетически запрещены (даже при близких или одинаковых межатомных расстояниях компонентов). Действительно, не существует сколько-нибудь заметной изоморфной смесимости, например в системах NaF (4,62) — CaO (4,81), KF (5,35) — BaO (5,52) (в скобках указаны параметры ячейки типа NaCl в Å; их различие только 3—5%).

Однако подобные замещения все-таки наблюдаются в тех случаях, когда отклонения от чисто ионного характера связи становятся более существенными. Известным примером являются замещения, правда, весьма ограниченные, типа CaF—TR(Y)O во флюоритах и апатитах. Рассмотрим поэтому маделунговский вклад в $\Delta H_{\text{см}}$ в более общем виде, учитывая отклонение характера связи от чисто ионного типа. Как и в задаче изовалентного изоморфизма (см. главу III), перейдем от энергии решетки $U$, строго определенной только для узкой группы ионных кристаллов, к универсальной энергетической характеристике — энергии атомизации кристалла $E$. Обобщенные выражения для энергии атомизации компонентов изоморфной смеси представляют собой

[1] Вклад в $\Delta H_{\text{см}}$ от отталкивания соседних ионов из-за их различных размеров еще больше увеличит полное значение теплоты смешения.

некоторую модификацию уравнений (99):

$$E_1 = -\alpha (z_1\varepsilon_1)^2/R_1 + \rho_1(R_1),$$

$$E_2 = -\alpha (z_2\varepsilon_2)^2/R_2 + \rho_2(R_2), \qquad (99')$$

где $\varepsilon_1$ — степень ионности связи в чистом компоненте AX; $\varepsilon_2$ — в BY; $z_1\varepsilon_1$ и $z_2\varepsilon_2$ — соответствующие эффективные заряды атомов; $\rho(R)$ — неявное обозначение энергии короткодействующих сил (энергии отталкивания, ковалентной энергии, энергии Ван-дер-Ваальса и т. д.). Используя правило аддитивности для эффективных зарядов атомов в твердом растворе $z\varepsilon = x_1 z_1\varepsilon_1 + x_2 z_2\varepsilon_2$ и упрощающее предположение о равенстве межатомных расстояний, получим

$$\Delta H_I = -\frac{\alpha (x_1 z_1\varepsilon_1 + x_2 z_2\varepsilon_2)^2}{R} + x_1 \frac{\alpha (z_1\varepsilon_1)^2}{R} + x_2 \frac{\alpha (z_2\varepsilon_2)^2}{R} =$$

$$= x_1 x_2 \frac{\alpha}{R} (z_1\varepsilon_1 - z_2\varepsilon_2)^2 = x_1 x_2 \frac{\alpha}{R} [\Delta (z\varepsilon)]^2. \qquad (129)$$

Таким образом, в этом приближении маделунговский вклад в теплоту смешения $\Delta H_{см}$ (1) пропорционален квадрату разности эффективных зарядов атомов. В зависимости от степени ионности компонентов эта разность (а тем более квадрат этой разности) может оказаться малой даже при больших различиях валентностей (формальных зарядов ионов). Из (129) очевидно, что необходимым условием этого является приблизительное выполнение соотношения

$$z_1/z_2 \simeq \varepsilon_2/\varepsilon_1, \qquad (130)$$

т. е. существование обратной пропорциональности между формальными ионными зарядами и степенями ионности связи. Выполнение этого условия, как мы видели на примере замещений типа CaF—TRO, становится возможным для многих представителей таких важных классов соединений, как галогениды (особенно фториды) и гидроокиси, с одной стороны, и окислы — с другой. Действительно, галогениды — почти полностью ионные соединения ($\varepsilon \simeq 1$), а заряд кислорода в большинстве кислородных соединений весьма близок к —1 [367—369], т. е. степень ионности окислов обычно около 0,5, тогда как формальный ионный заряд $O^{2-}$ вдвое больше заряда $F^-$, $OH^-$, $Cl^-$ и т. д. Эти соотношения соответствуют условию (130). Именно поэтому становятся довольно обычными замещения типа $Fe^{III}OH—Ti^{IV}O$ (в нарсарсуките $Na_2Ti[Si_4O_{10}]^0$). CeOH—ZrO в цирконе, MgOH—AlO в хлоритоидах и т. д.

Распространенным типом гетеровалентных замещений являются замещения комплексных анионов одинакового или различного общего заряда. Если рассматривать комплексный анион как единый радикал, то первый случай может быть полностью отне-

сен к изовалентному изоморфизму. Однако примеры, которые здесь будут приведены, занимают по существу промежуточное положение и имеет смысл проанализировать их с позиций выполнения условия (130). Хорошо изученным примером такого типа замещений является изоморфизм сульфатного $SO_4^{2-}$ и фторбериллатного $BeF_4^{2-}$ анионов, обладающих близкими размерными и термодинамическими характеристиками: термохимические радиусы 2,30 и 2,29 Å, теплоты образования (из атомов) газообразных анионов —482 и —524 *ккал/г·ион*, теплоты гидратации —243 и —242 *ккал/г·ион* соответственно [370]. Почти одинаковые значения теплот образования и гидратации при очень близких радиусах указывают на приблизительное равенство эффективных зарядов обоих анионов. Это приводит к изоструктурности сульфатов и фторбериллатов с одинаковыми катионами (например, $K_2BeF_4$—β-$K_2SO_4$) и возможности широких и даже непрерывных изоморфных замещений между ними [371, 372].

Более ограниченные пределы замещений фторидных и кислородных комплексных анионов характерны для других случаев. Так, методом ЭПР в шеелитах было найдено замещение $WO_4^{2-}$ — $MnF_4^{2-}$ [373], а методом ДТА — замещение $NbO_3^-$—$Mg(Mn)Fe_3^-$ для К солей со структурой перовскита [374]. Последний случай является редким примером экспериментальных сведений о пределах таких замещений. В системе $KNbO_3$—$KMgF_3$ взаимная растворимость компонентов при температуре эвтектики 974° С около 13 мол.%. Близость параметров кубических ячеек этих соединений (4,02 и 4,00 Å соответственно) приводит к выводу о том, что в величину $\Delta H_{см}$ основной вклад дает маделунговский эффект вида (129). С помощью номограмм, связывающих пределы смесимости с критической температурой распада $T_{кр}$ и энергией взаимодействия $Q$, можно найти последнюю величину и затем оценить $\Delta(z\varepsilon)$ из уравнения (129). Такая оценка дает $\Delta(z\varepsilon) \simeq$ $\simeq$0,25 для разности эффективных зарядов комплексных анионов $NbO_3^-$ и $MgF_3^-$. Этот результат показывает, что даже при столь значительной разности зарядов взаимная смесимость при повышенных температурах оказывается довольно широкой.

Разность эффективных зарядов комплексных анионов становится больше (и, следовательно, изоморфная смесимость меньше), когда их формальные заряды различны, как для пар $BeF_4^{2-}$—$PO_4^{3-}$, $BeF_4^{2-}$—$SiO_4^{4-}$ (при небольшом различии размеров, $\sim$4—5%)*. Однако замещение фторбериллатного и фосфатного анионов еще может быть широким и при высоких температурах даже непрерывным, как в системе $Na_2BeF_4$—$Na_3PO_4$ [375]. Подобным образом довольно широкий изоморфизм обнаруживают фосфаты и силикаты (примеры: циркон $ZrSiO_4$ — ксенотим $YPO_4$, апатит $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$ — бритолит $TR_6Ca_4(SiO_4)_6F_2$). Однако смесимость изоструктурных фторбериллатов и силикатов

* В этих случаях необходима, конечно, компенсация в катионной части для баланса валентностей.

очень ограниченна. Так, Р. Г. Гребенщикову [376] удалось ввести в $Ba_2SiO_4$ лишь около 2% $Rb_2BeF_4$ при одновременном добавлении $BaRbPO_4$ в качестве промежуточного компонента.

Весьма своеобразный тип сопряженного катион-анионного изоморфизма встречается в силикатах с каркасными структурами, обладающими крупными полостями (каналами), в которых размещаются нейтральные (по валовому составу) группировки атомов. Именно эти группировки замещаются друг на друга по принципу «молекула на молекулу». Такие замещения характерны для минералов группы скаполита $(Na, Ca)_4[Al(Si, Al)Si_2O_8](Cl, CO_3, SO_4)$, группы содалита — гаюина $(Na, Ca)_4[AlSiO_4]_6(Cl, S, SO_4)$, группы канкринита $(Na, Ca)_4[AlSiO_4]_3(Cl, SO_4, CO_3)$, в которых замещение $Na^+$ на $Ca^{2+}$ в крупных полостях каркаса между кольцами из четырех алюмокремнекислородных тетраэдров сопровождается одновременным замещением $Cl^-$ на $CO_3^{2-}$, $SO_4^{2-}$ или $S^{2-}$. Пределы этих замещений изучены недостаточно полно, известно только, что замена $CO_3^{2-}$ на $SO_4^{2-}$ в канкринite может быть непрерывной. Во всяком случае, их границы необычно широки для гетеровалентного изоморфизма, что свидетельствует о малых значениях теплоты смешения. С теоретических позиций это находит оправдание в отсутствие стерических препятствий, т. е. относительно свободном изменении межатомных расстояний в крупных полостях каркасной структуры (изменение параметров кубической ячейки от хлорсодалита до нозеана (с $SO_4$) менее 1%, а от гаюина до лазурита — с заменой половины $SO_4^{2-}$ на $S^{2-}$ — менее 0,5%). Вместе с малыми значениями вклада от различия размеров эффект различия характеров химической связи также сравнительно невелик, так как большая часть кристаллической «молекулы» не изменяется при замещении: так, в ближайшем окружении Na в содалите находятся 6 атомов кислорода и 1 атом хлора, при замене $Na^+$ на $Ca^{2+}$ происходит замена иона $Cl^-$ на радикал $SO_4^{2-}$ (или $S^{2-}$), а основная кислородная часть координационного полиэдра вокруг катиона остается неизменной. Ясно, что именно она играет «буферную» роль, не допуская сколько-нибудь значительного изменения характера связи в процессе замещения.

Очевидно, что подобные благоприятные условия отсутствуют, если рассматривать возможности изоморфных замещений между собственно галитом NaCl и кальцитом $CaCO_3$ или ангидритом $CaSO_4$, а также между NaCl и CaS. Неизоструктурность компонентов в первых двух парах и существенное различие характеров связи в последней (несмотря на изоструктурность и близость параметров ячейки: 5,64 и 5,69 Å соответственно) практически полностью запрещают изоморфные отношения между ними. Наконец обычным примером изоструктурности, но отсутствия изоморфной смесимости является пара галит NaCl и галенит PbS. В этом случае как значительная разница размеров ($a=5,64$ и 5,93 Å соответственно, $\Delta R/R=0,05$), так и невыполнение условия

(130) ведут к большой величине $\Delta H_{см}$ и полному отсутствию взаимной растворимости.

Опыт и теория показывают, что условие близости эффективных зарядов катионов и анионов в изоморфных смесях типа AX—BY, т. е. условие (130) практически точно выполняется лишь для существенно ковалентных соединений со структурой сфалерита ZnS. Квантово-химические расчеты Коулсона с сотрудниками [377] показали, что в большой группе соединений $A^{II}X^{VI}$ и $B^{III}Y^{V}$ (сульфиды, селениды и теллуриды элементов II группы и нитриды, фосфиды, арсениды и стибниды элементов III группы) эффективные заряды атомов заключены в узком интервале — 0,40—0,55 $e_0$. Если эффективные заряды $z_1\varepsilon_1$ и $z_2\varepsilon_2$ в уравнении (129) близки (или одинаковы), то теория теплоты смешения гетеровалентных твердых растворов во многих чертах совпадает с соответствующей теорией для изовалентных растворов (в том случае, когда характеры связи компонентов смеси одинаковы). Учитывая только различие размеров (межатомных расстояний $R$) компонентов, получим для теплоты смешения $\Delta H_{см}$ выражение, аналогичное формуле для $\Delta H_{см}$ изовалентных смесей (93)*:

$$\Delta H_{см} = x_1 x_2 c' mn (\Delta R/R)^2. \qquad (131)$$

Для изовалентных растворов $c' = cz^2$. В ряду гетеровалентных твердых растворов этот параметр зависит от состава. Учитывая различные упругие свойства компонентов, получаем

$$\Delta H_{см} = x_1 x_2 (x_1 c_2' + x_2 c_1') mn (\Delta R/R)^2 =$$
$$= x_1 x_2 (x_1 c_2'' z_2^2 + x_2 c_1'' z_1^2) mn (\Delta R/R)^2. \qquad (132)$$

Заметим, что эта форма уравнения является в гетеровалентном случае окончательной и соответствует второму приближению изовалентной теории, так как ее следующее, третье, приближение учитывает смещение общего для обоих компонентов атома (X в системе AX—BX), находящегося в окружении атомов различного сорта (A и B), из позиций идеальной структуры, а в гетеровалентном растворе типа AX—BY общий атом, очевидно, отсутствует. С другой стороны, ясно, что полное число смещений ближайших соседей, приходящееся на 1 моль смеси, в гетеровалентном случае вдвое больше, чем в изовалентном, так как смещения одинакового масштаба и требующие одинаковых энергетических затрат, захватывают и катионную и анионную подрешетки. С учетом этого получим окончательно

$$\Delta H_{см} = 2x_1 x_2 (x_1 c_2 z_2^2 + x_2 c_1 z_1^2) mn (\Delta R/R)^2, \qquad (133)$$

где $c_1$ и $c_2$ совпадают со значениями соответствующих параметров в изовалентной теории. Для соединений типа $A^{II}X^{VI}$ и

---

* Все промежуточные выкладки здесь опускаются, так как они полностью повторяют соответствующие выкладки изовалентной теории (см. главу III).

$A^{III}B^{V}$ со структурой сфалерита $c=15$ *ккал* (см. табл. 12). Тогда для изоморфных смесей типа $A^{II}X^{VI}$—$B^{III}Y^{V}$ имеем (при $m=2$, $n=4$):

$$\Delta H_{см}\,(ккал/моль) = 240 x_1 x_2 (x_1 z_2^2 + x_2 z_1^2)(\Delta R/R)^2. \qquad (134)$$

Из уравнения (134) следует, что асимметрия $\Delta H_{см}$ как функции состава вызвана в первую очередь не асимметрией размерного параметра $\Delta R/R=(R_2-R_1)/(x_1R_1+x_2R_2)$, как в изовалентном случае, а асимметрией множителя $(x_1z_2^2+x_2z_1^2)$. Именно этот множитель вызывает увеличение энергии взаимодействия $Q=a(x_1z_2^2+x_2z_1^2)(\Delta R/R)^2$ до максимальных значений при стремлении $x_2$ к 0, а $x_1$ к 1, т. е. при образовании твердого раствора на основе соединения с меньшими валентностями атомов. Например, при вхождении примеси типа $B^{III}Y^{V}$ в матрицу $A^{II}X^{VI}$ энергия $Q$ будет пропорциональна величине $18\,mn\,(\Delta R/R_1)^2$, а при вхождении примеси $A^{II}X^{VI}$ в матрицу $B^{III}Y^{V}$—величине $8mn\,(\Delta R/R_2)^2$. Отношение этих энергий соответствует отношению квадратов валентностей примесей: $z_2^2/z_1^2=9/4$. Из-за столь значительной асимметрии энергетических условий смешения компонентов в случае гетеровалентных растворов следует ожидать, что при ограниченной взаимной растворимости область твердых растворов на основе соединения атомов с меньшими валентностями будет уже, чем на основе соединения с бо́льшими валентностями. Действительно, экспериментальные данные о взаимной растворимости в системах типа $A^{II}X^{VI}$—$B^{III}Y^{V}$ со структурой ZnS [378—381] показывают, что твердые растворы на основе $B^{III}Y^{V}$ всегда существенно более широкие, чем на основе $A^{II}X^{VI}$, если образуется разрыв смесимости: например, при $T>1000°$ С в ZnS растворяется 7 мол.% GaAs, но в GaAs растворяется 15% ZnS; 2 мол.% InP входит в ZnS, но 10 мол.% ZnS входит в InP [378]. Кроме того, имеется определенная корреляция между пределами смесимости и величиной размерного параметра $\Delta R/R$, хотя данные не вполне сопоставимы из-за проведения синтеза различными методами и при различных температурах: так, в системе ZnSe—GaAs ($\Delta R/R=0{,}002$) имеется непрерывный ряд твердых растворов, а система ZnS—GaAs ($\Delta R/R=0{,}04$) дает лишь ограниченные области взаимной растворимости (при $T=1000°$ С и выше).

Для оценки пределов изоморфных замещений в зависимости от $T$ необходимо получить сведения также и об энтропии смешения. Если для изовалентных растворов хорошее приближение достигалось при предположении о случайном, статистическом распределении замещающих друг друга атомов, то для рассматриваемых гетеровалентных смесей необходимо ввести существенное изменение модели. Это изменение сводится к учету ближнего порядка в таких системах, а именно образования ассоциаций между примесными катионом и анионом. Например, при растворении InAs в ZnS сфалерит содержит прочно связанные двухатомные ассоциации In—As, а в арсениде индия сфалеритовая

примесь представлена парами Zn—S. Имеется много доказательств существования таких ассоциаций: сошлемся здесь лишь на спектроскопические исследования сфалеритов [358, 382]. В работе [383] предполагается даже, что предел растворимости соединения $A^{II}B^{VI}$ в $A^{III}B^{V}$ достигается тогда, когда ассоциаты $A^{II}—B^{VI}$ начинают распадаться на атомы. В соответствии с уравнениями (124) и (122) концентрация комплексов примеси тем больше, чем меньше диэлектрическая проницаемость растворителя. Авторы [383] указывают на такие примеры увеличения растворимости CdTe в различных кристаллах типа $A^{III}B^{V}$ с уменьшением диэлектрической проницаемости последних: 5 мол.% CdTe в InSb ($\varepsilon_{st}=16$), 30 мол.% в InAs ($\varepsilon_{st}=11$), непрерывный ряд с AlSb ($\varepsilon_{st}=9$). Хотя эта модель слишком груба, чтобы дать полное объяснение наблюдениям, она подтверждает лишний раз необходимость учитывать процессы ассоциации в гетеровалентных твердых растворах как важнейший фактор смесимости.

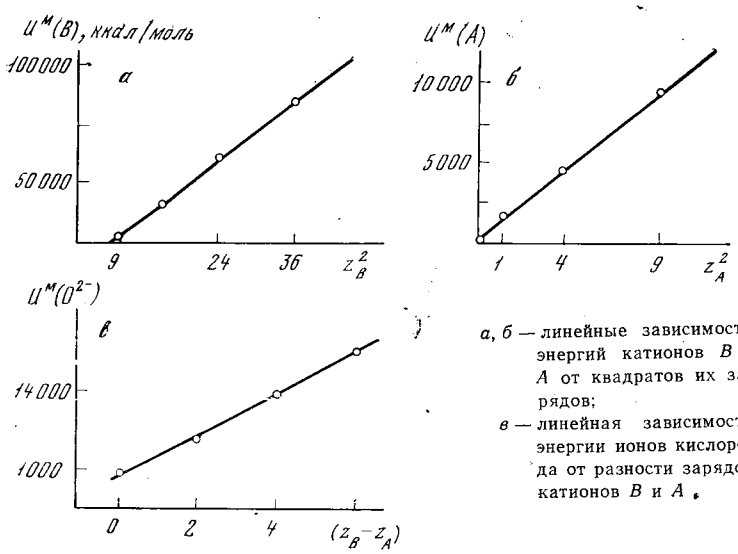
Допустим далее, что ассоциативные пары распределяются в кристалле изоморфной смеси по случайному закону, т. е. энтропия 1 моля твердого раствора равна энтропии 1 моля смеси идеальных газов (с соответствующим соотношением мольных долей компонентов). Очевидно, в случае независимого замещения катиона на другой катион и аниона на другой анион (при отсутствии ассоциаций) энтропия смешения 1 моля гетеровалентного раствора типа AX—BY была бы равна энтропии 2 молей идеальной газовой смеси. Таким образом, из предложенной здесь упрощенной модели гетеровалентной смеси следует, что при одинаковом значении размерного параметра $\Delta R/R$ энтальпия смешения $\Delta H_{см}$ гетеровалентного раствора приблизительно в 2 раза больше, а энтропия смешения — в 2 раза меньше, чем изовалентного раствора (с тем же отношением мольных долей компонентов). Это означает, что пределы сопряженных гетеровалентных замещений должны быть значительно более ограниченными, чем изовалентных. Сделанный вывод полностью согласуется с опытом. Известно, например, что в системе сфалерит ZnS — гринокит CdS ($\Delta R/R=0{,}074$) уже при $T<900°$ C образуются непрерывные твердые растворы [384], тогда как в системе ZnS—InP ($\Delta R/R=0{,}08$) при $T>1000°$ C область взаимной растворимости весьма ограничена [378]. Итак, хотя рассмотренная здесь модель является лишь первым приближением, она правильно, в качественном и иногда полуколичественном отношении, передает многие непонятные ранее особенности сопряженных гетеровалентных катион-анионных изоморфных замещений.

### Гетеровалентные замещения без изменения числа атомов в структуре с компенсацией в катионной (или анионной) подрешетке [385]

В этом разделе энергетический анализ будет применен к более широко распространенному типу гетеровалентных замещений — замещению пары (группы) атомов (в частном случае одинаковых) на другую пару (группу) с той же суммарной валентностью. Примеры таких замещений: гематит $Fe_2^{III}O_3$ — ильменит $Fe^{II}Ti^{IV}O_3$, касситерит 2 $SnO_2$ — тапиолит $Fe^{III}(Nb, Ta)O_4$, альбит $NaAlSi_3O_8$ — анортит $CaAl_2Si_2O_8$. Из приведенных примеров становится ясно, что по крайней мере один из компонентов гетеровалентной изоморфной смеси рассматриваемого типа — сложное (небинарное) соединение. Поэтому попытка построить количественную модель даже в чисто ионном приближении для таких твердых растворов представляет определенные трудности. Чтобы упростить задачу и выявить основные факторы, определяющие энергию смешения, запишем маделунговскую часть энергии решетки в виде [18]

$$U^M = -\frac{1}{2}\sum_i^m \frac{\alpha_i z_i^2}{R}, \qquad (135)$$

где $m$ — число ионов в формуле соединения; $z_i$ — заряд $i$-иона; $R$ — кратчайшее межатомное расстояние в структуре; $\alpha_i$ — так называемая приведенная парциальная константа Маделунга в позиции $i$-иона. Величина $\alpha_i$ зависит от геометрии структуры, в частности от координационного числа $i$-иона [18]. Пределы ее изменения задаются неравенством $1<\alpha<1{,}7$. Таким образом, функция $\alpha_i z_i^2/R$ представляет вклад $i$-иона в энергию решетки кристалла. Поскольку при гетеровалентном изоморфном замещении $z_i$ — переменная величина, а тип структуры сохраняется, то уравнение (135) указывает на существование линейной зависимости энергетического пая иона в $i$-позиции от квадрата его заряда $z_i$. Это подтверждается непосредственными расчетами электростатических энергий соединений типа $ABO_3$ со структурой перовскита — $ReO_3$, $NaTaO_3$, $SrTiO_3$, $LaAlO_3$, выполненными в работе [386]. В катионной позиции A (к. ч. 12) ионный заряд меняется от $O(ReO_3)$ до $+3(LaAlO_3)$, а в позиции B (к. ч. 6) — от $+6(ReO_3)$ до $+3(LaAlO_3)$. Для удобства сравнения период кубической ячейки всех этих соединений был принят одинаковым — 3,881 Å. Следовательно, электростатическая энергия решетки зависит только от зарядов $z_i$. Рис. 51, *а*, *б* показывает линейную зависимость энергий ионов в позициях A и B соответственно от $z_i^2$. Особенно существенно то, что энергия общего иона — в данном случае $O^{2-}$ — оказывается линейной функцией




*а, б* — линейные зависимости энергий катионов *B* и *A* от квадратов их зарядов;
*в* — линейная зависимость энергии ионов кислорода от разности зарядов катионов *B* и *A*.

**Рис. 51.** Зависимость парциальной энергии иона от его заряда в структуре перовскита

разности зарядов катионов ($z_B$—$z_A$; см. рис. 51, *в*), т. е. линейно изменяется в ряду соединений с различными зарядами изоморфных катионов. Легко показать, что при таком аддитивном поведении общий ион не дает никакого вклада в энергию смешения. Это несколько упрощает дальнейшее рассмотрение и сводит его к анализу изменения энергии только в тех позициях, в которых происходит замещение.

Рассмотрим в качестве примера твердый раствор гематит $Fe_2O_3$ — ильменит $FeTiO_3$. В предельно ионном описании схема замещения такова: $2\,Fe^{3+} \rightleftarrows Fe^{2+} + Ti^{4+}$. Структуры обоих компонентов одинаковы (структурный тип корунда $\alpha$-$Al_2O_3$), причем катионы занимают структурно-эквивалентные позиции, т. е. парциальные константы Маделунга $\alpha_i$ для них одинаковы. Параметры ромбоэдрических элементарных ячеек настолько близки ($a = 5{,}42$ Å, $\alpha = 55°17'$ и $a = 5{,}52$ Å, $\alpha = 54°50'$ соответственно), что вначале можно пренебречь их различием, как и различием межатомных расстояний. Обозначим для общности заряды катионов следующим образом: $z(Fe^{3+}) = z_1$, $z(Fe^{2+}) = z_2$, $z(Ti^{4+}) = z_3$. Предположим далее, что при непрерывном замещении в обеих катионных позициях заряды изменяются линейно в зависимости от состава, по правилам аддитивности $(x_1z_1 + x_2z_2)$ и $(x_1z_1 + x_2z_3)$ соответственно для каждой из позиций, в которых происходит замещение. Здесь $x_1$ и $x_2$ — мольные доли компонентов смеси. Тогда, используя уравнение типа (135), получим для маделун-

говского вклада в энтальпию смешения следующее выражение:

$$\Delta H_I = -\frac{\alpha (x_1 z_1 + x_2 z_2)^2}{R} - \frac{\alpha (x_1 z_1 + x_2 z_3)^2}{R} +$$

$$+ x_1 \frac{2\alpha z_1^2}{R} + x_2 \frac{\alpha z_2^2}{R} + x_2 \frac{\alpha z_3^2}{R} =$$

$$= x_1 x_2 \frac{\alpha}{R} [(z_1 - z_2)^2 + (z_1 - z_3)^2] = x_1 x_2 \frac{2\alpha}{R} (\Delta z)^2. \qquad (136)$$

В последней форме уравнения (136) учтено, что $z_1 - z_2 = z_3 - z_1 = \Delta z$. Этот результат совершенно подобен тому, который был получен в ионном приближении для сопряженного катион-анионного изоморфизма, и приводит к определенному заключению, что в предельно ионных кристаллах гетеровалентные изоморфные замещения рассматриваемого типа энергетически запрещены (или чрезвычайно ограниченны). Действительно, из (136) легко найти, что энергия взаимодействия $Q = 2\alpha (\Delta z)^2 / R$ для таких растворов слишком велика (при $\Delta z = 1$ порядка 300 *ккал/моль*, при $\Delta z = 2$ порядка 1200 *ккал/моль* смеси и т. д.).

Перейдем теперь к учету частично ковалентного характера химической связи, для чего введем вместо предельно ионных зарядов, эффективные заряды: $z_1\varepsilon_1$, $z_2\varepsilon_2$, $z_3\varepsilon_3$, где $\varepsilon_1$, $\varepsilon_2$, $\varepsilon_3$ — степени ионности связи в соответствующих катионных позициях. Тогда получим вместо (136) более точное выражение

$$\Delta H_I = x_1 x_2 \frac{\alpha (z_1 \varepsilon_1)^2}{R} [(1 - \beta)^2 + (1 - \gamma)^2], \qquad (137)$$

где $\beta = z_2\varepsilon_2 / z_1\varepsilon_1$; $\gamma = z_3\varepsilon_3 / z_1\varepsilon_1$. Очевидно, что маделунговская часть $\Delta H_{см}$ мала при $\beta \to 1$ и $\gamma \to 1$, что соответствует приближенным равенствам

$$z_2 / z_1 \simeq \varepsilon_1 / \varepsilon_2; \quad z_3 / z_1 \simeq \varepsilon_1 / \varepsilon_3. \qquad (130')$$

Итак, мы вновь, как и в предыдущем разделе, приходим к выводу, что основное условие, благоприятствующее широкому гетеровалентному изоморфизму, заключается в обратной пропорциональности между формальными зарядами и степенями ионности связи изоморфных атомов, т. е. в близости их эффективных зарядов.

Допустим, что условия (130′) выполняются точно. Тогда $\Delta H_{см}(1) = 0$ и ограничение изоморфных замещений может происходить только из-за различия размеров компонентов. Прежде чем перейти к анализу размерного фактора, обратим внимание на одно очень важное обстоятельство. Модель, рассмотренная выше, неявно предполагала существование в твердом растворе дальнего (а значит, и ближнего) порядка, т. е. наличие двух различных катионных позиций, которые имеются в одном из компонентов (например, $FeTiO_3$ в системе $Fe_2O_3 - FeTiO_3$) или в обоих компонентах смеси (например, в системе $CaTiO_3$ —

$LaAlO_3$). В последнем примере допущение дальнего порядка является совершенно естественным, так как, очевидно, следует рассматривать замещение $Ca^{2+} \rightleftarrows La^{3+}$ в двенадцативершинниках и $Ti^{4+} \rightleftarrows Al^{3+}$ в октаэдрах. Тем не менее существование ближнего порядка, а именно образование ассоциаций типа $Fe^{2+}$—$Ti^{4+}$ или $La^{3+}$—$Al^{3+}$, обеспечивающих компенсацию зарядов в локальном масштабе, должно быть более общей структурной характеристикой изоморфной смеси. И хотя при малых содержаниях примеси, как было показано А. А. Ярошевским [387] на примере замещений $Ca^{2+}Mg^{2+} \leftrightarrows Na^{+}Fe^{3+}$, $Mg^{2+}Si^{4+} \leftrightarrows 2Al^{3+}$, $Mg^{2+}Si^{4+} \rightleftarrows Al^{3+}Fe^{3+}$ в пироксенах, вероятным становится уменьшение степени ближнего порядка и диссоциация пар примесных атомов, в случае широких замещений необходимо иметь в виду при построении модели межатомных взаимодействий стремление гетеровалентных изоморфных смесей к высоко упорядоченному состоянию.

Учитывая образование в твердом растворе прочных ассоциаций, приходим к выводу, что энергетические эффекты смешения в них возникают из-за различия размеров не отдельных атомов, а размеров ассоциаций атомов. Например, в изоморфной смеси $Fe_2O_3$—$FeTiO_3$ нужно оценить различие между суммарными межатомными расстояниями $2R_{Fe^{III}-O}$ и $(R_{Fe^{II}-O}+R_{Ti-O})$, а в изоморфной смеси $MnWO_4$—$ScNbO_4$ — между $(R_{Mn-O}+R_{W-O})$ и $(R_{Sc-O}+R_{Nb-O})$. Обозначим для краткости межатомные расстояния — $R_1$, $R_2$, $R_3$, $R_4$, радиусы изоморфных атомов — $r_1$, $r_2$, $r_3$, $r_4$ соответственно, а радиус общего аниона — $r$. Тогда размерный параметр запишется в виде

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{(R_1+R_2)-(R_3+R_4)}{x_1(R_1+R_2)+x_2(R_3+R_4)} = \frac{(r_1+r_2)-(r_3+r_4)}{x_1(r_1+r_2)+x_2(r_3+r_4)+2_r}. \qquad (138)$$

Доля теплоты смешения, обязанная различию размеров компонентов, будет выражаться зависимостью от размерного параметра (138), подобной соответствующей зависимости для изовалентных смесей:

$$\Delta H_{см} = x_1 x_2 c' n (\Delta R/R)^2, \qquad (139)$$

где $n$ — координационное число в положении замещения. Если замещения происходят в позициях с разными к. ч., то $\bar{n}$ — среднее к. ч. Основная задача, таким образом, сводится к определению параметра $c'$. Этот параметр зависит от квазиупругих сил кристалла, пропорционален величине $V/\beta$ ($V$ — объем 1 моля, $\beta$ — коэффициент сжимаемости) и может быть представлен приближенно как произведение некоторого постоянного для данной группы соединений параметра $c$ и зарядов ионов. Заметим прежде всего, что благодаря образованию парных (или более сложных) ассоциаций с каждым единичным актом замещения в гетеровалентных твердых растворах связано вдвое (втрое и т. д.) большее число смещений атомов из правильных кристаллогра-

фических положений идеальной структуры. Поэтому величина $c$ для гетеровалентных растворов больше, чем для изовалентных (того же класса соединений) во столько раз, сколько элементарных замещений типа атом за атом входит в единичный акт изоморфизма. Например, для систем ZnS—GaAs, $Fe_2O_3$—$FeTiO_3$ этот поправочный множитель равен 2, а для $BaTiO_3$—$KMgF_3$—5. Таким образом, увеличение числа одновременных замещений повышает значение $\Delta H_{см}$ (139), т. е. затрудняет изоморфизм, и, вероятно, отчасти поэтому в последней системе с компонентами перовскитовой структуры не было экспериментально обнаружено даже ограниченных твердых растворов [388], хотя параметры ячеек чистых компонентов отличаются лишь на 0,04 Å ($\Delta R/R = 0{,}01$). Другой причиной является разница в эффективных зарядах атомов в окисле и фториде в соответствии с уравнением (137). С учетом различия упругих свойств (сжимаемостей) компонентов смеси получим уравнение типа (133)

$$\Delta H_{см} = x_1 x_2 q c n (x_1\zeta_2 + x_2\zeta_1)(\Delta R/R)^2 \qquad (133')$$

где $q$ — число позиций, в которых происходит замещение; $\zeta_1$ и $\zeta_2$ — коэффициенты, зависящие от числа атомов $m$ и зарядов ионов компонентов. Для бинарных соединений $\zeta = mz_M z_X$. Для сложных соединений, например сложного окисла $FeTiO_3 = FeO \cdot TiO_2$, оценка $\zeta$ производится суммированием значений $\zeta$ простых окислов: $\zeta(FeTiO_3) = \zeta(FeO) + \zeta(TiO_2) = 2\cdot2\cdot2 + 3\cdot4\cdot2 = 32$ (ср. с $\zeta(Fe_2O_3) = 30$). Во всех случаях $\zeta$ больше для того из компонентов изоморфной смеси, в котором разница валентностей изоморфной пары атомов больше $\zeta(A^{z_1}B^{z_2}X) > \zeta(C^{z_3}D^{z_4}X)$, если $|z_1 - z_2| > |z_3 - z_4|$. Например, $\zeta(NaAlSi_3O_8) > \zeta(CaAl_2Si_2O_8)$, $\zeta(MnWO_4) > \zeta(FeNbO_4)$ и т. д. Если ввести в уравнение (133′) условие $\zeta_2 > \zeta_1$, $\Delta\zeta = \zeta_2 - \zeta_1$, то получим

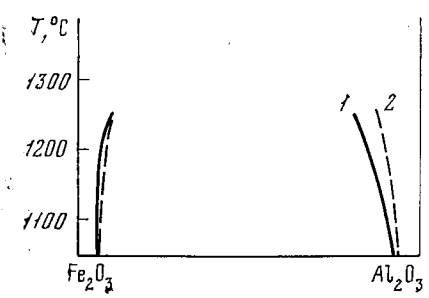
$$\Delta H_{см} = x_1 x_2 q c n (\zeta_2 - x_2\Delta\zeta)\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2 =$$

$$= x_1 x_2 q c n \zeta_2 \left(1 - x_2 \frac{\Delta\zeta}{\zeta_2}\right)\left(\frac{\Delta R}{R}\right)^2. \qquad (133'')$$

Из уравнения (133″) очевидно, что энтальпия смешения гетеровалентного твердого раствора приобретает асимметрию такого характера, что величина $\Delta H_{см}$ оказывается больше при $x_1 \to 1$, чем при $x_2 \to 1$, т. е. со стороны компонента с меньшей разностью валентностей изоморфной пары атомов. Такая асимметрия, очевидно, должна вести к асимметрии растворимости, причем предел замещений со стороны компонента с большей разностью валентностей должен быть уже (при данной $T$), чем со стороны компонента с меньшей разностью зарядов. Сравнение (133″) с уравнением (96) показывает, что индекс асимметрии имеет форму $\Delta\zeta/2\zeta_2$.

Приближенный расчет пределов гетеровалентных изоморфных замещений может быть осуществлен, если учесть влияние образования ассоциаций и на энтропию смешения $\Delta S_{см}$. Рассматриваемая модель допускает случайное распределение атомных пар $A^{z_1}B^{z_2} \rightleftarrows C^{z_3}D^{z_4}$, что вдвое уменьшает конфигурационную энтропию по сравнению со случайным замещением в отдельных позициях $A \rightleftarrows C$ и $B \rightleftarrows D$. Таким образом, конфигурационная энтропия одного моля гетеровалентной смеси, например $Fe_2O_3$—$FeTiO_3$, в 2 раза меньше конфигурационной энтропии моля изовалентной смеси $Fe_2O_3$—$Al_2O_3$ (для каждого данного состава). Отсюда следует, что при одинаковом размерном параметре $\Delta R/R$ пределы гетеровалентных замещений гораздо более ограниченные, чем изовалентные. Тем не менее гетеровалентные замещения, как известно, очень широко распространены. Это связано с тем, что размерный параметр $\Delta R/R$ для этих смесей, как правило, гораздо меньше, чем для изовалентных, в результате своеобразной компенсации различий в отдельных межатомных расстояниях (или радиусах ионов). Так, например, $r(Fe^{2+}) = 0{,}77$ Å больше $r(Fe^{3+}) = 0{,}65$ Å на 19%, а $r(Ti^{4+}) = 0{,}60$ Å на 9% меньше. В результате противоположного действия этих различий и благодаря вкладу размера общего аниона — кислорода параметры ромбоэдрических ячеек гематита и ильменита отличаются лишь на 2% ($\Delta R/R = 0{,}02$).

Роль размерной компенсации отчетливо проявляется при сравнении пределов замещений (экспериментальных и рассчитанных) в системах гематит $Fe_2O_3$ — корунд $\alpha$-$Al_2O_3$ ($\Delta R/R = 0{,}059$) и гематит $Fe_2O_3$ — ильменит $FeTiO_3$ ($\Delta R/R = 0{,}021$; рис. 52). Расчет для первой системы был проведен ранее (см. главу III), а для второй — с использованием уравнения (133′). Можно видеть, что смесимость во второй системе с гетеровалентным изоморфизмом гораздо шире, непрерывный ряд твердых растворов появляется уже при $T > 900°$ С (несмотря на относительно меньшую конфигурационную энтропию смешения и большее значение параметра $c'$), так как размерный параметр для нее почти в 3 раза меньше. Теоретические пределы изоморфизма между гематитом и ильменитом значительно отличаются от экспериментальных [389], что отчасти объясняется допущениями, сделанными при построении модели твердого раствора. Однако имеются основательные сомнения и в точности экспериментальных данных. Экспериментальная кривая растворимости кажется почти совершенно симметричной. Теоретический расчет предсказывает несколько более широкую область смесимости со стороны $Fe_2O_3$, хотя параметр асимметрии и невелик: $\Delta\zeta/2\zeta_2 = 0{,}03$. Следует заметить в связи с этим, что экспериментальный сольвус (кривая распада) не вполне согласуется с минералогическими наблюдениями [390]: в природных ильменито-гематитах бывает до 30 мол.% $FeTiO_3$, а сосуществующих с ними гематито-ильменитах — только 5—10 мол.% $Fe_2O_3$. Кроме того, недавно появились [391] экспери-



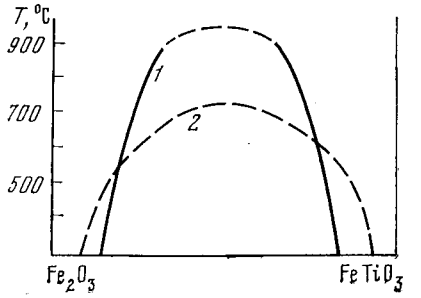




**Рис. 52.** Экспериментальные (*1*) и рассчитанные (*2*) **границы изо**морфной смесимости в системах гематит-корунд и гематит — ильменит

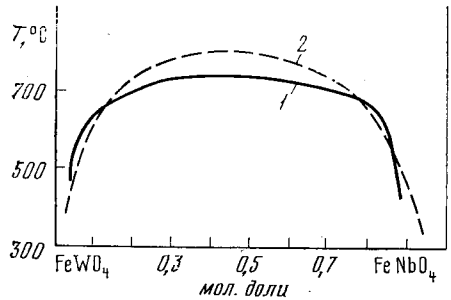



**Рис. 53.** Экспериментальная (*1*) и рассчитанная (*2*) кривые распада твердых растворов в системе ферберит — Nb-тапиолит

ментальные данные о растворении 30 мол.% $FeTiO_3$ в гематите при 600° С и 2 *кбар*, что точно соответствует составу минеральных ассоциаций и близко отвечает теоретической оценке (рис. 52, *б*).

Пределы гетеровалентных замещений в системах ферберит $FeWO_4$—Nb-тапиолит $FeNbO_4$, гюбнерит $MnWO_4$—$FeNbO_4$, $^3/_2$ $FeWO_4$—$MnNb_2O_6$, $^3/_2$ $MnWO_4$—$FeNb_2O_6$ и других были экспериментально изучены в работах [392, 393]. Экспериментальные данные указывают на сильную асимметрию растворимости в этих системах (рис. 53). Теоретический расчет проводился с использованием формулы (133′), учитывающей асимметрию $\Delta H_{см}$. Для системы $FeWO_4$—$FeNbO_4$ параметр асимметрии $\Delta\xi/2\xi_2=0{,}12$ ($\xi_2=56$; $\xi_1=43$). Размерный параметр, рассчитанный с использованием радиусов ионов из [313] по формуле (138), $\Delta R/R=0{,}017$. Эти данные позволяют провести полный расчет кривой распада (рис. 53). Можно видеть, что расчет в основном правильно передает пределы и асимметрию растворимости компонентов.

Необходимо рассмотреть в заключение вопрос о границах применимости описанной выше кристаллохимической модели гетеровалентных изоморфных смесей. В частности, представление об образовании прочных ассоциаций с локальной компенсацией заряда при высоких температурах пригодно только для существенно ионных соединений, таких, как окислы и кислородные соли. Так, проведенные нами оценки показывают, что модель разупо-

рядоченного замещения в эквивалентных позициях $Fe^{3+} \rightleftarrows Fe^{+2}$, $Fe^{3+} \leftrightarrows Ti^{4+}$, $Fe^{2+} \leftrightarrows Ti^{4+}$ не в состоянии объяснить высокой взаимной растворимости в системе ильменит-гематит. Среднее значение размерного параметра для этих трех пар взаимозамещающихся атомов около 0,06, т. е. почти в 3 раза больше, чем для упорядоченной модели, и того же порядка, что и для системы гематит — корунд. Некоторое увеличение конфигурационной энтропии смешения за счет увеличения числа компонентов смеси (см. главу III) не может компенсировать столь значительного увеличения энергии смешения и привести к сколько-нибудь заметной растворимости при $T<900°$ С. Однако существенное повышение температуры ведет к уменьшению роли упорядочения или образования ассоциаций. Так, известно [394], что Nb тапиолит $FeNbO_4$, который имеет при обычных условиях моноклинную структуру типа вольфрамита, при высоких температурах (выше 1300° С) переходит в тетрагональную структуру типа рутила $TiO_2$, очевидно, с неупорядоченным распределением атомов $Fe^{III}$ и $Nb^{V}$ в эквивалентных октаэдрических позициях. То же относится и к $CrNbO_4$, который образует с рутилом $TiO_2$ непрерывный ряд твердых растворов при 1300° С [395]. Более удивительно неупорядоченное размещение $Fe^{III}$ и $Sb^{V}$ в октаэдрических положениях структуры природного (т. е. относительно низкотемпературного) меланостибита ($Mn^{II}Sb^{V}_{0,5}Fe^{III}_{0,5}O_3$) со структурой типа ильменита $FeTiO_3$, как было экспериментально показано Муром [396].

Вероятно, увеличение ковалентности связи приводит к уменьшению температуры внутрикристаллического разупорядочения. Это относится к различным халькогенидам, в частности к сульфосолям. Так, например, известно [397], что висмутовая сульфосоль серебра — ширмерит $Ag^{I}Bi^{III}S_2$ — при нагревании до 287° С переходит в кубическую модификацию со структурой типа NaCl, т. е. со статистическим распределением атомов Ag и Bi по одинаковым позициям. Поэтому при оценке пределов изоморфных замещений в системе галенит PbS — ширмерит $(Ag_{0,5}Bi_{0,5})S$ более правильно использовать изовалентную модель, условно принимая $(Ag_{0,5}Bi_{0,5})$ за двухвалентный атом, замещающий Pb. Тогда расчет критической температуры распада этих твердых растворов ($\Delta R/R=0{,}05$) по формулам (93) и (4) дает значение 200° С Это хорошо согласуется с экспериментальными данными о том, что в рассматриваемой системе выше 210° С существует непрерывный ряд твердых растворов [397].

Важное ограничение возможностей расчета пределов изоморфизма происходит из-за того, что в ряде случаев помимо размерного вклада в $\Delta H_{см}$ необходимо учитывать и вклад от различия характеров химической связи, что следует из (137). Необходимость включить этот фактор, который пока трудно оценить количественно с необходимой точностью, возникает практически всегда, когда валентности атомов, замещающих друг друга, от-

личаются более чем на 1. Так, не было обнаружено экспериментально образования даже при 1000° С твердых растворов в системах ферберит $FeWO_4$ — рутил $TiO_2$ и ферберит $FeWO_4$ — касситерит $SnO_2$ [392], хотя различия размеров ($\Delta R/R=0{,}035$ и 0,01) не настолько велики, особенно во втором случае, чтобы воспрепятствовать изоморфной смесимости. Различие эффективных зарядов атомов оказывается здесь основным фактором, определяющим величину энергии смешения и, следовательно, пределы замещений.

Наконец принципиальная трудность теории состоит в отсутствии резкой разграничительной линии между сложными окислами (типа шпинелей, перовскитов, ильменита и т. д.), сложными халькогенидами (например, типа халькопирита) и кислородными и сульфосолями. Так, рассмотрение классического примера Гримма гетеровалентного изоморфизма $BaSO_4$—$KMnO_4$ в соответствии со схемой замещения $Ba^{2+}S^{6+}$—$K^+Mn^{7+}$, по описанной выше процедуре, даже без учета различия в характерах химической связи компонентов показывает очень высокие значения энергии смешения, т. е. практически полное отсутствие изоморфизма. Однако, как было недавно экспериментально показано [398, 399], при соосаждении из водного раствора ($T<100°$ С) перманганат калия входит в барит в количестве 10—18 мол.%. Более высокие содержания связаны с адсорбцией и эпитаксическими срастаниями двух фаз — твердого раствора и $KMnO_4$. Очевидно, образование подобных твердых растворов следует рассматривать с позиций сопряженного катион-анионного изоморфизма, в соответствии со схемой $Ba^{2+}[SO_4]^{2-}$—$K^+[MnO_4]^-$. Использование формулы (133) при $\Delta R/R=0{,}04$ и к. ч. (Ba, K) = 12 приводит к выводу о возможности растворения при 100° С до 10 мол.% $KMnO_4$ в $BaSO_4$. Индекс асимметрии был определен следующим образом: $\Delta\zeta/2\zeta_2=(z_2^2-z_1^2)/2z_2^2=3/8=0{,}4$. При столь значительном показателе асимметрии предел растворимости $BaSO_4$ в $KMnO_4$ при той же температуре не достигает и 1 мол.%. Действительно, известный пример Гримма относится к одностороннему изоморфному вхождению $KMnO_4$ в $BaSO_4$, а не наоборот.

Интересно отметить, что асимметрия того же направления, но менее резко выраженная, была бы получена и для другой модели замещения, т. е. для схемы $Ba^{2+}S^{6+}\rightleftarrows K^+Mn^{7+}$. Таким образом, можно сформулировать общее правило на основе анализа гетеровалентного изоморфизма, проведенного здесь и в предыдущем разделе: предел изоморфного вхождения в «чужую» структуру при одинаковой температуре относительно выше для того из компонентов, который характеризуется большей разностью валентностей (зарядов) электроположительных атомов (или меньшей суммой абсолютных значений зарядов катиона и аниона) [1].

---

[1] Простого или комплексного.

### Расчеты теплот растворения изолированных ионов гетеровалентной изоморфной примеси в ионном кристалле (замещения с изменением общего числа атомов)

В отличие от рассмотренного выше случая замещений с сохранением числа атомов в литературе имеется ряд расчетов энергетических характеристик гетеровалентных замещений с изменением числа атомов в ионных кристаллах (в приближении бесконечного разбавления).

#### Двухвалентная примесь в щелочном галогениде

Этот случай гетеровалентных замещений с изменением числа атомов по существу единственный который был до сих пор подвергнут серьезному теоретическому анализу. Растворение одного иона $B^{2+}$ в кристалле AX ведет к замещению одного иона $A^+$ и одновременному образованию катионной вакансии ($v$) для зарядовой компенсации. Оно может быть описано реакцией

$$BX_2 + 2A^+(\text{в кристалле AX}) \rightarrow B^{2+} + v\ (\text{в кристалле AX}) + 2AX + Q^s$$

которая распадается на ряд последовательных стадий:

1) разложение $BX_2$ на $B^{2+}$ и $2X^-$ $(-U_{BX_2})$;
2) удаление $A^+$ из AX $(-W_{A+})$;
3) внедрение $B^{2+}$ в AX $(W_{B^{2+}})$;
4) образование AX из $A^+$ и $X^-$ $(U_{AX})$.

Поэтому тепловой эффект растворения одного моля $BX_2$ в бесконечном числе молей AX оказывается алгебраической суммой нескольких членов:

$$Q^s = W_{B^{2+}} + 2U_{AX} - 2W_{A+} - U_{BX_2}, \qquad (140)$$

где $U_{BX_2}$ — энергия решетки $BX_2$; $U_{AX}$ — энергия решетки AX; $W_{A+}$ — энергия образования катионного дефекта Шоттки в кристалле AX; $W_{B^{2+}}$ — энергия внедрения в AX иона $B^{2+}$. Очевидно, что первые два энергетических эффекта в (140) экзотермические, а два последние — эндотермические. Поэтому окончательный результат $Q^s$ становится относительно малой разностью двух больших величин противоположного знака. Это обусловливает трудности отыскания теплот растворения даже в приближении бесконечного разбавления.

Расчеты $Q^s$ для щелочных галогенидов с двухвалентными катионными примесями основаны на теории точечных дефектов в ионных кристаллах Мотта и Литтлтона [58], как и вычисления теплот растворения одновалентных примесей (см. главу I). В первоначальной трактовке Мотта и Литтлтона учитывались поляризация решетки вокруг примеси и вакансии, а также энергия от-

талкивания ближайших соседей. По-видимому, первые расчеты в задаче растворения двухвалентной примеси в щелочном галогениде были выполнены в 1950 г. Хавеном [400] на примере $Mg^{2+}$ и $O^{2-}$ в LiF и LiCl. Позже Брауэр [62] учел упругие компоненты ионных смещений вокруг примеси (и вакансии) при вычислении теплот растворения $Mn^{2+}$ в NaCl и KCl. Он получил значения $Q^s = -26{,}6$ и $-5{,}1$ *ккал/моль* примеси соответственно. Для растворения $Sr^{2+}$ в тех же кристаллах теория Брауэра дает $Q^s = -8{,}7$ и $-6{,}0$ *ккал/моль* примеси соответственно [168]. Эти вычисления приводят к выводу, что процесс растворения двухвалентной примеси в щелочном галогениде должен быть экзотермическим (вычисленные энергии отрицательны), тогда как экспериментальные определения, основанные на измерениях ионной проводимости в примесной области, указывают, как правило, на эндотермический характер растворения. Так, согласно Хавену [401], экспериментальные значения $Q^s$ для растворения в NaCl некоторых примесей положительны (в *ккал/моль* примеси $BX_2$): 14,7 ($Ca^{2+}$), 28,6 ($Cd^{2+}$), 20,2 ($Mn^{2+}$). Подробный анализ весьма громоздких теоретических приближений, используемых при расчете $Q^s$, а также возможных причин расхождения между теорией и опытом содержится в книге Лидьярда [168].

Таблица 28

**Теоретические значения теплот растворения при бесконечном разбавлении ($Q^s$) ряда двухвалентных примесей в хлоридах щелочных металлов (в *ккал/моль* примеси $BCl_2$) [402]**

| $B^{2+}$ | LiCl | NaCl | KCl |
|---|---|---|---|
| $Mg^{2+}$ | —1,2 | 28,0 | 41,4 |
| $Cd^{2+}$ | —5,7 | 20,1 | 29,2 |
| $Ca^{2+}$ | —4,8 | 20,0 | 29,4 |
| $Sr^{2+}$ | 4,8 | 26,5 | 32,0 |
| $Ba^{2+}$ | 32,2 | 46,6 | 45,1 |

Более обширные и более тщательные расчеты $Q^s$ для ряда двухвалентных примесей в LiCl, NaCl и KCl были выполнены сравнительно недавно [402]. В табл. 28 приводятся результаты этого автора. На рис. 54 показаны $Q^s$ как функции радиуса иона-примеси $r_i$. Можно видеть, что эти функции изображаются кривыми с минимумами, причем минимальные значения $Q^s$ оказываются при следующих значениях $r_i$: 0,92 Å для LiCl, 0,95 Å для NaCl и 1,0 Å для KCl. Кроме того, характерно увеличение теплот растворения одной и той же примеси в направлении от LiCl к KCl: если для LiCl еще возможны небольшие экзотермические эффекты (Mg, Cd, Ca), то в NaCl и особенно в KCl все двухвалентные примеси растворяются с большими эндотермическими

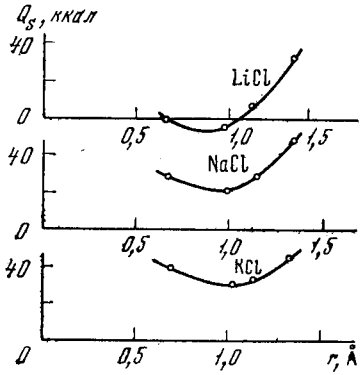



**Рис. 54.** Зависимость теплоты растворения изолированной двухвалентной примеси в некоторых щелочногалоидных кристаллах от радиуса иона-примеси

эффектами. Это согласуется с существованием непрерывных рядов гетеровалентных твердых растворов с LiCl (LiCl—$MgCl_2$, LiCl—$CdCl_2$, LiCl—$FeCl_2$, LiCl($NiCl_2$, LiCl—$CoCl_2$) и ограниченной смесимостью во всех подобных системах с NaCl и KCl [403]. Однако нелегко понять, почему положительная величина $Q^s$(Ba) больше в KCl, чем в LiCl, несмотря на гораздо меньшую разницу в размерах $Ba^{2+}$ с $K^+$ по сравнению с $Li^+$.

Подобные расчеты $Q^s$ в случае растворения $Sr^{2+}$ и $Ba^{2+}$ в NaCl, KCl, RbCl были сделаны в работе [404]. Результаты этих вычислений имеют следующие характерные черты: большие (20—40 *ккал*) эндотермические тепловые эффекты растворения растут с увеличением размера иона-хозяина (от $Na^+$ к $Rb^+$) и заметно больше для $Ba^{2+}$, чем для $Sr^{2+}$. Сравнение с оценками [402] показывает, что существует совпадение в пределах ±10—50%. В работе [405] рассчитывалась энергия растворения $Ni^{2+}$ в LiCl, NaCl и KCl, в работах [406, 407] — $Ca^{2+}$, $Cd^{2+}$, $Pb^{2+}$ в NaCl и KCl, а в [408] — $Cd^{2+}$ в галогенидах натрия. Результаты расчетов [405—408] использовались для оценки коэффициентов распределения примесей в растущем кристалле щелочного галогенида и было обнаружено хорошее согласие теории с опытом. Другая возможность проверить теорию заключается в сопоставлении результатов вычислений с данными по низкотемпературной ионной проводимости. Так, указанные выше экспериментальные результаты Хавена [401] согласуются с соответствующими оценками в табл. 28 с отклонениями около 30—40%. Более поздние определения теплот растворения двухвалентных примесей в щелочных галогенидах, основанные на измерении низкотемпературной ионной проводимости, дали следующие результаты: $Sr^{2+}$ (41,5±0,5 *ккал*) [409—411] и $Ba^{2+}$ (46,0±0,5 *ккал*) в NaCl [409], $Sr^{2+}$ (33 *ккал*) в KCl [412], $Zn^{2+}$ (22,6 *ккал*) в NaCl [413]. Сравнение этих экспериментальных данных с теоретическими оценками (см. табл. 28) подтверждает заключение о реальности последних в пределах ±50%.

### Гетеровалентная примесь в кристалле со структурой флюоритового типа

Как отметил Лидьярд [414], теоретические расчеты энергий образования точечных дефектов (включая замещающие ионы) в других кристаллах, помимо щелочногалоидных, гораздо менее успешны. Наиболее изучены в этом отношении кристаллы со структурой флюорита $CaF_2$ — фториды и окислы. При замещении $Ca^{2+}$ в $CaF_2$ на ион редкой земли $TR^{3+}$ имеются две возможности компенсации валентности (в бескислородных условиях): 1) $3\,Ca^{2+} \rightarrow 2\,TR^{3+} + v_{Ca}$, с образованием катионной вакансии; 2) $Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+} + [F^-]$, с внедрением $F^-$-ионов в октаэдрические пустоты (по Ca) или пустые кубы (по F). Еще В. М. Гольдшмидт [6] предположил, что осуществляется второй вариант (изоморфизм с заполнением пространства). Позже это предположение было неоднократно подтверждено экспериментально [415—421] сравнением пикнометрических и рентгенографических плотностей твердых растворов. Вхождение $F^-$ в интерстициальное положение с координатами ($^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$) должно усиливать в картине рентгеновской дифракции отражения типа $h+k+l=4n$, $h+k+l=4n+2$ и ослаблять $h+k+l=2n+1$. Действительно, для твердых растворов со структурой флюорита характерно возрастание интенсивности рефлексов (200), (222), (420) [415, 419, 421], что может рассматриваться как косвенное доказательство модели компенсации с междоузельным $[F^-]$. Так, например, в системе $CaF_2$—$LaF_3$ интенсивность рефлексов типа $4n+2$ возрастает в $\sim 2$ раза на каждые 10 мол.% $LaF_3$, тогда как интенсивности других отражений меняются не так сильно [419]. Впрочем, детальное рентгеноструктурное исследование монокристалла $CaF_2$ с $\sim 40$ мол.% $CeF_3$ [422] и нейтронографическое исследование порошков $CaF_2$ с 10 мол.% $YF_3$ [423] показали более сложную картину замещения: помимо компенсирующих заряд интерстициальных ионов $F^-$ такое же количество собственных ионов $F^-$ переходит из идеальных позиций в интерстиции, причем оба сорта ионов смещены из центра позиции ($^1/_2$, $^1/_2$, $^1/_2$) на 1/6 диагонали пустого куба.

В случае замещения $Ca^{2+}$ на ион более низкого заряда (например, $Na^+$) вероятной является компенсация за счет удаления одного иона $F^-$ (вакансия в позиции фтора). Особенно характерны такие замещения для окислов со структурой флюорита, например, в системах $ZrO_2$—$CaO$ и $ZrO_2$—$Y_2O_3$ [424, 425]. Однако и в этих случаях детальное изучение структуры твердых растворов показывает некоторые отступления от простой модели замещения с одновременным вычитанием [426]. Несмотря на сложность задачи, Франклин [427, 428] попытался рассчитать теплоты растворения NaF и $YF_3$ в $CaF_2$ в приближении бесконечного разбавления на основе теории точечных дефектов Мотта и Литтлтона. Для случая вхождения NaF в $CaF_2$ он рассматривал следующие варианты компенсации валентности (подстрочный значок *i*

обозначает атом в междоузлии, $v$ — вакансию, в скобках — соответствующая энергия растворения в килокалориях на моль: 1) $Ca^{2+} \rightarrow Na^{+} + Na_i^{+}$ (30); 2) $Ca^{2+} \rightarrow Na^{+} + v_{F^-}$ (35); 3) $Na_i^{+} + [F^-]$ (85). Эти результаты указывают на энергетическую предпочтительность первых двух вариантов, из которых второй осуществляется на опыте. Экспериментальные измерения низкотемпературной ионной проводимости [429] дают для этого процесса теплоту растворения $32 \pm 7$ *ккал/моль* примеси, в хорошем согласии с теорией. Однако для растворения $YF_3$ в $CaF_2$ Франклин нашел значение теплоты, близкое к 0 (точнее, 9 *ккал/моль*) [428]. Он заключил, что точность используемых в расчете параметров недостаточна для оценки этой небольшой величины: ее экспериментальное значение неизвестно, но из сравнения пределов растворимости NaF и $YF_3$ в $CaF_2$ (0,6 и до 40 мол.% соответственно) [429, 430—432] следует, что $Q^s(YF_3)$ гораздо меньше 30 *ккал*.

Были сделаны попытки распространить ионную модель точечных дефектов и на заведомо не полностью ионные кристаллы, такие, как окислы. Так, В. Н. Чеботин [433] рассчитал, используя теорию Мотта — Литтлтона, энергии образования различных дефектов в двуокисях циркония, церия и тория со структурой флюорита, включая энергии растворения в них MgO, CaO, $La_2O_3$ и $Nd_2O_3$. Результаты расчета ведут к выводу, что процессы замещения иона $B^{4+}$ (B = Zr, Ce, Th) на катион меньшего заряда, сопровождающиеся образованием кислородной вакансии, требуют очень больших энергетических затрат: эндотермические эффекты находятся в пределах от 33 ($Nd_2O_3$ в $ThO_2$) до 380 (CaO в $ZrO_2$) и даже 400 ($La_2O_3$ в $ZrO_2$) *ккал/моль* примеси. Эти оценки едва ли могут быть реальными, учитывая весьма высокие растворимости указанных примесей в двуокисях Zr, Ce и Th: так, предельная растворимость MgO в $ZrO_2$ достигает 30 мол.%, а CaO — 40 мол.%, предел растворимости $La_2O_3$ в $ThO_2$ — около 50 мол.% и т. д. [298]. Таким образом, подобные расчеты обеспечивают в лучшем случае лишь качественное согласие с опытом, как отметил и автор [433], указав на сильную зависимость результатов от выбора исходных параметров, в частности параметров отталкивания, поляризуемостей и т. д. К аналогичному выводу пришел и Дас [434], изучивший теоретически искажение решеток окислов щелочноземельных металлов при введении в них изолированных ионов $Mn^{3+}$, $Fe^{3+}$ и $Cr^{3+}$.

### Физико-химическое и термохимическое исследования гетеровалентных твердых растворов с изменением числа атомов

Недостаточная точность теоретических расчетов и отсутствие экспериментальных данных о теплотах смешения в гетеровалентных системах (за исключением некоторых оценок теплот растворения при бесконечном разбавлении, полученных измерением

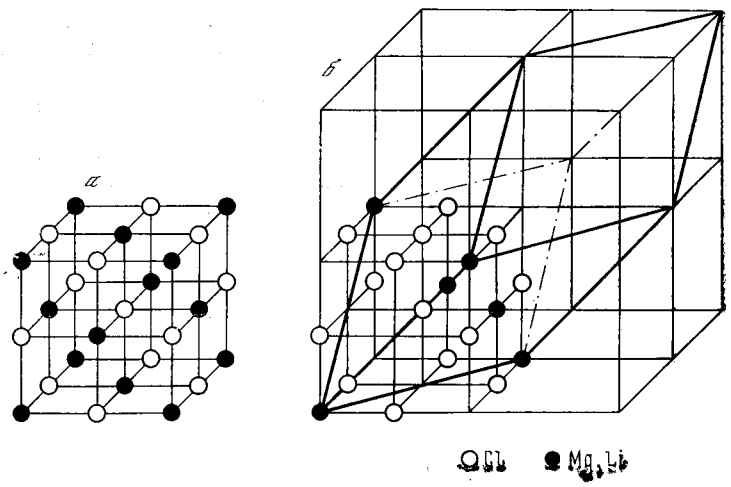



**Рис. 55.** Элементарные ячейки LiCl (*а*) и $MgCl_2$ (*б*)

ионной проводимости) ставят труднопреодолимые препятствия на пути создания количественной энергетической теории этих твердых растворов. Поэтому мы предприняли первые термохимические исследования гетеровалентных твердых растворов с изменением числа атомов в структуре на примере систем LiCl—$MgCl_2$ и LiCl—$MnCl_2$ [435—438].

Как известно, LiCl имеет кубическую структуру типа NaCl (ф. гр. $Fm3m$), а $MgCl_2$ и $MnCl_2$ — слоистую ромбоэдрическую структуру типа $CdCl_2$ (ф. гр. $R3m$). Однако существует определенное родство между этими структурами, которое проявляется и в сходстве дебаеграмм LiCl и $MgCl_2$, как было уже давно показано в работах Бруни и Феррари [439—441]. На рис. 55 изображены элементарные ячейки обеих структур. Их удобно представлять как плотнейшие упаковки ионов хлора, причем в LiCl все октаэдрические пустоты заняты катионами, а в $MeCl_2$ заполнение октаэдров катионами $Me^{2+}$ (Me=Mg, Mn) идет через один плотноупакованный слой хлора, вследствие чего структура становится слоистой. Литературные сведения по диаграммам состояния LiCl—$MgCl_2$ и LiCl—$MnCl_2$ были недостаточны и противоречивы. Так, по Сандоннини (визуально-политермический метод, 1913 г.) [299], в этих системах образуются непрерывные ряды твердых растворов с минимумом, а по данным работы [442], в LiCl—$MgCl_2$ существует небольшая область разрыва смесимости в средних составах. Область распада твердых растворов LiCl—$MnCl_2$ не была изучена вообще.

Твердые растворы LiCl—$MgCl_2$ и LiCl—$MnCl_2$ были получены из безводных хлоридов лития и магния путем сплавления их смеси в токе HCl при температуре 700—800° С с последующим быст-

рым закаливанием. Все подготовительные операции с твердыми растворами из-за их гидроскопичности проводились в герметической камере в атмосфере азота. Диаграммы состояния определялись методом ДТА на специально собранной установке, позволяющей проводить опыты в токе HCl. Точность измерения температур составляла ±2°. Полученные фазовые диаграммы изображены на рис. 56. Можно видеть, что в обеих системах образуются непрерывные твердые растворы с минимумом, причем их распад происходит непосредственно ниже линии солидуса: $T_{кр}$ для LiCl—$MgCl_2$ — около 580° С, для LiCl—$MnCl_2$ — около 560° С. Куполы распада в обоих случаях значительно смещены в сторону составов, богатых соединением двухвалентного металла.

Таблица 29

**Составы, параметры ромбоэдрических ячеек и теплоты смешения твердых растворов LiCl—$MgCl_2$ и LiCl—$MnCl_2$**

| $MgCl_2$, мол.% | LiCl—$MgCl_2$ | | | $MnCl_2$, мол.% | LiCl—$MnCl_2$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $a_r$, Å | $\alpha_r$ | $\Delta H_{см}$, *ккал/моль* | | $a_r$, Å | $\alpha_r$ | $\Delta H_{см}$, *ккал/моль* |
| 100 | 6,228 | 33°38′ | 0 | 100 | 6,198 | 34°38′ | 0 |
| 75 | 6,265 | 33 41 | +0,22±0,05 | 80 | 6,219 | 34 46 | +0,10±0,04 |
| 50 | 6,317 | 33 38 | 0,0±0,06 | 60 | 6,222 | 34 38 | —0,01±0,01 |
| 25 | 6,345 | 33 46 | —0,18±0,04 | 50 | 6,231 | 34 34 | —0,14±0,03 |
| 0 | 6,282 | 33 33 | 0 | 20 | 6,238 | 34 52 | —0,17±0,02 |
| | | | | 0 | 6,282 | 33 33 | 0 |

Доказательства того, что твердые растворы могут тем не менее сохраняться и при низких температурах путем закаливания, были найдены рентгенографическими измерениями. Параметры ромбоэдрических ячеек твердых растворов и чистых компонентов (включая и LiCl в ромбоэдрической установке) приводятся в табл. 29. Эти данные указывают на отклонение от правила Вегарда в области составов с относительно малым содержанием $MeCl_2$. Следует заметить также, что для всех составов твердых растворов характерно присутствие рефлексов с нечетными $(hkl)_r$, которые отсутствуют в чистом LiCl в соответствии с законами погасания ф. гр. $Fm3m$. Это означает, что в твердых растворах происходит послойное упорядочение атомов магния и вакансий таким образом, что их структура приобретает черты структуры $MgCl_2$. Анализ отношений интенсивностей некоторых рефлексов с четными и нечетными индексами и сравнение их с теоретически рассчитанными для разных моделей упорядочения показал, что степень дальнего порядка в твердых растворах приближается к максимальной (рис. 57).

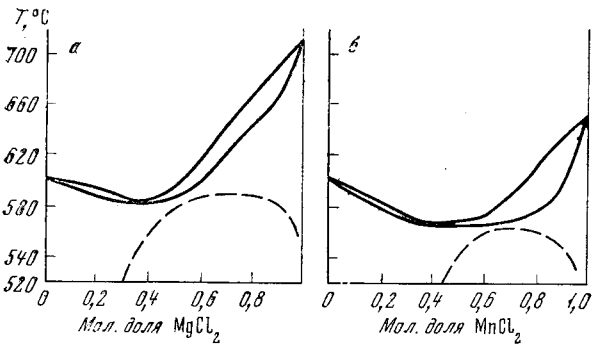



**Рис. 56.** Диаграммы состояния систем $LiCl — MgCl_2$ (*а*) и $LiCl — MgCl_2$ (*б*)

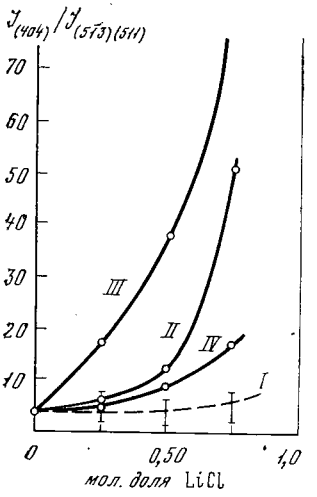



**Рис. 57.** Зависимость отношений интенсивностей некоторых пар рефлексов от состава твердого раствора хлоридов лития и магния для следующих моделей упорядочения

*I* — экспериментальные значения; *II* — послойное упорядочение катионов Li+ и $Mg^{2+}$; беспорядочное распределение вакансий; *III* — промежуточная степень упорядочения катионов; *IV* — послойное упорядочение вакансий

Измерение энтальпий растворения проводилось в жидкостном калориметре с изотермической оболочкой, описанном в работе [443]. Были определены энтальпии растворения чистых солей, твердых растворов и механических смесей. Взаимодействие LiCl и $MgCl_2$ в водном растворе за пределами ошибки опыта отсутствует, а в водном растворе LiCl и $MnCl_2$ образуются ассоциаты $MnCl^+$. Поэтому при вычислении теплоты смешения как разности теплот растворения твердых растворов и соответствующих по составу механических смесей для системы $LiCl—MnCl_2$ вводились небольшие поправки на количество и теплоту образования ассоциатов.

Рассчитанные таким образом тепло́ты смешения приведены в табл. 29 и показаны на рис. 58. Наиболее характерной особенностью измеренных теплот смешения является изменение знака в области средних составов (при содержании $MeCl_2$ около 50% в системе $LiCl—MgCl_2$ и около 60% в системе $LiCl—MnCl_2$), при-

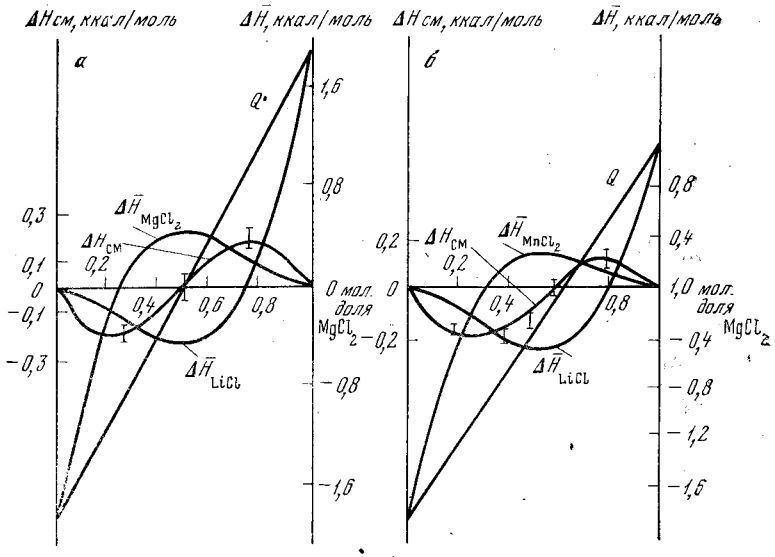



**Рис. 58.** Интегральная $\Delta H_{см}$, парциальные молярные ($\Delta\bar{H}_{LiCl}$, $\Delta\bar{H}_{MgCl_2}$) энтальпии смешения и энергии $Q$ твердых растворов LiCl—$MgCl_2$ (*а*) и LiCl—$MnCl_2$ (*б*)

чем тепло́ты положительны (процесс смешения эндотермический) при больших содержаниях $MeCl_2$ и отрицательны (процесс смешения экзотермический) при малых содержаниях $MeCl_2$. Экспериментальные данные по теплотам смешения хорошо аппроксимируются простыми уравнениями:

LiCl—$MgCl_2$:

$$\Delta H_{см}\,(ккал/моль\ смеси) = 1{,}9x_1x_2(x_1 - x_2),$$

LiCl—$MnCl_2$:

$$\Delta H_{см}\,(ккал/моль\ смеси) = 1{,}1x_1x_2(x_1 - 1{,}7x_2),$$

где $x_1$ — мольная доля $MeCl_2$. Соответствующие кривые показаны на рис. 58. Используя известные термодинамические выражения для соотношения интегральных и парциальных молярных величин

$$\Delta H_{см} = x_1\Delta\bar{H}_1 + x_2\Delta\bar{H}_2,$$

$$\Delta\bar{H}_1 = \Delta H_{см} - x_2\frac{\partial\Delta H_{см}}{\partial x_2}, \qquad (141)$$

$$\Delta\bar{H}_2 = \Delta H_{см} + (1 - x_2)\frac{\partial\Delta H_{см}}{\partial x_2},$$

находим парциальные молярные энтальпии смешения (в *ккал/моль*):

$$LiCl-MgCl_2\begin{cases}\Delta\overline{H}_{MgCl_2}=x_2^2(5{,}7-7{,}6x_2),\\ \Delta\overline{H}_{LiCl}=x_1^2(7{,}6x_1-5{,}7);\end{cases}$$

$$LiCl-MnCl_2\begin{cases}\Delta\overline{H}_{MnCl_2}=x_2^2(4{,}1-6x^2),\\ \Delta\overline{H}_{LiCl}=x_1^2(+6x_1-4{,}9).\end{cases}$$

Из этих данных нетрудно найти теплоты растворения примесных компонентов при бесконечном разбавлении:

$LiCl-MgCl_2$: $Q^s_{MgCl_2}=-1{,}9$ *ккал/моль*, $Q^s_{LiCl}=+1{,}9$ *ккал/моль*,

$LiCl-MnCl_2$: $Q^s_{MnCl_2}=-1{,}9$ *ккал/моль*, $Q^s_{LiCl}=+1{,}1$ *ккал/моль*.

Эти данные интересно сопоставить с результатами теоретических вычислений Панталони [402] (см. табл. 28 и рис. 54). Для изолированного иона $Mg^{2+}$ (и очень близкого к нему по размеру в хлоридах иона $Mn^{2+}$) в LiCl он получил $Q^s_{MeCl_2}=-1{,}2$ *ккал/моль*. Учитывая значительную ошибку этих расчетов, совпадение теории и опыта можно считать весьма удовлетворительным. Параметр взаимодействия $Q$ для всего ряда составов изучаемых твердых растворов можно выразить с помощью правила аддитивности, подобного (98):

$$Q=x_1Q_2^s+x_2Q_1^s. \qquad (98')$$

Действительно, для $LiCl-MgCl_2$

$$Q=1{,}9x_1-1{,}9x_2=1{,}9(x_1-x_2)$$

и для $LiCl-MnCl_2$

$$Q=1{,}1x_1-1{,}9x_2=1{,}1(x_1-1{,}7x_2).$$

Если такое правило аддитивности подтвердится и для других твердых растворов с изменением числа атомов, то оно значительно облегчит использование результатов теоретических расчетов $Q^s$, которые возможны сейчас лишь в приближении бесконечно разбавленных растворов. Оно позволит легко получить из этих данных сведения о теплотах смешения во всем ряду составов. Обратим внимание на противоположное поведение компонентов твердых растворов $LiCl-MeCl_2$ (см. рис. 58). Действительно, парциальная энтальпия смешения $MeCl_2$ в области составов, богатых LiCl, — величина отрицательная, а парциальная энтальпия смешения LiCl в области составов, богатых $MeCl_2$, — положительная. Величина $Q$ изменяет знак около эквимолярного состава раствора. Характер зависимости интегральной энтальпии смешения $\Delta H_{см}$ от состава показывает, что вхождение в твердый раствор в качестве примеси иона с большим зарядом ($Me^{2+}$) увеличивает энергию решетки (атомизации), а вхождение в качест-

ве примеси иона с меньшим зарядом ($Li^+$) уменьшает ее. Полученные экспериментальные результаты можно считать первым калориметрическим доказательством справедливости известного эмпирического правила полярности гетеровалентного изоморфизма, сформулированного Гольдшмидтом и Ферсманом: замещение иона с меньшим зарядом на ион с бóльшим зарядом происходит легче, чем обратное замещение.

### Общие черты энергетики гетеровалентных замещений различных типов. Основное правило полярности

Обратим теперь внимание на ряд общих черт энергетических характеристик различных гетеровалентных замещений. Сопоставление уравнений (133), (133′), (98) и (98′) показывает, что для всех разновидностей гетеровалентного изоморфизма, как и для изовалентного изоморфизма, имеет место аддитивность энергии смешения (параметра взаимодействия) $Q$ как функции состава смеси. Однако в отличие от изовалентного случая асимметрия $Q$ обусловлена в первую очередь не различием размеров, а различием валентностей замещающих друг друга атомов (и компенсаторов валентности). Асимметрия тем больше, чем больше различаются валентности в компонентах изоморфной смеси (в этом случае вакансию формально удобно рассматривать как атом нулевой валентности). С точки зрения количественной теории более правильно сравнивать произведения валентностей $mz_{\text{м}}z_{\text{х}}$ ($m$— число атомов в формуле): асимметрия $Q$ тем больше, чем больше различаются эти произведения для обоих компонентов смеси.

Асимметрия $Q$ ведет к асимметрии (полярности) пределов замещений, причем все разновидности гетеровалентных замещений подчиняются одному и тому же правилу полярности: при ограниченной взаимной растворимости компонент с большим произведением валентностей (основной примеси и компенсатора) легче замещает компонент с меньшим произведением валентностей, чем наоборот. Ясно, что правило полярности гетеровалентных замещений Гольдшмидта—Ферсмана является частным случаем сформулированного выше правила: действительно, произведение валентностей атомов в компоненте с ионом бóльшего заряда всегда больше, чем в другом компоненте, и, кроме того, число атомов в его формульной единице обычно также больше.

### Основные выводы

1. Гетеровалентные изоморфные смеси характеризуются образованием ассоциаций примеси и компенсатора валентности (атома в узле, междоузлии или вакансии), которое оказывает большое влияние на энергетические и термодинамические свойства таких смесей.

2. Основным условием широкой изоморфной смесимости при замещениях без изменения общего числа атомов в структуре является обратная пропорциональность между валентностями и степенями ионности связи для изоморфной пары атомов, т. е. близость их эффективных зарядов.

3. Асимметрия энергии смешения, которая является приблизительно линейной функцией состава, связана с различными произведениями валентностей атомов в соединениях — компонентах смеси и тем больше, чем больше различаются эти произведения. Это ведет к асимметрии взаимной смесимости, при которой компонент с большим различием валентностей замещающих друг друга структурных единиц легче замещает компонент с меньшим различием, чем наоборот.

4. При гетеровалентных замещениях компенсация размеров играет значительно бо́льшую роль, чем при изовалентных.

## Глава V

# УПОРЯДОЧЕНИЕ АТОМОВ В СТРУКТУРЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА

### Введение в элементарную статистическую теорию упорядочения

В кристалле изоморфной смеси (A, B)X замещающие друг друга атомы A и B могут быть распределены случайным образом по эквивалентным позициям структуры. Такой твердый раствор является полностью неупорядоченным. Часто возникают отклонения от этой идеализированной картины, и атом, например A, стремится быть окруженным (во второй координационной сфере) преимущественно либо одноименными атомами, т. е. A, либо разноименными, т. е. B. В первом случае твердый раствор стремится к распаду на две фазы, одна из которых существенно обогащена компонентом AX, а другая — компонентом BX. Во втором случае возникает частично упорядоченная структура, которая переходит в полностью упорядоченную[1], если ближайшими (вторыми) соседями A являются лишь атомы B, и наоборот. Считается, что полное упорядочение достигается лишь при абсолютном нуле. По мере повышения температуры степень упорядочения уменьшается до температуры превращения, выше которой устанавливается полностью разупорядоченное состояние. Температурой превращения (точкой Кюри, или точкой Курнакова) называют температуру $T_c$, при которой исчезает дальний порядок, т. е. порядок на расстояниях, во много раз превышающих межатомное расстояние, но при этом ближний порядок — корреляция в положениях ближайших соседей — может сохраняться и выше температуры перехода.

Процессы порядок—беспорядок относятся к фазовым переходам второго рода, теория которых была разработана Л. Д. Ландау [444]. Они характеризуются непрерывным изменением термодинамических потенциалов кристалла и их первых производных в точке перехода, т. е. отсутствием скрытой теплоты перехода, непрерывным изменением энтропии и объема. Однако вторые производные термодинамических потенциалов (теплоемкость, сжимаемость, термическое расширение) испытывают скачок в точке Курнакова. Рассмотрим простую статистическую трактовку зависимости степени упорядочения от температуры в твердом рас-

[1] Это возможно лишь при определенных стехиометрических содержаниях A и B.

творе состава AB*. Пусть, кроме того, атомы A и B расположены в узлах объемно-центрированной решетки: именно для этого простого случая проводится анализ упорядочения в классических обзорах теории [445, 446]. Напомним, что объемно-центрированная структура представляет собой две вставленные одна в другую простые кубические структуры. Назовем их подрешетками $a$ и $в$ соответственно, причем ближайшими соседями атомов одной из подрешеток служат атомы другой. Если в твердом растворе содержится $N$ атомов типа A и $N$ атомов типа B, то степень дальнего порядка $\sigma$ определяется так, чтобы число атомов типа A, находящихся в узлах подрешетки $a$, было равно $^1/_2(1+\sigma)N$. Когда $\sigma=\pm 1$, то имеет место полное упорядочение: в каждой из подрешеток все места заняты атомами только одного типа. При $\sigma=0$ каждая из подрешеток содержит одинаковые количества атомов A и B и никакого дальнего порядка не существует. В так называемом квазихимическом приближении та часть внутренней энергии твердого раствора, которая обусловлена взаимодействием пар атомов A—A, A—B и B—B, представляется в виде суммы

$$V = N_{AA}V_{AA} + N_{BB}V_{BB} + N_{AB}V_{AB}, \qquad (142)$$

где $N_{ij}$ — число ближайших соседей со связями типа $i$—$j$; $V_{ij}$ — энергия взаимодействия пары $i$—$j$ ($i$, $j$=A,B). Учитывая, что число связей, скажем типа A—A, равно числу атомов A в узлах подрешетки $a$, т. е. $N/2\ (1+\sigma)$, умноженному на $8/N$** и на число атомов A в узлах подрешетки $в$, т. е. на $N/2\ (1-\sigma)$, имеем

$$N_{AA} = N_{BB} = \frac{N}{2}(1+\sigma)\frac{N}{2}(1-\sigma)\frac{8}{N} = 2(1-\sigma^2)N;$$

$$N_{AB} = \left[\frac{N}{2}(1+\sigma)\right]^2\frac{8}{N} + \left[\frac{N}{2}(1-\sigma)\right]^2\frac{8}{N} = 4(1+\sigma^2)N.$$

Тогда выражение (142) для энергии $V$ примет вид

$$V = V_0 + N\sigma^2 + \Delta V,$$

где

$$V_0 = 2N(V_{AA} + V_{BB} + 2V_{AB}); \qquad (143)$$

$$\Delta V = V_{AB} - 1/2(V_{AA} + V_{BB}).$$

Для отыскания конфигурационной энтропии упорядочения учтем число расположений всех атомов по подрешеткам $a$ и $в$:

$$W = \left\{\frac{N!}{\left[\frac{N}{2}(1+\sigma)\right]!\left[\frac{N}{2}(1-\sigma)\right]!}\right\}^2,$$

и затем по уравнению Больцмана (2) получим

$$S = 2Nk\ln 2 - Nk[(1+\sigma)\ln(1+\sigma) + (1-\sigma)\ln(1-\delta)]. \qquad (144)$$

* Общие (не участвующие в замещении) атомы X в дальнейшем для простоты опускаются.

** 8 — число ближайших соседей в объемно-центрированной структуре.

Отсюда следует, что конфигурационная энтропия имеет такие предельные значения: для $\sigma=\pm 1$ $S=0$, для $\sigma=0$ $S=2N\kappa\ln 2=$ $=1{,}38$ э. е. (равна энтропии случайного распределения атомов в эквимолярном твердом растворе; см. рис. 2). Равновесная степень порядка отвечает минимуму свободной энергии упорядочения $\Delta F=\Delta V-TS$. Поэтому, приравнивая производную $d\Delta F/d\sigma$ нулю, получим уравнение, описывающее зависимость степени порядка от температуры:

$$4\sigma\Delta V+kT\ln\frac{1+\sigma}{1-\sigma}=0. \qquad (145)$$

Вблизи температуры перехода $T_c$ в неупорядоченное состояние логарифмическую функцию в (145) можно разложить в ряд, что приводит к условию

$$T_c=-2\Delta V/k. \qquad (146)$$

Степень ближнего порядка $\alpha$ определяется соотношением

$$\alpha=(q-q_{\min})/(q_{\max}-q_{\min}), \qquad (147)$$

где $q$ — доля числа связей типа А—В (между разными атомами); $q_{\min}$ — их доля в неупорядоченном, $q_{\max}$ — в упорядоченном состояниях; предельными значениями $\alpha$ являются 0 и 1. Можно оценить величину $\alpha$ (для состава АВ) при температуре $T>T_c$, когда дальнего порядка уже не существует. Вероятность того, что ближайшим соседом атома А будет В, равна $q$, а того, что им будет А, соответственно $(1-q)$. Отношение этих вероятностей определяется распределением Больцмана

$$\frac{1-q}{q}=\frac{1-\alpha}{1+\alpha}=\exp\left(\frac{V_{AA}-V_{AB}}{kT}\right)=p. \qquad (148)$$

Отсюда

$$\alpha=(1-p)/(1+p). \qquad (149)$$

Таким образом, температура перехода $T_c$ не определяет исчезновение ближнего порядка: даже при высоких температурах остается некоторое число пар А—В, превышающее то, которое отвечает полностью неупорядоченному состоянию. Эти пары образуют кластеры (скопления) большего или меньшего размера, внутри которых существует частично упорядоченная структура. При температуре $T_c$ эти кластеры начинают объединяться, создавая тем самым дальний порядок. По мере понижения температуры степень дальнего порядка возрастает, стремясь в пределе к 1. Появление дальнего порядка приводит к понижению симметрии кристалла. Поэтому на рентгенограмме таких растворов появляются дополнительные (сверхструктурные) линии, которые отсутствуют в случае неупорядоченной структуры. Для исследования ближнего порядка используется иной метод, основанный на измерении интенсивности диффузного рассеяния рентгеновских лучей.

### Ближний порядок в изовалентных изоморфных смесях

Из элементарной теории упорядочения, изложенной выше, а именно из уравнений (145) и (146), очевидно, что важнейшим параметром, определяющим степень порядка, является энергия упорядочения $\Delta V$. Несколько упрощая, можно сказать, что эта энергия есть мера различия в энергиях разноименных (т. е. типа A—B) и одноименных (т. е. A—A или B—B) связей между атомами, способными замещать друг друга в кристаллической структуре (143). Ясно поэтому, что энергия упорядочения будет тем больше, чем больше энергии взаимодействия, т. е. чем ближе друг к другу расположены изоморфные частицы в кристалле. Ближайшими соседями эти атомы оказываются в металлических сплавах, для которых поэтому весьма характерны процессы упорядочения. Они же наиболее изучены как с теоретической, так и с экспериментальной точек зрения [447, 448]. В изоморфных смесях неорганических кристаллов и минералов типа (A, B)X замещающие друг друга атомы A и B оказываются лишь вторыми соседями, т. е. разделены на большее расстояние. Кроме того, их валентности обычно насыщены взаимодействием с ближайшими общими соседями типа X. Можно ожидать также, что с увеличением размера лиганда X, например в рядах F→I, O→Te, или с переходом от простых окислов к соединениям с комплексным радикалом типа $CO_3^{2-}$, $SiO_4^{4-}$ вместе с увеличением расстояний A—B, A—A и B—B будут уменьшаться и энергии их парных взаимодействий $V_{AB}$, $V_{AA}$, $V_{BB}$. Поэтому для изовалентных изоморфных смесей рассматриваемого типа стремление к ближнему (и дальнему) порядку гораздо менее характерно, чем для сплавов. Так, в главе II мы уже отмечали, что неоднократные измерения [177—181] диффузного рассеяния рентгеновских лучей от монокристаллов щелочногалоидных твердых растворов типа KCl—KBr указали на отсутствие в них ближнего порядка в расположении замещающих друг друга ионов $Cl^-$—$Br^-$.

Однако измерение модуляции диффузного рентгеновского рассеяния в окисных твердых растворах MgO—MeO (Me=Ni, Mn, Zn) [449—452] показали существование локального упорядочения типа расслоения, т. е. образование кластеров одноименных атомов, даже при высоких температурах — 1000—1300° C. Степень порядка для первой металлической координационной сферы (12 вторых соседей в структуре типа NaCl) около 0,1 для эквимолярных составов всех трех систем (максимальное содержание ZnO в MgO 35 мол.%). Это означает, что вероятность появления одноименного атома в ближайшей металлической сфере вокруг исходного атома Me на ~10% выше, чем статистическая, отвечающая беспорядочному распределению. Степень порядка растет практически линейно от 0 для малых содержаний Me к эквимолярным составам. Степень порядка $\alpha_2$ для второй металлической

координационной сферы невелика и отрицательна, что указывает на некоторое отталкивание одноименных атомов, но $\alpha_3$ снова положительна (хотя и гораздо меньше, чем $\alpha_1$). Таким образом, слабое взаимодействие Me—Me распространяется до расстояний между ними порядка 5—7 Å. Энергия упорядочения $\Delta V$ может быть определена из параметра порядка в первой координационной сфере $\alpha_1$ на основе приближенной квазихимической теории Каули [453, 454] по формуле

$$\frac{\alpha_1}{(1-\alpha_1)^2} = x_A x_B \left(e^{-2\Delta V/kT} - 1\right), \qquad (150)$$

где $x_A$ и $x_B$ — доли атомов A и B; $T$ — температура отжига. Этим путем было найдено, что энергия упорядочения (в *кал/моль*) $\Delta V = 300$ для NiO—MgO, 250—500 — для MnO—MgO и 700 — для ZnO—MgO. При небольших степенях упорядочения, которые реально существуют в этих твердых растворах, вклад энергии упорядочения в полную энергию смешения, очевидно, мал, хотя полностью пренебрегать им нельзя. Оценим также влияние ближнего упорядочения на конфигурационную энтропию смешения. Воспользуемся для этой цели уравнением (79). Если $\alpha = 0{,}1$, то из (79) получаем для эквимолярного состава $\Delta S_{\text{конф}} = 1{,}35$ э. е. Это значение очень мало отличается от 1,38 э. е. для полностью случайного распределения (см. рис. 2). Поэтому при расчетах пределов взаимной смесимости можно было не считаться с постоянным стремлением распадающихся твердых растворов к установлению некоторого ближнего порядка (типа ближнего расслоения), тем более что отрицательное изменение конфигурационной энтропии, сопровождающее упорядочение, с избытком компенсируется положительным вкладом колебательной энтропии.

Целый ряд других физических методов дает полезные сведения о наличии ближнего порядка в структуре твердых растворов. К ним относятся, например, измерения магнитной восприимчивости и электропроводности в зависимости от состава окисных твердых растворов, проведенные в последние годы С. М. Ария и сотрудниками [455—461]. Они указывают на постоянное образование кластеров атомов переходного металла, которые не разрушаются вплоть до высоких температур (около 1000° С) и малых концентраций окиси переходного металла ($<1\%$). Эти данные подтверждаются независимыми измерениями спектров ЭПР [462—465] и Мессбауэра [466].

По-видимому, наиболее изученными в рассматриваемом отношении являются непрерывные твердые растворы в системе вюстит $Fe_{1-x}O$ — периклаз MgO. Эти растворы представляют особый интерес в связи с тем, что вюстит принадлежит к типичным нестехиометрическим соединениям, $0 < x \leqslant 0{,}1$. Строению вюстита и его различным свойствам посвящено очень большое число работ. В течение длительного времени и до сих пор отклонение от стехиометрии $x$ вюстита $Fe_{1-x}O$ связывается с присутствием в этом

соединении разновалентных атомов железа ($Fe^{II}$, $Fe^{III}$). Сначала структура кристалла $Fe_{1-x}O$ рассматривалась как плотнейшая упаковка атомов кислорода, октаэдрические пустоты которой не полностью заняты атомами железа, часть их остается вакантной, причем вакансии распределены по закону случая. Из соображений валентного и зарядового баланса концентрация вакансий должна соответствовать половине концентрации атомов трехвалентного железа. Прямые химические определения железа разных валентностей хорошо согласуются с этим предположением [467]. Таким образом, состав вюстита можно изобразить формулой $Fe^{II}_{1-3x}Fe^{III}_{2x}v_xO$, где $v$ обозначает катионную вакансию.

Однако более поздние исследования структуры $Fe_{1-x}O$ внесли в эту относительно простую картину существенные коррективы. Так, нейтронографические исследования [468, 469] показали, что структуру этого окисла удобнее рассматривать как подобную структуре шпинели ($Fe_3O_4$), в которой занято 86—88% октаэдрических позиций (при $x=0{,}074\div0{,}055$), но, кроме того, $^1/_8$ тетраэдрических интерстициальных катионных позиций также занята атомами железа. В этой модели концентрация вакансий в октаэдрических позициях приблизительно вдвое превышает долю занятых тетраэдрических пустот. Было предположено также, что дефекты (вакансии, тетраэдрические катионы) образуют сегрегации различного размера — кластеры. Эта точка зрения подтверждается магнитными измерениями [470] (температура Нееля мало зависит от $x$), определениями электропроводности, термодинамических свойств вюстита [471]. В последнее время были также обнаружены рентгенографические доказательства (слабые сверхструктурные рефлексы) упорядоченного расположения кластеров в вюстите [472—475]. Неоднократно изучался вюстит и с помощью эффекта Мессбауэра, однако не удавалось обнаружить двухвалентных состояний железа. В нашей работе [476] было предпринято низкотемпературное (до температур жидкого азота) исследование вюстита состава $Fe_{0,94}O$. Оказалось, что при этой температуре мессбауэровский спектр может быть представлен как наложение двух секстетов — одного с параметрами $Fe^{II}$, другого — с параметрами $Fe^{III}$. Таким образом, при низких температурах скорость электронного обмена между $Fe^{II}$ и $Fe^{III}$ уменьшается, хотя полного «замораживания» этого процесса не происходит.

Сложность структуры и электронных процессов в чистом вюстите обусловливает особые свойства твердых растворов вюстит — периклаз. Электропроводность [477—479] и магнитные свойства [458] магнезиовюстита указывают на агрегацию атомов Fe, а также на электронный обмен между разновалентными состояниями железа даже при больших содержаниях окиси магния [479]. Термодинамические измерения [212, 222, 229] дают низкие значения энтропии смешения в этой системе, что не противоречит представлениям об образовании структур ближнего порядка.

Магнезиовюстит был также неоднократно предметом исследований с помощью эффекта Мессбауэра [480—486]. В работе [480] было установлено образование кластеров с размерами в пределах 34—74 Å, авторы [483] и [485] особо подчеркивают отсутствие разновалентных состояний железа в твердых растворах. В нашей работе [486] был изучен весь ряд твердых растворов, через 10 мол.%, полученных в токе $CO_2+CO$ (1:1) при 1200° С. Анализ спектров привел к выводу о наличии двух неэквивалентных позиций Fe, одна из которых — атомы внутри кластера, вторая — в его пограничной области. Отношение интенсивности соответствующих пиков поглощения позволяет оценить размер кластера: его диаметр заключен в пределах 27—40 Å при содержании 0,1 мол. долей вюстита и увеличивается (максимально вдвое) с увеличением содержания вюстита. При содержании вюстита больше 0,7 мол. долей химический сдвиг и квадрупольное расщепление в спектре Мессбауэра значительно уменьшаются. Это связывается с увеличением концентрации вакансий и одновременным переходом части $Fe^{II}$ в $Fe^{III}$ с непрерывным электронным обменом между ними. Как показывает простой расчет, химический сдвиг в этой области составов магнезиовюстита является средним для соответствующих концентраций $Fe^{II}$ и $Fe^{III}$.

Существенная роль ближнего порядка, по-видимому, — характерная черта нестехиометрических соединений (и их твердых растворов). Для типичных дальтонидов это явление занимает более скромное место. Так, всестороннее изучение, в том числе мессбауэровское, структуры и свойств шпинелей в системе магнетит $Fe_3O_4$ — ульвит $Fe_2TiO_4$ показало [487], что титан и железо полностью статистически распределены по октаэдрическим позициям. Изучение мессбауэровских спектров фторидов со структурой типа рутила в системах $FeF_2$—$ZnF_2$ [289], $FeF_2$—$MgF_2$ и $FeF_2$—(Co, Ni)$F_2$ [488] приводит к аналогичным выводам. Впрочем, количественные результаты могут быть получены только методом измерения модуляции диффузного рассеяния рентгеновских лучей. Этим методом было найдено чисто статистическое распределение атомов Al и Ga в твердом растворе $Al_{0,84}Ga_{0,16}As$ (структура сфалерита) [489], однако в твердых растворах с той же структурой $Hg_{0,73}Cd_{0,27}Te$ и $HgSe_{0,65}Te_{0,35}$ экспериментально установлена [490] тенденция к ближнему порядку.

Значительно большее стремление к упорядочению обнаружено методом диффузного рассеяния для тугоплавких карбидов со структурой типа NaCl в системах NbC—TaC, NbC—TaC—WC [491, 492] и TiC—WC [493]. Так, в последней системе параметр ближнего порядка $\alpha_1$ достигает значения 0,2 для состава $Ti_{0,6}W_{0,4}C$. Следует иметь в виду, однако, что карбиды имеют широкие области гомогенности, т. е. относятся к типичным нестехиометрическим соединениям [494]; поэтому к ним применимо то заключение об относительно большой роли ближнего порядка, которое мы сделали выше при анализе структуры магнезиовюстита.

### Ближний порядок в гетеровалентных изоморфных смесях

В отличие от изовалентных твердых растворов, для которых ближнее упорядочение является отклонением от обычного статистического распределения атомов, в гетеровалентных растворах ближний порядок (образование ассоциаций атомов, атомов и вакансий, атомов в узлах и междоузлиях) оказывается прямым следствием требования баланса валентностей. Это обстоятельство легло в основу энергетического анализа гетеровалентных смесей. Здесь мы укажем только на разнообразие структурных возможностей локальной компенсации валентностей и на зависимость этого явления от температуры. Одним из наиболее изученных в структурном и спектроскопическом аспектах объектов является флюорит $CaF_2$ с редкими землями и иттрием (изоморфизм с заполнением пространства). В случае локальной компенсации заряда симметрия примесного центра становится некубической [495, 496]. Тетрагональный центр — координационный комплекс $TRF_9$ — возникает, если компенсирующий ион $F^-$ расположен в междоузлии, вакантном кубе из ионов фтора, соседнем с тем кубом, который занят атомом TR. Тригональные центры обусловлены замещением $F^- \rightarrow O^{2-}$ в одной из вершин куба, занятого примесным атомом. Ромбический центр осуществляется при компенсирующем замещении $Ca^{2+} \rightarrow Na^+$ в кубе, соседнем с тем, где произошло замещение $Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+}$.

В одном и том же кристалле обычно сосуществуют центры различной симметрии, однако концентрация их различна в зависимости от энергии и энтропии взаимодействия структурных дефектов, составляющих центр. Энергия взаимодействия дефектов измеряется различными экспериментальными и термодинамическими методами [497, 498]. Те же энергетические характеристики определяют термическое поведение примесных центров, так как устойчивость комплексов различной симметрии неодинакова и соотношение их концентраций изменяется с изменением температуры. Если между отдельными центрами существует взаимодействие (корреляция), то при достаточно больших концентрациях примеси возникает дальний порядок. Это явление было обнаружено нами рентгенографически для твердых растворов $LiCl—MgCl_2$ и $LiCl—MnCl_2$. Такое упорядочение, по-видимому, должно возникать всегда, когда образуются достаточно широкие твердые растворы, компоненты которых имеют существенно различные по типу структуры. Еще один параметр, от которого зависит степень упорядочения в гетеровалентных смесях, — концентрация примеси и компенсатора. Как показал А. А. Ярошевский [387] на основе термодинамической модели В. А. Кожеурова [499], при уменьшении концентрации примесей ассоциации ближнего порядка приобретают тенденцию к распаду, что может привести и к нарушению корреляции в содержаниях основной примеси и компенсатора при кристаллизации минералов в природных условиях.

### Термодинамика внутрикристаллического обменного равновесия

Рассмотрим теперь упорядочение изоморфных друг с другом атомов 1 и 2, занимающих в кристалле две или в общем случае несколько структурно-неэквивалентных позиций I и II. Ясно, что речь в этом случае пойдет о дальнем порядке. Распределение атомов между позициями можно описать обменной реакцией

$$(1)_{\mathrm{I}} + (2)_{\mathrm{II}} \rightleftarrows (2)_{\mathrm{I}} + (1)_{\mathrm{II}}. \qquad (151)$$

Если это распределение при данных $T$ и $P$ является равновесным, то оно подчиняется условиям равенства парциальных молярных свободных энергий (химических потенциалов) компонентов в отдельных подрешетках:

$$\overline{G}_1^{\mathrm{I}} = \overline{G}_1^{\mathrm{II}}; \quad \overline{G}_2^{\mathrm{I}} = \overline{G}_2^{\mathrm{II}}.$$

Здесь

$$\overline{G}_i = \overline{G}_i^0 + NkT \ln \gamma_i x_i = \overline{G}_i^0 + NkT \ln x_i + \overline{G}_i^E, \qquad (152)$$

где $\gamma_i$ — коэффициент активности; $i$ — компонента в данной подрешетке; $\overline{G}^E{}_i$ — его избыточная парциальная свободная энергия в той же подрешетке. Поэтому

$$\overline{G}_1^{0\mathrm{I}} - \overline{G}_1^{0\mathrm{II}} = NkT \ln \frac{x_1^{\mathrm{II}} \gamma_1^{\mathrm{II}}}{x_1^{\mathrm{I}} \gamma_1^{\mathrm{I}}},$$

$$\overline{G}_2^{0\mathrm{I}} - \overline{G}_2^{0\mathrm{II}} = NkT \ln \frac{x_2^{\mathrm{II}} \gamma_2^{\mathrm{II}}}{x_2^{\mathrm{I}} \gamma_2^{\mathrm{I}}}. \qquad (153)$$

Вычитая из первого равенства второе, используя (152) и учитывая, что в каждой подрешетке и в фазе в целом $x_1 + x_2 = 1$, получим

$$(\overline{G}_1^{0\mathrm{I}} - \overline{G}_2^{0\mathrm{I}} + \overline{G}_1^{0\mathrm{II}} - \overline{G}_2^{0\mathrm{II}}) + (\overline{G}_2^{E\mathrm{I}} - \overline{G}_1^{E\mathrm{I}} - \overline{G}_1^{E\mathrm{II}} + \overline{G}_2^{E\mathrm{II}}) = \Delta G^0 +$$

$$+ \Delta G^E = NkT \ln \frac{(1 - x_2^{\mathrm{II}}) x_2^{\mathrm{I}}}{x_2^{\mathrm{II}} (1 - x_2^{\mathrm{I}})} = NkT \ln K_D. \qquad (154)$$

Уравнение (154) определяет константу равновесия обменной реакции (151) — коэффициент распределения $K_D$ атомов 1 и 2 между позициями. Первый член слева в скобках, обозначенный $\Delta G^0$, представляет алгебраическую сумму парциальных молярных свободных энергий компонентов, когда каждая из подрешеток целиком занята атомами одного сорта (1 или 2). $\Delta G^0$ по физическому смыслу не что иное, как разность свободных энергий гипотетических полностью упорядоченных структур. Второй член в скобках, обозначенный $\Delta G^E$, есть алгебраическая сумма избы-

точных парциальных свободных энергий, возникающих в результате отклонения твердого раствора внутри каждой из подрешеток от идеальности. Этот эффект в ряде случаев близок к нулю, например для железо-магнезиальных минералов, о чем свидетельствует почти идеальное распределение Fe и Mg между большинством минералов (ортопироксен — клинопироксен, актинолит — куммингтонит, амфибол — гранат, биотит — гранат и т. д. [500]). Для других случаев, которые будут рассматриваться, $|\Delta G^E| < |\Delta G^0|$. Поэтому мы будем пренебрегать далее вкладом избыточных функций смешения и определять коэффициент распределения $K_D$ реакции (151) уравнением

$$K_D = \exp(\Delta G^0/NkT). \tag{155}$$

Свободную энергию реакции обмена (151) можно представить также в виде

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0 = \overline{H}_1^{\mathrm{I}} - \overline{H}_2^{\mathrm{I}} - \overline{H}_1^{\mathrm{II}} + \overline{H}_2^{\mathrm{II}} - \\ - T(\overline{S}_1^{\mathrm{I}} - \overline{S}_2^{\mathrm{I}} - \overline{S}_1^{\mathrm{II}} + \overline{S}_2^{\mathrm{II}}), \tag{156}$$

где $\overline{H}^j_i$ и $\overline{S}^j_i$ — парциальные молярные энтальпия и энтропия $i$ — компонента в $j$-подрешетке. В общем случае распределение изоморфно замещающих друг друга атомов по позициям структуры зависит от температуры, давления, а также состава твердого раствора, т. е. от наличия третьих компонентов. Зависимость $K_D$ от температуры выражается уравнением

$$(\partial \ln K_D/\partial T)_P = -\Delta H^0/NkT^2. \tag{157}$$

Обычно с увеличением температуры степень упорядочения уменьшается, т. е. $K_D \longrightarrow 1$. Термодинамический анализ внутрикристаллического обменного равновесия, кратко изложенный выше, был развит в основном на примере железо-магнезиальных минералов в работах Мюллера [501], Банно и Матсуи [502—504], Саксены [507], а также советских исследователей [500, 505, 506].

### Энергетические факторы перераспределения изоморфных атомов по структурно-неэквивалентным позициям

Для невысоких давлений энтальпия обмена позициями может быть представлена в виде

$$\Delta H^0 = E_1^{\mathrm{I}} - E_2^{\mathrm{I}} - E_1^{\mathrm{II}} + E_2^{\mathrm{II}}, \tag{158}$$

где $E_i^j$ — потенциальная энергия $i$-атома в $j$-позиции. Энтальпию (158), которую можно назвать энергией упорядочения, удобно представить как сумму нескольких энергетических эффектов:

$$\Delta H^0 = \Delta E(\Delta\varepsilon) + \Delta E(\Delta R) + \Delta E(\Delta\eta), \tag{159}$$

где $\Delta E(\Delta\varepsilon)$ — электростатический маделунговский вклад, обязанный различию эффективных зарядов (степеней ионности) одного и того же атома в различных позициях; $\Delta E(\Delta R)$ — эффект, происходящий от различия размеров позиций (межатомных расстояний); $\Delta E(\Delta\eta)$ — разность энергий стабилизации кристаллическим полем атомов переходных металлов в положениях различной симметрии. Электростатический пай, вносимый в общую энергию атомизации кристалла $i$-атомом в $j$-позиции структуры, дается следующим уравнением:

$$E_i^j = -\alpha(j)(z\varepsilon)_{ij}^2/R, \qquad (160)$$

где $\alpha(j)$ — так называемая парциальная константа Маделунга для $j$-позиции; $(z\varepsilon)_{ij}$ — эффективный заряд $i$-иона в $j$-позиции; $R$ — кратчайшее межатомное расстояние в структуре. Величина $\alpha$ изменяется от 1 до 1,7 в зависимости от координационного числа и заряда иона, причем она увеличивается с увеличением координационного числа и уменьшением заряда [18, 508]*. Используя уравнение типа (160) для всех структурных позиций, получим маделунговский вклад в энергию упорядочения:

$$\Delta E(\Delta\varepsilon) = -\frac{\alpha(\mathrm{I})(z\varepsilon)_{1\mathrm{I}}^2}{R} - \frac{\alpha(\mathrm{II})(z\varepsilon)_{2\mathrm{II}}^2}{R} + \frac{\alpha(\mathrm{I})(z\varepsilon)_{2\mathrm{I}}^2}{R} + \frac{\alpha(\mathrm{II})(z\varepsilon)_{1\mathrm{III}}^2}{R} = -\frac{\alpha(\mathrm{I})(z\varepsilon)_{1\mathrm{I}}^2}{R}(1 + u\gamma^2 - \beta^2 - u\nu^2) =$$

$$= E_1^{\mathrm{I}}[(1-\beta^2) + u(\gamma^2 - \nu^2)], \qquad (161)$$

где введены следующие сокращения:

$$u = \frac{\alpha(\mathrm{II})}{\alpha(\mathrm{I})}; \quad \gamma = \frac{(z\varepsilon)_{2\mathrm{II}}}{(z\varepsilon)_{1\mathrm{I}}}; \quad \beta = \frac{(z\varepsilon)_{2\mathrm{I}}}{(z\varepsilon)_{1\mathrm{I}}}; \quad \nu = \frac{(z\varepsilon)_{1\mathrm{III}}}{(z\varepsilon)_{1\mathrm{I}}}.$$

Таким образом, для оценки эффекта (161) необходимо знать парциальные константы Маделунга и эффективные заряды атомов (степени ионности связи) в отдельных позициях. Первая задача решается относительно легко, если известна кристаллическая структура. Вторая задача — определение эффективных зарядов атомов — требует применения современных физических методов исследования или квантово-химических расчетов, хотя приближенная оценка параметров ионности может быть сделана с помощью концепции электроотрицательностей. Рассмотрим теперь энергетический эффект $\Delta E(\Delta R)$, обязанный различию размеров атомов-хозяина и примеси и различию размеров позиций. Энергия связи как функция межатомного расстояния $E(R)$ может быть разложена в ряд Тэйлора

$$E(R) = E(R_0) + E'(R_0)(R - R_0) + {}^1/_2 E''(R_0)(R - R_0)^2 + \ldots,$$

* $\alpha = 1$ для молекул и молекулярных кристаллов.

где $R_0$ — равновесное межатомное расстояние, $R-R_0$ — изменение длин связей. Учитывая, что первая производная энергии по расстоянию $E'(R_0)$ при $R=R_0$ по условию равновесия кристаллической структуры при 0°K равна нулю, находим, что изменение энергии связи при изменении межатомных расстояний с точностью до эффектов второго порядка будет

$$\Delta E = E(R) - E(R_0) = {}^1/_2 E''(R_0)(R-R_0)^2. \qquad (162)$$

Оценивая вторую производную энергии по расстоянию с помощью кристаллофизических параметров по (47), получаем

$$\Delta E(\Delta R) = \frac{9}{2}\frac{V}{\beta}\left(\frac{R-R_0}{R_0}\right)^2. \qquad (163)$$

Если принять, как обычно, что увеличение межатомных расстояний связано с уменьшением энергии, нетрудно перейти к размерному эффекту обменной реакции (151)

$$\Delta E(\Delta R) = \frac{9}{2}\frac{V}{\beta}(\Delta R)^2\left(\frac{1}{R_2^2} - \frac{1}{R_1^2}\right), \qquad (164)$$

где $\Delta R$ — разность межатомных расстояний в позициях I и II; $R_1$ и $R_2$ — равновесные межатомные расстояния компонентов 1 и 2 (сумма стандартных радиусов), $R_2 > R_1$. Третий вклад в энергию упорядочения (159) — $\Delta E(\Delta\eta)$ возникает только для переходных элементов и связан с различием энергий стабилизации в кристаллическом поле для позиций различной симметрии. Этот эффект может быть определен с помощью измерений спектров кристаллического поля методами оптической спектроскопии [509—512]. Заметим, что разложение энергии внутрикристаллического обмена на отдельные эффекты (159) было предложено в работе автора [513] и независимо Вудом и Стренсом [514]. В работах А. С. Марфунина и Р. М. Минеевой [515—517] указывается на важность учета маделунговской составляющей энергии упорядочения, а также эффектов стабилизации в кристаллическом поле. Р. М. Минеева предложила [518] также альтернативный путь учета отклонений от приближения чисто ионных точечных зарядов, который заключается в оценке влияния перекрывания волновых функций соседних ионов на маделунговский потенциал и, следовательно, на заряды ионов.

## Примеры энергетического анализа внутрикристаллических равновесий в минералах

### Железо-магниевые минералы

В структурах большинства широко распространенных силикатов магния и железа имеется несколько структурно-неэквивалентных катионных позиций, в которых размещаются эти два элемента,

замещающие друг друга в любых концентрационных соотношениях. Это обычно октаэдрические позиции, различающиеся степенью искажения (локальной симметрией), набором лигандов (наличием или отсутствием гидроксильных групп) и т. д. Близость термодинамических свойств изоморфных смесей железа и магния к свойствам идеальных растворов длительное время заставляла исследователей думать, что распределение Mg и Fe между позициями (как и внутри отдельных позиций) чисто статистическое. Однако в начале 60-х годов в работах Гоуса [519—521] рентгеноструктурным методом было показано, что в моноклинных амфиболах грунерите и куммингтоните $(Mg, Fe)_7Si_8O_{22}\cdot(OH)_2$ из четырех катионных позиций $M_1$, $M_2$, $M_3$ и $M_4$ последняя занята преимущественно атомами Fe. Позже были сделаны многочисленные рентгеноструктурные уточнения катионного распределения в оливинах [308, 522—526], пироксенах [527—534], амфиболах [535—541] и других минералах, в частности Mg — Fe боратах серии людвигит — вонсенит [542, 543].

Большая информация о распределении Fe в структурах минералов была получена с помощью мессбауэровской спектроскопии [544—572], а также путем измерения оптических [509, 512, 560, 567, 573—575] и ИК-спектров [576—579]. Эти экспериментальные данные позволили связать наблюдаемое распределение атомов Fe по позициям с термодинамической обстановкой образования (термической обработкой в лаборатории) минерала и найти по формулам типа (154), (155) термодинамические характеристики процессов внутрикристаллического обмена [559, 562, 566, 580, 581] в различных структурах. На этой основе был создан ряд геотермометров [562, 566].

Однако понимание причин перераспределения атомов Mg и Fe по структурно-неэквивалентным позициям по существу отсутствовало. В ранних работах Гоуса [521, 582] было выдвинуто предположение, что ион $Fe^{2+}$, который несколько крупнее, чем $Mg^{2+}$, будет охотнее занимать большие по размеру октаэдры в таких минералах, как оливины, пироксены, а в амфиболах $Fe^{2+}$ занимает крупную позицию $M_4$ в отсутствие $Ca^{2+}$, тогда как наличие $Ca^{2+}$ вытесняет $Fe^{2+}$ в позицию $M_2$. Эта простая трактовка встречает ряд противоречий. В табл. 30 даны структурные характеристики некоторых распространенных Fe — Mg минералов и данные о предпочтительном распределении $Fe^{2+}$ в отдельных позициях.

Из этой таблицы видно, что в оливинах и людвигитах $Fe^{2+}$ преимущественно заполняет позиции, которые несколько меньше по размеру. Поэтому более общее объяснение наблюдаемых фактов следует искать в других причинах. Бернс [509] предположил, что такой причиной может оказаться различие энергий стабилизации в кристаллическом поле в различных позициях. На этой основе он предсказал, что $Fe^{2+}$ в оливинах должно быть предпочтительно в позиции $M_2$, которая в среднем на 0,5 *ккал*

Таблица 30

**Некоторые структурные характеристики железо-магниевых минералов**

| Минералы | Катионная позиция | $R_{ср}$ (Me—O) Å | Позиция, преимущественно заполняемая $Fe^{2+}$ |
|---|---|---|---|
| Оливины $(Mg, Fe)_2SiO_4$ | $M_1$ | 2,13 | $M_1$ |
| | $M_2$ | 2,16 | — |
| Ромбические пироксены $(Mg, Fe)SiO_3$ | $M_1$ | 2,12 | — |
| | $M_2$ | 2,23 | $M_2$ |
| Моноклинные пироксены (Ca, Mg, $Fe)SiO_3$ | $M_1$ | 2,11 | — |
| | $M_2$ | 2,36 | $M_2$ |
| Амфиболы $(Mg, Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$ | $M_1$, $M_2$, $M_3$ | 2,09 | — |
| | $M_4$ | 2,29 | $M_4$ |
| Людвигиты $(Mg, Fe^{2+})_2Fe^{3+}BO_5$ | $M_1$, $M_2$ | 2,11 | — |
| | $M_3$ | 2,08 | $M_3$ |

имеет бóльшую энергию стабилизации кристаллическим полем. Однако, как видно из табл. 30, это предположение не согласуется с опытом. Для более углубленного анализа причин преимущественной заселенности различных позиций атомами разного сорта были предприняты расчеты электростатических потенциалов в позициях структур железо-магниевых минералов [517, 583, 585]. Эти вычисления не смогли объяснить наблюдаемого распределения катионов, например в людвигитах [518]. Ограниченный успех, который был достигнут в этих работах, объясняется тем, что расчеты основаны на модели точечных ионов, т. е. не учитываются эффекты ковалентности, отталкивания электронных оболочек и т. д.

Рассмотрим происхождение энергии упорядочения реакции внутрикристаллического обмена

$$Mg_I^{2+} + Fe_{II}^{2+} \rightleftarrows Mg_{II}^{2+} + Fe_I^{2+} \qquad (151')$$

на основе теории, изложенной в предыдущем разделе. В табл. 31 даны необходимые для расчетов исходные данные. Парциальные константы Маделунга (для кратчайших межатомных расстояний $R_{Si-O}$ или $R_{B-O}$) получены из соответствующих электростатических потенциалов в отдельных позициях [517, 518, 584]. Нижние и верхние пределы разностей эффективных зарядов атомов $Fe^{II}$ в разных позициях найдены с помощью различных методов интерпретации изомерных сдвигов в мессбауэровских спектрах [585]. В табл. 32 даны результаты расчета отдельных энергетических вкладов $\Delta E(\Delta\varepsilon)$ и $\Delta E(\Delta R)$ в энергию упорядочения по формуле (161), записанной в несколько иной форме (и с учетом того, что абсолютные значения эффективных зарядов Mg и Fe в окислах и силикатах близки к 1 [115, 586]), и по формуле (164).

Таблица 31

**Парциальные константы Маделунга и разности эффективных зарядов атомов $Fe^{II}$ в отдельных структурных позициях некоторых минералов**

| Минерал | Катионная позиция | Парциальная константа Маделунга | Изомерный сдвиг δ*, *мм/сек* | Разность эффективных зарядов |
|---|---|---|---|---|
| Оливин ($R_{Si-O} = 1{,}634$ Å) | $M_1$<br>$M_2$ | 1,325<br>1,423 | 1,05<br>1,10 ($T = 550°$ K) | 0,05—0,10 ($M_2$—$M_1$) |
| Ромбические пироксены ($R_{Si-O} = 1{,}619$ Å) | $M_1$<br>$M_2$ | 1,438<br>1,319 | 1,295<br>1,270 (77° K) | 0,025—0,05 ($M_1$—$M_2$) |
| Моноклинные пироксены ($R_{Si-O} = 1{,}629$ Å) | $M_1$<br>$M_2$ | 1,467<br>1,341 | 1,295<br>1,270 (77° K) | 0,025—0,05 ($M_1$—$M_2$) |
| Моноклинные амфиболы ($R_{Si-O} = 1{,}624$ Å) | $M_1$<br>$M_2$<br>$M_3$<br>$M_4$ | 1,253<br>1,423 } 1,303<br>1,233<br>1,307 | 1,28<br>(77° K)<br>1,24 | 0,04—0,08 ($M_{1,2,3}$—$M_4$) |
| Людвигиты ($R_{B-O} = 1{,}39$ Å) | $M_1$<br>$M_2$<br>$M_3$ | 1,157<br>1,221 } 1,189<br>1,279 | 1,15<br>1,05 (300° K) | 0,10—0,20 ($M_{1,2}$—$M_3$) |

* δ относительно линии поглощения в нержавеющей стали.

Таблица 32

**Результаты расчета энергий внутрикристаллического упорядочения в некоторых минералах (в *ккал/моль*)**

| Минералы | $\Delta E$ ($\Delta\varepsilon$) | $\Delta E$ ($\Delta R$) | $\Delta E$ ($\Delta\eta$) | $\Delta H_{расч.}$ | $\Delta H_{эксп} \simeq \Delta G_{эксп}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Оливины | —(6,5—9) | 0,1 | 0,5 | —(6—8,5) | —1,8 [555] |
| Пироксены | —(5,9—7,4) | —0,4 | —0,3 | —(6,5—8) | —3,6 [559] |
| Амфиболы | —(2,2—4,3) | —0,6 | —0,2 | —(3—5) | —3,6—4,1 [566] |
| Людвигиты | —(1,9—7,8) | 0,1 | 0,5 | —(1,5—7) | —3,9 [513] |

Разность энергий стабилизации $Fe^{2+}$ в различных позициях $\Delta E(\Delta\eta)$ — по данным Бернса [509]. Направление реакции обмена (151′) в каждом случае соответствовало тому, при котором $Fe^{2+}$ в правой стороне реакции занимает предпочтительную позицию (см. табл. 30). Сумма всех трех вкладов дает значение $\Delta H_{расч}$, которое сопоставляется с $\Delta H_{эксп}$ в последних столбцах табл. 32. Эмпирические оценки $\Delta H_{эксп}$ в большинстве случаев получены из условия $\Delta H_{эксп} \simeq \Delta G_{эксп} = -NkT \ln K_D$, которое является следствием очень малого вклада конфигурационной энтропии смешения в свободную энергию реакции (151) [559, 566, 587]. Кроме того, при сравнении расчетов с опытом следует иметь в виду тот экспериментальный факт, что $\Delta H$ и $\Delta G$ внутрикристаллической

обменной реакции обычно почти не зависят от температуры [559, 566].

Сравнение теоретических и экспериментальных оценок энергии упорядочения (см. табл. 32) показывает, что теория во всех случаях качественно правильно передает знак теплового эффекта, т. е. правильно описывает направление реакции внутрикристаллического обмена. Однако по отдельности размерный вклад $\Delta E(\Delta R)$ и вклад энергии стабилизации $Fe^{2+}$—$\Delta E(\Delta\eta)$ не в состоянии объяснить ни знака, ни величины энергии упорядочения. Основным эффектом, который определяет характер упорядочения, оказывается эффект химической связи $\Delta E(\Delta\varepsilon)$. Большая неопределенность в величине $\Delta E(\Delta\varepsilon)$ связана с неточностью в оценке эффективных зарядов атомов Fe (см. табл. 31). Тем не менее только для оливинов расхождение опыта и теории выходит за пределы возможных теоретических ошибок. Это может быть связано с неточностью в исходных параметрах мессбауэровских спектров.

Энергетический выигрыш $\Delta E(\Delta\varepsilon)$ возникает из-за различия характеров химической связи (и, следовательно, потенциальной энергии) одного и того же элемента, например железа, в различных структурных положениях. Как показывает сравнение табл. 30 и 31, Fe всегда преимущественно переходит в те позиции, где связи имеют относительно более ковалентный характер (меньше значения изомерного сдвига $\delta$ и, следовательно, меньше эффективные заряды атомов Fe). Это легко понять, так как Mg имеет существенно меньшую электроотрицательность, чем $Fe^{II}$ (1,2 и 1,7 соответственно [111]), и поэтому стремится занять преимущественно позиции с более ионными связями Me — O. Отметим, что к тому же выводу на основе качественного анализа характера (делокализации) связей в октаэдрических позициях ортопироксена пришли и авторы работы [588].

#### Апатиты

В структурном типе апатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH, F)_2$ кристаллизуется очень большое число минералов и неорганических соединений общего типа $A_{10}(XO_4)_6Y_2$, где A=Ca, Sr, Ba, Mg, Pb, TR, Na, Mn, Fe; X=P, Si, As, V, Ge; Y=F, OH, Cl, O и т. д. В природных апатитах в качестве изоморфных примесей присутствует значительное число из приведенного перечня элементов. Распределение их в кристаллической структуре апатита представляет особый интерес в связи с тем, что апатит образуется почти на всех стадиях геохимического цикла: в магматическом, гидротермальном, метасоматическом, метаморфическом и осадочном процессах. Структура апатита характеризуется двумя позициями Ca, которые удобно различать по координационному числу и локальной симметрии (рис. 59). Одна из них, которую обычно обозначают CaI, представляет собой девятивершинники $CaO_9$ с сим-

метрией $C_3$ (колонки этих координационных полиэдров расположены вдоль тройной оси) и кратностью 4 (рис. 59, *б*). Среднее межатомное расстояние Ca—O в CaI составляет 2,55 Å, а объем полиэдра равен 30,2 Å$^3$. Второй сорт катионных позиций CaII — семивершинники $CaO_6F$ с локальной симметрией $C_h$ (кратность 6; рис. 59, *а*). Среднее межатомное расстояние в этой позиции 2,45 Å, а объем полиэдра 22,0 Å$^3$. Три CaII расположены в ячейке апатита в одной плоскости вокруг иона $F^-(OH^-)$, который образует одну из семи вершин координационного полиэдра CaII.

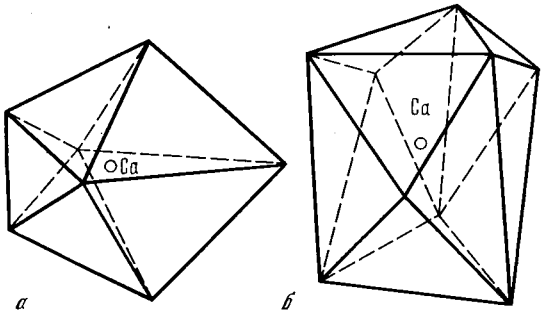



**Рис. 59.** Катионные координационные полиэдры в структуре апатита
*а* — CaII; *б* — CaI

В литературе можно найти некоторые сведения о поведении изоморфных примесей в структуре апатита. Так, рентгеноструктурные монокристальные исследования природного апатита с большими содержаниями Sr и TR показали [589—591], что Sr предпочтительно занимает позицию CaII. Рентгенографическое изучение [592] искусственных апатитов с большими содержаниями (эквимолярные составы) Be и Mg привело к выводу, что оба эти элемента целиком занимают позицию CaI, т. е. полученные соединения следует рассматривать как двойные соли. Метод ЭПР показал [593, 594], что $Mn^{2+}$ занимает в структуре апатита преимущественно позицию CaI, но с увеличением содержания Mn степень порядка уменьшается [594]. Мессбауэровское исследование монокристалла природного апатита, обогащенного при высокой температуре изотопом $^{57}Fe$ [595], дало сведения о беспорядочном распределении $Fe^{2+}$ по позициям при низком общем содержании железа.

В наших работах [596—600] было предпринято систематическое изучение размещения изоморфных катионов в структуре апатита в зависимости от состава и температуры для искусственных и природных образцов. Для изучения поведения Sr, Ba и TR в изоморфных рядах $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$—$Sr_{10}(PO_4)_6F_2$, $Sr_{10}(PO_4)_6F_2$—$Ba_{10}\times$ $\times(PO_4)_6F_2$, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$—$Ba_{10}(PO_4)_6F_2$, $Ca_{10}(PO_4)_6F_2$—$Ca_4TR_6\times$

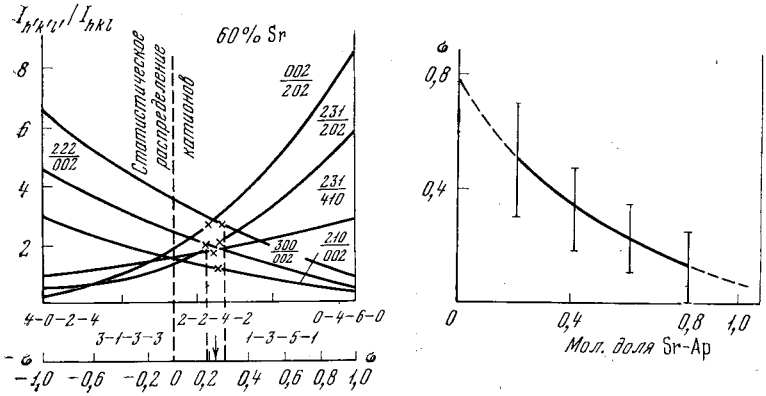



**Рис. 60.** График зависимости теоретических отношений интенсивностей некоторых пар рефлексов от степени упорядочения катионов в структуре апатита (на примере апатита с 60% Sr-составляющей). Экспериментальные значения — крестики

**Рис. 61.** Зависимость степени упорядочения от состава в изоморфном ряду апатит — беловит (Sr-апатит)

$X(SiO_4)_6F_2$ [596—598] был разработан экспрессный и достаточно чувствительный метод рентгенографического анализа, основанный на измерении отношений интенсивностей некоторых рефлексов на дифрактограмме и сравнении измеренного отношения с рассчитанными теоретически для разных способов заполнения катионами структурных позиций (разных степеней порядка). Рис. 60 поясняет основы метода на примере образца состава $Ca_4Sr_6(PO_4)_6F_2$. Ошибка воспроизводимости степени порядка $\sigma$ составляет обычно $\pm 0{,}1$. Степень порядка условно принималась положительной, если примесь преимущественно входит в позицию CaII, и отрицательной, если она предпочитает позицию CaI.

Экспериментальные данные указывают на стремление Sr, Ba и TR преимущественно занимать позицию CaII ($\sigma > 0$). Для Sr и TR, которые непрерывно замещают Ca в структуре апатита при высоких температурах, была установлена зависимость степени порядка от состава. Она имеет общий характер для этих примесей и описывается почти линейным уменьшением степени порядка $\sigma$ от 1 для малых содержаний примеси до 0 для больших содержаний второго компонента (рис. 61). Определенной (находящейся за пределами ошибок опыта) зависимости $\sigma$ от термической истории обнаружить не удалось.

ЭПР-исследование [599] нескольких образцов природных апатитов подтвердило стремление $Mn^{2+}$ преимущественно занимать позицию CaI, причем это предпочтение не зависит явно от температуры. Мессбауэровское изучение [600] искусствен-

ных образцов фторапатита с $Fe^{2+}$ (до 15 ат.%) позволило установить заметное перераспределение $Fe^{2+}$ в позицию CaI, которое увеличивается с увеличением содержания железа. Сводка основных сведений об упорядочении ряда катионов в структурах природных и искусственных апатитов дана в табл. 33.

Таблица 33

**Сводка экспериментальных данных о характере упорядочения двухвалентных катионов, изоморфно замещающих Ca в структуре апатита**

| Катион | $r$, Å | Преимущественное заполнение позиции | Степень порядка | Метод | Литературный источник |
|---|---|---|---|---|---|
| Be | 0,35 | CaI | Предельно высокая | Рентгенографический | [592] |
| Mg | 0,72 | CaI | То же | То же | [592] |
| Fe | 0,77 | CaI | Средняя | ЯГР | [600] |
| Mn | 0,82 | CaI | Высокая | ЭПР | [594] |
| Ca | 1,00 | CaI, CaII | | | |
| Sr | 1,16 | CaII | Средняя | Рентгеноструктурный | [589—591, 596] |
| Ba | 1,36 | CaII | Высокая | То же | [597] |

Из приведенных выше структурных данных очевидно, что позиция CaI существенно крупнее по размерам, чем CaII: среднее межатомное расстояние в ней больше на 0,1 Å, а объем — на 38%. Поэтому из простых кристаллохимических соображений следовало ожидать, что катион, замещающий в структуре апатита кальций, будет преимущественно заселять положение CaI, если он больше по размеру, чем $Ca^{2+}$, и положение CaII, если он меньше по размеру. Однако экспериментальные данные, полученные различными методами и различными авторами (см. табл. 33), полностью расходятся с этим предположением. Даже в 3 раза более мелкий Be попадает целиком в позицию CaI и вытесняет Ca в CaII. С другой стороны, крупный Ba по какой-то причине предпочитает заселить неудобную (с геометрической точки зрения) позицию CaII. Для апатитов противоречие между размером примеси и ее структурным положением выглядит еще более разительно, чем для некоторых железо-магниевых минералов. Обратимся поэтому к детальному энергетическому анализу [601] внутрикристаллического обменного равновесия

$$MeI + CaII \rightleftarrows CaI + MeII, \qquad (151'')$$

где Me — двухвалентный катион, изоморфный с Ca. Будет искать происхождение энергии этой обменной реакции (энергии упорядочения) в соответствии с теорией, описанной в предыдущем разделе. В этом рассмотрении не участвует вклад энергии стабилизации $\Delta E(\Delta\eta)$, так как он относится только к переходным метал-

лам (т. е. $Mn^{2+}$ и $Fe^{2+}$ из интересующего нас набора примесных катионов). Для оценки электростатического вклада $\Delta E(\Delta\varepsilon)$ (161) необходимо знать маделунговские потенциалы или парциальные константы Маделунга для катионных позиций CaI и CaII. По нашей просьбе электростатические потенциалы $V_j$ в отдельных позициях структуры апатита с предельно ионным распределением зарядов $Ca^{2+}_{10}(P^{5+}O_4^{2-})_6F^-_2$ были рассчитаны Р. М. Минеевой (ИГЕМ АН СССР) по методу Эвальда. Результаты этого расчета помещены в табл. 34. Из значений $V_j$ (в еди-

Таблица 34

**Результаты расчета электростатических потенциалов и парциальных констант Маделунга отдельных позиций структуры апатита**

| Позиция | $V_j$, $e_0$/Å | $z_{ij}$ | $\alpha(j)$ | Позиция | $V_j$, $e_0$/Å | $z_{ij}$ | $\alpha(j)$ |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CaI | 1,457 | +2 | 1,122 | OII | −2,043 | −2 | 1,575 |
| CaII | 1,518 | +2 | 1,169 | OIII | −1,963 | −2 | 1,511 |
| P | 4,112 | +5 | 1,266 | F | −0,575 | −1 | 0,885 |
| OI | −1,961 | −2 | 1,510 | | | | |

ницах $e_0$/Å) легко получить $\alpha_j$, отнесенные к кратчайшему межатомному расстоянию $R_{P-O}=1{,}54$ Å, по соотношению $\alpha_j=V_jR/z_{ij}$, где $z_{ij}$ — заряд $i$-иона. Величины $\alpha_j$ даны в последнем столбце табл. 34. Используя значения $\alpha$(CaI) и $\alpha$(CaII), получим $u=\alpha(\text{CaII})/\alpha(\text{CaI})=1{,}04$. Поскольку $\alpha(\text{CaII})>\alpha(\text{CaI})$, то можно ожидать, что эффективный заряд катиона в позиции CaII будет несколько больше, чем заряд того же катиона в позиции CaI. Действительно, исследования валентного состояния примесей $Fe^{2+}$ методом ЯГР [600] и $Mn^{2+}$ методом ЭПР [593, 594] подтверждают это предположение. Так, в мессбауэровских спектрах Fe-содержащих апатитов химический сдвиг дублета FeI ($Fe^{2+}$ в позиции CaI) $\delta(\text{FeI})=1{,}30\pm0{,}04$ *мм/сек*, а $\delta(\text{FeII})=1{,}45\pm\pm0{,}07$ *мм/с*. Эти данные определенно свидетельствуют о том, что эффективный заряд $Fe^{2+}$ в позиции CaII заметно больше, чем в позиции CaI. По шкале Уолкера и др. [602], такая разность химических сдвигов соответствует разности эффективных зарядов $\sim0{,}15\ e_0$ (разность степеней ионности 7—8%). Близкие величины дает сопоставление экспериментальных данных по константам $A$ расщепления сверхтонкой структуры спектра ЭПР $Mn^{2+}$ в двух позициях: $A(\text{MnI})=93(\pm1)\cdot10^{-4}$ *см*$^{-1}$, $A(\text{MnII})=\\=96(\pm1)\cdot10^{-4}$ *см*$^{-1}$ [593, 594]. Если воспользоваться эпирической зависимостью между $A$ и степенью ионности связи, установленной Л. В. Бершовым и А. С. Марфуниным [317], то найдем, что ионность связи MnII—$O_6F$ на 5—6% больше, чем MnI—$O_9$, т. е. разность эффективных зарядов около 0,10—0,12 $e_0$.

Из приведенных оценок следует, что $(z\varepsilon)_{\text{MeII}}/z\varepsilon_{\text{MeI}}=\nu=\gamma/\beta\simeq 1{,}06$, если Me=$Fe^{II}$ или $Mn^{II}$ (и предположительно для всех других катионов). Перепишем (161) в виде

$$\Delta E(\Delta\varepsilon)=E_M(\text{Ca I})(1-u\nu^2)(1-\beta^2). \qquad (161')$$

Используя значения $\alpha(\text{CaI})=1{,}12$ (см. табл. 34), $u=1{,}04$, $\nu=1{,}06$ и учитывая, что $(z\varepsilon)_{Ca}\simeq 1$, получим приближенную оценку этой энергии (в *ккал/моль*):

$$\Delta E(\Delta\varepsilon)=-\frac{332\cdot 1{,}12}{1{,}54}(1-1{,}04\cdot 1{,}06^2)(1-\beta^2)\simeq 40\cdot(1-\beta^2). \qquad (161'')$$

Таким образом, знак и величина маделунговского эффекта в энергии упорядочения определяются величиной отношения $\beta=\varepsilon(\text{Me}-\text{O})/\varepsilon(\text{Ca}-\text{O})$, т. е. в конечном счете соотношением электроотрицательной Ca и Me. Если ЭО (Me)<ЭО(Ca), то $\beta>1$ и $\Delta E(\Delta\varepsilon)$ отрицательна, если ЭО(Me)>ЭО(Ca), то $\beta<1$ и $\Delta E(\Delta\varepsilon)$ положительна. Орбитальные ЭО ($\chi$) интересующих нас катионов, взятые из работ [603, 604], помещены в табл. 35, орби-

Таблица 35

**Оценка энергии упорядочения катионов в апатите**

| Катион | $\chi$ | $\varepsilon$ | $\beta$ | $\Delta E$ ($\Delta\varepsilon$), *ккал/моль* | $R_{\text{Me—O}}$, Å | $\Delta E$ ($\Delta R$), *ккал/моль* | $\Delta H$ (151″), *ккал/моль* |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| Be | 1,40 | 0,40 | 0,75 | 17 | 1,72 | —5 | 12 |
| Mg | 1,17 | 0,46 | 0,85 | 11 | 2,08 | —2 | 9 |
| $Fe^{II}$ | (1,3) | 0,43 | 0,80 | 14 | 2,13 | —1,5 | 12 |
| $Mn^{II}$ | (1,3) | 0,43 | 0,80 | 14 | 2,18 | —1 | 13 |
| Ca | 0,93 | 0,55 | — | — | 2,36 | — | — |
| Sr | 0,85 | 0,58 | 1,05 | —4 | 2,52 | 1 | —3 |
| Ba | (0,8) | 0,60 | 1,10 | —8 | 2,72 | 2 | —6 |

тальная ЭО кислорода $\chi(0)=3{,}04$ [603]. В ней же приведены рассчитанные по известному уравнению Полинга степени ионности связей Me — O $\varepsilon=1-\exp[-0{,}18(\chi_O-\chi_{Me})^2]$, а также параметры $\beta$ и соответствующие значения энергии $\Delta E(\Delta\varepsilon)$ по уравнению (161″).

Результаты расчета $\Delta E(\Delta\varepsilon)$ позволяют заключить, что при Me=Be, Mg, $Fe^{II}$, $Mn^{II}$ электростатический вклад в энергию упорядочения смещает равновесие реакции (151″) влево, т. е. перемещает атом-примесь в позицию CaI, а если Me=Ba, Sr, то он сдвигает равновесие вправо, т. е. способствует перераспределению атомов примеси в позицию CaII. Рассмотрим теперь энергетический эффект $\Delta E(\Delta R)$, обязанный различию размеров атомов-хозяина и примеси и различию размеров позиций. Обра-

щаясь к уравнению (164), заметим, что разность межатомных расстояний в позициях CaI и CaII $\Delta R = R - R_0 = 0{,}1$ Å, $V/\beta$ для окислов двухвалентных металлов со структурой NaCl (к. ч. 6) $\sim$ $\sim 470$ *ккал/моль* (см. табл. 12), с поправкой на большее к. ч. в апатите (в среднем 8) в нашем случае $V/\beta \simeq 600$ *ккал/моль*, и окончательно имеем

$$\Delta E(\Delta R) \simeq 30\,(1/R^2_{Ca-O} - 1/R^2_{Me-O}),\ \textit{ккал/моль}. \qquad (164)$$

Из (164′) ясно, что при уменьшении размера Me (примеси) возрастает отрицательное, стабилизирующее значение $\Delta E(\Delta R)$, при равенстве радиусов Me и Ca эффект отсутствует, а при радиусе Me, большем, чем радиус Ca, появляется дестабилизирующая добавка в энергию упорядочения. В табл. 35 приведены значения $R_{Me-O}$, полученные как суммы радиусов ионов $Me^{2+}$ и $O^{2-}$ (1,36 Å) для к. ч. 6 и оцененные приближенно по уравнению (164′) величины $\Delta E(\Delta R)$. Можно видеть, что они, во-первых, имеют знак, противоположный знаку $\Delta E(\Delta\varepsilon)$, а, во-вторых, существенно меньше по абсолютной величине. Полные значения энергии упорядочения $\Delta H$, приведенные в последнем столбце табл. 35, положительны для всех катионов, более мелких, чем Ca, и отрицательны для катионов, более крупных. Это приводит к смещению равновесия (151″) влево в первом случае и вправо — во втором. Таким образом, в соответствии с экспериментальными данными (см. табл. 33) энергетический анализ предсказывает преимущественное заполнение катионами $Be^{2+}$, $Mg^{2+}$, $Fe^{2+}$ и $Mn^{2+}$ позиции CaI, а $Sr^{2+}$ и $Ba^{2+}$ — позиции CaII. В этом процессе ведущим снова оказывается не размер катиона, а характер химической связи, образуемой им в определенном положении кристаллической структуры.

Большие значения энергии упорядочения, характерные для Be, Mg, Mn, Ba в структуре апатита, приводят к высоким степеням упорядочения, когда примесь практически целиком оказывается в одной позиции (см. табл. 33). Однако в случае, когда примесью является Sr, имеющий наименьшее значение энергии упорядочения, степень порядка изменяется в широких пределах в зависимости от состава [596]. В этом случае существенную роль может играть и энтропия реакции обмена позициями (151″). В частности, представляет интерес изучить роль колебательной энтропии в связи с тем, что частоты (и амплитуды) колебаний катионов в обеих позициях весьма различны. Так, по данным Л. С. Солнцевой (ВИМС), частота колебаний Ca в позиции CaII фторапатита 322—325 $см^{-1}$ ($\nu_{II}$), гидроксилапатита 350—358 $см^{-1}$, а в позиции CaI 270—275 $см^{-1}$ ($\nu_I$). Тогда переход Ca из позиции CaII в CaI во фторапатите связан со следующим значительным изменением колебательной энтропии [605]:

$$\Delta S_{вибр} = 3kN \ln (\nu_{II}/\nu_I) = 1{,}1 \text{ э. е.}$$

Однако отсутствие данных по ИК-спектрам апатитов других составов не позволяет в настоящее время окончательно определить роль энтропийного фактора во внутрикристаллическом распределении катионов в апатитах.

**Мелилиты**

Для минералов и искусственных соединений группы мелилита характерен весьма разнообразный катионный и анионный изоморфизм, который может быть представлен обобщенно следующей формулой: $(Ca, Sr, TR, Na, K)_2(Mg, Fe^{II}, Fe^{III}, Al, Ga, B, Be, Si)_3(O, OH, F)_7$, где $(Mg, Fe^{II})_{\leqslant 1,0}$, $Si_{\leqslant 2,0}$. Тетрагональная структура (ф. гр. $P\bar{4}2_1m$) мелилита, проекция которой на плоскость (001) изображена на рис. 62, отличается очень искаженными координационными полиэдрами вокруг Ca позиций: в восьмивершинниках — квадратных антипризмах — четыре расстояния Ca — O значительно короче (2,44 Å), чем четыре других (2,69—2,71 Å) [606]. Обратим внимание, что соседние катионные полиэдры связаны друг с другом кислородными вершинами таким образом, что против короткой связи одного из них находится длинная связь другого. Это обстоятельство наводит на мысль, что кислородные восьмивершинники должны легко поддаваться деформации, если в соседних позициях будут находиться различные по размеру катионы. Действительно, упорядоченное расположение атомов Ca и Na недавно было обнаружено рентгеноструктурным методом в минерале лейкофаните $CaNaBeSi_2O_6F$ со структурой типа мелилита [607]. Способ упорядочения катионов в лейкофаните может быть описан как шахматное чередование атомов Ca и Na. При этом структура переходит из тетрагональной (ф. гр. $P42_1m$) в ромбическую (ф. гр. $P2_12_12_1$), периоды ячейки $a$ и $b$ почти точно соответствуют периоду $a$ мелилита ($a \simeq b$), в то время как период $c$ удваивается. Координаты атомов несколько смещаются, а межатомные расстояния Me—O в восьмивершинниках существенно выравниваются (лишь одно расстояние Me — O из восьми значительно больше среднего).

Термохимическое изучение теплот образования твердых растворов $Ca_2Al_2SiO_7$—$Sr_2Al_2SiO_7$ из компонентов [608] неожиданно показало большой по величине экзотермический эффект, тогда как обычными и нормальными с точки зрения теории твердых растворов являются небольшие эндотермические эффекты. Именно этот факт в большей мере, чем остальные, и заставил нас обратиться к поиску экспериментальных доказательств упорядочения в Ca — Sr геленитовом ряду [609]. Помимо чистых компонентов путем спекания окислов при 1500°C были приготовлены три состава твердых растворов: $Ca_{1,6}Sr_{0,4}Al_2SiO_7$, $Ca_1Sr_1Al_2SiO_7$, $Co_{0,4}Sr_{1,6}Al_2SiO_7$. Для всех образцов были получены дифрактограммы (на дифрактометре ДРОН-1) и ИК-спектры (на спектрофотометре UR-20 с использованием двухлучевой методики и

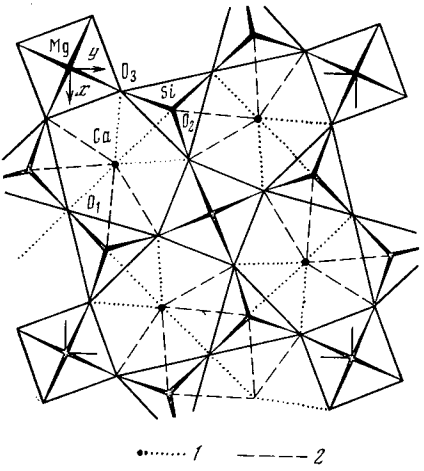



**Рис. 62.** Схематическое изображение структуры мелилита в проекции на плоскость (001)

*1* — короткие,
*2* — длинные расстояния Me — O

осадочных пленок на пластинках NaCl и KBr). ИК-спектры поглощения были сняты в области 400—1200 $см^{-1}$. В табл. 36 приведено отнесение частот некоторых колебаний спектра, сделанное на основании сопоставления с теоретическими расчетами и спектрами аналогичных соединений в работах [610—613]. В согласии с данными [613] для чистых соединений табл. 36 указывает на умень-

Таблица 36

**Частоты максимумов поглощения ИК-спектров твердых растворов Ca—Sr геленита**

| Описание колебаний | $Ca_{2,0}$ | $Ca_{1,6}Sr_{0,4}$ | $Ca_{1,0}Sr_{1,0}$ | $Ca_{0,4}Sr_{1,6}$ | $Sr_{2,0}$ |
|---|---|---|---|---|---|
| Деформационные колебания и валентные колебания Me—O | 420 с | 420—425 с | 425—430 с | 430 с | 430—432 с |
| | 480 ср | 481 ср | 481 ср | 482 ср | 483 ср |
| | 532 ср | 530 ср | 527 ср | 524 ср | 522 ср |
| | 652 ср | 648 ср | 643 ср | 638 ср | 634 ср |
| $\nu_s$ Al—O—Al | — | — | 682 п | 673 п | — |
| | 721 ср | 715 ср | 707 ср | 697 ср | 690 ср |
| Колебания Al—O в $AlO_4$ тетраэдрах | 809 о. с | 806 о. с | 798 о. с | 792 о. с | 790 о. с |
| $\nu'_s SiO_4$ | 862 с | 856 с | 845 с | 844 с | 844 с |
| $\nu_s SiO_4$ | 895 о. с | 890 о. с | 882 о. с | 873 о. с | 870 о. с |
| | 920 с | — | 910 п | — | 900 п |
| $\nu_{as}$ Al—O—Al ($B_1$) | 979 о. с | 977 о. с | 973 о. с | 971 о. с | 970 о. с |
| | 1023 о. с | 1020 о. с | 1018 о. с | 1018 о. с | 1015 о. с |

Примечание: Оценка интенсивности полос: о. с — очень сильная; с — сильная; ср — средняя; сл — слабая; п — «плечо» на склоне более сильной полосы.

шение частот всех колебаний при замещении Ca на Sr. Сильная полоса поглощения в области 800 $см^{-1}$ должна быть связана с колебаниями Al — O в тетраэдрах [612]. Наибольший интерес представляет полоса средней интенсивности в области 690—720 $см^{-1}$, которую можно достаточно уверенно отнести к колебанию $\nu_s$ Al — O — Al. Довольно высокая интенсивность этой полосы, а также недиффузный ее характер могут свидетельствовать об упорядоченном распределении Al и Si в тетраэдрах диортогрупп.

В нашей работе [609] впервые были получены ИК-спектры промежуточных составов Ca — Sr геленитового ряда. Они во всем подобны спектрам чистых соединений, за исключением одного важного обстоятельства: появления слабых полос в области 670—680 $см^{-1}$. Эти новые полосы могут быть связаны с расщеплением $\nu_s$ Al — O — Al, т. е. с понижением симметрии диортогрупп по сравнению с их симметрией в чистых компонентах. Полезно напомнить, что в фактор-группе $D_{2d}$ (пространственная группа мелилита $D_{2d}^3$) колебанию $\nu_s$ Al—O—Al отвечают типы симметрии $A_1$ и $B_2$, из которых лишь один активен в ИК-спектре [610]. Таким образом, появление новых слабых полос поглощения в $Ca_{1,0}Sr_{1,0}Al_2SiO_7$ и $Ca_{0,4}Sr_{1,6}Al_2SiO_7$ может быть интерпретировано как понижение симметрии по отношению к кристаллической структуре мелилита, вызванное упорядоченным распределением атомов Ca и Sr в ближайшем окружении диортогрупп. Способ упорядочения для средних составов, вероятнее всего, близок к лейкофанитовому: Ca и Sr в этой структуре чередуются в шахматном порядке, причем восьмивершинники, заселенные одинаковыми атомами, разделены друг от друга изолированными Al тетраэдрами или диортогруппами. Окончательное решение этой задачи может быть получено, очевидно, только при рентгеноструктурном исследовании монокристалла твердого раствора, которым мы, к сожалению, не располагали.

Можно попытаться приближенно оценить энергию упорядочения Ca и Sr, исходя из предположения о выравнивании длин связей Me — O (Me — Ca, Sr) при чередовании полиэдров $CaO_8$ и $SrO_8$ в упорядоченной структуре. Используя координаты атомов структуры мелилита [606], получим следующие межатомные расстояния в чистых компонентах: $R$(Ca—O) = 2,42 Å, $R'$(Ca—O) = 2,69 Å, $R$(Sr—O) = 2,48 Å, $R'$(Sr—O) = 2,76 Å, где штрихами обозначены 4 длинных расстояния. Средние расстояния в полиэдрах $CaO_8$ и $SrO_8$ равны 2,55 и 2,62 Å соответственно. Эти длины связей близки к равновесным для к. ч. 8. Так, среднее расстояние $Ca^{VIII}$—$O^{III}$ в структурах $Ca_2SiO_4$, $CaWO_4$, $CaSO_4$, $CaB_2O_4$ составляет 2,48 ± 0,02 Å [299]. Будем далее считать, что при упорядоченном распределении атомов Ca и Sr в шахматном порядке благодаря контактам через атомы кислорода первоначально длинных и коротких расстояний они стремятся приобрести средние значения 2,55 (Ca — O) и 2,62 Å (Sr — O). Иными словами,

эти расстояния изменяются на 0,14 Å в направлении к равновесным длинам связи, что должно сопровождаться значительным экзотермическим эффектом, обнаруженным термохимически.

Оценим этот эффект с помощью формулы (163). В отличие от железо-магниевых минералов и апатитов в структуре мелилита как укорачивание, так и удлинение отдельных связей ведут к выигрышу энергии. Используя значение $V/\beta = 475$ *ккал/моль* (для CaO и SrO, см. табл. 12), $\Delta R = 0{,}14$ Å, $R_0 = 2{,}55\,(2{,}62)$ Å, получим для эквимолярного состава $\Delta E \simeq -14$ *ккал*. Эта оценка является лишь нижним пределом возможного изменения энергии, так как значение $V/\beta$ для более плотной упаковки с к. ч. 8 должно быть больше, чем для окислов со структурой типа NaCl. Кроме того, не учитывался электростатический вклад, который способен дать значительный эффект.

### Спинодальный механизм распада твердых растворов

Как было отмечено, если одноименные связи более прочны, чем разноименные, и каждый атом стремится иметь среди ближайших (или более далеких) соседей одноименные атомы, то возникает вслед за ближним расслоением явление, противоположное упорядочению,— распад. Здесь мы рассмотрим тот путь распада твердых растворов, который в отличие от широко известного механизма зарождения и роста не приводит к образованию истинно гетерогенной (двухфазной) системы на месте исходной гомогенной. Впервые еще Гиббс [614] указал на два возможных способа осуществления распада растворов. Первый способ описывается классической теорией зарождения и роста, второй рассматривается теорией так называемого спинодального распада. Спинодальный механизм распада стал предметом внимательного теоретического изучения в последние годы в работах Кана и Хиллерта [615—618] благодаря многочисленным экспериментальным исследованиям процессов выделения в металлических сплавах. Спинодальный распад установлен также в искусственных системах с непрерывными твердыми растворами при высоких температурах: рутил $TiO_2$— касситерит $SnO_2$ [619—623], галенит PbS — алтаит PbTe [624], галит NaCl — сильвин KCl [625—628], NaCl—AgCl [629], а также в таких минералах, как полевые шпаты [630 — 639], пироксены [640—647], амфиболы [645, 648—650], титаномагнетиты [651—653], ильмениты [645] и др. [655].

Рассмотрим качественно спинодальный механизм распада с позиций статистической термодинамики. Распад твердого раствора происходит посредством диффузии атомов и флуктуаций состава — случайных отклонений от среднего состава в некотором элементе объема исходной гомогенной кристаллической матрицы. При достаточных скоростях диффузии (т. е. при повышенных температурах) из многочисленных случайных флуктуаций

в кристалле закрепляются и развиваются только такие, которые вызывают понижение свободной энергии системы. Если же некоторая случайная флуктуация сопровождается увеличением свободной энергии, она является термодинамически запрещенной и рассасывается под действием диффузионных процессов. Когда любые, даже бесконечно малые по величине флуктуации состава понижают свободную энергию системы, то такая система является нестабильной. Если же система может понизить свою энергию только в результате больших по величине флуктуаций состава, она называется метастабильной. Первоначально однородный кристалл изоморфной смеси, находящийся в нестабильном или метастабильном состоянии, в результате развития в нем энергетически выгодных флуктуаций состава претерпевает распад на две фазы — обогащенную и обедненную одним из компонентов относительно его равномерного распределения в исходной кристаллической матрице.

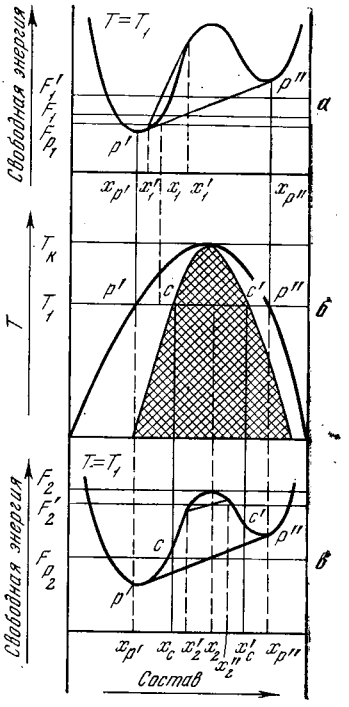



**Рис. 63.** Соотношение между свободной энергией и пределами стабильности изоморфной смеси

Рис. 63 поясняет отличие между спинодальным механизмом распада и распадом путем зарождения и роста. На рис. 63, *б* изображена твердофазовая часть диаграммы состояния некоторой бинарной системы с неограниченной взаимной растворимостью компонентов при высоких температурах и с областью распада ниже критической температуры $T_{кр}$. Зависимость свободной энергии от состава для такой системы при температуре $T_1 < T_{кр}$ представлена на рис. 63, *а*, *в*. При этой температуре в интервале составов $x_{p'}$—$x_{p''}$ равновесному состоянию будет отвечать распад гомогенной системы на фазы $p'$ и $p''$. Система исходного состава $x_1$, которая имеет свободную энергию $G_1$ (см. рис. 63, *а*), в результате распада на смесь фаз $p'$ и $p''$ достигнет состояния с минимумом свободной энергии, равной $G_{p_1}$. Однако если обратиться к ранним стадиям превращения, то можно увидеть, что средняя свободная энергия некоторого гипотетического промежуточного состояния распада на фазы составов $x_1'$ и $x_1''$, равная $G_1'$, больше исходного значения $G_1$. Это означает, что фазовое превращение не произойдет до тех пор, пока не осуществится серия больших флуктуаций

состава в малых объемах первоначально гомогенного кристалла, в результате которых будет достигнут состав $x_{p'}$ (или $x_{p''}$) и свободная энергия понизится до $G_{p_1}$. Тем самым будет преодолен энергетический барьер для образования зародышей и начнется рост новых фаз с составами $x_{p'}$ и $x_{p''}$. Этот тип превращения рассматривается теорией зарождения и роста.

Минимумы на кривой зависимости свободной энергии от состава, в которых $\partial G/\partial x=0$, определяют составы равновесных фаз распада при данной температуре ($p'$ и $p''$ при $T=T_1$; см. рис. 63). Совокупность точек, для которых $\partial G/\partial x=0$ при разных температурах, лежит на равновесной кривой распада (сольвусе, или бинодали). В предыдущих главах одна из основных задач заключалась именно в расчете положения сольвуса на диаграмме состояния. Однако в интервале составов $x_c$—$x_{c'}$ (см. рис. 63, *в*) процесс распада в той же системе может протекать иначе. Например, в случае исходного состава $x_2$, который характеризуется свободной энергией $G_2$, на ранних стадиях превращения составы двух выделяющихся фаз могут быть $x_2'$ и $x_2''$ со средней свободной энергией $G_2'<G_2$. Это означает, что любые, даже бесконечно малые флуктуации состава, будут сопровождаться понижением свободной энергии системы, и процесс распада может осуществляться спонтанно. Такой тип фазового превращения, протекающего с непрерывным уменьшением свободной энергии системы, известен как спинодальный распад. Точки перегибов на кривой зависимости свободной энергии от состава, в которых $\partial^2G/\partial x^2=0$, определяют спинодальные составы при данной температуре $T=T_1$ (точки $c$ и $c'$; см. рис. 63, *б, в*). Полученная таким образом для разных температур совокупность точек, в которых $\partial^2G/\partial x^2=0$, лежит на кривой химической спинодали (см. рис. 63, *б*).

Область между спинодалью и сольвусом характеризуется положительными значениями $d^2G/dx^2$. В этой области любые бесконечно малые флуктуации состава приводят к увеличению свободной энергии системы, поэтому метастабильный распад в ее пределах осуществляется лишь с помощью больших по величине локальных флуктуаций состава, которые образуют зародыши фаз равновесных составов (т. е. лежащих на сольвусе), в то время как другие, не затронутые флуктуациями участки кристалла сохраняют исходный средний состав. Внутри области, ограниченной спинодальной кривой, в которой везде $d^2G/dx^2<0$, система является полностью нестабильной, поскольку любые бесконечно малые флуктуации состава понижают ее свободную энергию. Спинодальный распад реализуется в форме малых по величине флуктуаций состава, которые имеют не узко локальное проявление, как в процессах зарождения и роста, а захватывают одновременно большие объемы кристалла и образуют плоские зоны значительной протяженности. Концентрация изоморфного компонента изменяется вдоль определенных кристаллографических направлений периодически по синусоидальному закону.

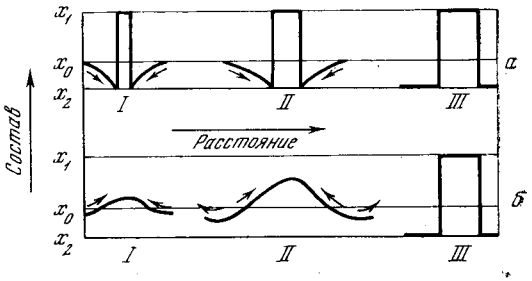



**Рис. 64.** Схема развития процесса распада

*а* — механизм зарождения и роста путем нормальной диффузии;

*б* — спинодальный механизм под действием «восходящей» диффузии;

*I* — начальная стадия;

*II* — промежуточная стадия;

*III* — конечная стадия

Как известно, знак второй производной $\partial^2 G/\partial x^2$ определяет и знак коэффициента диффузии $D$: $D \sim \partial^2 G/\partial x^2$. При $\partial^2 G/\partial x^2 > 0$, т. е. в процессе распада путем зарождения и роста коэффициент диффузии $D$ положителен, что означает нормальную диффузию, выравнивающую концентрационные различия в системе. Миграция одноименных атомов осуществляется от участков с большой их концентраций к участкам с меньшей концентрацией. Схематически этот процесс представлен на рис. 64, *а*. Некоторая флуктуация состава приводит к локальному увеличению концентрации одного из компонентов и образованию смежной зоны с резким дефицитом этого компонента. Если такая флуктуация энергетически выгодна, т. е. связана с понижением свободной энергии, то она закрепляется в кристалле и образует зародыш фазы равновесного состава. Механизм нормальной диффузии в данном случае обеспечивает дальнейший рост этого зародыша за счет притока атомов того же сорта из окружающих участков кристалла в область их дефицита, смежную с зародышем. В результате обедненная зона будет как бы перемещаться от зародыша в глубь кристалла, будет происходить рост зародыша.

Внутри области, ограниченной спинодальной кривой, $\partial^2 G/\partial x^2 < 0$ и коэффициент диффузии $D$ отрицателен, что отвечает условию восходящей диффузии, усиливающей концентрационные различия в системе. Миграция одноименных атомов осуществляется от зон с меньшей их концентрацией к зонам с большей концентрацией, приводя к образованию кластеров или сегрегаций атомов одного сорта. Концентрация их внутри кластеров увеличивается за счет диффузии одноименных атомов из смежных областей, которые в свою очередь постепенно обедняются атомами данного сорта (рис. 64, *б*). При этом внешние края обедненной зоны испытывают действие градиента концентрации уже не только со стороны исходного кластера, а и с другой стороны и миграция атомов из обедненной зоны идет в двух противоположных направлениях. В результате по обе стороны обедненной зоны образуются кластеры и в целом процесс приводит к спонтанному выделению чрезвычайно узких зон, периодически распределенных в кристаллическом пространстве. В процессе спинодального распада состав кристалла от точки к точке меняется постепенно: граница раздела между зонами

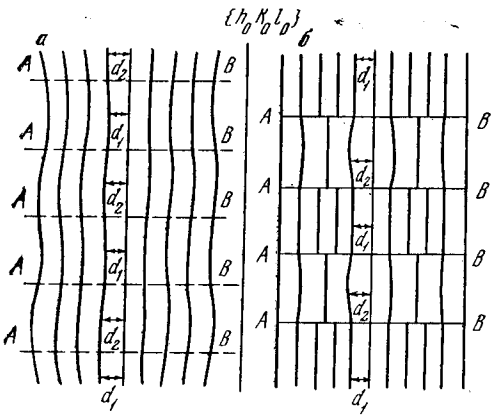



**Рис. 65.** Когерентное (*а*) и некогерентное (*б*) сопряжение фаз по плоскостям $(h_0k_0l_0)$ в процессе распада

$\{h_0k_0l_0\}$ — направление распространения синусоидальных волн флуктуаций состава; $AB$ — граница раздела фаз; $d_1$ и $d_2$ — межплоскостные расстояния решеток в плоскости их сопряжения

носит диффузный характер. По мере развития распада граница становится все более резкой. При $\partial^2G/\partial x^2=0$ (точки перегиба на кривой свободной энергии) происходит смена знака коэффициента диффузии. Восходящая диффузия прекращается и с помощью механизма нормальной диффузии начинается стадия распада на равновесные составы.

Условие $\partial^2G/\partial x^2=0$ определяет положение так называемой химической спинодали, которая ограничивает область нестабильности недеформированных идеальных систем. Однако непрерывность и спонтанность процесса спинодального распада возможна лишь при условии кристаллографической близости исходного кристалла и фаз, на которые он распадается. Это обеспечивает когерентность последних друг с другом на протяжении процесса распада. Рис. 65, *а* показывает схематически когерентное сопряжение продуктов распада, когда плоскости кристаллической решетки не прерываются при периодическом изменении состава. Однако межплоскостные расстояния неизбежно различаются для разных составов, что приводит к возникновению упругих деформаций в обеих фазах. Влияние упругой энергии приводит к смещению спинодальной кривой относительно положения химической спинодали (см. рис. 63, *б*), а именно к понижению и сдвигу ее максимума. Положение когерентной спинодали, рассчитанной с учетом упругих искажений, дается выражением

$$\partial^2G/\partial x^2+2\eta^2Y=0, \qquad (165)$$

где второй член обязан энергии деформации; $\eta$ — относительное различие в периодах элементарных ячеек фаз распада; $Y$ — фактор упругости, определяемый с помощью модуля Юнга $E$ и коэффициента Пуассона $\nu$: $Y=E/(1-\nu)$. В приближении теории регулярных растворов уравнение когерентной спинодали оказывается следующим:

$$T_{сп}=2x_1x_2(Q-\eta^2Y)/kN. \qquad (165')$$

Если второй эффект (упругая энергия) велик, т. е. нет условий для когерентного сопряжения фаз, то из (165′) следует, что температуры спинодального распада $T_{сп}$ становятся слишком низкими и стадия спинодального распада может вообще отсутствовать (при хорошо выраженной стадии обычного равновесного распада).

Упругая энергия является анизотропной, т. е. зависит от кристаллографического направления. Ее минимальные значения определяют те плоскости в кристалле, вдоль которых ориентируются пластинчатые выделения (ламели) продуктов распада. В кубических кристаллах этими направлениями являются направления [001] и [111], в тетрагональных — [001]. На рис. 66 показано положение спинодалей в различных направлениях, рассчитанное в работе [241] для системы касситерит

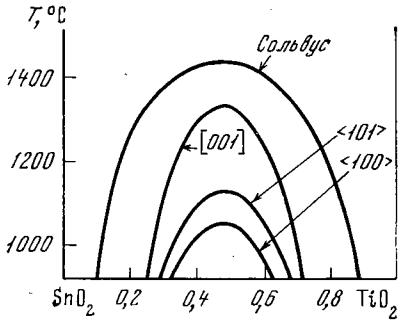



**Рис. 66.** Положение когерентных спинодалей в системе $TiO_2$—$SnO_2$

$SnO_2$ — рутил $TiO_2$. Можно видеть, что понижение максимальной температуры спинодали в направлении [001] относительно $T_{кр}$ составляет около 100°, а для ⟨101⟩ и ⟨100⟩ — 300—400°. Поэтому распад твердых растворов в этой системе определяется преимущественно флуктуациями состава вдоль [001]. Для низших сингоний направление распада задается в каждом отдельном случае условием минимума упругой энергии. Расчеты анизотропии этой энергии сделаны сейчас и для некоторых триклинных кристаллов, например полевых шпатов [639].

Упругие напряжения на границах фаз возрастают по мере развития процесса распада и увеличения различий в их составе, а следовательно, и в параметрах элементарных ячеек. По достижении некоторого предела, после которого когерентное сопряжение становится невозможным (рис. 65, *б*), на месте единой модулированной структуры образуется закономерно ориентированное срастание фаз распада с четкими границами и поверхностями раздела. В большинстве случаев имеют дело именно с такого рода наследованием структур спинодального распада уже на стадии равновесного распада. Большое число закономерных структур и текстур распада обнаружено в рудных

Таблица 37

**Основные черты различия спинодального и бинодального распада**

| Спинодальный распад | Бинодальный распад |
|---|---|
| *Термодинамические условия* | |
| 1. Уравнение химической спинодали $\partial^2 G/\partial x^2 = 0$ | 1. Уравнение бинодали $\partial G/\partial x = 0$ |
| 2. Внутри спинодальной области $\partial^2 G/\partial x^2 < 0$ | 2. В области между кривыми спинодали и бинодали $\partial^2 G/\partial x^2 > 0$ |
| *Характер протекания процесса* | |
| 3. Осуществляется под действием восходящей диффузии | 3. Осуществляется под действием нормальной диффузии |
| 4. Характеризуется малыми по величине флуктуациями состава, периодически распределенными в кристалле | 4. Характеризуется бо́льшими по величине флуктуациями состава в малых объемах, которые распределяются в кристалле хаотически |
| 5. Состав фаз непрерывно меняется в процессе распада | 5. Состав фаз постоянен в процессе распада (при фиксированной температуре) |
| 6. Обязательно условие когерентности фаз выделения | 6. Когерентного сопряжения фаз распада не требуется |
| 7. Диффузная граница раздела между ламелями, малый градиент концентрации на границе раздела | 7. Резкая граница между фазами, большой градиент концентрации на границе раздела |
| *Основные черты заключительного этапа* | |
| 8. Завершается состоянием метастабильного равновесия | 8. Завершается состоянием стабильного равновесия |
| 9. Характеризуется взаимной закономерной ориентацией и пространственной периодичностью фаз | 9. Образуются пространственно независимые срастания |

минералах [656], которые, вероятно, прошли через раннюю стадию спинодального распада. Так, в сфалерите ZnS обнаружены ориентированные выделения тетраэдрита $Cu_{12}Sb_4S_{13}$ по плоскостям (100) и (111) и пирротина $Fe_{1-x}S$ по плоскости (111) [657]. Если скорость нормальной диффузии, которая сменяет восходящую, оказывается очень малой, то распад будет фиксирован в стадии спинодального распада, т. е. в метастабильном состоянии, и кристалл может существовать в этом состоянии неограниченно долгое время. В табл. 37 сравниваются основные характеристики спинодального и бинодального процессов распада.

## Спинодальный распад некоторых минералов

Экспериментальное изучение структур спинодального распада ведется с помощью рентгеновского исследования монокристаллов (поиск расщепления некоторых рефлексов на рентгенограммах) и главным образом с помощью электронной микроскопии (метод реплик, исследование ультратонких срезов на просвет, микродифракция) [655]. В последние годы этими методами было обнаружено широкое распространение спинодального распада в природных изоморфных смесях. Возможность фиксировать метастабильные структуры спинодального распада осуществляется в специфических условиях, а именно при быстром остывании (закалке) или в длительных низкотемпературных процессах.

Поэтому структуры спинодального распада характерны для минералов вулканических пород (в том числе для пород поверхности Луны) или для низкотемпературных гидротермальных рудных минералов. Рассмотрим ниже для примера по одному представителю этих двух основных типов.

### Пироксены

Моноклинные пироксены системы диопсид $CaMgSi_2O_6$ — геденбергит $CaFeSi_2O_6$ — энстатит $Mg_2Si_2O_6$ — ферросилит $Fe_2Si_2O_6$ являются обычными минералами основных пород различного генезиса. В пироксенах из эффузивных пород, включая породы Луны и метеориты, структуры распада многократно обнаружены методами монокристальной рентгеновской съемки [640—642] и электронной микроскопии [643, 644]. Как показано прямыми определениями с помощью электронного микрозонда [658], распад пироксенов происходит на обогащенную (авгит) и обедненную (пижонит) кальцием фазы. Ламели выделяющегося авгита расположены параллельно плоскостям (001) и (100) хозяина-пижонита. Пижонит выделяется параллельно плоскостям (001) решетки хозяина-авгита. Ширина ламелей составляет обычно десятки-сотни ангстремов. Вычисления, проведенные в работе [641], показали, что направления распада (001) и (100) отвечают наименьшим из возможных значений энергии упругой деформации кристалла. Энергия деформации для (001) несколько меньше, чем для (100), и эта разница объясняет тот факт, что ламели (100) авгита встречаются в пижоните гораздо реже ламелей (001) и размер их всегда находится в пределах электронно-микроскопических разрешений, тогда как распад по (001) часто наблюдается и с помощью световой оптики. На рис. 67 показана электронная микрофотография ультратонкого среза лунного пироксена из коллекции «Аполлона-11» с чередованием ламелей авгита и пижонита (светлые и темные полосы) по (001) [659]. Наличие обеих ориентаций ламелей,

**Рис. 67.** Спинодальный распад в лунном пироксене из коллекции «Аполлона-11» в направлении [001]. Увел. 65 000

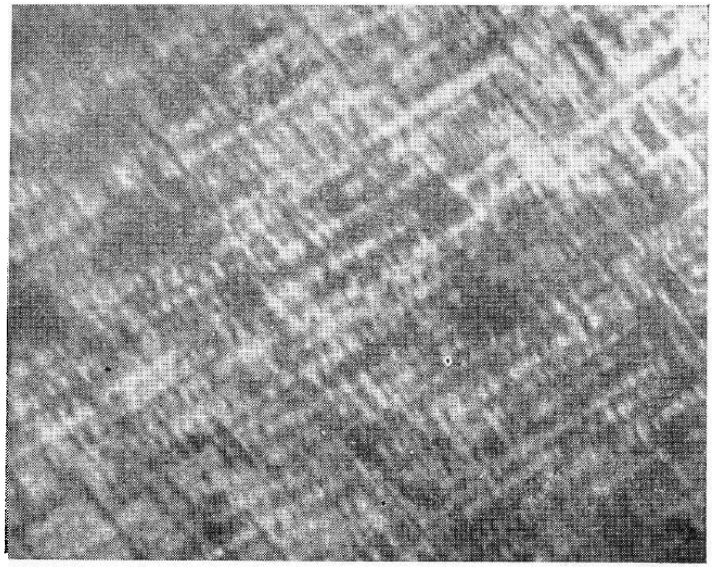


**Рис. 68.** Спинодальный распад в лунном пироксене из коллекции «Аполлона-12» в направлениях [001] и [100]. Увел 180 000

по (001) и (100), однозначно свидетельствует о неравновесном, спинодальном характере распада. На рис. 68 приводится электронная микрофотография ультратонкого среза лунного пироксена из коллекции «Аполлона-12» с распадом по (100) и (001) [644]. Эта сетка тонких, в десятки ангстремов, и диффузных ламелей указывает на условия очень быстрой закалки от высоких температур ($>1000°$ С) при излиянии базальтовой лавы на лунную поверхность.

#### Вольфрамиты

Вольфрамиты — минералы переменного состава, образующие в природе непрерывный изоморфный ряд гюбнерит $MnWO_4$ — ферберит $FeWO_4$. Они образуются в гидротермальных условиях при температурах 280—320° С [660]. Дебаеграммы различных составов вольфрамитов указывают на однофазность (т. е. гомогенность) и выполнение правила Вегарда для периодов решетки. Однако такое свойство этих минералов, как микротвердость, по данным ряда исследователей [661—663], отклоняется от правила Н. С. Курнакова [664], по которому твердость сплавов и твердых растворов монотонно возрастает к средним составам (рис. 69). В интервале составов 10—50 мол.% $MnWO_4$ микротвердость сильно снижена по сравнению с ожидаемыми значениями. Изучение магнитных свойств вольфрамитов в работе [665] дает доказательства образования кластеров (скоплений одноименных атомов) вблизи состава 30 мол.% $MnWO_4$, хотя автор [665] не обсуждает ни форму этих сегрегаций, ни причину их возникновения.

Выдвинуть гипотезу о возможном распаде вольфрамитовых твердых растворов позволяет также энергетический анализ пределов изоморфной смесимости в системе ферберит $FeWO_4$ — гюбнерит $MnWO_4$. Межатомные расстояния Fe—W и Mn—W, которые являются наиболее точной мерой расстояний между комплексным анионом $WO_4^{2-}$ и катионами, были рассчитаны нами с использованием уточненных координат атомов в обоих компонентах [666—668]. Этот расчет дает значения 3,59 и 3,69 Å для расстояний Fe—W и Mn—W соответственно, т. е. $\Delta R/R_1 = 0{,}028$. Затем по формуле (93) со значением параметра $c = 30$ *ккал* для солей кислородных кислот (см. табл. 13) находим теплоту смешения. Она сравнивается на рис. 70 с экспериментальной оценкой [669] избыточной свободной энергии смешения, которая в приближении регулярных растворов равна $\Delta H_{см}$. Обратим внимание на близкое совпадение порядка величины и на значительно меньшую асимметрию теоретической кривой для $\Delta H_{см}$. Следует, однако, отметить большую ошибку экспериментальных оценок термодинамических величин, основанных на измерении упругости пара $O_2$ над твердыми растворами $FeWO_4$ — $MnWO_4$ при высоких температурах (около 1000° С).

На рис. 71 изображены рассчитанные кривые бинодали и спинодали в системе $FeWO_4$—$MnWO_4$. По теоретической оценке $T_{кр}$ находится около 0—50° С при 48 мол.% $FeWO_4$. Точность оценки $T_{кр}$ не превышает ±100° (см. главу III), таким образом реальное положение купола распада может оказаться существенно выше и соответственно шире будет область нестабильных составов при низких температурах. Кроме того, есть все основания полагать, что такие обычные для вольфрамитов изоморфные примеси, как Ta и Nb (вместе с трехвалентным железом в качестве компенсатора валентности), могут повышать $T_{кр}$ в вольфрамитовом изоморфном ряду и, следовательно, уменьшать стабильность средних составов этого изоморфного ряда [392]. Поэтому можно заключить, что распад средних составов вольфрамитов вполне вероятен в диапазоне температур 50—200° С. Эти температуры достаточно низки, чтобы скорость нормальной диффузии была весьма незначительной, т. е. чтобы распад остановился на спинодальной стадии.

Поиск структур спинодального распада вольфрамитов был проведен электронно-микроскопическим методом на 20 образцах с составами от 12 до 99% $MnWO_4$ в нашей работе [670]. При изучении вольфрамитов на электронном микроскопе TESLA-BS242E применялась методика самооттененных угольных реплик с последующим отделением желатиной, а также был приготовлен ряд ультратонких срезов. В образцах состава 31% $MnWO_4$ и близких к нему составов установлена очень характерная микроморфология сколов, представляющая сложную систему перемычек, закономерно выдержанных по ширине (~600 Å). В геометрическом отношении это или волнистые, вытянутые в одном преимущественном направлении положительные формы рельефа (рис. 72, *а*), или перегородки решетчатого типа (рис. 72, *б*). Часто наблюдались сложные переплетения, образующие мозаичный рисунок (рис. 72, *в*). Эти структуры поверхности можно объяснить наличием в данных образцах чередующихся пластин (ламелей) двух сортов: богатых и бедных ферберитовой составляющей, которые представляют собой продукты спинодального распада исходной изоморфной смеси.

На электронной микрофотографии ультратонкого среза образца состава 31 моль.% $MnWO_4$ (рис. 73) видны различающиеся по контрасту темные и светлые полосы, которые интерпретируются как ламели разного состава. Хорошо видна их преимущественная ориентация в одном направлении. Параметры элементарных ячеек ферберита ($a$=4,71, $b$=5,70, $c$=4,94 Å, $\beta$=90°) и гюбнерита ($a$=4,85, $b$=5,77, $c$=4,98 Å; $\beta$=90°53′) весьма близки, и это обеспечивает взаимную когерентность выделяющихся в процессе спинодального распада фаз. Поскольку периоды $a$ гюбнерита и ферберита различаются в наибольшей степени, а следовательно, в этом направлении условия для когерентности наименее благоприятны, то из кристаллографических

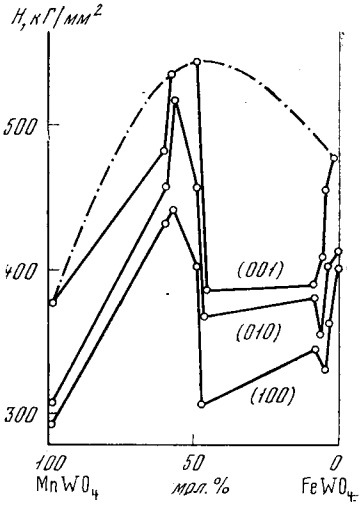
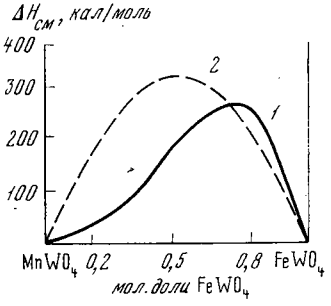


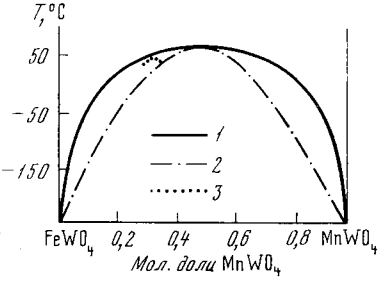

**Рис. 69.** Зависимость микротвердости вольфрамита от состава для плоскостей (001), (010), (100). Штрих-пунктиром представлен ожидаемый по правилу Курнакова характер изменения твердости в непрерывном ряду твердых растворов

**Рис. 70.** Экспериментальная (*1*) и теоретическая (*2*) теплоты смешения в изоморфном ряду $FeWO_4$— $MnWO_4$

**Рис. 71.** Нестабильность вольфрамитов

*1* — рассчитанное положение сольвуса; *2* — рассчитанная химическая спинодаль; *3* — предполагаемое положение вершины реальной области спинодального распада




соображений следует ожидать распада вдоль [100], т. е. выделяющиеся ламели должны ориентироваться параллельно плоскостям (100). Появление упругих напряжений смещает положение когерентной спинодали относительно идеализированной химической спинодали, как предположительно показано на рис. 70.

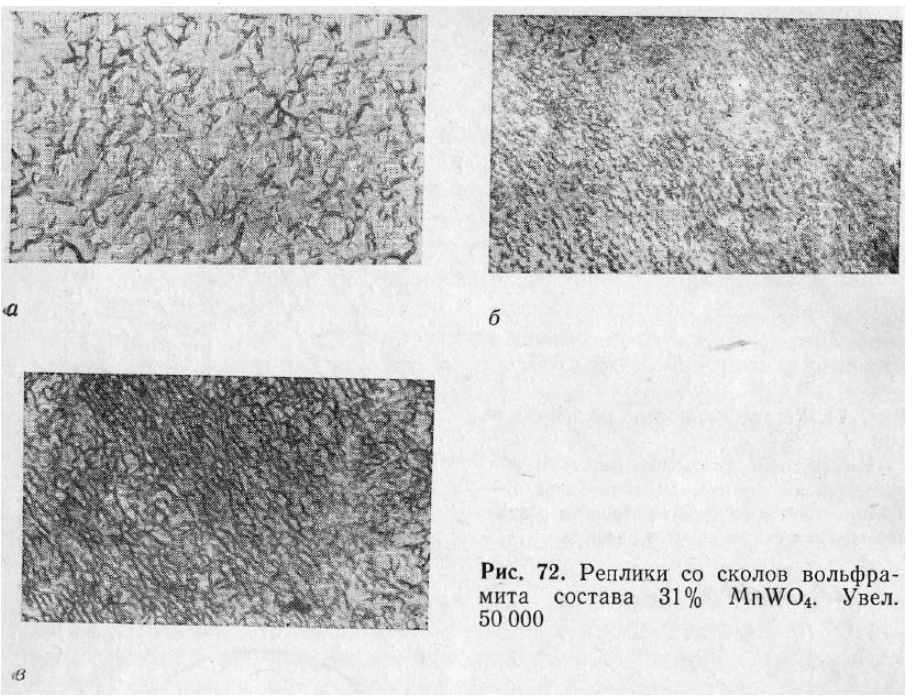



**Рис. 72.** Реплики со сколов вольфрамита состава 31% $MnWO_4$. Увел. 50 000

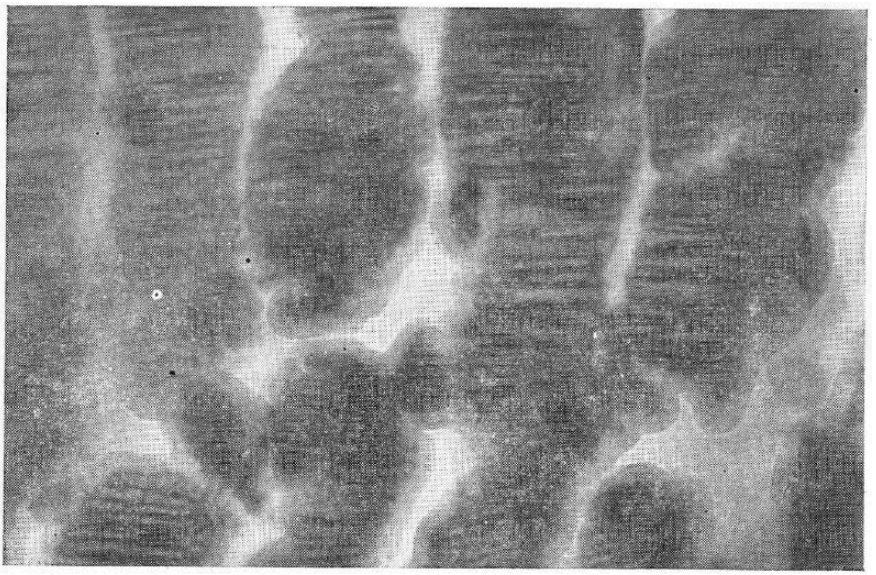


**Рис. 73.** Ультратонкий срез вольфрамита состава 31% $MnWO_4$. Увел. 55 000

## Основные выводы

1. Изовалентные твердые растворы, склонные к распаду при понижении температуры, обнаруживают тенденцию к некоторому упорядочению типа ближнего расслоения даже при высоких температурах, т. е. в области стабильности. Особенно характерно образование кластеров и сегрегаций одноименных атомов для нестехиометрических растворов, в частности, содержащих разновалентные состояния одного и того же элемента.

2. В отличие от изовалентных смесей гетеровалентные твердые растворы всегда содержат устойчивые ассоциации (комплексы) ближнего порядка, определяющие основные свойства этих растворов.

3. В кристаллах, содержащих структурно-неэквивалентные позиции, заполненные двумя или несколькими сортами атомов, возникают внутрикристаллические обменные равновесия. Следствием этого является образование кристаллических фаз с частичным дальним порядком, степень которого зависит от температуры, давления и состава смеси.

4. Энергетический анализ внутрикристаллических равновесий, проведенный на примере большой серии минералов (железо-магниевые силикаты и апатиты), привел к выводу, что важнейшим фактором этих равновесий является различие характеров химической связи (эффективных зарядов атомов) в отдельных позициях.

5. В специфических условиях (быстрая закалка от высоких температур, медленная кристаллизация при низких температурах) твердые растворы часто проходят стадию спинодального распада, приводящего к образованию метастабильных структур. Морфологически они представляют собой субмикроскопические, ориентированные по определенным кристаллографическим направлениям когерентные срастания выделений разного состава.

6. Анализ различных (в том числе энергетических) свойств твердых растворов, как показано на примере вольфрамитов, позволяет проводить целеустремленный поиск структур спинодального распада в минеральных и искусственных изоморфных смесях.

## Глава VI

# ПРАВИЛА ИЗОМОРФИЗМА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ

### Классическое определение понятия «изоморфизм» и его современный вариант

Приведем определение изоморфизма, принадлежащее А. Е. Ферсману [7] и основанное на кристаллохимических работах В. М. Гольдшмидта [6, 671], как «свойства элементов в кристаллической решетке замещать друг друга при условии близости размеров составляющих кристалл единиц (атомов, ионов и т. д.)... и относительно близких величин их поляризации». Анализ этого определения с позиций количественной теории удобно провести с помощью основного энергетического уравнения (103), записанного в упрощенной и обобщенной форме:

$$\Delta H_{см} = x_1 x_2 [a(\Delta r)^2 + b(\Delta \varepsilon)^2],$$
$$Q = a(\Delta r)^2 + b(\Delta \varepsilon)^2. \qquad (103')$$

Оба условия — близость радиусов и близость поляризационных свойств (характеров связи) — выражены в явном виде основным энергетическим уравнением (103′). Действительно, чем больше $\Delta r$ или $\Delta \varepsilon$, или оба эффекта вместе, тем больше $Q$, выше $T_{кр}$ [см. (4)], и тем меньше возможность широких или заметных пределов замещений.

В более поздних определениях изоморфизма наряду с близостью размеров, как и в приведенной выше формулировке, придается большое значение «состоянию химической связи и строению электронной оболочки атомов» [1, 672]. Поэтому современный вариант определения понятия «изоморфизм», полностью согласующийся с основными выводами энергетической теории, лишь незначительно отличается от классического: изоморфизмом называется свойство элементов замещать друг друга в кристаллической структуре при условии близости размеров и характера химической связи составляющих кристалл единиц (атомов, ионов и их групп).

### Фактор различия размеров. Роль радиусов атомов и ионов

Рассмотрим вначале тот важный случай изоморфных замещений, когда различие характеров химической связи компонентов мало, $\Delta \varepsilon \leqslant 0{,}05$, и вторым эффектом в уравнении (103′) можно пре-

небречь. Кроме того, запишем размерный фактор в более точной форме, как квадрат относительной разницы межатомных расстояний:

$$Q \simeq a'(\Delta R/R)^2 = a'(\Delta r/R)^2. \qquad (93')$$

Таким образом, вместо гольдшмидтовского критерия различия размеров — отношения разности радиусов к меньшему из них, $\Delta r/r_1$, в количественной теории появляется критерий $\Delta r/R = \Delta R/R$. Заметим, что этот новый критерий был предложен и для качественного анализа изоморфных замещений в работах А. С. Поварennых [672, 673], а в работе [674] на примере изоморфизма B с Al, Be и Si в силикатах показано, что он является наилучшим из критериев размерного различия. В кубических кристаллах $R = \text{const}\ d$ ($d$ — период элементарной ячейки), поэтому для них

$$\Delta R/R = \Delta d/d. \qquad (166)$$

Однако межатомные расстояния не всегда известны из структурного анализа для сложных соединений, и в таких случаях бывает необходимо прибегнуть к обобщенному размерному параметру $\delta$:

$$\delta = \frac{\sqrt[3]{V_2} - \sqrt[3]{V_1}}{x_1\sqrt[3]{V_1} + x_2\sqrt[3]{V_2}}, \qquad (167)$$

где $V$ — объем элементарной ячейки. Оценка параметра $\delta$ требует знания объемов элементарных ячеек обоих крайних компонентов. Однако эти сведения не всегда доступны, особенно если интересуются малыми примесями в минеральных изоморфных смесях. Например, в щелочных полевых шпатах обычны примеси Rb, Cs, Sr, Ba, Pb, но соответствующие чистые компоненты часто не существуют в природных условиях и не получены даже синтетическим путем ($CsAlSi_3O_8$ или $PbAl_2Si_2O_8$). Подобным образом ферросилит $FeSiO_3$ в чистом виде нестабилен, хотя ортопироксеновые твердые растворы $(Mg, Fe)SiO_3$ могут содержать до 70% ферросилитовой молекулы. В таких случаях единственным путем оценить размерный фактор становится использование табличных радиусов ионов или атомов, в соответствии с очевидным соотношением

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{(r_2 + r) - (r_1 + r)}{x_1r_1 + x_2r_2 + r} = \frac{r_2 - r_1}{x_1r_1 + x_2r_2 + r} = \frac{\Delta r}{x_1r_1 + x_2r_2 + r}. \qquad (168)$$

Здесь $r_1$ и $r_2$ — радиусы замещающих друг друга атомов; $r$ — радиус общей структурной единицы изоморфной смеси. Допустим теперь, что имеются две различные системы радиусов, одинаково точные при вычислении межатомных расстояний: $R_1 = r_1 + r = r_1' + r'$ и $R_2 = r_2 + r = r_2' + r'$. Если друг друга замещают атомы, которым в одной системе приписываются соответственно

радиусы $r_1$ и $r_2$, а в другой — $r_1'$ и $r_2'$, то размерный параметр может быть выражен как с помощью первой системы [см. уравнение (168)], так и с помощью второй —

$$\frac{\Delta R}{R} = \frac{r_2' - r_1'}{x_1 r_1' + x_2 r_2' + r'} = \frac{\Delta r'}{x_1 r_1' + x_2 r_2' + r'}. \qquad (169)$$

Поскольку знаменатели уравнений (168) и (169) одинаковы по принятому условию равной точности обеих систем, то $\Delta r = \Delta r'$. Этот почти очевидный вывод означает, что абсолютные разности радиусов данной пары атомов не должны зависеть от системы, в которой они определяются. В табл. 38 сравниваются абсолютные и относительные разности классических ионных и ионно-атомных радиусов В. И. Лебедева [675] для некоторых обычных изоморфных элементов.

Таблица 38

**Некоторые изоморфные пары элементов и разности их ионных и ионно-атомных радиусов**

| Изоморфная пара | Разность ионных радиусов | | Разность ионно-атомных радиусов | |
|---|---|---|---|---|
| | $\Delta r$, Å | $\Delta r/r_1$ | $\Delta r$, Å | $\Delta r/r_1$ |
| Li—Na | 0,30 | 0,44 | 0,31 | 0,20 |
| Na—K | 0,35 | 0,36 | 0,41 | 0,22 |
| Na—Sr | 0,22 | 0,22 | 0,24 | 0,13 |
| Mg—Al | 0,17 | 0,30 | 0,17 | 0,11 |
| Zr—Nb | 0,16 | 0,24 | 0,16 | 0,11 |
| Cl—Br | 0,15 | 0,09 | 0,12 | 0,16 |
| Br—I | 0,24 | 0,13 | 0,20 | 0,23 |
| S—Se | 0,11 | 0,06 | 0,07 | 0,08 |
| Se—Te | 0,18 | 0,09 | 0,19 | 0,20 |

Из данных этой таблицы можно видеть, что абсолютные разности радиусов каждой из пар практически одинаковы в обеих системах, хотя относительные отличаются весьма значительно. В соответствии с тем, что в классической системе радиусы катионов меньше радиусов анионов, а в ионно-атомной — наоборот, относительные различия $\Delta r/r_1$ для катионов в первой системе больше, чем во второй, а для анионов положение обратное. На основании этих аргументов в работе автора [676] был сделан вывод, что различные системы радиусов не имеют принципиальных преимуществ друг перед другом не только с точки зрения количественной теории, но даже и для качественных суждений о возможности изоморфизма.

Хотя в последних системах ионных радиусов [299, 677] их точность, вероятно, приближается к своему пределу, погрешности остаются довольно значительными (несколько сотых ангстре-

ма). Поэтому при использовании радиусов для количественных расчетов следует соблюдать определенную осторожность. Так, в работе [264] было показано, что при анализе пределов изоморфных замещений в системах форстерит $Mg_2SiO_4$ — монтичеллит $CaMgSiO_4$ и энстатит $Mg_2Si_2O_6$ — диопсид $CaMgSi_2O_6$ оценки размерного параметра с помощью радиусов ионов и непосредственно межатомных расстояний заметно расходятся. Разность октаэдрических радиусов $Mg^{2+}$ и $Ca^{2+}$ составляет 0,28 Å [299], а разность средних межатомных расстояний Mg — $O_6$ и Ca — $O_6$ в первой системе — 0,23 Å, а во второй — 0,35 Å. Поскольку $T_{кр}$ пропорциональна $(\Delta r/R)^2$, то использование радиусов вместо межатомных расстояний для ортосиликатной системы увеличило бы $T_{кр}$ приблизительно в 1,4 раза по сравнению с более правильной оценкой и существенно занизило бы пределы изоморфизма при более низких температурах, в то время как для метасиликатной системы оно уменьшило бы $T_{кр}$ в 1,5 раза и весьма значительно преувеличило бы пределы изоморфных замещений Mg и Ca.

### Эмпирический 15%-ный критерий В. М. Гольдшмидта. Влияние размера общей структурной единицы (сложности состава) на пределы замещений

Хорошо известно эмпирическое правило В. М. Гольдшмидта [6]: «Изоморфные смеси образуются в широких пределах при температурах, лежащих далеко от точки плавления, если радиусы соответствующих составляющих единиц отличаются друг от друга не более чем на 15%». В. М. Гольдшмидт подчеркнул, что это правило получено обобщением эмпирического материала только для простейших соединений (прозрачных), ионных кристаллов и при сравнении ионов аналогичного строения. Следует также обратить внимание на то, что действие правила ограничено относительно низкими температурами, лежащими далеко от температуры плавления. Отсюда ясно, что 15%-ный критерий Гольдшмидта использовался в дальнейшем слишком широко, его часто воспринимали как некий абсолютный предел, забывая об оговорках, сделанных его автором. Позже В. С. Соболев [10] обобщил значительно больший экспериментальный материал и наметил приближенную корреляцию между $\Delta r/r_1$ и типом диаграммы плавкости: при $\Delta r/r_1 < 10 \div 15\%$ диаграммы состояния относятся к типу I по Розебуму (непрерывный ряд твердых растворов); при $10 \div 15\% < \Delta r/r_1 < 25 \div 40\%$ диаграммы состояния принадлежат обычно к III типу (непрерывный ряд твердых растворов с минимумом). В этом случае с понижением $T$ происходит распад твердых растворов, причем пределы растворимости убывают с увеличением $\Delta r/r_1$. Если $\Delta r/r_1 > 25$—$40\%$, то смесимость становится ограниченной уже при температурах плавле-

ния (диаграммы V типа), а при $\Delta r/r_1 > 40\%$ следует ожидать простого эвтектического типа диаграммы состояния. Действие этих правил также ограничивается только изовалентным изоморфизмом ионов типа благородных газов [10].

Более радикальный шаг вперед сделал А. С. Поваренных [672], который дал следующую схему степеней совершенства изовалентного изоморфизма для существенно ионных соединений в зависимости от относительной разности межатомных расстояний $\Delta R/R_1$: если $\Delta R/R_1 < 4 \div 5\%$, изоморфные замещения непрерывны при всех $T$. При $4 \div 5\% < \Delta R/R_1 < 8 \div 10\%$ изоморфизм совершенный только при средних и высоких $T$ ($>100$—$400°$ С); при $8 \div 10\% < \Delta R/R_1 < 14 \div 16\%$ изоморфизм ограниченный, с понижением температуры происходит распад изоморфных смесей. Если $14 \div 16\% < \Delta R/R_1 < 20 \div 25\%$, изоморфизм становится ограниченным даже при самых высоких температурах, а при $\Delta R/R_1 > 20 \div 25\%$ заметных замещений не наблюдается. Заметим теперь, что размерный критерий А. С. Поваренных $\Delta R/R_1$ практически совпадает с размерным параметром энергетической теории [см. уравнение (93)]. Поэтому его схема пределов изовалентных изоморфных замещений в зависимости от различий размеров остается в основном справедливой и с точки зрения количественной теории.

Обратим, однако, внимание на одно следствие энергетической теории, которое по существу впервые дает объяснение ряду эмпирических наблюдений. Хотя широкое использование таблиц радиусов ионов и размерного параметра Гольдшмидта $\Delta r/r_1 = (r_2 - r_1)/r_1$ привело к весьма распространенному мнению, что способность к взаимному замещению есть собственное внутреннее свойство данной пары элементов, в разное время были обнаружены факты влияния кристаллической (и химической) среды на степень его проявления. Так, еще в 1946 г. Д. П. Григорьев [678] изучил экспериментально изоморфизм Mg и Ca в ряде искусственных минералов. Разность ионных радиусов этих элементов составляет почти 40%, а ионно-атомных — 19% [675], что, по критерию В. М. Гольдшмидта, исключает широкую смесимость в их соединениях. Действительно, в системе MgO—CaO взаимная растворимость весьма ограничена: максимальная концентрация MgO в CaO составляет 10,8 мол.% при очень высокой температуре 2700° К, а CaO в MgO — только 3,1 мол.% при 2900° К [297]. Область твердых растворов резко сужается с понижением температуры и ниже 1600° С становится совершенно незначительной. Однако Д. П. Григорьев заметил, что в системе форстерит $Mg_2SiO_4$ — монтичеллит $CaMgSiO_4$ существуют довольно широкие области твердых растворов (монтичеллит растворяет до 10 мол.% форстерита), а в системах энстатит $Mg_2Si_2O_6$ — диопсид $CaMgSi_2O_6$ и кальциевый фторамфибол $Ca_7[Si_4O_{11}]_2F_2$ — тремолит $Mg_5Ca_2[Si_4O_{11}]_2F_2$ образуются непрерывные ряды твердых растворов уже при 1300—1400° С.

Несколько позже В. С. Соболев [679] указал на то, что более сложные по составу соединения обладают большей изоморфной емкостью. Для иллюстрации этого положения он привел убедительный пример ограниченного изоморфизма $Al—Fe^{III}$ в окислах $Al_2O_3—Fe_2O_3$ и непрерывного — в кальциевых гранатах $Ca_3(Al, Fe)_2Si_3O_{12}$. Г. Б. Бокий в 1954 г. [1] указал на более легкие условия замещений Na и Li в системе $LiMnPO_4—NaMnPO_4$ по сравнению с LiCl—NaCl, поскольку во втором случае относительная разница в размерах элементарных ячеек и межатомных расстояниях существенно больше из-за меньшего эффективного размера $Cl^-$ по сравнению с $MnPO_4^-$. Факты влияния структуры на пределы изоморфных замещений были отмечены и в геохимических исследованиях [680]. Энергетическая теория дает естественное объяснение этим наблюдениям. Вернемся к размерному параметру этой теории в форме (168). Легко видеть, что величина $\Delta R/R$ зависит не только от разности (и суммы) радиусов замещающих друг друга атомов $r_1$ и $r_2$, но и от размера общей структурной единицы $r$. Действительно, чем больше $r$, тем меньше $\Delta R/R$ для данной пары элементов и тем шире должны быть пределы изоморфных замещений при одной и той же $T$. Рассмотрим влияние размера общей структурной единицы на примере изоморфизма пары Ca — Ba в некоторых системах из солей кислородных кислот, большей частью встречающихся в природе в виде минералов.

В табл. 39 приводятся размерные параметры (для некоторых систем $\delta$ оценивались по уравнению (167)), критические температуры распада $T_{кр}$, рассчитанные с помощью соотношения (4), и экспериментальные пределы растворимости при 1000—1200° С. Разность радиусов ионов $Ca^{2+}$ и $Ba^{2+}$ составляет 32%, а ионно-атомных радиусов [675] — 16% от меньшего радиуса, что в обоих случаях больше 15% — верхнего предела, по Гольдшмидту, для осуществления широкой изоморфной смесимости. Однако твердые растворы отсутствуют только в системе CaO — BaO с размерным параметром $\Delta R/R = 0{,}14$. По мере увеличения размера общего для обоих компонентов аниона (например, $r(O^{2-}) = 1{,}36$ Å, $r(CO_3^{2-}) = 2{,}4$ Å) размерный параметр уменьшается (почти в 4 раза для силикатов по сравнению с окислами), резко падает $T_{кр}$ и растут, следовательно, пределы изоморфизма. Предсказания энергетической теории находятся в полном качественном (и полуколичественном) согласии с данными опытами (см. табл. 39).

Итак, изоморфизм Mg—Ca и Ca—Ba становится широким и даже непрерывным благодаря влиянию усложнения состава (и структуры) на величину энергии смешения, несмотря на большую разницу радиусов ионов (порядка 30—40%). Однако изоморфизм пары Mg—Ba едва ли можно вообще предполагать, опираясь на критерий Гольдшмидта и правила Соболева: $\Delta r = 0{,}66$ Å, что составляет почти 90% от меньшего радиуса. Тем

Таблица 39

**Пределы изоморфной смесимости Ca и Ba в некоторых кислородных соединениях**

| Система I—II | Размерный параметр и к. ч. | $T_{кр}$, °K | Экспериментальные пределы взаимной растворимости второго компонента при 1000—1200° C, мол.% |
|---|---|---|---|
| $CaO—BaO$ | 0,138; 6 | 4500 | Отсутствуют [298] |
| $CaCO_3^*—BaCO_3$ | 0,097; 9 | 3600 | 0—15 и 80—100 [681] |
| $Ca_5(PO_4)_3F—Ba_5(PO_4)_3F$ | 0,095; 7,9 | 3100 | 0—6 и 64—100 [682] |
| $CaWO_4—BaWO_4$ | 0,075; 8 | 2000 | 0—5 и 90—100 [683, 684] |
| $CaTiO_3—BaTiO_3$ | 0,061; 12 | 2000 | 0—20 и 50—100 [685] |
| $Ca(NO_3)_2—Ba(NO_3)_2$ | 0,066; 12 | 1600 | 0—45 и 90—100 [686] |
| $Ca_2SiO_4—Ba_2SiO_4$ | (0,05); 8 | 1200[2]* | 0—54 [687] |
| $CaAl_2Si_2O_8—BaAl_2Si_2O_8$ | 0,053[3]*; 7 | 1200[2]* | 0—10 и 70—100 [355] |

* Арагонит.

[3]* Нижний предел $T_{кр}$, так как компоненты неизоструктурны.

[2]* Рассчитано как $\Delta a/a$, поскольку параметр ячейки $a$ наиболее сильно изменяется при катионном замещении.

не менее экспериментально установлено [689], что при 1000° C в системе санборнит $Ba_2Si_4O_{10}$ — гиллеспит $MgBaSi_4O_{10}$ в первом растворяется до 10 мол.% второго компонента. На основе сказанного выше это легко объясняется большим эффективным размером общего для обоих соединений радикала $Ba(Si_4O_{10})^{2-}$. Приведенные выше многочисленные примеры не оставляют сомнения в справедливости теоретического заключения, основанного на простом анализе величины размерного параметра: общая структурная единица изоморфной смеси не является нейтральной, увеличение ее размера расширяет смесимость (а увеличение заряда сужает). Это правило можно назвать правилом содействия (ассистирования).

### Полярность изоморфных замещений

Известное правило полярности Гольдшмидта — Ферсмана гласит: ион с меньшим радиусом или бо́льшим зарядом входит в общую кристаллическую структуру легче, чем ион с бо́льшим радиусом или меньшим зарядом. По Гольдшмидту, более мелкий или более высокозаряженный ион-примесь кристаллом «захватывается», а более крупный или менее заряженный — лишь «допускается». И В. М. Гольдшмидт и особенно А. Е. Ферсман подчеркивали энергетическое обоснование этих правил: на общем фоне стремления кристалла изоморфной смеси к сохранению энергетического равновесия вхождение в структуру иона

с меньшим размером или большим зарядом «укрепляет» решетку (т. е. увеличивает ее энергию) и является «энергетически выгодным». Сейчас уже ясно, что твердые растворы обычно образуются с поглощением тепла ($\Delta H_{см}>0$), т. е. замещение в общем случае не увеличивает, а уменьшает энергию межатомных взаимодействий в кристалле. Однако затраты энергии действительно неодинаковы при замещении крупного атома мелким, а мелкого — крупным, высокозаряженного иона — менее заряженным и наоборот, так как энергия смешения $Q$ зависит от состава смеси. Это очевидно из анализа концентрационной зависимости размерного параметра $\Delta R/R=\Delta R/(x_1R_1+x_2R_2)$. При малом количестве компонента 2 ($x_1\to1$, $x_2\to0$), $\Delta R/R_1\to\Delta R/R_1$, а при малом количестве компонента 1 ($x_1\to0$, $x_2\to1$) $\Delta R/R\to\Delta R/R_2$. Если $R_2>R_1$, то $\Delta R/R_1>\Delta R/R_2$, и поскольку $Q$ пропорциональна $(\Delta R/R)^2$ (93), то затраты энергии при вхождении крупного атома 2 в структуру с более мелким хозяином 1 больше, чем при вхождении мелкого атома 1 в структуру с хозяином 2. Асимметрия $Q$ тем больше, чем больше $\Delta R$. Очень упрощает анализ полярности существование правила аддитивности для энергии смешения

$$Q=x_1Q_2^s+x_2Q_1^s, \tag{98}$$

где $Q_1=a'(\Delta R/R_1)^2$; $Q_2=a'(\Delta R/R_2)^2$. В результате асимметрии $Q$ возникает асимметрия взаимной растворимости изоморфных компонентов: более мелкий компонент растворяется в более крупном до более высокого предела, чем в обратном случае. Расчеты пределов изоморфизма во многих системах в согласии с экспериментальными измерениями всегда приводят к полярности замещений указанного типа (см. главу III).

Существенно, что правило аддитивности (98) действует и для гетеровалентных изоморфных смесей, как было обнаружено непосредственными калориметрическими исследованиями твердых растворов $LiCl—MeCl_2$ (см. главу IV). Разница заключается в том, что для гетеровалентных смесей асимметрия еще больше, чем для изовалентных, так что энергия смешения может даже изменить свой знак в зависимости от состава. Так, для системы $LiCl—MgCl_2$ $Q^s_{LiCl}=+1{,}9$ *ккал/моль*, $Q^s_{MgCl_2}=-1{,}9$ *ккал/моль*. Это означает, что растворимость $Mg^{2+}$ в LiCl выше, чем $Li^+$ в $MgCl_2$, в полном соответствии с диаграммой состояния, а также с правилом полярности. Заметим также, что величина $Q$ непосредственно связана с коэффициентом распределения $K_D$ изоморфной примеси в процессе кристаллизации из расплава или раствора [11, 13]. Поэтому асимметрия $Q$ заключает в себе принципиальное объяснение явлениям «захвата» ($K_D>1$) и «допуска» ($K_D<1$) в терминологии Гольдшмидта.

### Влияние валентностей и типа соединений на пределы изоморфных замещений

Напомним теперь явную форму для множителя $a'$ в уравнении (93′):

$$a' = cmnz_{\text{м}}z_{\text{х}}, \qquad (170)$$

где $m$ — число атомов в соединении $M_kX_l$; $n$ — координационное число; $z_{\text{м}}z_{\text{х}}$ — формальные ионные заряды (валентности); $c$ — эмпирический параметр, пропорциональный квазиупругой константе $V/\beta$ ($V$ — объем моля, $\beta$ — сжимаемость). Из уравнения (170) следует, что при увеличении валентностей атомов, т. е. произведения $z_{\text{м}}z_{\text{х}}$, увеличивается $a'$, а значит, $Q$ и $T_{\text{кр}}$. Поэтому при увеличении валентностей пределы замещений заметно суживаются, что впервые подметил А. С. Поваренных на эмпирическом материале [672]. Рассмотрим для подтверждения несколько искусственных систем. Так, если в системе CaO—SrO ($mz_{\text{м}}z_{\text{х}}=8$, $\Delta R/R=0{,}07$) непрерывный ряд твердых растворов образуется при температуре 1000° С и ниже, то в системе $SnO_2$—$TiO_2$ ($mz_{\text{м}}z_{\text{х}}=24$, $\Delta R/R=0{,}05$) ниже 1350° С уже происходит распад, $\alpha=Al_2O_3$ (корунд) и $\alpha=Fe_2O_3$ ($mz_{\text{м}}z_{\text{х}}=30$, $\Delta R/R=0{,}04$) при 1300° С растворяют только около 10 вес.% другого компонента, а $MoO_3$ и $WO_3$ ($mz_{\text{м}}z_{\text{х}}=48$, $\Delta R/R=0{,}01$) дают очень узкие области твердых растворов, по 3 мол.% с обеих сторон при 750° С [690]. Добавим к этому, что четырехвалентные Mo и W в системе $MoO_2$—$WO_2$ образуют при той же температуре непрерывные твердые растворы.

Хотя радиусы $Zn^{2+}$ и $Mn^{2+}$ отличаются значительно больше, чем радиусы $Mo^{6+}$ и $W^{6+}$ ($\Delta r=0{,}08$ и 0,02 Å соответственно), но, как показывает рис. 77, смесимость вольфраматов марганца и цинка в гидротермальных условиях гораздо шире, чем молибдатов и вольфраматов цинка [691]*. Совершенно подобный характер имеют и хорошо известные из минералогии факты распада твердых растворов молибдошеелитов $Ca(Mo, W)O_4$ и устойчивости вольфрамитов $(Fe, Mn)WO_4$ во всем ряду составов вплоть до весьма низких температур (см. главу V). Все эти примеры указывают на ведущую роль фактора валентности, подавляющего в указанных парах эффект значительного уменьшения размерного параметра. Параметр $c$ зависит от характера химической связи таким образом, что для наиболее ионных соединений он составляет 30—35 *ккал*, а для наиболее ковалентных 5—10 *ккал* (см. рис. 14). Это означает, что теплота смешения существенно ковалентных твердых растворов значительно меньше, чем существенно ионных при прочих равных условиях, и, следовательно, пределы замещений при одной и той же $T$ шире.

* Это различие смесимостей нельзя объяснить только неизоструктурностью $MnWO_4$ и $ZnWO_4$, поскольку последний легко переходит в структурный тип вольфрамита при слегка повышенных $T$ и $P$ (470° С и 1,5 *кбар*) [692].

Так, например, в системе MgO—CaO заметная смесимость обнаружена только при очень высоких температурах (выше 2000° С) [303], а в системе MgS—CaS она достигает нескольких десятков процентов с обеих сторон уже при 1000° С [306]. К тому же координационные числа в халькогенидах обычно меньше, чем в окислах и кислородных соединениях. Поэтому в природных условиях многие сульфиды (сфалерит, галенит, халькопирит, блеклые руды и т. д.) отличаются большим количеством

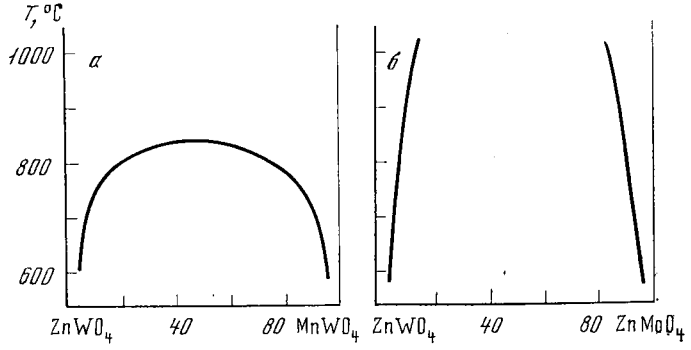



**Рис. 74.** Экспериментальные границы взаимной смесимости компонентов в системах вольфрамат цинка — вольфрамат марганца (*а*) и вольфрамат цинка—молибдат цинка (*б*)

разнообразных примесей, несмотря на относительно низкие температуры образования, и для них очень характерны структуры распада твердых растворов.

### Различие характеров химической связи как фактор ограничения изоморфной смесимости

Второе основное условие широкого изоморфизма в классическом определении относится к близости поляризационных свойств замещающих друг друга атомов. Впервые количественно роль поляризуемости пытался учесть Б. А. Никитин [20]. Сейчас хорошо известно, что концепция поляризации была самым ранним способом оценок характера химической связи, степени ее близости к предельно ионному типу связи. Она явилась предшественницей теории электроотрицательностей и современных представлений о промежуточном ионно-ковалентном характере химической связи. А. Е. Ферсман [7], В. С. Соболев [679] и другие кроме концепции поляризуемостей часто использовали известную классификацию ионов по типам их внешних электронных оболочек (ионы с оболочками типа инертного газа, 18-электронными оболочками, ионы с незаполненными оболочками — переходные металлы и т. д.), ограничивая действие пра-

вил изоморфизма пределами одной группы ионов. Это условие, вполне понятно, значительно уменьшает степень различия характера химической связи в соединениях рассматриваемых изоморфных пар элементов.

На смену этим критериям различия характера связи пришла теория электроотрицательностей, которую использовали в своих трактовках изоморфизма Файф [693], Рамберг [694], Рингвуд [695], А. С. Поваренных [672, 673], Нокколдс [696] и некоторые другие авторы. Общее заключение сводилось к тому, что с увеличением разности электроотрицательностей (различия характеров связи) уменьшаются и изоморфные возможности данной пары элементов. Аренс [697], В. И. Лебедев [2], Л. В. Таусон [698] основывают свои выводы о влиянии характера химической связи на изоморфизм на потенциалах ионизации атомов, в том или ином варианте. Известно, однако, что потенциал ионизации атома в валентном состоянии $J^v$ связан с его электроотрицательностью $\chi$ простым соотношением, по Малликену [699]: $\chi=(J^v+F^v)/2$ ($F^v$ — сродство к электрону, $F^v \ll J^v$). Это указывает на эквивалентность обоих подходов. Несколько особняком стоит работа Файфа [700], предложившего в качестве критерия полярности химической связи использовать интегралы перекрывания соответствующих связей. В последнее время важное значение различия в характерах химической связи компонентов как фактора, ограничивающего изоморфизм, становится общепризнанным [701, 702]. Недавно Е. С. Макаров предложил [5] принцип индифферентности, согласно которому изоморфной может быть лишь та пара атомов, которые не образуют между собой химических соединений при взаимодействии элементарных веществ. Обычно индифферентными являются элементы, близкие друг к другу по электроотрицательности, потенциалам ионизации и т. д.

Таким образом, принципиально вопрос о влиянии характера химической связи на пределы изоморфных замещений стал совершенно ясен к настоящему времени. Проблема заключается лишь в том, чтобы выразить этот эффект количественно, найти его меру. Такая мера дается вторым членом уравнения (103)

$$Q=b(\Delta\varepsilon)^2, \qquad (103'')$$

которое показывает, что при близких размерах взаимозамещающихся частиц ($\Delta R/R=0$) энергия смешения быстро растет с увеличением различия характеров химической связи, что сопровождается в соответствии с (4) резким уменьшением пределов изоморфизма. Приближенной мерой $\Delta\varepsilon$ может служить разность электроотрицательностей $\Delta\chi$, так как в соответствии с теорией Л. Полинга [703]

$$\Delta\varepsilon \infty \Delta\chi. \qquad (171)$$

Классическим и часто используемым примером [1] влияния различия характера химической связи на изоморфные замещения служит пара Na и $Cu^{I}$, ионные радиусы которых одинаковы ($\Delta r=0\%$), но электроотрицательности весьма различны ($\Delta\chi=0{,}9$ [111]). По шкале Полинга, это соответствует разнице в степенях ионности хлоридов около 30%, а квантово-химический расчет эффективных зарядов катионов в NaCl с примесью $Cu^{I}$ дает значения +0,96 (Na) и +0,75 (Cu) [704]. Такое значительное различие в соответствии с приблизительной пропорциональностью (171) и уравнением (103″) приводит к отсутствию заметной изоморфной смесимости соединений натрия и одновалентной меди. Учет эффекта различия характера химической связи необходим также для объяснения отсутствия (или чрезвычайной ограниченности) изоморфной смесимости таких весьма близких по размерам, но отличающихся по электроотрицательности атомов, как $K^{+}$ и $Ag^{+}$ ($\Delta r=18\%$, $\Delta\chi=1{,}1$), $Ca^{2+}$ и $Cd^{2+}$ ($\Delta r=5\%$, $\Delta\chi=0{,}6$) или $Hg^{2+}$ ($\Delta r=8\%$, $\Delta\chi=0{,}9$), $Mg^{2+}$ и $Zn^{2+}$ ($\Delta r=12\%$, $\Delta\chi=0{,}4$), несмотря на наличие широких или даже непрерывных изоморфных рядов соединений $Na^{+}$ и $K^{+}$ ($\Delta r=36\%$, $\Delta\chi=0{,}1$), $K^{+}$ и $Rb^{+}$ ($\Delta r=12\%$, $\Delta\chi=0{,}0$), $Ca^{2+}$ и $Sr^{2+}$ ($\Delta r=16\%$, $\Delta\chi=0{,}1$), $Sr^{2+}$ и $Ba^{2+}$ ($\Delta r=15\%$, $\Delta\chi=0{,}1$), $Zn^{2+}$ и $Cd^{2+}$ ($\Delta r=19\%$, $\Delta\chi=0{,}1$), с той же или большей разницей в размерах, но с меньшей разностью $\Delta\chi$.

### Изодиморфизм. Изменение координационного числа при изоморфном замещении

Помимо факторов близости радиусов атомов и характеров химической связи сходство структур компонентов часто рассматривается как условие широкой изоморфной смесимости [1, 360], а различие структур (или координационных чисел) компонентов — как фактор ограничения изоморфизма [705, 672]. Энергетический анализ изоморфной смесимости в случае неизоструктурности компонентов (изодиморфизм) приводит к трехчленному уравнению для энергии смешения (в фазе со структурой компонента I):

$$Q=a(\Delta r)^2+b(\Delta\varepsilon)^2+\Delta H_{\text{I-II}}/x_1, \qquad (109'')$$

где $\Delta H_{\text{I-II}}$ — теплота полиморфного превращения I→II. Если этот переход, как обычно бывает, является переходом стабильной структуры в метастабильную, т. е. $\Delta H_{\text{I-II}}>0$, то последний вклад в (109″) увеличивает общую энергию смешения и поэтому уменьшает пределы изоморфной смесимости в соответствии с наблюдаемыми фактами. Уравнение (109) было использовано в главе III для оценки теплот полиморфных переходов структур NaCl⇄ZnS, NiAs⇄ZnS, оливин⇄шпинель, т. е. превращений с изменением координационного числа VI⇄IV (октаэдр⇄тет-

Таблица 40

**Энергия предпочтения октаэдрической координации в сульфидах и растворимость $Me^{II}$ в сфалерите**

| $Me^{II}$ | Mn | Fe | Co | Ni | Zn |
|---|---|---|---|---|---|
| $\Delta E$, *ккал* | —1,2 | —3,0 | —4,9 | (—10) | +10 |
| $r$ (VI), Å [299] | 0,82 | 0,77 | 0,73 | 0,70 | 0,74 |
| $r$ (IV), Å [299, 326] | 0,69 | 0,63 | 0,60 | 0,56 | 0,60 |
| Предел растворимости MeS в сфалерите при повышенной $T$, мол.% | 43 (600° C) [334] | 40 (900° C) [335] | 33 (850° C) [336] | Неск.% (?) | — |

раэдр). Было найдено, что для двухвалентных переходных элементов $\Delta H_{I-II}$ хорошо коррелирует с энергией стабилизации в кристаллическом поле, рассчитанной методами теории кристаллического поля [347]. Естественно, что и пределы замещений в свою очередь изменяются параллельно величине $\Delta H_{I-II}$. В табл. 40 показано соотношение энергий стабилизации $\Delta E$ октаэдрической координации[1] в сульфидах ряда двухвалентных переходных металлов и степенью их растворимости в сфалерите ZnS. Можно видеть, что предел растворимости действительно определяется энергией изменения к. ч., и самые широкие пределы обнаруживает $Mn^{II}$ с минимальной энергией предпочтения октаэдрической координации, несмотря на наибольшую разность ионных радиусов $Mn^{2+}$ и $Zn^{2+}$ (как октаэдрических, так и тетраэдрических).

### Роль промежуточного компонента в многокомпонентных изоморфных смесях. Цепной изоморфизм. Корреляции между изоморфными примесями

Термодинамическая и энергетическая трактовка изоморфной смесимости в многокомпонентных системах привела к выводу, что свободная энергия смешения $n$-компонентной смеси в хорошем приближении равна сумме типа

$$\Delta G_{см} = \sum_{i,j}^{n}{}' \Delta H_{см(i,j)} + NkT \sum_{i}^{n} x_i \ln x_i, \qquad (172)$$

где $\Delta H_{см(ij)}$ — теплота смешения в двойной системе компонентов $i$ и $j$, а штрих при знаке суммы означает, что $i \neq j$. Это позво-

[1] Знак $\Delta E$ противоположен знаку $\Delta H_{I-II}$.

ляет использовать сведения о смесимости в двойных системах для суждений о более сложных смесях. Анализ поведения $\Delta G_{см}$ в зависимости от состава и температуры позволил сформулировать следующие правила влияния третьего компонента на смесимость двух других:

1) добавление третьего компонента, промежуточного по свойствам (размеру и характеру химической связи), способствует расширению пределов изоморфных замещений;

2) добавление третьего компонента, сильнее отличающегося от двух главных, чем они между собой, препятствует изоморфизму во всем ряду составов;

3) если третий компонент труднее смешивается только с одним из двух главных, то он становится препятствием изоморфной смесимости лишь в области больших концентраций этого главного компонента.

Основное из правил (первое) можно назвать правилом посредничества (медиации). Оно было эмпирически подмечено В. В. Щербиной еще в 1937 г. [706] на примере роли селена в изоморфных отношениях между серой и теллуром. Это правило было подтверждено экспериментально для халькогенидов Pb и Hg (см. рис. 45 и 46). Его термодинамическое обоснование можно найти в книге [352], а энергетическое — в настоящей работе (см. главу III). В минералогической и геохимической литературе подобное явление иногда получало название «цепного» изоморфизма. Так, А. А. Кухаренко [707] приводит следующий пример «изоморфной цепи» в гранатах: Mg—Fe—$Mn^{II}$—Ca, в которой каждый из стоящих впереди элементов способствует вхождению в общую структуру последующего. Изоморфные цепи при гетеровалентных замещениях соответствуют известным диагональным рядам А. Е. Ферсмана [708]. Например, для многих редкоземельных минералов и пирохлоров типичен диагональный ряд Na—Ca—Y—Th. Другой распространенный (например, в слюдах) диагональный ряд: Li—Mg—Sc.

Ряд примеров влияния промежуточного компонента на изоморфную смесимость был приведен в главе III (см. рис. 45—50). Подобный, хотя и несколько более сложный пример дает диаграмма изоморфной смесимости в тройной полевошпатовой системе ортоклаз $KAlSi_3O_8$ (*Or*) — альбит $NaAlSi_3O_8$ (*Ab*) — анортит $CaAl_2Si_2O_8$ (*An*) (рис. 75) [354]. Как известно, труднее всего происходит взаимная растворимость твердых фаз в системе *An—Or*, и поэтому добавки *Ab* значительно расширяют смесимость, хотя со стороны *Ab—Or* и в более слабой степени, чем со стороны *Ab—An*. Последнее связано с очевидным неравенством $\Delta H_{см}(Ab—An) < \Delta H_{см}(Ab—Or)$, которое отражается в разрыве смесимости при температурах ниже 600—500° С в последней системе. На рис. 48, *а* показаны области составов полевых шпатов, устойчивых в различных геологических процессах: вулканических, плутонических, пегматитовых и гидротер-

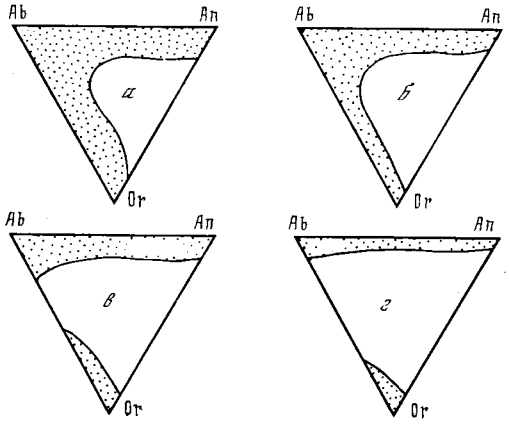



**Рис. 75.** Тройные полевошпатовые изоморфные смеси в различных условиях

*а* — вулканические полевые шпаты;
*б* — плутонические;
*в* — пегматитовые;
*г* — гидротермальные

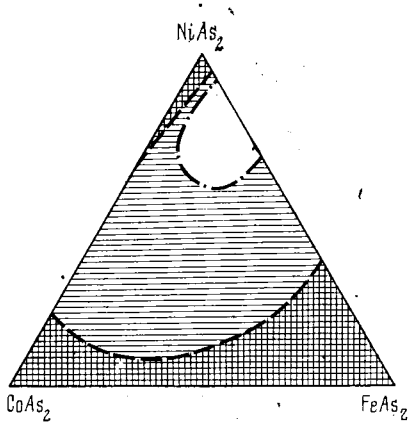



**Рис. 76.** Изоморфная смесимость в системе леллингит $FeAs_2$ — сафлорит $CoAs_2$ — раммельсбергит $NiAs_2$

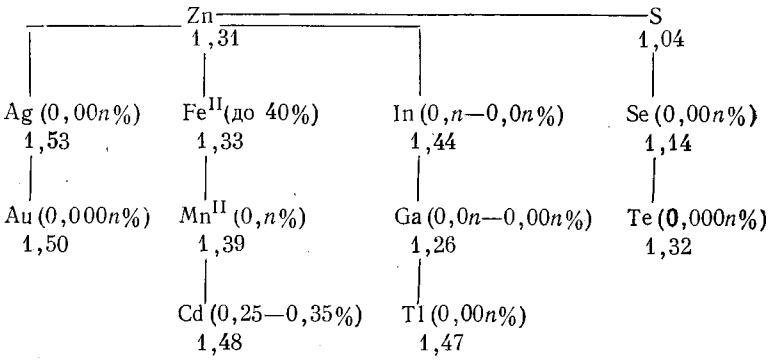
Светлое поле — область несмесимости при 800° С. Горизонтальной штриховкой обозначена область несмесимости в природных условиях (200—400° С)

мальных. Подчеркнем два факта, которые хорошо согласуются с теорией: 1) увеличение полей устойчивости полевошпатовых изоморфных смесей с ростом температуры процесса кристаллизации; 2) расширение пределов изоморфной смесимости *An* и *Or* с увеличением доли *Ab*-составляющей. Кроме того, этот пример указывает на применимость развиваемых здесь общих представлений не только к изовалентным, но и к гетеровалентным изоморфным смесям.

Еще один пример аналогичного взаимного влияния компонентов дает хорошо изученная изоморфная смесимость диарсенидов Fe, Co и Ni: лёллингит $FeAs_2$ — сафлорит $CoAs_2$ — раммельсбергит $NiAs_2$ [709]. На рис. 76 изображена область несмесимости в этой системе, определенная экспериментально при 800° С. Разрыв смесимости полностью исчезает при добавлении к изоморфному ряду $FeAs_2$—$NiAs_2$ приблизительно

20 мол.% промежуточного по свойствам компонента $CoAs_2$. Характерно, что область несмесимости этих минералов в природных условиях повторяет по форме экспериментальную, хотя она значительно шире, что указывает на много более низкие, чем 800° С, температуры кристаллизации этих минералов в природе (средне- или высокотемпературные гидротермальные процессы, 200—400° С).

В сформулированных выше трех основных правилах взаимного влияния изоморфных примесей друг на друга было обращено особое внимание на соотношение концентраций отдельных компонентов, т. е. на положение составов относительно той бинарной стороны, которая рассматривается как исходная (определяющая в основном состав изоморфной смеси). Это необходимо иметь в виду при анализе корреляционных связей между изоморфными примесями в минералах. Ниже приводятся наиболее характерные изоморфные примеси в сфалеритах (по изовалентным группам) в порядке уменьшения их обычных содержаний [710]:




Под символом элемента здесь указан также его ковалентный тетраэдрический радиус (в Å). Выбирая некоторую тройку элементов, например Zn—Ag—Au или S—Se—Te, мы должны последний в этих рядах элемент рассматривать как третий компонент, концентрация которого мала и незначительно смещает положение точки составов на тройной диаграмме относительно исходной «двойной» системы. Возвращаясь к приведенной выше схеме, заметим, что по размеру Cd больше отличается от Zn, чем Fe или Mn, а Te от S— больше, чем Se. Ga более мелкий, чем основные элементы Zn и In, а Tl более крупный, чем оба главных элемента Zn и Ga, причем значительно. Следовательно, по третьему правилу взаимного влияния изоморфных примесей следует ожидать обратной корреляции в содержаниях для таких пар элементов-примесей в сфалеритах, как Fe—Cd, Mn—Cd, In—Ga, Ga—Tl и Se—Te. Действительно, для

этих пар обратная корреляция была установлена на большом эмпирическом материале [710]*.

По тем же причинам мы могли бы ожидать обратной корреляции в паре Fe—Mn и прямой в случае Ag—Au, однако опыт дает прямую корреляцию в первом случае и обратную — во втором [710]. Очевидно, недостаточно опираться только на соотношение радиусов, следует учитывать и такие существенные факторы, как различие характеров химической связи и кристаллических структур компонентов, которые часто обусловливают наибольший вклад в энергию смешения. Известно, что в метастабильном состоянии может существовать модификация $\alpha$-MnS со структурой типа ZnS (вюртцит), тогда как переход пирротина $Fe_{1-x}S$ в структуру типа сфалерита (или вюртцита) требует гораздо большей затраты энергии: 3 *ккал/моль* по сравнению с 1,2 *ккал/моль* (см. табл. 40). Это приводит к очень широкой изоморфной смесимости ZnS—MnS, изоморфизм же $Fe^{II}$ и $Mn^{II}$ вообще относится к числу наиболее совершенных. Поэтому Mn следует рассматривать скорее как посредника в изоморфизме между Fe и Zn, чем как антагониста. Это объясняет прямую корреляцию в содержаниях Fe и Mn в сфалеритах. Наоборот, энергия смешения при вхождении Au в сульфид цинка несомненно больше, чем при вхождении Ag, несмотря на меньший размер первого, так как известно, что золото вообще не образует устойчивых сульфидов и ему несвойственна тетраэдрическая координация (так, в AuI с цепочечной структурой к. ч. Au равно 2, тогда как Ag дает AgI со структурой сфалеритового типа). Поэтому примесь Au в ZnS оказывается как бы препятствием в изоморфизме между Zn и Ag, по-прежнему в соответствии с третьим правилом.

### Различные способы компенсации валентности и размера при гетеровалентном изоморфизме

Баланс валентностей — основное условие гетеровалентного изоморфизма — может осуществляться различными способами. В случае изоморфизма с сохранением общего числа атомов он

* Нужно соблюдать некоторую осторожность при анализе подобных корреляций, так как они могут испытывать сложное влияние посторонних факторов, например изменение температуры должно одинаковым образом влиять на Se и Te, а прямая корреляция в содержаниях In и Ag [711] хорошо объясняется необходимостью валентной компенсации при гетеровалентном способе изоморфизма. Еще труднее учесть влияние химизма среды кристаллизации, например состава материнских растворов, вмещающих пород, а также множественных корреляций для какого-то одного элемента. Так, для In в ZnS установлена прямая корреляция с содержанием Sn, Fe и Ag и обратная — с Cd и Ga. Вероятно, ряд корреляционных связей еще не был изучен вообще. Так, следует ожидать обратной корреляции в содержаниях In или Cd (более крупных по размеру, чем Zn) и Se (который крупнее, чем S). По указанным выше причинам все подобные связи нужно изучать в пределах одного месторождения или даже одной минеральной генерации.

достигается за счет атома иной валентности (примеры: $Na^+Si^{4+} \rightleftarrows Ca^{2+}Al^{3+}$ в плагиоклазах, $2Sn^{4+} \rightleftarrows Fe^{3+}Nb^{5+}$ в касситерите и т. д.), а в случае изоморфизма с изменением числа атомов — за счет вычитаний (вакансий) или внедрений (междоузельных атомов): например, $3Fe^{2+} \rightleftarrows 2Sc^{3+} + v$ (вакансия) в вольфрамите, $Ca^{2+} \leftrightarrows Y^{3+} + [F^-]$ (в междоузлии) во флюорите и т. д. Энергетический анализ гетеровалентного изоморфизма позволяет дать следующее приближенное уравнение для энергии смешения при замещении типа $2A \rightleftarrows B + C$ без учета изменения межатомных расстояний:

$$Q = d[(1-\beta)^2 + (1-\gamma)^2], \qquad (137')$$

где $\beta = z_B/z_A$; $\gamma = z_C/z_A$ — отношения эффективных зарядов соответствующих атомов. Очевидно из (137′), что при большом различии валентностей (точнее, эффективных зарядов) атомов-хозяев и примесей $Q$ растет и пределы замещений уменьшаются. Поэтому наиболее распространены замещения с изменением валентности на 1, гораздо более редки — с изменением валентности на 2 и практически не встречаются в природе замещения с изменением валентности на 3 и более. Известно, что эффективный заряд катионной вакансии отрицателен (а анионной вакансии положителен), поэтому при компенсации валентности с помощью вычитания атома из узла структуры одно из слагаемых уравнения (137′) становится больше 1, что существенно увеличивает $Q$ и уменьшает взаимную растворимость компонентов. Следовательно, в общем случае замещения с изменением числа атомов должны быть относительно затруднены, и если есть возможность компенсации за счет другого атома, то осуществляется этот последний способ замещения. Действительно, исследования растворимости периклаза MgO и рутила $TiO_2$ в корунде $Al_2O_3$ при 1250—1850° С показали [712], что она очень мала (около $10^{-4}$%), а растворимость гейкелита $MgTiO_3$ в $Al_2O_3$ значительно, почти на два порядка, выше. Таким образом, замещение $2Al \rightarrow MgTi$ происходит гораздо легче, чем замещения $2Al \rightarrow 3Mg$ (с внедрением Mg в междоузлие) или $4Al \rightarrow 3Ti + v$. В другом эксперименте [713] была изучена растворимость $Cr_2O_3$, $Al_2O_3$ и $Fe_2O_3$ в периклазе MgO (до 2550° С), связанная со схемой замещений $3Mg^{2+} \rightarrow 2R^{3+} + v$ (с образованием катионной вакансии). Оказалось, что твердые растворы с добавлением $Li^+$, т. е. замещением по схеме $2Mg^{2+} \rightarrow Li^+ + R^{3+}$, без изменения числа атомов в структуре периклаза гораздо более стабильны. Еще один пример относится к ограниченному замещению флюорит $CaF_2$—$YF_3$ (с заполнением пространства — внедрением $F^-$ в междоузлие), до 40 мол.% $YF_3$, и неограниченному ряду твердых растворов в системе $2CaF_2$ — гагаринит $NaYF_4$ с компенсацией валентности путем замещения второго атома Ca на Na. Много примеров влияния компенсатора на пределы смесимости дают халько-

генидные системы. Так, растворимость $Ga_2S_3$ в сфалерите ZnS не превышает 20—30 мол.% даже при высоких температурах — порядка 1000° С [714, 715], а растворимость $CuGaS_2$ в ZnS практически непрерывна при этих температурах [716].

Хотя гетеровалентные замещения затрудняются различием зарядов атомов в соответствии с уравнением (137′), они очень распространены в природе, особенно замещения с сохранением общего числа атомов в структуре. Это связано с действием компенсации размеров, благодаря которой размерный параметр $\Delta R/R$ для гетеровалентных смесей, как правило, гораздо меньше, чем для изовалентных. Так, например, $r(Fe^{2+}) = 0{,}77$ Å больше $r(Fe^{3+}) = 0{,}65$ Å на 19%, а $r(Ti^{4+}) = 0{,}60$ Å на 9% меньше. В результате противоположного действия этих различий и вследствие вклада размера общего аниона — кислорода для системы гематит $Fe_2O_3$ — ильменит $FeTiO_3$ $\Delta R/R$ составляет всего 0,02, что обусловливает образование между ними непрерывных твердых растворов уже выше 900° С (см. рис. 52). Вообще компенсация размеров наряду с компенсацией валентностей является, по-видимому, обычным условием широких гетеровалентных замещений, хотя А. Е. Ферсман приписывал ей определенную роль и при изовалентном изоморфизме в многокомпонентных системах [7]. Следующие примеры, взятые из книги А. С. Поваренных [672], подтверждают сказанное (в скобках даны ионные радиусы, в Å [299], как правило, для к. ч. VI, к. ч. IV отмечено подстрочным значком):

$K^+$ (1,38) $Si^{4+}_{IV}$ (0,26) — $Ba^{2+}$ (1,36) $Al^{3+}_{IV}$ (0,39) — полевые шпаты;

$Na^+$ (1,02) $Si^{4+}_{IV}$ (0,26) — $Ca^{2+}$ (1,00) $Al^{3+}_{IV}$ (0,39) — плагиоклазы, скаполит;

$Na^+$ (1,02) $Al^{3+}$ (0,53) — $Ca^{2+}$ (1,00) $Mg^{2+}$ (0,72) — амфиболы;

$Ca^{2+}$ (1,00) $Nb^{5+}$ (0,64) — $Ce^{3+}$ (1,03) $Ti^{4+}$ (0,61) — ферсмит, эвксенит, пирохлор;

$Al^{3+}$ (0,53) $Al^{3+}_{IV}$ (0,39) — $Mg^{2+}$ (0,72) $Si^{4+}_{IV}$ (0,26) — авгит, роговая обманка;

2 $Al^{3+}_{IV}$ (0,39) — $Mg^{2+}_{IV}$ (0,49) $Si^{4+}_{IV}$ (0,26) — мелилиты;

$Y^{3+}$ (0,89) $Nb^{5+}$ (0,64) — $U^{4+}_{VI}$ (0,98) $Ti^{4+}$ (0,62) — эвксенит, браннерит;

$Y^{3+}$ (0,89) $P^{5+}_{IV}$ (0,17) — $Zr^{4+}$ (0,72) $Si^{4+}_{IV}$ (0,26) — ксенотим, циркон;

$Fe^{2+}$ (0,77) $W^{6+}$ (0,58) — $Fe^{3+}$ (0,65) $Nb^{5+}$ (0,64) — вольфрамиты.

### Изоморфизм, сопряженный с обменными реакциями (взаимные системы)

Как известно, рассеянные в породообразующих минералах (силикатах и окислах литофильных элементов) примеси халькофильных и сидерофильных элементов составляют основную долю их в земной коре. С другой стороны, собственные минералы халькофильных и сидерофильных элементов практически полностью свободны от литофильных изоморфных примесей. Например, небольшие примеси Cu и Ag присутствуют в мине-

ралах Na, а обратной растворимости нет, хотя Na имеет несколько меньший радиус. Zn постоянно присутствует в тех или иных количествах в минералах Mg, но не наоборот, хотя радиус $Zn^{2+}$ несколько больше, чем $Mg^{2+}$. То же относится и к наличию малых количеств Pb в Ca-минералах, хотя радиус $Pb^{2+}$ почти на 0,3 Å больше, чем $Ca^{2+}$ (последний тем не менее отсутствует в свинцовых минералах). Это своеобразный вариант полярности изоморфизма, который имеет весьма близкое отношение к проблеме сродства элементов друг к другу [717]. Сродство элементов к кислороду или сере, приводящее к разделению их на такие классы, как литофилы и халькофилы, объясняется весьма сильным смещением в правую сторону обменных равновесий типа

$$ЛS + XO \rightarrow ЛO + XS + \Delta H_A. \qquad (A)$$

Здесь ЛO и ЛS схематически обозначают кислородное и халькогенидное соединения литофильного элемента A соответственно; XO и XS — то же, для халькофильного элемента X. Направление реакции (A) вправо определяется значительной по величине отрицательной теплотой этой реакции $\Delta H_A$, которая и дает основной вклад в отрицательное значение $\Delta G_A$. Энергетический механизм, смещающий кислотно-основное равновесие (A) в сторону образования наиболее ионного (AO) и наиболее ковалентного (XS) соединений, которые образуют стабильную ассоциацию (парагенезис), подробно рассмотрен в книге [18]. Перейдем теперь к анализу равновесия между сосуществующими стабильными продуктами реакции (A), считая при этом, что обе фазы — окисел (или кислородная соль) и халькогенид — являются твердыми растворами (Л, X)O и (X, Л)S. Требуется сравнить величины коэффициентов распределения литофила и халькофила между обоими растворами:

$$K_Л = x^{Л}_{(Л,X)O}/x^{Л}_{(X,Л)S} \text{ и } K_X = x^{X}_{(Л,X)O}/x^{X}_{(X,Л)S}.$$

Выражая концентрации через активности и коэффициенты активности $x = a/\gamma$ и переходя далее к термодинамическим функциям, получим [505]:

$$\ln K_Л = \ln \frac{a^{Л}_{(Л,X)O}\gamma^{Л}_{(X,Л)S}}{a^{Л}_{(X,Л)S}\gamma^{Л}_{(Л,X)O}} = -\frac{\Delta H^0_{ЛO} - \Delta H^0_{XS}}{NkT} - \frac{\Delta \bar{H}^{изб}_{см}}{NkT} + \frac{\Delta \bar{S}^{изб}}{Nk};$$

$$\ln K_X = \ln \frac{a^{X}_{(Л,X)O}\gamma^{X}_{(X,Л)S}}{a^{X}_{(X,Л)S}\gamma^{X}_{(Л,X)O}} = -\frac{\Delta H^0_{XO} - \Delta H^0_{LS}}{NkT} - \frac{\Delta \bar{H}^{изб}}{NkT} + \frac{\Delta \bar{S}^{изб}}{Nk}.$$

Сравнивая эти уравнения между собой, легко с полной определенностью заключить, что $K_Л \gg K_X$, так как $|\Delta H^0_{ЛO} - \Delta H^0_{XS}| > |\Delta H^0_{XO} - \Delta H^0_{CS}|$. Выполнение последнего неравенства и является как раз той причиной, которая сдвигает равнове-

сие (А) практически полностью в одну сторону [18]. Оказывается, что оно к тому же ведет и к указанной выше особенности изоморфизма в природных условиях: «загрязнению» литофильных соединений халькофильными примесями, рассеянию последних в огромных массах силикатных горных пород и «очистке» халькофильных минералов от литофильных изоморфных компонентов, хотя кристаллизация этих руд происходит всегда в среде, где преобладают литофилы и кислород. Таким образом, частное следствие из общей теории сродства элементов к кислороду и сере определяет одну из наиболее характерных черт геохимического поведения элементов.

### Зависимость изоморфизма от давления. Совместное влияние температуры и давления на пределы изоморфных замещений

Если возрастание изоморфной смесимости с увеличением $T$, являющееся основой для объяснения ферсмановской «автолизии» [7] (самоочистки минералов при понижении температуры), хорошо описывается количественной энергетической теорией, то в вопросе о влиянии давления на изоморфизм нет такой ясности. В последние годы, однако, эта проблема привлекла к себе большое внимание в минералого-геохимической литературе [718—723]. Основой анализа в большинстве работ является общее уравнение для свободной энергии смешения:

$$\Delta G_{см}=\Delta U_{см}+P\Delta V_{см}-T\Delta S_{см}, \qquad (173)$$

где $\Delta U_{см}$ — внутренняя энергия смешения[1], $\Delta V_{см}=V_{тв.\ р-р}-x_1V_1-x_2V_2$ (изменение объема при смешении компонентов). В простейшем случае, когда $\Delta U_{см}=0$, зависимость описывается уравнением

$$x_i^P=x_i^0\exp\left[-\Delta\overline{V}_{см}(P-P_0)\right]. \qquad (174)$$

($\Delta\overline{V}_{см}$ — изменение парциального мольного объема $i$-компонента), которое показывает, что повышение давления увеличивает предельную растворимость ($x_i^P>x_i^0$), если образование твердого раствора сопровождается уменьшением объема ($\Delta\overline{V}_{см}<0$), и, наоборот, понижает растворимость, если оно сопровождается возрастанием объема ($\Delta\overline{V}_{см}>0$). Анализ большого числа экспериментальных данных по параметрам и объемам ячейки твердых растворов (140 систем), проведенный в работе [719], показал, что в 50% из них (68 систем) выполняется правило аддитивности объемов, в 30% (41 система) наблюдается положительное, а в 13% (19 систем)—отрицательное отклонение от правила Ретгерса (остальные системы дают более сложные зависимости $\Delta V_{см}$ от концентрации). Поэтому делается вывод,

[1] $\Delta U_{см}\simeq\Delta H_{см}$ при атмосферном давлении ($P\simeq 0$).

что повышение давления не должно в половине случаев смещать пределы изоморфных замещений, но иногда будет понижать и значительно реже повышать взаимную смесимость компонентов. Заметим здесь, что модель, основанная на теории упругости второго порядка [106], оправдывает положительные отклонения от правила Вегарда, которые действительно чаще наблюдаются на опыте. Впрочем, и аддитивность объемов (выполнение правила Ретгерса) соответствует положительному отклонению от правила Вегарда.

Однако в теоретических исследованиях, цитированных выше, рассматривалось влияние $P$ на $\Delta G_{см}$ лишь за счет работы сил против внешнего давления — последний член уравнения (173), но совершенно игнорировалось его воздействие на энергию смешения $Q \infty V/\beta$, которая должна весьма существенно зависеть от давления. Точнее, она должна увеличиваться с ростом давления, так как сжимаемость $\beta$ уменьшается при увеличении $P$ быстрее, чем объем $V$, поскольку не существует бесконечно сжимаемых твердых тел. Так, недавно было показано [724] на примере некоторых простых металлов, что существует практически линейная зависимость между логарифмом отношения сжимаемости при давлении $P(\beta)$ к начальной сжимаемости ($\beta_0$) и изменением объема, вплоть до изменения объема на 40%. Эмпирическое уравнение авторов работы [724] можно представить:

$$\frac{V/\beta}{V_0/\beta_0} = \left(\frac{V}{V_0}\right)^2 \exp\left(\alpha \frac{\Delta V}{V_0}\right), \qquad (175)$$

где $V_0$ — начальный объем; $\alpha$ — эмпирический параметр. Из (175) следует, что $V/\beta$ действительно изменяется при увеличении давления гораздо быстрее, чем объем. В табл. 41 и 42 содержатся некоторые результаты оценок изменения параметра $V/\beta$ при увеличении давления. Сведения о сжатии кристаллических веществ при давлениях до 40 *кбар* взяты из справочника [265], и при сверхвысоких давлениях до 450 *кбар* — из работы [725]. Из-за недостаточной точности уравнения Бриджмена — $\Delta V/V = aP - bP^2$, приводящего к линейной зависимости сжимаемости от давления ($\beta = \beta_0 - 2bP$), в наших расчетах было принято, что $\beta$ линейно зависит от $P$ только на отдельных узких участках, 10 и 50 *кбар* для табл. 41 и 42 соответственно. Полученные таким образом оценки отвечают нижним пределам изменения $V/\beta$ и указывают на значительное увеличение этого параметра с давлением. Например, для CsCl он увеличивается более чем в 10 раз при давлении 450 *кбар*. Отсюда следует, что параметр взаимодействия $Q$ увеличивается с $P$, и поэтому пределы замещений должны сужаться (критическая температура распада твердых растворов $T_{кр}$ — повышаться).

Большинство экспериментальных данных, имеющихся в настоящее время, подтверждают вывод о необходимом уменьшении изоморфной смесимости с ростом давления. Так, еще в

Таблица 41

**Относительное изменение параметра $V/\beta$ для некоторых минералов с ростом давления до 40 *кбар***

| $P$, *кбар* | Галит NaCl | | | Кераргирит AgCl | | | Флюорит $CaF_2$ | | | Периклаз MgO | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $V/V_0$ | $\beta/\beta_0$ | $V/\beta$ | $V/V_0$ | $\beta/\beta_0$ | $V/\beta$ | $V/V_0$ | $\beta/\beta_0$ | $V/\beta$ | $V/V_0$ | $\beta/\beta_0$ | $V/\beta$ |
| 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 10 | 0,963 | 0,859 | 1,12 | 0,979 | 0,921 | 1,06 | 0,988 | 0,950 | 1,04 | 0,994 | 0,973 | 1,02 |
| 20 | 0,934 | 0,779 | 1,20 | 0,960 | 0,877 | 1,09 | 0,978 | 0,917 | 1,07 | 0,988 | 0,945 | 1,05 |
| 30 | 0,907 | 0,723 | 1,25 | 0,942 | 0,846 | 1,11 | 0,968 | 0,892 | 1,09 | 0,983 | 0,916 | 1,07 |
| 40 | 0,884 | 0,681 | 1,30 | 0,926 | 0,811 | 1,14 | — | — | — | — | — | — |

| $P$, *кбар* | Корунд $Al_2O_3$ | | | Барит $BaSO_4$ | | | Оливин $Mg_2SiO_4$ | | | Диопсид $CaMgSi_2O_6$ | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $V/V_0$ | $\beta/\beta_0$ | $V/\beta$ | $V/V_0$ | $\beta/\beta_0$ | $V/\beta$ | $V/V_0$ | $\beta/\beta_0$ | $V/\beta$ | $V/V_0$ | $\beta/\beta_0$ | $V/\beta$ |
| 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 10 | 0,996 | 0,978 | 1,02 | 0,984 | 0,936 | 1,05 | 0,992 | 0,963 | 1,03 | 0,991 | 0,946 | 1,05 |
| 20 | 0,993 | 0,970 | 1,03 | 0,969 | 0,895 | 1,08 | 0,984 | 0,939 | 1,05 | 0,983 | 0,909 | 1,08 |
| 30 | 0,989 | — | — | 0,956 | 0,848 | 1,13 | 0,977 | 0,914 | 1,07 | 0,975 | 0,862 | 1,12 |
| 40 | — | — | — | — | — | — | 0,970 | 0,890 | 1,09 | 0,968 | 0,855 | 1,13 |

| $P$, *кбар* | Сфалерит ZnS | | | Пирит $FeS_2$ | | | Кобальтин CoAsS | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $V/V_0$ | $\beta/\beta_0$ | $V/\beta$ | $V/V_0$ | $\beta/\beta_0$ | $V/\beta$ | $V/V_0$ | $\beta/\beta_0$ | $V/\beta$ |
| 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 10 | 0,988 | 0,946 | 1,04 | 0,993 | 0,954 | 1,04 | 0,993 | 0,972 | 1,02 |
| 20 | 0,977 | 0,885 | 1,10 | 0,987 | 0,948 | 1,04 | 0,986 | (0,960) | |
| 30 | 0,967 | 0,838 | 1,15 | 0,981 | 0,922 | 1,06 | 0,979 | 0,949 | 1,03 |
| 40 | 0,959 | 0,792 | 1,21 | — | — | — | — | — | — |

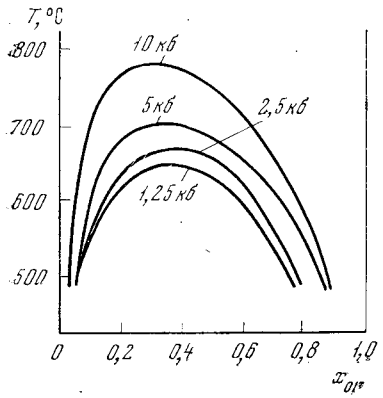
1950 г. Боуэн и Таттл [726] экспериментально нашли, что сольвус в системе альбит $NaAlSi_3O_8$ — ортоклаз $KAlSi_3O_8$ повышается на 6°/*кбар* в гидротермальных условиях. Недавно этот вывод был подтвержден и усилен в работе [727], некоторые результаты которой показаны на рис. 77. Можно видеть, что критические температуры сольвуса поднимаются почти на 150° при увеличении давления от 1 до 10 *кбар*.

Исследования твердых растворов пироксенов разного состава также показали уменьшение взаимной смесимости с ростом давления. Так, в работе [728] было экспериментально найдено, что при 30 *кбар* диопсид $CaMgSi_2O_6$ и жадеит $NaAlSi_2O_6$ образуют непрерывный ряд твердых растворов с $T_{кр} = 1425°$ С, а уже при 40 *кбар* этот твердый раствор распадается на две фазы разного состава. Изменение критической температуры составляет приблизительно 15°/*кбар*. Более подробно исследован

Таблица 42

**Относительное изменение параметра $V/\beta$ при сверхвысоких давлениях, до 450 *кбар***

| $P$, *кбар* | CsCl | | | NaF | | | NaCl | | | MgO | | | TiC | | | Mg | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | $V/V_0$ | $\beta/\beta_0$ | $V/\beta$ | $V/V_0$ | $\beta/\beta_0$ | $V/\beta$ | $V/V_0$ | $\beta/\beta_0$ | $V/\beta$ | $V/V_0$ | $\beta/\beta_0$ | $V/\beta$ | $V/V_0$ | $\beta/\beta_0$ | $V/\beta$ | $V/V_0$ | $\beta/\beta_0$ | $V/\beta$ |
| 0 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 50 | 0,836 | 0,80 | 1,39 | 0,923 | 0,72 | 1,28 | 0,864 | 0,64 | 1,35 | 0,972 | 0,87 | 1,12 | 0,980 | 0,98 | 1,00 | 0,88 | 0,80 | 1,10 |
| 100 | 0,868 | 0,25 | 3,07 | 0,875 | 0,45 | 1,94 | 0,712 | 0,40 | 1,98 | 0,951 | 0,77 | 1,24 | 0,963 | 0,85 | 1,13 | 0,82 | 0,40 | 2,05 |
| 150 | 0,722 | 0,17 | 4,25 | 0,830 | 0,42 | 1,98 | 0,742 | 0,23 | 3,23 | 0,930 | 0,70 | 1,33 | 0,947 | 0,80 | 1,18 | 0,77 | 0,33 | 2,33 |
| 200 | 0,686 | 0,13 | 5,28 | 0,797 | 0,31 | 2,57 | 0,702 | 0,19 | 3,69 | 0,910 | 0,67 | 1,36 | 0,933 | 0,70 | 1,33 | 0,73 | 0,27 | 2,70 |
| 250 | 0,658 | 0,10 | 6,58 | 0,778 | 0,18 | 4,32 | 0,670 | 0,15 | 4,47 | 0,813 | 0,57 | 1,57 | 0,922 | 0,55 | 1,68 | 0,70 | 0,20 | 3,50 |
| 300 | 0,636 | 0,08 | 7,95 | 0,760 | 0,17 | 4,47 | — | — | — | 0,877 | 0,53 | 1,65 | 0,912 | 0,50 | 1,82 | — | — | — |
| 350 | 0,616 | 0,07 | 8,80 | 0,745 | 0,14 | 5,32 | — | — | — | 0,862 | 0,50 | 1,72 | 0,905 | 0,35 | 2,59 | — | — | — |
| 400 | 0,598 | 0,06 | 9,20 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 450 | 0,584 | 0,05 | 11,68 | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |



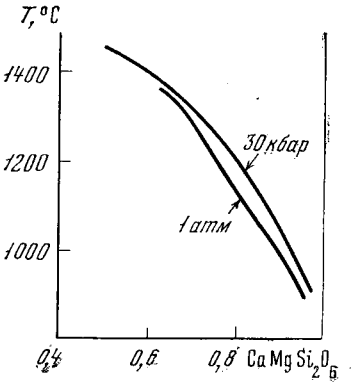




**Рис. 77.** Смещение сольвуса под влиянием давления в системе альбит — ортоклаз

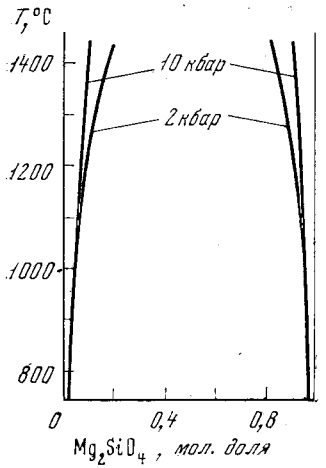



**Рис. 78.** Смещение сольвуса под давлением до 30 *кбар* в диопсидовой части системы $Mg_2Si_2O_6$—$CaMgSi_2O_6$

**Рис. 79.** Границы твердых растворов в системе $Mg_2SiO_4$—$CaMgSiO_4$ при $P=2$ и 10 *кбар*

сольвус в диопсидовой части системы энстатит $Mg_2Si_2O_6$— диопсид $CaMgSi_2O_6$ в работе Дэвиса и Бойда [729], из которой заимствован рис. 78. Он показывает повышение температуры сольвуса при 30 *кбар* в среднем на 50°, т. е. приблизительно 2°/*кбар*.

В последнее время экспериментально изучена смесимость форстерита $Mg_2SiO_4$ и монтичеллита $CaMgSiO_4$ при 2, 5 и 10 *кбар* [730]. На рис. 79 сопоставлены границы твердых растворов в этой системе при 2 и 10 *кбар*. Можно видеть, что взаимная растворимость для 10 *кбар* на несколько мольных процентов меньше при $T>1100°$ С. Легко найти из этих данных, что при 2 *кбар* взаимная смесимость компонентов соответствует $T_{кр}\simeq 2100°$ К, а при 10 *кбар* $T_{кр}\simeq 2300°$ К, таким образом, значение $Q$ увеличивается почти на 10%. Из табл. 41 следует, что оно должно увеличиваться при соответствующих условиях по

крайней мере на 3%. На рис. 80 показаны результаты оценок на основе экспериментальных данных величин растворимости монтичеллита в форстерите при разных $T$ и $P$ [730]. Эта диаграмма демонстрирует, что при $T>1100°$ С давление выше 3 *кбар* начинает весьма заметно влиять на содержание Ca в форстерите. Установленное в этом эксперименте уменьшение предельных содержаний Ca в оливине с увеличением $P$ согласуется с петрологическими наблюдениями [731] обратной корреляции между глубиной кристаллизации оливина и содержанием Ca в нем.

Наиболее точные и подробные данные о влиянии давления на растворимость в твердом состоянии существуют для системы NaCl—KCl. В работе [732] были обнаружены факты распада этого раствора под действием давления, а в более поздней статье [733] сообщаются результаты изучения смесимости в этой системе при давлениях до 20 *кбар* (при более высоких давлениях сильвин KCl переходит в структуру типа CsCl). Рис. 81 показывает положение купола распада при различных давлениях, а рис. 82 отражает изменение пределов взаимной смесимости при 550° С в зависимости от давления. Из рис. 83 можно видеть, что критическая температура распада твердых растворов галит — сильвин возрастает почти на 200° при увеличении давления от 1 *атм* до 20 *кбар*. Понижение устойчивости твердых растворов при повышении давления до 30 *кбар* было установлено в работе [734] при изучении системы NaCl—RbCl и KCl—CsCl. В этой работе была предпринята попытка описать термодинамические свойства твердых растворов с помощью теории регулярных растворов. Оказалось, что при повышении давления увеличиваются параметры взаимодействия, т. е. увеличивается энергия смешения, что согласуется с предыдущим анализом. Аналогичный вывод следует и из расчетов Фанчера и Барша [735], основанных на ионной модели Дика и Даса, для нескольких щелочногалоидных систем: LiBr—LiI, NaBr—NaI, KBr—KI, RbBr—RbI и NaCl—KCl. Используя данные по зависимости упругих постоянных и поляризуемостей от давления, они нашли, что теплоты смешения во всех пяти системах заметно увеличиваются с увеличением $P$ и, следовательно, уменьшается устойчивость твердых растворов.

Рис. 83 представляет сравнение рассчитанной [735] и экспериментальной [733] зависимостей $T_{кр}$ от $P$ в системе NaCl — KCl. Можно видеть, что существует хорошее качественное согласие между теорией и экспериментом. На этом же рисунке показана зависимость $T_{кр}$ от $P$, оцененная с помощью энергетической теории и данных по изменению $V/\beta$ (NaCl) с давлением в табл. 41. Вклад колебательной энтропии учитывался по уравнению (87) с использованием экспериментальных данных для этой системы (рис. 8). Эти оценки обнаруживают качественно тот же ход зависимости смесимости от давления. Таким

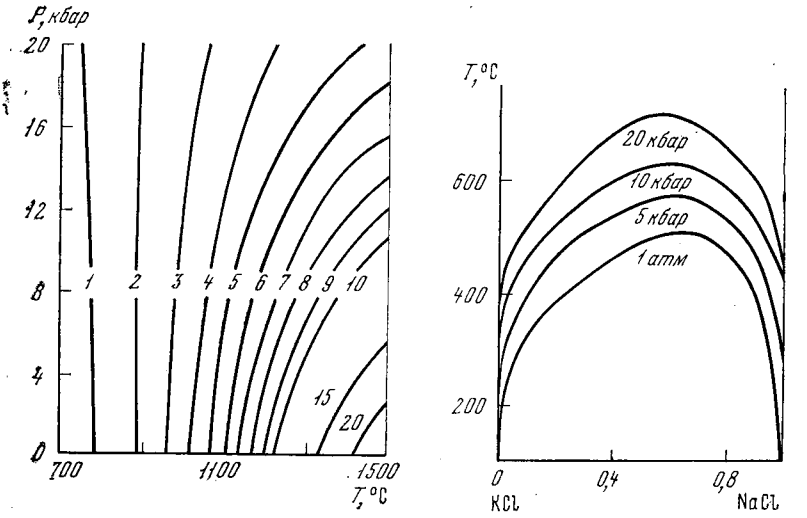



**Рис. 80.** Максимальная растворимость монтичеллита в форстерите как функция $P$ и $T$. Кривые обозначают изосоставы (в мол.%)

**Рис. 81.** Положение сольвуса в системе NaCl—KCl при различных давлениях

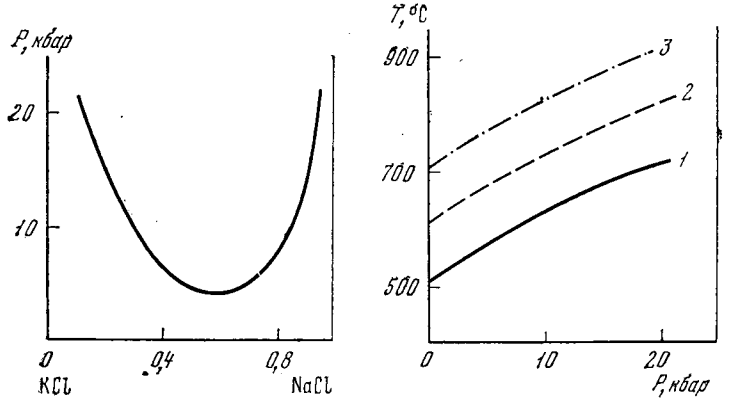



**Рис. 82.** Пределы смесимости NaCl и KCl при 550° С в зависимости от давления

**Рис. 83.** Критическая температура как функция давления в системе NaCl—KCl

*1* — эксперимент [733]; *2* — расчеты Фанчера и Барша [735]; *3* — настоящая работа

образом, давление оказывает на изоморфную смесимость противоположное температуре влияние, т. е. ограничивает ее и приводит к распаду смесей. Этот эффект можно было ожидать заранее из общих соображений, так как сжатие кристалла твердого раствора вызывает рост сил межатомного отталкивания и затрудняет возможности совместного вхождения атомов разных элементов в общую кристаллическую структуру. Теоретический анализ и экспериментальные факты позволяют уверенно формулировать правило, которое можно назвать правилом депрессии (подавления) изоморфизма.

Еще более определенный вывод о распаде твердых растворов можно получить, если рассмотреть одновременное влияние давления и температуры на пределы изоморфных замещений. Подобное изменение термодинамических условий характеризует, например, переход от поверхности Земли к глубинам земной коры и мантии и далее к ядру планеты. При этом необходимо ввести в рассмотрение еще один параметр — термическое расширение чистых кристаллов и твердых растворов. Уравнение для свободной энергии смешения в наиболее общем виде приближенно записывается следующим образом:

$$\Delta G_{\text{см}} = \Delta U_{\text{см}} + P\,(\Delta V^0_{\text{см}} + \Delta\alpha T) - T\Delta S_{\text{см}}, \qquad (176)$$

где $\Delta\alpha = \alpha_{\text{тв. р-р}} - x_1\alpha_1 - x_2\alpha_2$ — отклонение от аддитивности термического расширения твердого раствора. Опыт и теория показывают, что термическое расширение твердых растворов практически всегда обнаруживает положительное отклонение от аддитивности, т. е. $\Delta\alpha > 0$ [736—739]. Это означает, что при повышении температуры даже те изоморфные смеси, которые при низких температурах имели отрицательные отклонения $\Delta V^0_{\text{см}}$ от правил Вегарда и Ретгерса, при повышенных и высоких температурах дают положительные отклонения $\Delta V_{\text{см}} = \Delta V_{\text{см}}{}^0 + \Delta\alpha T$ от аддитивности. Поэтому при высоких температурах работа против внешнего давления в громадном большинстве случаев увеличивает $\Delta G_{\text{см}}$ и, следовательно, уменьшает пределы растворимости в твердом состоянии. Действительно, опыты с пироксеновыми твердыми растворами в системе энстатит $Mg_2Si_2O_6$ — диопсид $CaMgSi_2O_6$, проделанные при давлениях 5—40 *кбар* и температурах 900—1500° С [740], показали, что повышение $P$ уменьшает взаимную смесимость лишь начиная с 1200°, тогда как при 900° С влияние давления на сольвус еще очень мало. Тот же вывод следует и из рис. 80 для растворимости Ca в оливинах при разных $T$ и $P$.

Однако вывод, сделанный выше, справедлив, вообще говоря, только в случае изоструктурности компонентов смеси. Обычно же изменение давления приводит к полиморфным превращениям, причем компонент с более плотной структурой (или более высокими средними координационными числами) умень-

шает давление перехода твердого раствора по сравнению с чистым веществом. Например, экспериментально установлено, что сфалерит ZnS с 40 мол.% FeS переходит в структуру типа NaCl уже при 160±25 *кбар* [741], тогда как чистый сфалерит испытывает этот переход только при 250 *кбар*. Более важно для нас, что полиморфный переход может вызвать резкое увеличение растворимости в новой фазе компонентов той же или близкой структуры. Вообще предел растворимости менее плотной фазы в более плотной существенно увеличивается с ростом

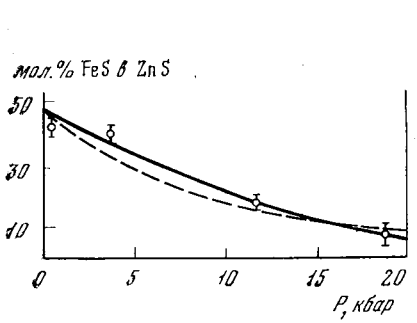



**Рис. 84.** Зависимость предельной концентрации FeS в ZnS от давления при 500° С. Теоретическая кривая — штриховая линия

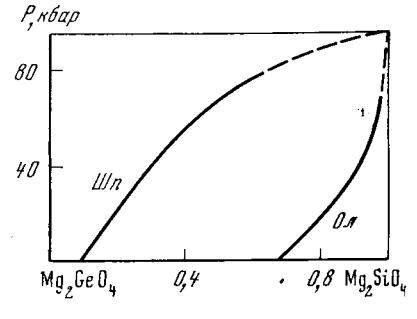



**Рис. 85.** Изотермический разрез (542° С) системы $Mg_2GeO_4$—$Mg_2SiO_4$

давления. Это легко объясняется уменьшением общего объема системы ($\Delta V<0$) и понижением свободной энергии за счет работы против внешнего давления. Действительно, опыт показывает [742], что увеличение давления до 20 *кбар* быстро уменьшает растворимость FeS в ZnS (рис. 84), которая связана с уменьшением к. ч. Fe от 6 до 4 (уменьшением плотности). Теоретический расчет, основанный на учете изменения объема по уравнению (174), показывает хорошее согласие с экспериментом. В этом примере изоморфная примесь (Fe) как бы выдавливается нагрузкой из смеси, что делает сфалерит удобным для геобарометрии. Другие примеры демонстрируют «вдавливание» в кристалл той изоморфной примеси, которая при таком вхождении увеличивает свое координационное число (повышает плотность).

Так, предел растворимости виллемита $Zn_2SiO_4$ (со структурой фенакита, к. ч. Zn=4) в более плотном ортосиликате кобальта $Co_2SiO_4$ (со структурой оливина, к. ч. Co=6) увеличивается при 30 *кбар* почти в 3 раза по сравнению с растворимостью при атмосферном давлении, а растворимость $Co_2SiO_4$ в $Zn_2SiO_4$, связанная с уменьшением к. ч., падает почти в 5 раз [743]. Подобный пример дает система $SiO_2$—$GeO_2$, изученная в работе [744]. При обычных давлениях и $T=500°$ С раствори-

мость $GeO_2$ (тип рутила, к. ч. Ge=6) в гораздо менее плотной структуре кварца $SiO_2$ (к. ч. Si=4) составляет 26 мол.%, а при повышении давления до 30 *кбар* она падает до 13%. Еще один пример дает рис. 85 из работы [745], на котором показано увеличение поля стабильности твердого раствора форстерита $Mg_2SiO_4$ (структура оливина) в $Mg_2GeO_4$ (структура шпинели) и уменьшение устойчивости твердого раствора на основе $Mg_2SiO_4$ при увеличении *P*. Этот факт становится понятным, если учесть, что шпинельная модификация $Mg_2SiO_4$ на 8% плотнее, чем оливиновая, за счет перехода от гексагональной к кубической плотнейшей упаковке кислорода (без изменения координационных чисел катионов) [746, 747]. Эти примеры показывают, что влияние давления на изоморфизм значительно осложняется полиморфизмом, но направление изменений может быть установлено по крайней мере качественно. В заключение этой главы напомним, что более ранние попытки проанализировать правила изоморфизма с точки зрения энергетической теории были сделаны в работах автора [748—750].

### Основные выводы

1. Классическое определение изоморфизма, содержащее два условия проявления широких изоморфных замещений (близость размеров и характеров химической связи замещающих друг друга структурных единиц), находится в полном соответствии с основным уравнением количественной теории, включающим два энергетических эффекта, которые препятствуют смещению и быстро возрастают с увеличением различий размеров и характеров химической связи компонентов смеси.

2. Асимметрия энергии смешения как функции состава смеси является физическим обоснованием эмпирических правил полярности изоморфизма. Для изовалентных замещений эта асимметрия обязана различию размеров, а для гетеровалентных замещений — и различию валентностей замещающих друг друга атомов (или их групп).

3. Энергетическая теория впервые разъяснила механизм влияния состава соединения на пределы замещений пары элементов, который сводится к роли размера общей структурной единицы смеси: чем больше ее размер (сложнее состав), тем шире пределы взаимных замещений данной изоморфной пары при определенной температуре (правило содействия, ассистирования).

4. Эмпирические наблюдения влияния валентности атомов и типа соединения на пределы замещений получают естественную основу в количественной теории, так как энергия смешения пропорциональна произведению валентностей и числу атомов в формульной единице. Поэтому многовалентные атомы гораздо

труднее, чем одновалентные, образуют изоморфные смеси (при той же относительной разнице размеров).

5. Хорошо известное ограничение изоморфизма, происходящее из-за различия структур компонентов, является следствием появления в энергии смещения третьего эффекта, связанного с энергией предпочтения той координации, которая наиболее стабильна.

6. Энергетическая теория дает весьма удобную базу для качественного и полуколичественного анализа многокомпонентных изоморфных смесей, выяснения посреднической роли промежуточного компонента (правило медиации).

7. Количественная энергетическая теория предсказывает сужение пределов изоморфизма при увеличении давления независимо от характера отклонений объема смеси от правила Ретгерса (положительного или отрицательного) — правило депрессии изоморфизма. При полиморфных переходах пределы изоморфных замещений на основе более плотной фазы (с большим координационным числом) существенно расширяются (правило вдавливания, или прессинга изоморфной примеси).

# ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На предыдущих страницах читатель имел возможность познакомиться с современным состоянием количественной энергетической теории неорганических твердых растворов замещения. В отличие от феноменологической и статистико-термодинамической трактовки этих кристаллических смесей, в настоящее время уже достаточно завершенной, более глубокая теория, т. е. та теория, которая обращается к непосредственному анализу химических взаимодействий между отдельными атомами в растворе, прошла еще относительно короткий путь развития. По существу только очень узкая группа ионных кристаллов была подвергнута детальному рассмотрению с позиций изменения энергии межатомных взаимодействий и искажений атомной структуры при образовании твердых растворов. Первые шаги в направлении обобщения энергетической теории для твердых растворов с произвольным характером химической связи, по-видимому, обнадеживают и должны стимулировать дальнейшие попытки углубления теории. Действительно, тот факт, что в общей теоретической схеме удается сохранить основные черты простой ионной модели, позволяет легко проводить количественные и полуколичественные расчеты областей устойчивости твердых растворов, активностей компонентов и других свойств.

Однако следует подчеркнуть, что теоретические приемы, которые можно использовать в настоящее время, являются лишь первым приближением к решению сложной проблемы химических взаимодействий атомов в твердых смесях. Развитие более глубоких подходов зависит главным образом от состояния наших знаний в области теории химической связи в кристаллах, которая еще не обладает необходимой степенью точности и не выработала достаточно простых и общих способов оценки энергии межатомных взаимодействий даже для чистых кристаллов с неионным характером химической связи. Энергетическая модель твердых растворов принципиально не в состоянии перешагнуть через эти трудности и несовершенства теории, по отношению к которой она является дочерней. Поэтому она по необходимости вынуждена еще длительное время оставаться полуэмпирической теорией. В связи с этим особенно большое

значение приобретает накопление точных экспериментальных данных, в частности и в первую очередь калориметрических данных, которых сейчас еще совершенно недостаточно. Трудно представить себе успешное продвижение вперед количественной теории гетеровалентных замещений без широко поставленных экспериментов по определению основных эмпирических параметров теории. Параллельно с усовершенствованием общей энергетической теории твердых растворов замещения в рамках моделей регулярных и субрегулярных смесей возникает необходимость изучения отклонений от регулярного поведения и их происхождения. Решение этого комплекса задач составляет второе приближение к реальной картине. К таким вопросам относится учет зависимости энергии смешения от температуры, которая является, в частности, следствием неаддитивности теплоемкостей. Близко связан с этим и вопрос о колебательной добавке в энтропию смешения, которая в ряде случаев ответственна за нерегулярное поведение смеси.

По существу отсутствует до сих пор и нефеноменологическая трактовка явлений ближнего упорядочения в неорганических и минеральных изоморфных смесях. Появление той или иной степени ближнего порядка, по-видимому, всегда сопровождает образование твердых растворов. Это приводит к изменению как энергии, так и энтропии смешения по сравнению с неупорядоченной системой. Однако до известных пределов эти изменения таковы, что энергетический и энтропийный члены взаимно погашают друг друга и окончательное значение свободной энергии смешения изменяется сравнительно слабо. Этим обстоятельством можно объяснить успех простой модели, не учитывающей явления ближнего порядка, в предсказании пределов устойчивости изоморфных смесей. Однако для других свойств твердых растворов, например, таких, как электрические и магнитные, их учет может оказаться необходимым и решающим. Особое место занимает вопрос о природе микропримесей в чистых кристаллах. Здесь наряду с изоморфной формой вхождения примеси в кристаллическую матрицу различные способы сегрегации примеси на дефектах (дислокациях, границах зерен и т. д.) могут дать сравнимые количества примеси, стабильно удерживаемой кристаллом. Поэтому термодинамическая модель совершенного (бездефектного) кристалла оказывается заведомо непригодной для описания состояния и поведения микропримесей. Для адекватного понимания этой важной группы твердых растворов необходимо обращаться к методам химии твердого тела, изучающей реальный кристалл.

Ряд других вопросов один за другим непрерывно эксперимент и практика ставят перед количественной теорией твердых растворов. Так, во многих случаях интересно и полезно знать, как будет влиять направленное (негидростатическое) давление на бинодальный и спинодальный распад изоморфных смесей в не-

изотропной кристаллической среде. Совершенно самостоятельной задачей является энергетический анализ распределения химических элементов между сосуществующими в равновесии кристаллическими фазами, между кристаллом и расплавом, кристаллом и раствором, кристаллом и паром. Это направление исследований обещает вырасти со временем в количественную теорию коэффициентов распределения химических элементов в процессах фракционной и направленной кристаллизации, создание которой очень актуально для многих отраслей химической технологии и является одной из важнейших проблем современной геохимии. Таким образом, мы находимся только в самом начале большого и долгого пути, по которому нужно неустанно двигаться в попытке охватить единым взглядом все многообразие свойств твердых растворов, повсюду окружающих нас на Земле и в космических телах.

# ЛИТЕРАТУРА


1. *Боки́й Г. Б.* Кристаллохимия. М., «Наука», 1971.
2. *Лебедев В. И.* Основы энергетического анализа геохимических процессов. Изд-во ЛГУ, 1957.
3. *Шафрановский И. И.* История развития учения об изоморфизме.— Вестн. ЛГУ. Сер. геол., 1967, № 6.
4. *Щербина В. В.* Этапы развития учения об изоморфизме. Ереван, Изд-во АН АрмССР, 1972.
5. *Макаров* Е. С. Изоморфизм атомов в кристаллах. М., Атомиздат, 1973.
6. Основные идеи геохимии, вып. 1. Работы по геохимии и кристаллохимии В. М. Гольдшмидта, 1911—1930 гг. Л., Госхимтехиздат, 1933.
7. *Ферсман А. Е.* Геохимия, т. 1, 1934; т. 3, 1937. Л., Госхимтехиздат.
8. *Ормонт Б. Ф.* Термодинамика соединений переменного состава.— В кн.: Соединения переменного состава, гл. II. Л., «Химия», 1969.
9. *Becker R.* Über der Aufbau binarer Ligierungen.— Z. Metallkunde, 1937, **29**, N 8.
10. *Соболев В. С., Соболева О. С.* Физико-химическая трактовка изоморфизма.— Науч. зап. Львов. ун-та. Сер. хим., 1948, **9**, вып. 1, с. 5.
11. *Сирота Н. Н.* Физико-химическая природа фаз переменного состава. Минск, «Наука и техника», 1970.
12. *Киркинский В. А.* Влияние температуры на границы изоморфной смесимости.— Геохимия, 1965, № 4.
13. *Киркинский В. А., Ярошевский А. А.* Физико-химический аспект изоморфизма.— Зап. Всесоюз. мин. о-ва, 1967, **96**, вып. 5.
14. *Ярошевский А. А.* Термодинамическая интерпретация основных понятий изоморфизма.— В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. М., «Наука», 1971, с. 48.
15. *Киркинский В. А.* Соотношение геометрического и энергетического факторов при изоморфизме.— В кн.: Материалы по генетической и экспериментальной минералогии, т. 7. Новосибирск, «Наука», 1972, с. 150.
16. *Зейтц Ф.* Современная теория твердого тела. М.— Л., Изд-во техн. теор. лит., 1949.
17. *Ормонт Б. Ф.* О неточном использовании в литературе понятия энергии решетки и целесообразности введения понятия энергии атомизации твердого тела.— Журн. физ. химии, 1957, **31**, № 2, с. 509.
18. *Урусов В. С.* Энергетическая кристаллохимия. М., «Наука», 1975.
19. *Борн М., Хуан Кунь.* Динамическая теория кристаллических решеток. М., ИЛ, 1958.
20. *Никитин Б. А.* Изоморфизм и твердые растворы.— Успехи химии, 1944, **13**, вып. 6.
21. *Смирнова Н. Л., Белов Н. В.* Изоморфизм и близкие представления в свете кристаллохимии.— Геохимия, 1969, № 11, с. 1291.
22. *Кухаренко А. А., Поваренных А. С., Пятенко Ю. А., Смирнова Н. Л., Сливко М. М., Франк-Каменецкий В. А.* О терминах и определениях в проблеме изоморфизма.— В кн.: Тезисы докладов II Всесоюз. симпозиума по проблеме изоморфизма. М., 1969, с. 7.

23. *Шоу Д. М.* Геохимия микроэлементов кристаллических пород. Л., «Недра», 1969.
24. *Рябчиков И. Д.* Термодинамический анализ поведения малых элементов при кристаллизации силикатных расплавов. М., «Наука», 1965.
25. *Киркинский В. А.* Некоторые закономерности распределения редких элементов в процессе кристаллизационной дифференциации.— Геохимия, 1964, № 11.
26. *Grimm H. G., Herzfeld K. F.* Über Gitterenergie und Gitterabstand von Mischkristallen.— Z. Physik, 1923, **16**, 77.
27. *Tobolsky A. V.* Solid solutions of the alkali halides.— J. Chem. Phys., 1942, **10**, N 3.
28. *Wallau W. E.* The Born-Mayer model for ionic solids and heot of formation and lattice spacings of alkali halide solid solutions.— J. Chem. Phys., 1949, **17**, N 11.
29. *Durham G. S., Hawkins J. A.* Solid solutions of the alkali halides. II. The theoretical calculation of lattice constants, heats of mixing and distributions between solid and aqueous phases.— J. Chem. Phys., 1951, **19**, N 2.
30. *Урусов В. С.* Расчеты термодинамических свойств существенно ионных твердых растворов замещения (изоморфных смесей).— В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. М., «Наука», 1971, с. 62—164.
31. *Журавлева М. Г., Мень А. Н., Чуфаров Г. И.* К определению концентрационной активности компонентов для простых бинарных окислов.— ДАН СССР, 1964, **159**, № 4.
32. *Wasastjerna I. A.* On the theory of the heat of formation of solid solutions.— Soc. Sci. Fenn., Comment. phys.-math., 1949, **15**, N 3.
33. *Hovi V.* On Wasastjerna theory of the heat of formation of solid solutions.— Soc. Sci. Fenn., Comment. phys.-math., 1950, **15**, N 12.
34. *Wasastjerna I. A.* On the structure of solid solutions.— Phys. Rev., 1939, 55, 986.
35. *Wasastjerna I. A.* Some experimental values of the atomic scattering factors. Thermal vibrations and lattice disortion in pure and mixed crystals.— Soc. Sci. Fenn., Comment. phys.-math., 1946, **13**, N 5.
36. *Wasastjerna I. A.* Eine röntgenometrische Untersuchung der Mischkristalle KCl—KBr und KCl—RbCl.— Acta Soc. Sci. Fenn., Nova ser., 1944, **N 8**.
37. *Wasastjerna I. A.* Atomic arrangement with given number of neighbours.— Soc. Sci. Fenn., Comment. phys.-math., 1948, **14**, N 3.
38. *Wasastjerna I. A.* The configurational partition functions for binary solid solutions and the equilibrium degrees of local and long range order.— Soc. Sci. Fenn., Comment. phys.-math., 1948, **14**, N 7.
39. *Hovi V.* On the energetics of alkali halide solid solutions.— Acta Metallurg., 2, N 2, 1954.
40. *Ostwald W.* Calorimetrische Studien. I. Über die Wechselwirkungneutraler Salze.— Z. prakt. Chem., 1882, **25**, 1.
41. *Kurnakov N. S., Zemczuzny S. F.* Isomorphismus der Kalium- und Natriumverbindungen.— Z. anorg. allg. Chem., 1907, **52**, N 1, 186.
42. *Zemczuzny S., Rambach F.* Schmelzen der Alkalichloride.— Z. anorg. Chem., 1910, **65**, N 4, 403.
43. *Вржесневский И. Б.* О плавкости и давлении истечения соляных изоморфных смесей.— ЖРФХО, 1911, 43, № 8, 1364.
44. *Попов М. М., Скуратов С. М., Стрельцова М. М.* Исследование смешанных кристаллов. IV.— Журн. общ. химии, 1940, **10**, вып. 23-24, 2023.
45. *Hovi V.* Differential calorimetric studies on the heat of formation of Rb—Cl—RbBr and NaCl—NaBr solid solutions.— Ann. Acad. Scient. Fenn., AI, 1955, N 190.
46. *Fontell N., Hovi V., Hyvonen L.* The heat of formation of KCl—RbCl solid solutions.— Ann. Acad. Scient. Fenn., 1949, AI, N 65.
47. *Fineman M. A., Wallace W. E.* Heats of formation and some derived thermodynamic properties of NaCl—NaBr solid solutions.— J. Amer. Chem. Soc., 1948, **70**, N 12.

48. *Barrett W. T., Wallace W. E.* Studies of NaCl—KCl solid solutions. I. Heats of formation, lattice spacings, Schottky defects and mutual solubility.— J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, N 2.
49. *Иванкина М. С.* О дифференциальном калориметрическом методе измерения теплот образования твердых растворов.— Изв. Томск. политехн. ин-та, 1958, 95, 192.
50. *Иванкина М. С.* Зависимость теплоты образования твердых растворов щелочногалоидных солей от их состава.— Изв. высш. учеб. зав. Физика, 1958, № 3, 165.
51. *Lister M. V., Meyers N. F.* Heats of formation of some solid solutions of alkali halides.— J. Phys. Chem., 1958, **62**, N 1.
52. *Hovi V.* On the energetics of TlCl — TlBr solid solutions.— Acta Metallurg., 1956, **4**, N 3.
53. *Hovi V.* On the energetics of CsCl—CsBr solid solutions.—Acta metallurg., **6**, N 4, 1958.
54. *Макаров Л. Л., Власов Ю. Г.* Изменение термодинамических функций при образовании твердых растворов щелочных галогенидов.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1965, № 11, вып. 3.
55. *Власов Ю. Г., Макаров Л. Л.* К теории твердых растворов щелочных галогенидов.— Журн. физ. химии, 1967, **41**, № 4.
56. *Hietala J.* Alkali halide solid solutions. I. Properties of pure components.— Ann. Acad. Sci. Fenn., 1963, AVI, N 121.
57. *Hietala J.* Alkali halide solid solutions. II. Heat of formation of the sodium chloride type.— Ann. Acad. Sci. Fenn., 1963, AVI, N 122.
58. *Mott N. F., Littleton M. J.* Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts.— Trans. Farad. Soc., **34**, p. 3, 485, 1938.
59. *Brauer P.* Über den Einbau von $Tl^+$ in NaCl und KCl.— Z. Naturforsch., 1951, **6a**, 560.
60. *Brauer P.* Über Eu in Erdalkali-Oxygen und Sulfiden.— Z. Naturforsch., 1951, **6a**, 561.
61. *Brauer P.* Über Störstellen in Erdalkalichalkogeniden durch Einbau Seltener Erden hervorgerufen werden.— Z. Naturforsch., 1951, **6a**, 562.
62. *Brauer P.* Über gitterenergetische Berechnung der Energie von Störstellen in einfachen Ionenkristallen.— Z. Naturforsch., 1952, **7a**, 372.
63. *Brauer P.* Über Fremdionen in Ionenkristallen.— Z. Elektrochem., 1953, **57**, N 8, 744.
64. *Кристофель Н. Н., Саломатов В. Н.* Расчет искажения решетки и энергии связи $Tl^+$-центров с чужеродным анионом в щелочногалоидных кристаллах.— Физика тв. тела, 1963, **10**, № 7.
65. *Кристофель Н. Н., Саломатов В. Н.* Расчет искажения решетки и энергии связи $Tl^+$-центров с легким чужеродным анионом в кристаллах типа NaCl.— Физика тв. тела, 1968, **10**, № 7.
66. *Fumi F. G., Tosi M. P.* Lattice calculation on point imperfections in the alkali halides.— Disc. Farad. Soc., 1957, **23**, 92.
67. *Tosi M. P., Doyama M.* Vacancies and monovalent cation impurities in the alkali halides.— Phys. Rev., 1966, **151**, N 2, 642.
68. *Hardy J. R.* A theoretical study of point defects in the rocksalt structure substitutional $K^+$ in NaCl.— J. Phys. Chem. Solids, 1960, **15**, 39.
69. *Hardy J. R.* The effect of ionic polarization on the lattice distortion produced by a substitutional $K^+$ ion in NaCl.— J. Phys. Chem. Solids, 1962, **23**, 113.
70. *Fukai Y.* Lattice distortion around impurity ions in alkali halide crystals. I. Calculation of lattice distortions and comparison with X-ray data.— J. Phys. Soc. Japan, 1963, **18**, N 10, 1413.
71. *Eshelby J. D.* Distortion of a crystal by point imperfection.— J. Appl. Phys., 1954, **25**, N 2, 255.
72. *Nagasawa H.* Trace elements partition coefficient in ionic crystals.— Science, 1966, **152**, N 3723, 767.
73. *Dick B. G., Das T. P.* Lattice deformations in alkali halide solid solutions.— Phys. Rev., 1962, **127**, N 4, 1053.

74. *Das T. P., Dick B. G.* Nuclear quadrupole interactions in alkali halide solid solutions.— Phys. Rev., 1962, **127**, N 4, 1063.
75. *Dick B. G., Das T. P.* Theory of alkali halide solid solutions.— J. Appl. Phys., 1962, **33**, N 9, 2815.
76. *Dick B. G.* Lattice distortions and field gradients in alkali halide solid solutions.— Phys. Rev., 1966, **145**, N 2, 609.
77. *McDonald R. A.* Determination of the effective force constants between a substitutional impurity and its nearest neighbours in an alkali halide crystal.— Phys. Rev., 1966, **150**, N 2, 597.
78. *Douglas T. B.* Calculated heats of dilute solid solution among the alkali halides other than cesium salts.— J. Chem. Phys., 1966, **45**, N 12, 4571.
79. *Fancher D. L., Barsch G. R.* Lattice theory of alkali halide solid solutions. I. Heat of formation.— J. Phys. Chem. Solids, 1969, **30**, N 11, 2503.
80. *Ботаки А. А.* Связь энергии кристаллической решетки щелочногалоидных кристаллов с температурным изменением модуля Юнга.— Изв. высш. учеб. зав. Физика, 1970, № 2, 128.
81. *Гришуков В. А.* Температура Дебая твердых растворов KCl—KBr.— Изв. высших учебн. зав. Физика, 1970, № 5, 155.
82. *Шарко А. В., Ботаки А. А.* Закономерности изменения температуры Дебая щелочногалоидных монокристаллов в зависимости от их химического состава.— Изв. высш. уч. зав. Физика, 1971, № 6, 59.
83. *Завадовская Е. К., Чолоков К. С., Гришуков В. А.* Температура Дебая и энергия решетки твердых растворов KJ—KBr и KCl—RbCl.— Изв. высш. учеб. зав. Физика, 1972, № 10, 11.
84. *Аверичева В. Е., Ботаки А. А., Дворников Г. А., Шарко А. В.* Постоянные упругости, период решетки и температура Дебая монокристаллов твердых растворов NaCl—NaBr.— Изв. высш. учеб. зав. Физика, 1973, № 4, 148.
85. *Беломестных В. Н., Сухушин Ю. Н.* Энергия связи щелочногалоидных соединений и некоторых твердых растворов на их основе.— Изв. Томск. политехн. ин-та, 1970, **251**, 362.
86. *Беломестных В. Н., Сухушин Ю. Н.* Энергетика и характеристики прочности межатомной связи твердых растворов NaBr—KBr, NaCl—KCl.— Изв. высш. учеб. зав. Физика, 1972, № 12, 93.
87. *Бацанов С. С.* Энергетический аспект изоморфизма.— Журн. структ. химии, 1973, **14**, № 1, 83.
88. *Урусов В. С.* Влияние отклонения равновесных межатомных расстояний от правила Вегарда на величину теплот образования неорганических твердых растворов.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1969, № 12.
89. *Bunk A. J. H., Tichelaar G. W.* Investigations in the system NaCl—KCl.— Pros. Ned. Acad. Wet., 1953, **B56**, 375.
91. *Havighurst R. I., Mack E., Blake F. C.* Solid solutions of the alkali and ammonium halides.— J. Amer. Chem. Soc., 1925, **47**, 29.
91. *Kantola M.* X-ray studies on solid solutions of KCl and KBr.— St. Inst. Techn. Res. (Finland), 1947, **2**.
92. *Luova P., Engberg Y., Haikonen L.* On the refractive index and lattice constant of KCl—KBr solid solutions.— Suomen kemist., 1962, **35**, 5-6, **B86**.
93. *Zen-ichi Shibata, Yoshiyama M.* Vapour-pressure analysis. I. Determination of activities and lattice constants in the KCl—KBr solid solution.— J. Chem. Soc. Japan, 1942, **63**, 570.
94. *Vegard L.* Investigations into the structure and properties of solid matter with help of X-rays.— Skrifter Norske Videnskaps-Akademic, Oslo, Mat. Naturv. Klass, 1947, **2**, 11.
95. *Slagle O. D., Mckinstry H. A.* The lattice parameter in the solid solution KCl—KBr. Acta Cryst., 1966, **21**, 1013.
96. *Wellam J. S., Wallace W. E.* A comparison of pycnometric and X-ray densities for the sodium chloride-sodium bromide and potassium chloride-potassium bromide systems.— J. Phys. Chem., 1956, **60**, N 12, 1654.
97. *Nickels I. E., Fineman M. A., Wallace W. E.* X-ray diffraction studies of

sodium chloride-sodium bromide solid solutions.— J. Phys. Colloid. Chem., 1949, **53**, N 1, 625.
98. *Teatum T., Smith N. O.* Lattice constants of potassium bromide-potassium iodide solid solutions.— J. Phys. Chem., 1957, **61**, 697.
99. *Макаров Л. Л., Лурье Б. Г., Малышев В. Н.* Изучение плотностей смешанных кристаллов KCl—RbCl и диффузии в них ионов рубидия.— Физика тв. тела, 1960, **2**, № 1, 88.
100. *Hovi V.* X-ray studies on RbCl—RbBr solid solutions.— Suomen kemist, 1955, **B28**, 127.
101. *Durham G. S., Alexander L. A., Pitman D. T., Golob H., Klug H. P.* Solid solutions of the alkali halides. III. Lattice constants of RbBr—RbCl and RbBr—KBr solid solutions.— J. Phys. Chem., 1955, **59**, 561.
102. *Трескина М. Н., Завадовская Е. К.* Некоторые свойства твердых растворов системы KCl—KBr в связи с их дефектностью.— Изв. высш. учеб. зав. Физика, 1961, № 2, 55.
103. *Мелик-Гайказян И. Я., Майдановская М. Д.* О дефектности твердых растворов KCl—KBr.— Изв. высш. уч. зав. Физика, 1961, № 1, 174.
104. *Завадовская Е. К., Трескина М. Н., Мелик-Гайказян И. Я.* Дефектность и физико-химические свойства твердых растворов KCl—KBr после их хранения в течение года.— В кн.: Физика щелочногалоидных кристаллов. Рига, 1962, с. 501—506.
105. *Срывалин И. Т., Есин О. А., Корпачев В. Г.* Оценка теплот смешения солевых растворов по ионным характеристикам.— Успехи химии, 1966, **35**, вып. 1, 3.
106. *Gschneider K. A., Vineyard G. H.* Departures from Vegards low.— J. Appl. Phys., 1970, **33**, N 12, 611.
107. *Steinwehr H. E. V.* Ursachen der Abweichungen von der Vegardschen Regel.— Z. Krist., 1967, **125**, 360.
108. *Урусов В. С.* О применимости теории твердых растворов Вазашерны — Хови при неполной ионности химической связи.— Журн. физ. химии, 1969, **43**, № 2, 537.
109. *Урусов В. С.* К теории теплот образования твердых растворов окислов щелочноземельных металлов.— Журн. физ. химии, 1969, **43**, № 12.
110. *Szigeti B.* Polarisability and dielectric constants of ionic crystals.— Trans. Farad. Soc., 1949, **45**, 155.
111. *Бацанов С. С.* Электроотрицательность элементов и химическая связь. Новосибирск, Изд-во СО АН СССР, 1962.
112. *Мицкевич В. В.* Эффективный заряд в кубических ионных кристаллах.— Физика тв. тела, 1963, **5**, № 12.
113. *Макаров Л. Л.* Щелочные галогениды и их твердые растворы. Изд-во ЛГУ, 1972.
114. *Флидлидер Г. В., Ковтуненко П. В., Кисилева Е. В., Бундель А. А.* О параллелизме между теплотами образования твердых растворов окисей щелочноземельных металлов и их способностью к термоэлектронной эмиссии.— Журн. физ. химии, 1966, **40**, № 10, с. 2474.
115. *Баринский Р. Л., Нефедов В. И.* Рентгеноспектральное определение эффективных зарядов атомов в молекулах.— М., «Наука», 1967.
116. *Левин А. А., Сыркин Я. К., Дяткина М. Е.* Электронное строение соединений $A_{II}B_{VI}$ со структурой NaCl. I. Локализованные трехцентровые орбиты и распределение заряда.— Журн. структ. химии, 1966, **7**, № 5, 757.
117. *Урусов В. С.* Теплоты сублимации и оценка эффективных зарядов атомов в существенно ионных кристаллах.— Журн. структ. химии, 1966, **7**, № 3.
118. *Huggins M. L., Sakamoto Y.* Lattice energies and other properties of crystals of alkaline earth chalcogenides.— J. Phys. Soc. Japan, 1957, **12**, 241.
119. *Huber H., Wagener S.* Die Kristallographische Struktur von Erdalkalioxydgemischen. Untersuchungen mit Hilfe von Röntgen- und Elektronenstrahlen an Oxydkathoden.— Z. tech. Phys., 1942, **23**, 1.
120. *Eisenstein A.* A study of oxide cathodes by X-ray diffraction methods. Pt I. Methods, conversion studies and thermal expansion coefficients.— J. Appl. Phys., 1946, **17**, 434.

121. *Остапенко Е. П.* Рентгенографический анализ двойных и тройных систем карбонатов и окислов щелочноземельных металлов.— Изв. АН СССР. Сер. физ., 1956, **20**, 1105.
122. *Гребенюк В. Д., Кавич И. В., Миколайчик О. Г., Романчук И. Т.* Рентгенографическое исследование диаграммы состояния BaO—SrO.— Укр. физ. журн. ,1967, № 5, **12**, с. 875.
123. *Barret W. T., Wallace W. E.* Studies of NaCl— KCl solid solutions. II Experimental entropies of formation and a comparison of certain thermodynamic properties with values calculated from Wasastjerna's theory.— J. Amer. Chem. Soc., 1954, **76**, 370.
124. *McCoy W. H., Wallace W. E.* Free energy and enthropies of formation of KCl—KBr solid solutions at 25°.— J. Amer. Chem. Soc., 1959, 78, 5995.
125. *McKay H. A. G., Perring J. K.* Calculations of the activity coefficients of mixed aqueous electrolytes from vapour pressures.— Trans. Farad. Soc., 1953, **49**, 163.
126. *Сторонкин А. В., Шульц М. М.* Об изменении химических потенциалов парциальных давлений компонентов тройных двухфазных систем при изотермо-изобарическом изменении составов. I.— Вестн. ЛГУ. Сер. физ.-хим., 1954, № 4, 153.
127. *Ратнер А. П., Макаров Л. Л.* Термодинамическое изучение сокристаллизации в системе KCl—RbCl—$H_2O$.— Журн. неорг. химии, 1958, **3**, № 1, 46.
128. *Ратнер А. П., Макаров Л. Л.* Термодинамическое исследование системы KCl—RbCl—$H_2O$ при 25° С, I.— Журн. физ. химии, 1958, **32**, № 8, 1809.
129. *Ратнер А. П., Макаров Л. Л.* Термодинамическое исследование системы KCl — RbCl — $H_2O$ при 25° С. II. — Журн. физ. химии, 1960, 34, № 11, 2495.
130. *Макаров Л. Л., Власов Ю. Г.* Термодинамика твердых растворов CsCl—RbCl при 25° С.— ДАН СССР, 1958, **120**, № 1, 111.
131. *Макаров Л. Л., Попов Г. С.* Термодинамическое исследование системы KBr—RbBr—$H_2O$ при 25° С.— ДАН СССР, 1959, **129**, № 4, 854.
132. *Макаров Л. Л., Евстропьев К. К.* Термодинамическое исследование системы KBr—KI—$H_2O$ при 25° С.— Журн. физ. химии, 1960, **34**, № 9, 1967.
133. *Макаров Л. Л., Ступин Д. Ю.* Об изменении изобарного потенциала при образовании твердых растворов KI—RbI при 25° С.— Журн. физ. химии, 1961, **35**, № 4, 743.
134. *Макаров Л. Л., Панков А. Г.* Исследование системы RbI—CsI—$H_2O$ при 25° С.— Журн. физ. химии, 1962, **36**, № 10, 2241.
135. *Макаров Л. Л., Власов Ю. Г., Копунец Р.* Термодинамическое исследование системы KBr—RbBr—$H_2O$ при 5 и 45° С.— Журн. физ. химии, 1964, **38**, № 8, 1938.
136. *Макаров Л. Л., Власов Ю. Г., Изотов В. И.* Термодинамическое исследование системы RbBr—RbCl—$H_2O$ при 25 и 45° С.— Журн. физ. химии, 1964, 38, № 10, 2403.
137. *Сторонкин А. В., Шульц М. М., Корчагин В. В.* Исследование химических потенциалов и коэффициентов активности компонентов бинарных твердых растворов.— Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим., 1963, № 10, вып. 2, 91.
138. *Сторонкин А. В., Шульц М. М., Корчагин В. В.* Термодинамическое исследование бинарного твердого раствора CsCl—CsBr.— В кн.: Физические свойства растворов. Изд-во ЛГУ, 1964.
139. *Корчагин В. В., Сторонкин А. В., Шульц М. М.* О термодинамических свойствах бинарного твердого раствора CsCl—CsBr.— Журн. физ. химии, 1965, **39**, № 1, 227.
140. *Симанова С. А., Шульц М. М.* Термодинамическое исследование системы KBr—$NH_4Br$—$H_2O$ при 25° С. II. Составы сосуществующих фаз в системе KBr—$NH_4Br$—$H_2O$ и термодинамические свойства твердых растворов KBr—$NH_4Br$ при 25° С.— Вестн. ЛГУ. Сер. физ. химии, 1966, № 4, 82.
141. *Симанова С. А., Шульц М. М.* Термодинамическое исследование системы $KH_2PO_4$—$NH_4H_2PO_4$—$H_2O$ при 25° С. II. Составы сосуществующих фаз в системе $KH_2PO_4$—$NH_4H_2PO_4$—$H_2O$ и термодинамические свойства твердых растворов $KH_2PO_4$—$NH_4H_2PO_4$ при 25° С.— Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим., 1966, № 22, 85.

142. *Симанова С. А., Шульц М. М.* Термодинамическое исследование системы $KClO_4$—$NH_4ClO_4$—$H_2O$ при 25° С.— Журн. неорг. химии, 1967, **12**, № 1, 223.
143. *Киргинцев А. Н., Висягин Л. Н.* Термодинамика твердых растворов $NH_4Cl$—$NH_4Br$ при 25° С.— Журн. неорг. химии, 1964, **9**, 698.
144. *Киргинцев А. Н., Трушникова Л. Н.* Термодинамика твердых растворов MCl—MBr.— Журн. неорг. химии, 1966, **11**, 2331.
145. *Назаров А. А.* Термодинамические свойства твердых растворов AgCl—NaCl.— Журн. физ. химии, 1965, **39**, № 6, 1451.
146. *Kleppa O. J., Meschel S. V.* Heats of formation of solid solutions in the systems (Na—Ag)Cl and (Na—Ag)Br.— J. Phys. Chem., 1965, **69**, N 10, 3531.
147. *Chateau H.* Properties thermodynamiques des cristaux mixtes d'halogenures d'argent.— Compt. Rend., 1959, **248**, N 3, 1950.
148. *Chateau H.* Properties thermodynamiques des cristaux mixtes d'halogenures d'argent.— Compt. Rend., 1959, **249**, N 7, 1638.
149. *Chateau H.* Properties thermodynamiques des cristaux mixtes d'halogenures d'argent.— Compt. Rend., 1959, **249**, N 19, 1887.
150. *Eastman E. D., Millner R. T.* The entropy of a crystalline solution of a silver bromide and silver chloride in relation to the third law of the thermodynamics.— J. Chem. Phys., 1933, **1**, 444.
151. *Tsuji T., Fucki K., Mukaibo T.* Thermodynamic and X-ray studies of solid solutions of silver bromide and sodium bromide.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1969, **42**, N 8, 2193.
152. *Tsuji T., Murakoshi S.* et al. Thermodynamic and X-ray studies of solid solutions of silver bromide and lithium bromide.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, **43**, N 5, 1343.
153. *Wallace W. E., Flinn R. A.* Schottky defects in solid solutions.— Nature, 1953, **172**, N 4380, 681.
154. *Nickels J. E., Fineman M. A., Wallace W. E.* X-ray diffraction studies of sodium chloride-sodium bromide solid solution.— J. Phys. Colloid. Chem., 1949, **53**, N 5, 625.
155. *Wollam J. S., Wallace W. E.* A comparison of pycnometric and X-ray densities for the sodium chloride-sodium bromide and potassium chloride-potassium bromide systems.— J. Phys. Chem., 1956, **60**, N 12, 1654.
156. *Макаров Л. Л., Лурье Б. Г., Малышев В. Н.* Изучение плотностей смешанных кристаллов KCl—RbCl и диффузии в них ионов рубидия.— Физика тв. тела, 1960, **2**, вып. 1, 88.
157. *Иванкина М. С.* О структуре кристаллической решетки твердых растворов некоторых щелочногалоидных солей.— Изв. высш. учеб. зав. Физика, 1958, № 1, 101.
158. *Завадовская Е. К., Иванкина М. С., Мелик-Гайказян И. Я.* К вопросу о влиянии отжига на физические свойства твердых растворов щелочногалоидных солей.— Физика тв. тела, 1960, **2**, 665.
159. *Трескина М. Н., Завадовская Е. К.* Некоторые свойства твердых растворов системы KCl—KBr в связи с их дефектностью.— Изв. высш. учеб. зав. Физика, 1961, № 2, 55.
160. *Трескина М. Н.* Естественное старение твердых растворов щелочных солей.— В кн.: Физика щелочногалоидных кристаллов. Рига, 1962, с. 511.
161. *Завадовская Е. К., Трескина М. Н., Мелик-Гайказян И. Я.* Дефектность и физико-химические свойства твердых растворов KCl—KBr после их хранения в течение одного года.— В кн.: Физика щелочногалоидных кристаллов. Рига, 1962, с. 501.
162. *Завадовская Е. К., Иванкина М. С.* К вопросу о влиянии времени хранения твердых растворов щелочногалоидных солей на их физические свойства.— Изв. высш. учеб. зав. Физика, 1959, № 5, 172.
163. *Мелик-Гайказян И. Я., Ермолаев В. А.* Получение щелочногалоидных кристаллов из пересыщенных водных растворов.— Изв. высш. учеб. зав. Физика, 1958, № 5, 141.

164. *Мелик-Гайказян И. Я., Майдановская М. Д.* О дефектности твердых растворов KCl—KBr.— Изв. высш. учеб. зав. Физика, 1961, № 1, 174.
165. *Завадовская Е. К., Иванкина М. С., Мелик-Гайказян И. Я.* Образование пор при отжиге смешанных кристаллов KCl—KBr.— Кристаллография, 1960, **5**, № 2, 324.
166. *Завадовская Е. К.* Исследование свойств монокристаллов твердых растворов щелочногалоидных соединений.— Изв. высш. учеб. зав. Физика, 1965, **29**, № 1, 63.
167. *Smakula A. S., Maynard N., Repucci A.* Defects in mixed crystals of KCl—KBr.— J. Appl. Phys., 1962, **33**, 453.
168. *Лидьярд А.* Ионная проводимость кристаллов. М., ИЛ, 1962.
169. *Воробьев А. А., Завадовская Е. К., Кочербаев Т. К.* Физические свойства твердых растворов щелочногалоидных соединений. Изд-во Томск, ун-та, 1972.
170. *Самойлов А. С., Мосевич А. Н., Макаров Л. Л., Ормонт Б. Ф.* О природе объемных дефектов в твердых растворах щелочных галогенидов.— ДАН СССР, 1973, **213**, № 5, 1076.
171. *Урусов В. С., Блинов В. В.* О характере дефектности твердых растворов NaCl—AgCl.— Изв. АН СССР. Сер. хим., 1970, № 2, 278.
172. *Кац М. Л.* Люминесценция и электронно-дырочные процессы в фотохимически окрашенных кристаллах щелочногалоидных соединений. Изд. Саратов. ун-та, 1960.
173. *Rothermel H. M., Scharmann A.* Zur Thermoluminеszenz von NaCl/Ag.— Z. Phys., 1966, **192**, N 1, 1.
174. *Opaka R., Mori H., Shoji Y.* Electrophotoluminiscence of NaCl: Ag.— J. Phys. Soc. Japan, 1967, **23**, **N** 4, 836.
175. *Гольденберг А. Б., Нестеровская Е. А., Чибисов К. В.* К вопросу образования в ионных кристаллах серебряных центров различного типа.— ДАН СССР, 1967, **174**, № 2, 390.
176. *Arora A. L., Kim S., Wang S.* Optical absorption of the impurity Ag and models for the E-band in an alkali halide.— Phys. St. Sol., 1968, **25**, N 1, 223.
177. *Luova P.* The influence of the size effect on diffuse scattering from equimolar KCl—KBr solid solutions.— Ann. Acad. Sci. Fenn., 1964, AVI, N 155.
178. *Luova P., Tuominen P., Vanha — Kämppä P.* X-ray scattering effects of ionic size in solid solutions KCl—KBr.— J. Appl. Crystallogr., 1970, **3**, N 5, 385.
179. *Mair I., Walker C. T.* Raman scattering and small — angle X-ray scattering in $KCl_{1-x}Br_x$.— Phys. Rev., 1971, **B3**, N 10, 3446.
180. *Иверонова В. И.* Искажения кристаллической решетки в твердых растворах.— Труды Ин-та кристаллографии, 1954, **10**, 339.
181. *Klootwijk P. H., Tiedema T. J.* X-ray diffraction phenomena observed in KCl—NaCl mixed crystals of equimolar composition.— Proc. Koninkl. nederl akad. wet., 1958, **B61**, N 3, 188.
182. *Попов М. М., Скуратов С. М., Николаева И. Н.* Исследование смешанных кристаллов. III.— Журн. общ. хим., 1940, **10**, 2017.
183. *Mistajoki A.* Messungen der Wahren spezifischen warme der KCl—KBr-Mischkristalle in temperature bereich 50—450° C.— Ann. Acad. Scien. Fenn. A I.— Math. Phys., 1951, N 98.
184. *Milnes M. V., Wallace W. E.* The residual entropy of the equimolal KCl—KBr solid solution in relation to Wasastjerna's theory of alkali halide solid solution.— J. Phys. Chem., 1961, **65**, N 8, 1456.
185. *Todd S. S., Lorenson R. E.* Heat capacities at low temperatures and entropies at 298, 16° K of metatitanites of barium and strontium.— J. Amer. Chem. Soc., 1952, **74**, 2043.
186. *Todd S. S., Lorenson R. E.* Heat capacities at low temperatures and entropies at 298, 16° K of orthotitanates of barium and strontium.— J. Amer. Chem., Soc., 1952, **74**, 3764.
187. *Kleppa O. J.* In: Metallic solid solutions. N. Y., Benjamin Press, 1963.

188. *Ahtee M., Inkinen O.* Critical solution temperatures of binary alkali halide solutions.— Ann. Acad. Sci. Fenn., 1970, AVI, N 355.
189. *Fancher D. L., Barsch G. R.* Lattice theory of alkali halide solid solutions. II. Entropy of mixing and solid solubility.— J. Phys. Chem. Solids, 1969, **30**, 2517.
190. *Kantola M., Luova P., Vinko L.* Limits of miscibility for the KBr—KI system at room temperature.— Ann. Acad. Scient. Fenn., 1964, AVI, N 164.
191. *Luova P., Tannila O.* The miscibility gaps in the systems KBr—KI and NaCl—KCl.— Suomen kemist., 1966, **39**, N 11, 220.
192. *Graffe G., Nurmia M.* Decomposition of NaCl—KCl mixed crystals.— Z. Naturforsch., 1966, **21a**, N 1-2, 165.
193. *Плющев В. Е., Самусева Р. Г.* Твердые растворы галогенидов щелочных металлов.— Журн. неорг. химии, 1966, **11**, № 5, 1189.
194. *Hämäläinen M.* Classification of pseudobinary alkali halide systems.— Suomen kemest., 1965, **38**, N 10, 218.
195. *Luova P., Muurinen M.* Theromodynamic studies on the systems NaCl—KCl and KBr—KI.—Ann. Univ. Turku, 1967, **A1**, N 10.
196. *Chang N. B., de Pelissac B. L.* Etude par diffraction des rayons X de systems CsCl—RbCl et CsBr—RbBr.— Bull. Sos. Franc. Mineral. Cristallogr., 1968, **91**, N 1, 13.
197. *Nguyen-Ba-Chang, Bastide J. P.* Etude pur microanalyse thermique differencielle du systeme NaCl—KCl.— J. chim. phys. phys.-chim. Biol., 1968, **65**, N 7-8, 1425.
198. *Ahtee M., Koski H.* The solubility gap in the system RbBr—RbI.— Ann. Acad. Scient. Fenn., 1968, AVI, N 297.
199. *Luova P., Muurinen M.* Anomalies in the structure of KCl—NaCl solid solutions as revealed by en thalpies of crystallization.— J. Crystal. Growth. 1968, N 3-4, 737.
200. *Завадовская Е. К., Асанбаева Д. А., Джапаров Р. Д.* О влиянии распада твердых растворов щелочногалоидных соединений на их спектральные характеристики.— Изв. высш. учеб. зав. Физика, 1968, № 1, 28.
201. *Koski H.* Lattice constant of the (Rb, Cs)Cl solid solution at room temperature.— Ann. Acad. Scient. Fenn., 1969, AVI, N 314.
202. *Ahtee M.* Studies on Cs—Br—CsI solid solutions.— Ann. Acad. Scient. Fenn., 1969. AVI, N 312.
203. *Cutajar M. R., Attard A. E.* Solid solubility in the NaF—LiF system.— J. Phys., 1970, D3, N 4, 614.
204. *Ahtee M., Inkinen O., Koski H., Pehkonen S., Vikberg P.* Decomposition of equimolar NaBr—KBr mixed crystal.— Z. Naturforsch., 1970, **25a**, N 11, 1732.
205. *Hardy H. K.* A «subregular» solution model and its application to some binary alloy systems.— Acta Metall., 1953, **1**, 202.
206. *Thompson J. B.* Thermodynamic properties of simple solutions.— Res. Geochem., 1967, **2**, 340.
207. *Мень А. Н., Стафеева Н. М., Богословский В. Н., Журавлева М. Г., Чуфаров Г. И.* Термодинамический анализ равновесия при диссоциации ферритов.— ДАН СССР, 1964, **156**, № 4, 912.
208. *Журавлева М. Г., Мень А. Н., Чуфаров Г. И.* К определению концентрационной зависимости активностей компонентов для простых бинарных окислов.— ДАН СССР, 1964, **159**, № 4, 879.
209. *Журавлева М. Г., Мень А. Н., Чуфаров Г. И.* Статистико-термодинамическое рассмотрение твердых растворов типа шпинелей.— ДАН СССР, 1965, **163**, № 1, 144.
210. *Богословский В. Н., Мень А. Н., Чуфаров Г. И.* Термодинамический анализ равновесия при диссоциации ферритов.— ДАН СССР, 1965, **163**, № 3, 671.
211. *Корнеев Ю. А., Балакирев В. Ф., Чуфаров Г. И.* Термодинамический анализ твердого раствора $MgAl_2O_4$—$Fe_3O_4$.— ДАН СССР, 1965, **163**, № 4, 891.

212. *Корнеев Ю. А., Балакирев В. Ф., Мень А. Н., Чуфаров Г. И.* К определению концентрационной зависимости термодинамических функций твердого раствора MgO—FeO— Журн. физ. химии, 1965, **39**, № 10, 2625.
213. *Такенов Т. Д., Балакирев В. Ф., Чуфаров Г. И.* Термодинамические свойства твердого раствора MnO—FeO.— ДАН СССР, 1965, **165**, № 6, 1325.
214. *Воробьев Ю. П., Богословский В. Н., Чуфаров Г. И.* Основные термодинамические свойства твердых растворов ванадита с магнетитом.— ДАН СССР, 1966, **168**, № 4, 848.
215. *Богословский В. Н., Журавлева М. Г., Мень А. Н., Авербух Б. Ф., Стафеева Н. М., Чуфаров Г. И.* Термодинамика твердых растворов окислов металлов. I. Термодинамический анализ равновесия при диссоциации ферритов.— Журн. физ. химии, 1966, **40**, № 12, 3000.
216. *Курушин Ю. Н., Журавлева М. Г., Мень А. Н., Чуфаров Г. И.* К учету влияния ближнего порядка на концентрационную зависимость термодинамических функций смешения твердых растворов простых окислов.— ДАН СССР, 1966, **171**, № 1, 140.
217. *Леонтьева И. А., Курушин Ю. Н., Балакирев В. Ф., Мень А. Н., Чуфаров Г. И.* Учет температурной зависимости энергетического параметра $\alpha$ при расчете термодинамических функций смешения твердых растворов $Me^{I}_{c}\,Me^{II}_{1-c}O$.— ДАН СССР, 1967, **175**, № 2, 395.
218. *Мень А. Н., Курушин Ю. Н., Журавлева М. Г., Чуфаров Г. И.* Статистико-термодинамический метод расчета активностей компонент в многокомпонентных твердых растворах.— ДАН СССР, 1967, **175**, № 1, 132.
219. *Мень А. Н., Курушин Ю. Н., Журавлева М. Г., Чуфаров Г. И.* Расчет активностей катионов и простых шпинелей в шпинельном твердом растворе.— ДАН СССР, 1967, **176**, № 3, 594.
220. *Добровинский Р. Ю., Балакирев В. Ф., Мень А. Н., Чуфаров Г. И.* Термодинамическая активность компонентов твердого раствора закисей кобальта и железа при 1000° С.— Журн. физ. химии, 1968, **42**, № 4, 1001.
221. *Воробьев Ю. П., Мень А. Н., Чуфаров Г. И.* Термодинамический анализ равновесия шпинельных твердых растворов с вюститом переменной дефектности.— Журн. физ. хим., 1967, **41**, вып. 9, 171.
222. *Шашкина А. В., Герасимов Я. И.* Равновесие твердого раствора FeO—MgO с водородом и активности компонентов растворов.— Журн. физ. хим., 1953, **27**, 399.
223. *Гордеев И. В., Третьяков Ю. Д., Хомяков К. Г.* Термодинамические свойства твердых растворов в системе $Fe_3O_4$—$Mn_3O_4$.— Журн. неорг. хим., 1964, **9**, вып. 4, 164.
224. *Олейников Н. Н., Третьяков Ю. Д.* Термодинамические свойства твердых растворов со структурой шпинели в системе железо — магний — кислород.— Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1966, **2**, № 1, 155.
225. *Третьяков Ю. Д.* Термодинамика ферритов. Л., «Химия», 1967.
226. *Третьяков Ю. Д.* Ферриты как фазы переменного состава.— В кн.: Физические свойства ферритов. Минск, «Наука и техника», 1967, с. 13—24.
227. *Чуфаров Г. И.* и др. Физико-химические свойства ферритов со структурой шпинели.— В кн.: Физические и физико-химические свойства ферритов. Минск, «Наука и техника», 1966, с. 5—14.
228. *Hahn W. C., Muan A.* Activity measurements in oxide solid solutions. The systems NiO—MgO and NiO—MnO in the temperature interval 1100—1300° C.— J. Phys. Chem. Solids, 1961, **19**, N 3-4, 338.
229. *Hahn W. C., Muan A.* Activity measurements in oxide solid solutions: the system „FeO"—MgO in the temperature range 1100 to 1300° C.—Trans. AIME, 1962, **224**, 416.
230. *Aukrust E., Muan A.* Activities of components in oxide solid solutions: the systems CoO—MgO, CoO—MnO, CoO—FeO at 1200° C.— Trans. AIME, 1963, **227**, 1378.
231. *Aukrust E., Muan A.* Thermodynamic properties of solid solution with spinel — type structure. I. The system $Co_3O_4$—$Mn_3O_4$. II The system $Co_3O_4$—$Fe_3O_4$ at 1200° C.— Trans. AIME, 1964, **230**, N 2, 378, 1395.

232. *Muan A.* Equilibria among cobalt oxides containing phases with NaCl type, spinel type and olivine type structures. Reactivity of solids.— London, 1965, p. 596—605.
233. *Landolt C., Muan A.* Activity-composition relations in CuO—CoO solid solutions as determined from equilibria in the system Cu—Co—O.—J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, **31**, N 5, 1319.
234. *Woerman E., Muan A.* Derivation of approximate activity-composition relations in MgO—MnO solid solutions.—Mater. Res. Bull., 1970, **5**, N 10, 779.
235. *Hahn W. C., Muan A.* Activities of the oxide components in NiO—MnO—MgO solid solutions.— Mater. Res. Bull., 1970, **5**, N 11, 955.
236. *Navrotsky A., Muan A.* Activity-composition relations in the systems CoO—ZnO and NiO—ZnO at 1050° C.— J. Inorg. Nucl. Chem., 1971, **33**, N 1, 35.
237. *Evans L. G., Muan A.* Activity composition relations of solid solutions and stability of manganese and nickel titanates at 1250° C as derived from equilibria in the systems MnO—CoO—$TiO_2$ and MnO—NiO—$TiO_2$.— Thermochim. Acta, 1971, **2**, 277.
238. *Navrotsky A., Kleppa O. J.* The thermodynamics of cation distributions in simple spinels.— J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, **29**, N 11, 2701.
239. *Navrotsky A., Kleppa O. J.* Thermodynamics of formation of simple spinels.— J. Inorg. Nucl. Chem., 1968, **30**, N 2, 479.
240. *Seetharaman S., Abraham K. P.* Activity measurements in nickel oxide — manganese oxide solid solutions.— Trans. Inst. Min. Metal., 1968, **C77**, 209.
241. *Park M., Mitchell T. E., Heuer A. H.* Subsolidus equilibria in the $TiO_2$—$SnO_2$ system.— J. Amer. Ceram. Soc., 1975, **58**, N 1-2, 43.
242. *Driesens F. C. M.* Thermodynamics and defect chemistry of some oxide solid solutions. Pt I. Nearest-neighbour interactions and the effect of substitutional disorder. Pt II. Pair interactions.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1968, **72**, N 7, 754, 764.
243. *Driesens F. C. M.* Thermodynamics and defect chemistry of some oxide solid solutions. Pt III. Defect equilibrium and the formalism of pair interactions.— Ber. Bunsenges. phys. Chem., 1968, **72**, N 9-10, 1123.
244. *Abraham K. P., Richardson F. D.* The mixing of silicates in molten slags.— Metallurg. Soc. Conference, 1961, **10**, 263.
245. *Richardson F. D.* Activities in ternary silicate melts.— Trans. Farad. Soc., 1956, **52**, p. 10, 1312.
246. *Yiama I. T., Wyar I., Sabatie G.* Equilibre des feldspars alkalines et des plagioclases a 500, 600, 700 et 800° C sous une pression d'eau de 1000 bars.— C. A. Acad. Sci., 1963, **256**, 5016.
247. *Muan A.* Stabilities of oxide compounds and activity composition relations in oxide solid solutions. Proc.-Brit. Ceram. Soc., 1967, N 8, 31.
248. *Schwerdtfeger K., Muan A.* Activities in olivine and pyroxenoid solid solutions of the system Fe—Mn—Si—O at 1150° C.— Trans. Metallurg. Soc. AIME, 1966, **236**, N 2, 201.
249. *Muan A.* Determination of thermodynamic properties of silicates from locations of conjugation lines in ternary systems.— Amer. Miner., 1967, **52**, 797.
250. *Muan A.* Activity-composition relations in oxide and silicate solid solutions.— Trans. Amer. Geophys. Soc., 1967, 48, N 1, 234.
251. *Masse D. P., Rosen E., Muan A.* Activity-composition relations in $Co_2SiO_4$—$Fe_2SiO_4$ solid solutions at 1180° C.— J. Amer. Ceram. Soc., 1966, **49**, N 6, 328.
252. *Naftiger R. H., Muan A.* Equilibrium phase compositions and thermodynamic properties of olivine and pyroxene in the system MgO—„FeO"—$SiO_2$.— Amer. Miner., 1967, **52**, N 9-10, 1364.
253. *Biggers I. V., Muan A.* Activity-composition relations in orthosilicate and metasilicate solid solutions in the system MnO—CoO—$SiO_2$.— J. Amer. Ceram. Soc., 1967, **50**, N 5, 230.

254. *Campbell F. E., Roeder P.* The stability of olivine and pyroxene in the Ni—Mg—Si—O system.— Amer. Miner., 1968, **53**, N 1-2, 257.
255. *Kitayama K., Katsura T.* Activity measurements in orthosilicate and metasilicate solid solutions. I. $Mg_2SiO_4$—$Fe_2SiO_4$ and $MgSiO_3$—$FeSiO_3$.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1968, **41**, N 5, 1146.
256. *Kitayama K.* Activity measurements in orthosilicate and metasilicate solid solutions.— Bull. Chem. Soc. Japan, 1970, **43**, N 5, 1390.
257. *Евстигнеева М. М., Бундель А. А., Кондаков Б. В.* Зависимость давления диссоциации от состава в ряду твердых растворов карбонатов стронция и бария.— Журн. физ. химии, 1969, **43**, № 10, 2613.
258. *Вишняков А. В., Бундель А. А.* Исследование равновесий между твердыми растворами ZnS—CdS и расплавами Cd—Zn.— Журн. физ. химии, 1966, **40**, № 3, 726.
259. *Peterson G. E., Carruthers J. R., Carnevale A.* $^{93}Nb$ NMR study of the $LiNbO_3$—$LiTaO_3$ solid solution system.— J. Chem. Phys., 1970, **53**, N 6, 2436.
260. *Урусов В. С.* Об энергиях образования существенно ионных твердых растворов.— Изв. АН СССР. Неорг. мат., 1969, **5**, № 4.
261. *Kapustinsky A.* Über das zweite Prinzip der Kristallchemie.— Z. Krist., 1933, **86**, 359.
262. *Hietala J.* Alkali halide solid solutions. III Heat of formation of the cesium chloride type.— Ann. Acad. Scient. Fenn., 1963, AVI, N 123.
263. *Урусов В. С.* Расчет кривых распада изовалентных твердых растворов.— Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1970, **6**, № 7.
264. *Урусов В. С.* О возможностях энергетического анализа изоморфизма в минералах сложного состава и структуры.— Геохимия, 1972, № 8, 899.
265. Справочник физических констант горных пород. Серия «Наука о Земле». М., «Мир», 1969.
266. *Koski H.* On the heat of formation of Rb(Br, I) and Cs(Br, I) solid solutions.— Thermochim. Acta, 1973, **5**, N 3, 360.
267. *Seetharaman S., Abraham K. P.* Activity measurements in CoO—MnO solid solutions.— Scripta Metallurg., 1969, **3**, N 12, 911.
268. *Kelley K. K., Todd S. S., King E. G.* Heat and free-energy data for titanates of Fe and the alkali earth metals.— U. S. Bur. Mines. Rept. Invest., 1954, N 5059.
269. *Соколов В. В., Рязанцев А. А., Пашинкин А. С., Новоселова А. В.* Давление насыщенного пара в системе PbTe—SnTe.— Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1969, 5. № 2, 275.
270. *Соколов В. В., Долгих В. А., Пашинкин А. С., Новоселова А. В.* Давление насыщенного пара в системе PbTe—PbSe.— Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1969, **5**, № 2, 279.
271. *Урусов В. С.* О теплотах образования твердых растворов в системах PbTe—SnTe и PbTe—PbSe.— Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1970, **6**, № 11, 2087.
272. *Van Vechten J. A.* Quantum dielectric theory of electronegativity in covalent systems. III. Pressure-temperature phase diagrams, heats of mixing and distribution coefficients.— Phys. Rev., 1973, **7B**, N 4, 1479.
273. *Panish M. B., Ilegems M.* Progress in solid state chemistry, **7**. N. Y., Pergamon Press, 1972.
274. *Kühn G., Leonhardt A.* Zur Ermittlung der thermodynamischen Excessfrössen von $A^{III}B^{V}$ — Mischkristallen.— Krist. Techn., 1972, **7**, N 5, K57.
275. *Урусов В. С.* Влияние разницы в размерах компонентов на пределы изовалентных изоморфных замещений.— Геохимия, 1968, № 9.
276. *Яцимирский К. Б.* Термохимия комплексных соединений. М., Изд-во АН СССР, 1951.
277. *Гребенщиков Р. Г.* Энергетика кристаллической решетки силикатов и теплоты образования кремнекислородных анионных радикалов.— Журн. неорг. химии, 1964, **9**, вып. 5.
278. *Гребенщиков Р. Г.* Кристаллохимическая энергетика некоторых тетраэд-

рических анионных радикалов.— Изв. АН СССР. Неорг. матер., 1967, 3, № 1.
279. *Waldbaum D. R.* High-temperature thermodynamic properties of alkali feldspars.— Contr. Mineral., Petrol., 1968, 17, N 1.
280. *Parsons I.* An experimental study of ordering in sodium-rich alkali feldspars.— Min. Mag., 1968, 36, 1061.
281. *Наумов Г. Б., Рыженко Б. Н., Ходаковский И. Л.* Справочник термодинамических величин. М., Атомиздат, 1971.
282. *Takano B., Yanagisava M., Watanuki K.* Structure gap in $BaSO_4$—$PbSO_4$ solid solution series.— Min. J., 1969, 6, N 3.
283. *Guggenheim E. A.* Mixtures. Oxford, 1952.
284. *Урусов В. С.* Учет ковалентности в теории теплот образования неорганических твердых растворов.— ДАН СССР, 1968, 181, № 5.
285. *Урусов В. С.* Теория теплот образования изовалентных твердых растворов с учетом вклада энергии короткодействующих сил.— ДАН СССР, 1969, 186, № 3.
286. *Урусов В. С.* Границы изовалентного изоморфизма в зависимости от различия в характере химической связи компонентов.— Геохимия, 1970, № 1.
287. *Hafner S.* Chemical shifts of $^{205}Tl$ and degree of covalency in thallous halide-cesium halide solid solution.— J. Phys. Chem. Solids, 1966, 27, 1881.
288. *Нефедов В. И., Урусов В. С., Кахана М. М.* Рентгеноэлектронное исследование химической связи в минералах Na, Mg, Al и Si.— Геохимия, 1972, № 1, 11.
289. *Wertheim G. K., Buchanan D. N. E., Guggenheim H. J.* $^{57}Fe$ hyperfine splitting and Neel temperature in $Fe_xZn_{1-x}F_2$.— Phys. Rev., 1966, 152, N 2, 527.
290. *Кураш В. В., Малышева Т. В.* и др. Изоморфизм $Fe^{2+}$ и Zn в системе вюртцит ZnS — троилит FeS.— Геохимия, 1972, № 5, 568.
291. *Trooster J. M., Dymanus A.* Mössbauer effect in $Ga_{2-x}Fe_xO_3$ and related compounds.— Phys. St. Sol., 1967, 24, 487.
292. *Takashima Y., Maeda Y.* The Mössbauer effect in mixed crystals of $Fe(P, As)O_4 \cdot 2H_2O$ and $(Fe, Al)PO_4 \cdot 2H_2O$.— J. Inorg. Nucl. Chem., 1969, 31, N 5, 1337.
293. *Ермолаев М. И., Левченко Г. В.* Калориметрическое определение энтальпии системы при совместном растворении изоморфных солей.— Журн. физ. химии, 1970, 44, № 11, 2852.
294. *Wyckoff R. W. G.* Crystal structures, v. I, II, III. L.— N. Y., 1963—1965.
295. *Moreau R.* Sur une relation entre le comportement des carbonates du type calcite et leurs distance cation-oxygene.— Bull. Soc. Roy. Sci. Liege, 1968, 37, N 5—8.
296. *Харкер Р. И., Таттл О. Ф.* Исследование системы CaO—MgO—$CO_2$. ч. II. Пределы твердого раствора на бинарном разрезе $CaCO_3$—$MgCO_3$.— В кн.: Вопросы теоретической и экспериментальной петрологии. М., ИЛ, 1963.
297. Strukturbericht, B. 1—7. Leipzig, 1931—1943. Structure Reports, v. 8—34. Utrecht, 1956—1975.
298. *Strunz H.* Mineralogische Tabellen. 5. Auflage. Leipzig, 1970.
299. *Shannon R. D., Prewitt C. T.* Effective ionic radii in oxides. Acta Cryst., 1969, B25, 925.
300. *Levin E. M., McMurdie H. F., Hall F. P.* Phase diagrams for ceramists.— Amer. Ceram. Soc., Columbus, USA, 1956.
301. *Торопов Н. А.* и др. Диаграммы состояния силикатных систем, вып. I. Двойные системы. М., «Наука», 1965.
302. Минералы. Справочник. Диаграммы фазовых равновесий, вып. 1, 2. М., «Наука», 1974.
303. *Barry T. L., Roy R.* Effective radiis of a vacancy, and the calculation of solubility limits in crystals of highly ionic phases of the NaCl structure type.— Z. Krist., 1967, 125, 70.
304. *Klemm D. D.* Die Synthesen der Mischkristallreichen $NiS_2$—$NiSe_2$ und $CoS_2$—$CoSe_2$ und ihre Beziehung zum natürlichen Auftreten der Minerale

Vaesit-Blokit und Cattierit-Trogtalit.— Neues Jahrb. Mineral. Monatsch., 1962, N 2.
305. *Вонерхо В. Г., Зломанов В. П., Новоселова А. В.* Исследование системы селенид свинца — селенид марганца.— Изв. АН СССР. Неорг. мат., 1969, 5, № 10.
306. *Skinner B. J., Luce F. D.* Solid solutions of the type (Ca, Mg, Mn, Fe)S and their use as geothermometers for the enstatite chondrites.— Amer. Miner., 1971, 56, N 7—8, 1264.
307. *Kieffer R., Nowotny H.* et al. Zur Entmischung von kubischen Mehrsstoffcarbiden.— Monatsch. Chem., 1968, 99, N 3, 1020.
308. *Брэгг У., Кларингбулл Г.* Кристаллическая структура минералов. М., «Мир», 1967.
309. *Birles J. D., Gibbs G. V., Moore P. B., Smith J. V.* Crystal structures of natural olivines.— Amer. Miner., 1968, 53, 807.
310. *Onken H.* Verfeinerung der Kristallstruktur von Monticellit.— Tschermaks mineral. petrogr. Mitt., 1965, 10, 34.
311. *Clark J. R., Appleman D. E., Papike J. J.* Bonding in eight ordered clinopyroxenes isostructural with diopside.— Contr. Mineral., Petrol., 1968, 20, 81.
312. *Stokes R. J., Li C. H.* The sodium chloride — silver chloride alloy system.— Acta Metallurg., 1962, 10, 535.
313. *Gaines A. M., Goldsmith J. R.* Crystal chemistry and stability relations in the system $MgCO_3$—$NiCO_3$.— Z. Kristallorg., 1971, 133, 432.
314. *Бацанов С. С.* Концепция электроотрицательности; итоги и перспективы.— Успехи химии, 1968, 37, вып. 5, 778.
315. *Щербина В. В., Урусов В. С., Герасимовский В. И.* Изоморфные пути марганца.— Геохимия, 1970, № 12.
316. *Урусов В. С.* О теплотах образования окисных и силикатных твердых растворов, один из компонентов которых — соединение переходного металла.— В кн.: Электронное строение и физические свойства твердого тела, ч. 2. Киев, «Наукова думка», 1972, с. 36—43.
317. *Бершов Л. В., Марфунин А. С.* Об оценке химической связи по сверхтонкой структуре спектров электронного парамагнитного резонанса марганца.— ДАН СССР, 1964, 155, № 3, 632.
318. *Seidel G.* Electron spin resonance in isostructural compounds.— Magnetism. Magnet. Mater., N. Y., 1967, 107—118.
319. *Bhilde V. G., Shenoy G. K., Multani M. S.* Ionic characters from Mössbauer isomer shifts.— Sol. St. Comm., 1964, 2, N 8, 221.
320. *Кураш В. В., Куликов Г. А., Макаров Е. С.* Изучение изоморфизма Mg и Fe в системе найнинджерит MgS — троилит FeS.— Геохимия, 1973, № 8.
321. *Simanek E., Huang Nai Li.* Covalency and temperature dependence of hyperfine-coupling: $Mn^{2+}$ in MgO.— Phys. Rev. Letters, 1966, 17, N 1, 699.
322. *Житомирский А. Н.* О зависимости между ионностью связи и параметром сверхтонкой структуры спектра ЭПР примесного марганца в однотипных бинарных кристаллах.— Журн. структ. химии, 1968, 9, № 4.
323. *Cirilli V., Burgese A.* The calcium oxide-wüstite systems. Proc. Intern. Symp. Reac. Solid. Gothenburg, 1954, 11, 867.
324. *Sahama Th. G., Torgensen D. R.* Some examples of the application of thermochemistry of petrology.— J. Geol., 1949, 57, N 3.
325. *Урусов В. С.* Асимметрия кривых распада твердых растворов как следствие различия в характере химической связи и структуре чистых компонентов.— Журн. физ. химии, 1969, 43, № 12, 3030.
326. *Урусов В. С.* Зависимость стабилизации октаэдрической координации металла от типа соединения и характера химической связи.— Журн. физ. химии, 1972, 46, № 6, 1395.
327. *Урусов В. С.* Константы Маделунга и характер химической связи неорганических кристаллов.— Журн. структ. химии. 1968, 9, № 3.
328. *Rigamonti R.* Soluzioni solide tra ossido di zinco ed ossidi di metalli bivalenti.— Gazz. chim. ital., 1946, 76, 474.
329. *Руманс К.* Структурные исследования некоторых окислов и других халькогенидов при нормальных и высоких давлениях. М., «Мир», 1969.

330. *Segnit E. R., Holland A. E.* The system MgO—ZnO—$SiO_2$.— J. Amer. Ceram. Soc., 1965, **48**, N 8, 412.
331. *Bates C. H., White W. B., Roy R.* The solubility of transition metal oxides in zinc oxide and the reflectance spectra of $Mn^{2+}$ and $Fe^{2+}$ in tetrahedral fields.— J. Inorg. Nucl. Chem., 1966, **28**, N 2, 397.
332. *Brown J. J., Hummel F. A.* Summary for the system ZnO—CdO—$P_2O_5$.— J. Electrochem., Soc., 1964, **111**, N 9, 1052.
333. *Кондрашов Ю. Д., Омельченко Ю. А.* Рентгенографическое исследование некоторых окисных и сульфидных систем.— Журн. неорг. химии, 1964, **9**, № 4, 937.
334. *Jusa R., Rabenau A., Pascher G.* Über feste Lösungen in den Systemen ZnS/MnS, ZnSe/MnSe und ZnTe/MnTe.— Z. anorg. allg. Chem., 1956, **285**, H. 1-2, 61.
335. *Barton P. B., Toulmin P.* Phase relations involving sphalerite in the Fe—Zn—S system.— Econ. Geol., 1966, **61**, N 5, 816.
336. *Hall W. E.* Unit-cell edges of cobalt and cobalt-iron-bearing sphalerites. U. S. Geol. Surv. Prof. Paper., 1961, N 424-B, 271.
337. *Bethke P. M., Barton P. B.* Unit-cell dimension versus composition in the systems: PbS—CdS, PbS—PbSe, ZnS—ZnSe and $CuFeS_{1,90}$—$CuFeSe_{1,90}$.— U. S. Geol. Surv. Prof. Paper, 1961, N 424B, 261.
338. *Rossini F. D.* et al. Selected values of chemical thermodynamic properties. Circ. Nat. Bur. Stand., N 500. Washington, 1952.
339. *Turpin D., Perrot P., Tridot G.* Sur les solutions solides FeO—ZnO.— C. R. Acad. Sci., 1971, **C272**, N 23, 1863.
340. *Доброцветов Б. Л., Богословская Е. И.* Твердые растворы в системе вилемит — фаялит.— ДАН СССР, 1964, **158**, № 1, 189.
341. *Muan A.* The system ZnO—CoO—$SiO_2$ at 1 *atm.*—Carnegie Inst. Year Book, 1971, 69, p. 395.
342. *McClure D. S.* Distribution of transition metal cations in spinels.— J. Phys. Chem. Solids, 1957, **3**, 311.
343. *Dunitz J. D., Orgel L. E.* Electronic properties of transition metal oxides. II. Cation distribution among octahedral and tetrahedral sites.— J. Phys. Chem. Solids, 1957, **3**, 318.
344. *Бляссе Ж.* Кристаллохимия феррошпинелей. М., «Металлургия», 1968.
345. *Robie R. A., Waldbaum D. R.* Thermodynamic properties of mineral and related substances at 298, 15° K (25° C) and one atmosphere pressure and at higher temperatures.— U. S. Geol. Surv. Bull., 1968, N 1259.
346. *Строкатова С. Ф., Попов Г. П., Урусов В. С.* Определение пределов растворимости и теплот полиморфных переходов в твердых растворах типа MeO—Me'O.— Изв. высш. учеб. зав. Химия и хим. технология, 1974, **17**, № 2.
347. *Оргел Л.* Введение в химию переходных элементов. М., «Мир», 1964.
348. *Дей К., Селбин Д.* Теоретическая неорганическая химия. М., «Химия», 1971.
349. *Ступин Д. Ю., Гуриков Ю. В., Макаров Л. Л.* Энтальпии образования твердых растворов RbCl—CsCl, RbBr—CsBr и RbI—CsI.— В кн.: Термодинамические и термохимические константы. Л., «Наука», 1970, с. 91.
350. *Koski H.* Enthalpy of formation of the (Rb, Cs)Cl solid solution.— Suomen kemist., 1970, **43**, N 12, 482.
351. *Урусов В. С.* Изоморфная смесимость в многокомпонентных системах.— Геохимия, 1972, № 12.
352. *Prigogine I., Defay R.* Thermodinamique chimique, Maison Desoer Editions. Liege, 1950 (Русский перевод: *И. Пригожин, Р. Дефэй.* Химическая термодинамика. Новосибирск, «Наука», 1966).
353. *Малевский А. Ю.* О влиянии селена на изоморфные замещения серы теллуром в сульфидах.— ДАН СССР, 1963, **152**, № 1.
354. *Костов И.* Минералогия. М., «Мир», 1971.
355. *Bambauer H. U., Kroll H., Nager H. E., Pentinghaus H.* Feldspat — Mischkristalle. Eine Übersicht.— Bull. Soc. Franc. Mineral. Cristallogr., 1975, **97**, N 2—5.

356. *Chang L. L. Y., Brice W. R.* Subsolidus phase relations in aragonite-type carbonates. I. The system $CaCO_3$—$SrCO_3$—$BaCO_3$. II. The systems $CaCO_3$—$SrCO_3$—$PbCO_3$ and $CaCO_3$—$BaCO_3$—$PbCO_3$. III. The systems $MgCO_3$—$CaCO_3$—$BaCO_3$, $MgCO_3$—$CaCO_3$—$SrCO_3$ and $MgCO_3$—$SrCO_3$—$BaCO_3$.— Amer. Miner., 1971, **56**, N 9-10 (I); 1972, **57**, N 1-2 (II); 1973, **58**, N 11-12 (III).
357. *Goldsmith J. R., Graf D. L.* Subsolidus relations in the system $CaCO_3$—$MgCO_3$—$MnCO_3$.— J. Geol., 1960, **68**, N 3.
358. *Платонов А. Н., Марфунин А. С.* Об изоморфных замещениях в сфалеритах по спектроскопическим данным.— В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. М., «Наука», 1971, с. 268—281.
359. *Бокий Г. Б., Кравченко В. Б.* Кристаллохимические проблемы активации.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. Л., «Наука», 1973, с. 7—15.
360. *Франк-Каменецкий В. А.* Природа структурных примесей в минералах. Изд. ЛГУ, 1964.
361. *Бакакин В. В., Рылов Г. М., Белов Н. В.* О кристаллической структуре Li-содержащего берилла.— ДАН СССР, 1969, **188**, № 3, 659.
362. *Taylor W. H., Meek C. A., Jackson W. W.* The structures of the fibrous zeolites.— Z. Krist., 1933, **84**, 373.
363. *Barde R., Heuze A.* et al. Diagramme d'equilibria des phases solide et liquide du systeme $K_2SO_4$—$K_2CO_3$.— C. R. Acad. sci., 1967, **C265**, N 22, 1257.
364. *Михеева В. И., Запольский С. В.* Диаграмма плавкости системы KCl—$KBH_4$.— ДАН СССР, 1966, **171**, № 4, 872.
365. *Крёгер Ф.* Химия несовершенных кристаллов. М., «Мир», 1969.
366. *Урусов В. С.* Энергетические условия гетеровалентного сопряженного катион-анионного изоморфизма.— Геохимия, 1974, № 3.
367. *Лебедев В. И.* О состоянии кислорода, химической связи в силикатах и некоторых минералогических вопросах в связи с этим.— Вестн. ЛГУ. Сер. геол., 1948, № 3.
368. *Нефедов В. И.* Определение эффективного заряда атома в молекуле по смещениям линий рентгеновского эмиссионного спектра.— Журн. структ. химии, 1964, **5**, № 4, 651.
369. *Урусов В. С.* Связь эффективного заряда атомов кремния и кислорода со структурой и составом силиката.— Геохимия, 1970, № 2.
370. *Гребенщиков Р. Г.* Некоторые структурно-термодинамические закономерности анионного изоморфизма в поликомпонентных системах.— Геохимия, 1970, № 7.
371. *Левина М. Е., Новоселова А. В., Симанов Ю. П., Бакина Л. И.* Термическое и рентгенофазное изучение системы $K_2BeF_4$—$K_2SO_4$.— Журн. неорг. химии, 1956, № 1, 1638.
372. *Tedenac J.-Cl., Avinens C., Cot L., Maurin M.* Contribution a l'etude crystallographique du sel double $(NH_4)_2Cu(BeF_4)_2 \cdot 6H_2O$. Mise en evidence d'une solution solide de formule $(NH_4)_2Cu(SO_4)_{2-x}(BeF_4)_x \cdot 6H_2O$, avec $0 \leqslant x \leqslant 2$.— C. R. Acad. Sci., 1969, **C268**, N 3, 240.
373. *Бершов Л. В., Марфунин А. С., Минеева Р. М.* Электронно-парамагнитный резонанс тетраэдрического комплекса $MnF_4^{2-}$ в шеелите.— Журн. эксп. и теор. физ., 1965, **469**, № 9.
374. *Беляев И. Н., Шилов С. А.* Системы $KNbO_3$—$KMeF_3$(Me—Mg, Mn).— Журн. неорг. химии, 1969, **14**, вып 8, 2243.
375. *Левина М. Е., Заборенко К. Б., Володина А. В.* Использование эманационного метода для уточнения диаграммы состояния системы $Na_2BeF_4$—$Na_3PO_4$.— Вестн. МГУ. Сер. хим., 1967, № 2, 116.
376. *Гребенщиков Р. Г.* Структурная аналогия и взаимосвязь физико-химических свойств в силикатных и модельных системах. Л., 1967.
377. *Coulson C. A., Redei L. B., Stocker D.* The electronic properties of tetrahedral intermetallic compounds. I. Charge distribution.— Proc. Roy. Soc., 1962, **A270**, N 1342.
378. *Yim M. F.* Solid solutions in the pseudobinary (III—V) — (II—VI) — systems and their optical energy gaps.— J. Appl. Phys., 1969, **40**, N 6.

379. *Горюнова Н. А.* Химия алмазоподобных полупроводников. Изд-во ЛГУ, 1963.
380. *Горюнова Н. А.* Сложные алмазоподобные полупроводники. М., «Советское радио», 1968.
381. *Войцеховский А. В., Дробязко В. П., Митюрев В. К.* Твердые растворы арсенида индия с соединениями типа $A^{II}B^{VI}$ и некоторые их свойства.— В кн.: Химическая связь в полупроводниках. Минск, «Наука и техника», 1969, с. 244.
382. *Prener J. S., Williams F. E.* Self-activation and self-coactivation centres in zinc-sulfide phosphors.— J. Chem. Phys., 1956, **25**, N 1.
383. *Кузьмина Г. А., Семиколенова Н. А.* Условия образования твердых растворов полупроводниковых систем при гетеровалентном замещении.— Труды Иркутск. политехн. ин-та, 1967, вып. 37, ч. 1, 70.
384. *Kröger F. A.* Solid solutions in the ternary system ZnS—CdS—MnS.— Z. Krist., 1940, **102**, 132.
385. *Урусов В. С.* Гетеровалентные изоморфные замещения без изменения числа атомов в структуре с энергетической точки зрения.— Геохимия, 1974, № 6.
386. *Van Gool W., Piken A. G.* Lattice self-potentials and Madelung constants for some compounds.— J. Mater. Science, 1969, **4**, 95.
387. *Ярошевский А. А.* К структурной упорядоченности изоморфных смесей.— Геохимия, 1970, № 8, 945.
388. *Roy R.* Multiple ion substitution in the perovskite lattice.— J. Amer. Ceram. Soc., 1954, **37**, 581.
389. *Carmichael C. M.* The magnetic properties of ilmenite-hemalite crystals.— Proc. Roy. Soc., 1961, **A263**, 508.
390. *Rumble D.* Fe-Ti oxide minerals and behavior of oxygen during regional metamorphism.— Carnegie Inst. Year Book, 1971, **70**, p. 157.
391. *Lindsley D. H.* Delimitation of the hematite-ilmenite mischibility gap.— Bull. Geol. Soc. Amer., 1973, **84**, N 2, 657.
392. *Schröcke H.* Isomorphiebeziehungen in der Wolframitgruppe.— Beitrage Miner. Petrogr., 1960, **7**, 166.
393. *Schröcke H.* Heterotype Mischbarkeit zwischen Wolframit- und Columbitgruppe.— Beitrage Miner. Petrogr., 1961, **8**, 92.
394. *Brandt K.* X-ray studies on $ABO_4$ compounds of rutile type and $AB_2O_6$ compounds of columbite type.— Ark. Kemi. Mineral. Geol., 1943, **17A**, 8.
395. *Великодный Ю. А., Ковба Л. М., Трунов В. К.* О непрерывном ряде твердых растворов в системе $TiO_2$—$CrNbO_4$.— Журн. неорг. хим., 1967, **12**, 3212.
396. *Moore P. B.* Substitutions of the type $(Sb^{5+}_{0,5}\ Fe^{3+}_{0,5})Ti^{4+}$: the crystal structure of melanostibite.— Amer. Min., 1968, **53**, 1104.
397. *Годовиков А. А.* Висмутные сульфосоли. М., «Наука», 1972.
398. *Шишаков И. А., Дмитриева Л. П.* О природе твердых растворов в системе $BaSO_4$—$KMnO_4$.— ДАН СССР, 1967, **173**, № 6.
399. *Waldeck H., Baier E.* Preparation and investigation of $BaSO_4$—$KMnO_4$ crystals.— Kristall Technik, 1969, **4**, N 1, 57.
400. *Haven Y.* The solubility of $MgF_2$ in solid LiF.— Rec. Trav. Chim. Poys-Bas, 1950, **69**, N 12, 1505.
401. *Haven Y.* Conference on defects in crystalline solids. Bristol, 1954, p. 261; London, 1955.
402. *Pantaloni J.* Determination theoretique de l'enthalpie de solubilite a l'etat solide des halogenures alkalino-terreux dans les halogenures alcalins.— Rev. physique appl., 1969, **4**, 513.
403. *Коршунов Б. Г., Сафонов В. В., Дробот Д. В.* Диаграммы плавкости хлоридных систем. Справочник. Л., «Химия», 1972.
404. *Bowman R. C.* Solubility of divalent impurities in the alkali halides.— Phys. Rev. Lett., 1971, **26**, N 20, 1239.
405. *Trnka J.* Über den Einbau von Nickel in die Alkalichloride.— Czech. J. Phys., 1971, **B21**, 651.

406. *Крейнин О. Л., Николаева Л. Е., Розин К. М.* и др. О механизме взаимодействия примеси с растущим кристаллом.— В кн.: Механизм и кинетика кристаллизации. Минск, «Наука и техника», 1969, с. 290—298.
407. *Крейнин О. Л., Розин К. М., Шаскольская М. П.* О равновесных коэффициентах распределения катионных примесей в щелочногалоидных кристаллах.— В кн.: Рост кристаллов, т. 9. «Наука», 1972, с. 167—170.
408. *Крейнин О. Л., Розин К. М.* Коэффициенты распределения двухвалентных примесей в щелочногалоидных кристаллах.— Кристаллография, 1973, **18**, № 2, 432.
409. *Brown N., Hoodless I. M.* Ionic conductivity in NaCl—$SrCl_2$ and NaCl—$BaCl_2$ crystals.— J. Phys. Chem. Solids, 1967, **28**, N 11, 2297.
410. *Laredo E., Dartyge E.* Ionic conductivity of NaCl: $SrCl_2$ crystals.— J. Chem. Phys., 1970, **53**, N 6, 2214.
411. *Laredo E., Dartyge E.* Migration of cation vacancies in NaCl crystals highly doped with $Sr^{2+}$.— Solid St. Commun., 1969, **7**, 1225.
412. *Allnatt A. R., Jacobs P. W. M.* Conductance of potassium chloride in the solid state.— Trans. Farad. Soc., 1962, **58**, 116.
413. *Bathman S. J., Barr L. W.* et al. Diffusion and conductivity in the NaCl—$ZnCl_2$ system.— Philos. Mag., 1966, **14**, N 129, 501.
414. *Lidiard A. B.* Point defects in ionic crystals.— Comments Solid State Phys., 1969, **2**, N 1, 15.
415. *Zintl E., Udgard A.* Über die Mischkristallbildung zwischen einigen sabzartigen Fluoriten von Verschiedenen Formeltypus.— Z. anorg. allg. Chem., 1939, **240**, 150.
416. *Croato U., Bruno M.* Edifici cristallini con disordine reticolare. Fluoruro di piombo e bismuto. Nota II.— Gass. chim. Ital., 1944, **74**, 20.
417. *Roy D., Roy R.* Controlled massively defective crystalline solutions with the fluorite structure.— J. Electrochem. Soc., 1964, **111**, N 4, 421.
418. *Бацанов С. С., Кобец Л. И., Кушкова А. С.* Кристаллохимическое исследование твердых растворов $CaF_2$ с окислами, оксифторидами и фторидами тербия.— Кристаллография, 1968, **13**, № 3, 422.
419. *Hohn H., Semann W., Kohn H.* Zur Mischkristallbildung in den systemen $CaF_2/YF_3$, $CaF_2/LaF_3$, $SrF_2/LaF_3$ und $BaF_2/LaF_3$.— Z. anorg. allg. Chem., 1969, **369**, 48.
420. *Тютин М. С., Никитинская Т. И.* и др. Изменение объема решетки флюорита, вызванное точечными дефектами.— Физика тв. тела, 1968, **10**, № 6, 1898.
421. *Short J., Roy R.* Confirmation of defect character in calcium fluoride-yttrium fluoride crystalline solutions.— J. Phys. Chem., 1963, **67**, N 9, 1860.
422. *Александров В. Б., Гарашина Л. С.* Новые данные о структуре твердых растворов $CaF_2$—$TRF_3$.— ДАН СССР, 1969, **189**, № 2, 307.
423. *Cheethman A. K., Fender B. E. F.* et al. Defect structure of fluorite compounds containing excess anions.— Sol. St. Commun., 1970, N 3, 171.
424. *Hund F.* Die Fluoritphase in System $ZrO_2$—CaO. Ihre Fehlordnung und das Auftreten elektrischer Leitfähigkeit.— Z. physik. Chem., 1952, **199**, 1/3, 142.
425. *Baukal W., Scheidegger R.* Gitterkonstanten der kubischen festen Lösungen $ZrO_2$—CaO und $ZrO_2$—$Y_2O_3$.— Ber. Dtsch. keram. Ges., 1968, **45**, N 12, 610.
426. *Филатов С. К., Франк-Каменецкий В. А.* Кристаллохимический предел замещения Zr—Ca в двуокиси циркония на базе флюоритового мотива.— Кристаллография, 1970, **15**, № 1, 176.
427. *Franklin A. D.* Born-model calculation of point defects formation energies of alkaline-earth fluorides.— Proc. Brit. Ceram. Soc., 1967, N 9, 15.
428. *Franklin A. D.* Born model calculation of enthalpies of solution in $CaF_2$.— J. Amer. Ceram. Soc., 1967, **50**, N 12, 648.
429. *Ure R. W.* Ionic conductivity of calcium fluoride crystals.— J. Chem. Phys., 1957, **26**, N 6, 1363.
430. *Ипполитов Е. Г., Гарашина Л. С., Маклачков А. Г.* О флюоритовых фазах в системах $CaF_2$—$ZnF_3$, $SrF_2$—$ZnF_3$, $BaF_2$—$ZnF_3$.— Изв. АН СССР, Неорг. мат., 1967, **3**, № 1, 73.

431. *Ипполитов Е. Г., Гарашина Л. С., Жигарновский Б. Н.* Исследование систем $MeF_2$—$ZnF_3$.— Изв. СО АН СССР. Сер. хим., 1968, № 4, 49.
432. *Ипполитов Е. Г., Гарашина Л. С., Жигарновский Б. Н.* О типах фазовых диаграмм систем $MeF_2$—$ZnF_3$.— Докл. АН СССР, 1967, **173**, № 1.
433. *Чеботин В. Н.* Энергии образования дефектов в решетках некоторых окислов со структурой типа флюорита.— Труды Ин-та электрохимии Уральского филиала АН СССР, 1965, вып. 7, 115.
434. *Das T. P.* Theory of crystalline fields of iron-group ions in solid solutions.— Phys. Rev., 1965, **140**, N 6, 1957.
435. *Воробьев А. Ф., Умярова Р. С., Урусов В. С.* Энтальпии растворения хлоридов магния и лития и их смесей в воде.— Журн. общ. химии, 1974, **44**, № 3.
436. *Урусов В. С., Умярова Р. С., Воробьев А. Ф.* Термохимическое исследование гетеровалентных твердых растворов LiCl—$MgCl_2$.— Геохимия, 1973, № 8.
437. *Умярова Р. С., Урусов В. С., Тобелко К. И., Слуцкий А. Б.* Физико-химическое и рентгенографическое изучение системы LiCl—$MgCl_2$.— Журн. физ. химии, 1974, 48, № 8.
438. *Умярова Р. С., Воробьев А. Ф., Урусов В. С.* Термохимическое исследование твердых растворов LiCl—$MnCl_2$.— Геохимия, 1975, № 1.
439. *Bruni G., Ferrari A.* Solid solutions between compounds of elements with different valences — LiCl and $MgCl_2$.— Rend. Accad. Lincei, 1925, **2**, 457.
440. *Ferrari A.* The crystalline lattices of LiCl and $MgCl_2$ and their isomorphism.— Rend. Accad. Lincei, 1925, **1**, 664.
441. *Bruni G., Ferrari A.* Isomorfismo fra composti di elementi a valenza diversa.— Z. Krist., 1934, **89**, 499.
442. *Кузнецова Л. К., Стрелец Х. Л.* Исследование диаграммы состояния, электропроводности и плотности $MgCl_2$—LiCl.— В кн.: Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков. Л., «Химия», 1968, с. 85.
443. *Воробьев А. Ф., Монаенкова А. С., Капитонова Т. А., Скуратов С. М.* Энтальпии растворения хлорида и перхлората бария в воде.— Журн. неорг. хим., 1966, **11**, вып. 4.
444. *Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М.* Статистическая физика. М.— Л., Гостехиздат, 1951.
445. *Никс Ф., Шокли В.* Процессы упорядочения в сплавах.— Успехи физ. наук, 1938, **20**, 344, 536.
446. *Lipson H.* Progress in metal physics, v. 2, 1950.
447. *Кривоглаз М. А., Смирнов А. А.* Теория упорядочивающихся сплавов. М., Изд. физ.-мат. лит., 1958.
448. *Гинье А.* Неоднородные металлические твердые растворы. М., ИЛ, 1962.
449. *Чудинова С. А., Шиврин О. Н.* Распределение атомов металлов в твердом растворе NiO—MgO.— Журн. неорг. хим., 1969, **14**, вып. 4, 1105.
450. *Чудинова С. А., Кузькина С. П., Шиврин О. Н.* Кинетика установления порядка в твердом растворе NiO—MgO.— Физика тв. тела, 1969, **11**, вып. 8, 2375.
451. *Чудинова С. А., Кузькина С. П., Шиврин О. Н.* Особенности атомного расположения в системе MgO—MnO.— Физика тв. тела, 1970, **12**, вып. 9, 2519.
452. *Чудинова С. А., Шиврин О. Н.* Рентгенографическое исследование локального порядка в системе MnO—ZnO.— Физика тв. тела, 1972, **14**, вып. 5, 1514.
453. *Cowley J. M.* An approximate theory of order in alloys.— Phys. Rev., 1950, 77, 669.
454. *Cowley J. M.* Short-range order and long-range order parameters.— Phys. Rev., 1965, **138**, 1384.
455. *Ария С. М., Хернбург М. М.* Энергия связи металл — металл в решетках ненасыщенных окислов элементов дополнительных подгрупп.— Журн. неорг. хим., 1964, **9**, 1525.

456. *Лукиных Н. Л., Рыбакова Г. А.* Магнитная восприимчивость твердых растворов закиси никеля в окиси магния.— Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим., 1965, № 16, 123.
457. *Ария С. М., Балашова Е. П., Васильев Я. В., Павлинова Л. А.* Магнитная восприимчивость твердых растворов $Fe_2O_3$—$Al_2O_3$ и $Cr_2O_3$—$Al_2O_3$.— Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим., 1967, № 16, 173.
458. *Ария С. М., Брач Б. Я., Хейфец Н. В.* Магнитная восприимчивость твердых растворов закиси железа в окиси магния.— Физика тв. тела, 1968, **10**, № 9, 2683.
459. *Ария С. М., Лукиных Н. Л., Павлинова Л. А.* Распределение атомов переходного металла в твердых растворах MnO—MgO и CoO—MgO по данным о их магнитной восприимчивости.— Вестн. ЛГУ. Сер. физ. хим., 1969, № 4, 100.
460. *Ария С. М., Столяров Н. В., Суворов А. В., Томберг С. Э.* Магнитный критерий связи металл — металл.— Журн. физ. хим., 1970, **44**, № 11, 2948.
461. *Логинов Г. М., Кедрова Л. С., Давыденко Н. Г.* Магнитная восприимчивость разбавленных растворов CoO—MgO при 78—450° К.— Журн. физ. хим., 1974, **48**, № 1, 222.
462. *Ария С. М., Винтруфф В., Лукиных Н. А.* Спектры ЭПР твердых растворов MnO—MgO, CoO—MgO и NiO—MgO.— Вестн. ЛГУ. Сер. физ.-хим., 1969, № 22, 87.
463. *Chovino E., Sardos R., Chastanet R.* Etude de l'absorbtion et de la dispersion de resonance paramagnetique electroniqie des solutions solides MnO—MgO et NiO—MgO en bande X.— C. R. Acad. Sci., 1971, **273B**, N 13, 557.
464. *Герасимова Г. Ф., Кейер Н. П.* Изучение особенностей образования твердых растворов MgO—NiO методом ЭПР.— Кинетика и катализ, 1969, **10**, № 6, 1259.
465. *Ангелов С., Герасимова Г. Ф., Мастихин В. М., Кейер И. П.* О распределении ионов никеля по узлам катионной подрешетки твердого раствора MgO—NiO по данным ЭПР.— Кинетика и катализ, 1971, **12**, № 6, 1533.
466. *Калямин А. В., Лурье Б. Г., Маршак Л. А., Мурин А. Н.* Исследование системы $\alpha$-$Al_2O_3$—$Fe_2O_3$ с помощью эффекта Мессбауэра.— Физика тв. тела. 1972, **14**, № 12, 3682.
467. *Tikkanen M. N., Makkonen R.* Über die nichtstöchimetrische Fehlordnung des Mischkristallsystems FeO—MgO.— Reactivity of solids, 5, Int. Symp., Munich, 1964, p. 313.
468. *Roth W. L.* On the nature of defects in the magnetic structure of wüstite.— J. Appl. Phys., 1959, **30**, 303.
469. *Roth W. L.* Defects in the crystal and magnetic structures of ferrous oxide.— Acta Cryst., 1960, **13**, 140.
470. *Ария С. М., Гроссман Г.* Химия соединений переменного состава. V. Химическое строение закиси железа по данным о магнитных свойствах окислов железа при высоких температурах.— Журн. неорг. хим., 1956, **1**, 2210.
471. *Libowitz G. G.* Energetics of nonstoichiometry in crystalline inorganic compounds.— Nat. Bur. Stand. Spec. Publ., 1968, N 296, 109.
472. *Manenc J.* Existence d'une substructure dans le profoxyde de fer.—J. Phys. Radiu, 1963, **24**, 447.
473. *Manenc J., Bourgeot J., Bernard J.* Quelgues observations concernant la structure du protoxyde de fer.— C. R. Acad. Sci., 1963, **256**, N 4, 931.
474. *Manenc J., Bourgeot J., Toshio H.* Etude par diffraction des rayons X du stade de pre-precipitation dans le protoxyde de fer.— C. R. Acad. Sci., 1964, **258**, N 17, 4263.
475. *Koch F., Cohen J. B.* The defect structure of $Fe_{1-x}O$.— Acta Cryst., 1969, **B25**, 275.
476. *Кураш В. В., Гольданский В. И., Малышева Т. В., Урусов В. С.* Изучение мессбауэровского спектра вюстита при низких температурах.— Неорг. матер., 1972, 8, № 7, 1336.
477. *Ария С. М., Брач Б. Я., Владимирова В. А.* Электропроводность твердых растворов закиси железа в окиси магния.— Неорг. матер., 1967, 3, № 11, 2118.

478. *Hansen K. W., Cutler J. B.* Electrical conductivity in $Fe_{1-x}O$—MgO solid solutions.— J. Amer. Ceram. Soc., 1966, 49, N 2, 100.
479. *Михайлов Г. Г., Гуревич С. Ю., Кожуров В. А., Лыкасов А. А.* О неразличимости ионов железа в магнезиовюстите.— Журн. физ. хим., 1969, 43, № 12, 3126.
480. *Pipkorn D. N., Leider H. D.* Mössbauer effect in MgO : $Fe^{2+}$; Low-temperature quadrupole splitting.— Bull. Amer. Phys. Soc., 1966, 11, N 1, 49.
481. *Simkin D. J., Ficalora P. J., Bernheim R. A.* $^{57}Fe$ quadrupole interaction and superparamagnetism of $Fe^{2+}$ in crystals of MgO.— Phys. Lett., 1965, 19, N 7, 536.
482. *Leider H. R., Pipkorn D. H.* Mössbauer effect in MgO : $Fe^{2+}$; Low-temperature quadrupole Splitting.— Phys. Rev., 1968, 165, N 2, 494.
483. *Валов М. П., Каплин Д. Ф.* Мессбауэровские спектры твердых растворов закиси железа в окиси магния.— Изв. СО АН СССР, 1969, № 12, вып. 5, 13.
484. *Bhide V. G., Tambe B. R.* Investigation of the MgO : Fe system using the Mössbauer effect.— J. Mater. Sci., 1969, 4, N 11, 955.
485. *Бокштейн Б. С., Жуховицкий А. А., Кожеуров В. А., Лыкасов А. А., Никольский Г. С.* Исследование вюстита методом Мессбауэра.— Журн. физ. хим., 1972, 46, № 4, 878.
486. *Кураш В. В., Гольданский В. И., Малышева Т. В., Урусов В. С., Кузнецов Л. М., Московкина Л. А.* Исследование твердых растворов MgO — $Fe_{1-x}O$ с помощью эффекта Мессбауэра.— Неорг. матер., 1971, 7, № 9, 1574.
487. *Banerjee S. K., O'Reilly W., Gibb T. C., Greenwood N. N.* The behaviour of ferrous ions in iron-titanium spinels.— J. Phys. Chem. Solids, 1967, 28, N 7, 1323.
488. *Greenwood N. N., Howe A. T., Menil F.* Mössbauer studies of order and disorder in rutile and trirutile compounds derived from $FeF_2$.— J. Chem. Soc., A, 1971, N 13, 2218.
489. *Brühl H. G., Schmidt W.* Short range order parameters for ternary zinc-blende substitutional solid solutions.— Krist. Techn., 1973, 8, N 1—3, 127.
490. *Бублик В. Т., Горелик С. С., Капустина М. Д.* Исследование ближнего порядка в твердых растворах HgTe—CdTe и HgSe—HgTe.— Неорг. матер., 1971, 7, № 9, 1507.
491. *Уманский Я. С., Фадеева В. И.* Диффузное рассеяние рентгеновских лучей твердым раствором NbC—TaC.— Физ. мет. и металловед., 1965, 19, № 3, 473.
492. *Уманский Я. С., Фадеева В. И.* Влияние примеси WC на ближнее расслоение в твердом растворе TaC—NbC.— Неорг. матер., 1966, 2, № 1, 82.
493. *Кацнельсон А. А., Горбачева Т. Б.* Ближний порядок в твердом растворе TiC—WC.— Физ. мет. и металловед., 1971, 32, № 4, 742.
494. *Ормонт Б. Ф.* Современное содержание стехиометрических законов. Фазы и соединения переменного состава. Нестехиометрические соединения.— В кн.: Соединения переменного состава, гл. I. Л., «Химия», 1969.
495. *Феофилов П. П., Каплянский А. А.* Скрытая оптическая анизотропия кубических кристаллов, содержащих локальные центры, и методы ее исследования.— Успехи физ. наук, 1962, 26, вып. 2.
496. *Винокуров В. М.* ЭПР-спектроскопия и изоморфизм в минералах.— В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. М., «Наука», 1971, с. 172.
497. *Осико В. В.* Термодинамика оптических центров в кристаллах $CaF_2$—$TR^{3+}$.—Физика тв. тела, 1965, 7 вып. 5, 1294.
498. *Heist R. H., Fong F. K.* Maxwell-Boltzmann distribution of $M^{3+}$—$F^-$ — interstitial pairs in fluorite-type lattices.— Phys. Rev., 1970, 1B, N 7, 2970.
499. *Кожеуров В. А.* Термодинамика металлургических шлаков. М., Металлургиздат, 1955.
500. *Перчук Л. Л.* Равновесия породообразующих минералов. М., «Наука», 1970.

501. *Mueller R. T.* Energetics of certain silicate solid solutions.— Geoch. Cosmoch. Acta, 1962, **26**, 581.
502. *Banno S., Matsui Y.* Eclogite types and partition of Mg, Fe and Mn between clinopyroxenes and garnet. Proc. Japan, Acad., 1965, **41**, N 8.
503. *Banno S., Matsui Y.* Thermodynamic properties of intracrystalline exchange solid solution.— Proc. Japan, Acad., 1967, **43**, N 8.
504. *Банно Ш., Матсуи И.* Упорядочение силикатных твердых растворов при внутрикристаллическом обменном равновесии.— В кн.: Очерки физико-химической петрологии, т. I. М., «Наука», 1969.
505. *Перчук Л. Л., Рябчиков И. Д.* Фазовое соответствие в минеральных системах. М., «Недра», 1976.
506. *Перчук Л. Л., Суриков В. В.* Термодинамические проблемы распределения катионов в сверхструктурах минералов.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970, № 9.
507. *Saxena S. K.* Thermodynamics of rock-forming crystalline solutions. Springer — Verlag, Berlin— N. Y., 1973.
508. *Hoppe R.* Über Madelungkonstanten.— Angew. Chem., 1966, 5, N 1, 95.
509. *Burns R. G.* Mineralogical applications of crystal field theory. Cambridge Univ. Press, Cambridge, 1970.
510. *Бернс Р. Д., Кларк Р. Х., Файф В. С.* Теория кристаллического поля и некоторые ее геохимические приложения.— В кн.: Химия земной коры, т. 2. М., «Наука», 1964, с. 88—106.
511. *Грум-Гржимайло С. В.* Спектры кристаллов, содержащих ионы группы железа.— В кн.: Спектроскопия кристаллов. М., «Наука», 1966, с. 156—167.
512. *Марфунин А. С., Минеева Р. М.* и др. Оптическая и мессбауэровская спектроскопия железа в породообразующих минералах.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1967, № 10, 86.
513. *Кураш В. В., Урусов В. С., Малышева Т. В., Александров С. М.* О причинах упорядочения магния и железа в изоморфном ряду людвигит — вонсенит.— Геохимия, 1972, № 2, 148.
514. *Марфунин А. С.* Введение в физику минералов. М., «Недра», 1974.
515. *Wood B. J., Strens R. G. J.* The orthopyroxene geobarometer.— Earth Planet. Sci. Lett., 1971, **11**, N 1, 1.
516. *Марфунин А. С., Минеева Р. М.* Процессы внутри- и межкристаллического распределения в породообразующих силикатах по вычисленным и экспериментальным (ЭПР, оптическим, месбауэровским) решеточным суммам.— В кн.: 1-й междунар. геохим. конгресс, т. 3, кн. I. М., «Наука», 1972, с. 161—167.
517. *Минеева Р. М.* Потенциалы структурно-неэквивалентных положений в породообразующих силикатах. Расчет кулоновских потенциалов.— Докл. АН СССР, 1973, **210**, № 6, 1443.
518. *Минеева Р. М.* Расчет потенциалов с учетом перекрывания и связь их с распределением катионов в боратах серии людвигита — вонсенита.— Геохимия, 1974, № 2.
519. *Ghose S., Hollner E.* The crystal structure of grunerite and observation on the Fe—Mg distribution.— J. Geol., 1959, **67**, 691.
520. *Ghose S.* A crystal structure of a cummingtonite.— Acta Cryst., 1961, **14**, 622.
521. *Ghose S.* The nature of $Mg^{2+}$—$Fe^{2+}$ distribution in some ferromagnesian silicate minerals.— Amer. Min., 1962, **47**, N 3-4.
522. *Hanke K.* Beitrage zu Kristallstrukturen vom Olivin-Typ.— Beitr. Miner. Petrol., 1965, **11**, 535.
523. *Brown C. E., Prewitt C. T.* High-temperature crystal chemistry of hortonolite.— Amer. Min., 1973, **58**, N 7-8, 577. *Smith J. R., Hazen R. M.* The crystal structures of foresterite and hortonolite at several temperatures up to 900° C.— Amer. Min., 1973, **58**, N 7-8, 588.
524. *Finger L. W.* Fe/Mg ordering in olivines.— Carnegie Inst. Year Book, 1970, 69, p. 302.

525. *Finger L. W., Virgo D.* Confirmation of Fe/Mg ordering in olivines.— Carnegie Inst. Year Book, 1971, 70, p. 221.
526. *Wenk H. R., Raymond K. N.* Four new structure refinements of olivine.— Z. Krist., 1973, **137**, N 1, 86.
527. *Ghose S.* $Mg^{2+}$—$Fe^{2+}$ order in an orthopyroxene $Mg_{0,93}Fe_{1,97}Si_2O_6$.— Z. Krist., 1965, **122**, 81.
528. *Peacor D. R.* Refinement of crystal structure of a pyroxene of formula $M_IM_{II}(Si_{1,5}Al_{0,5})O_6$.— Amer. Min., 1967, **52**, 31.
529. *Morimoto N., Kichuro K.* The crystal structure of orthoenstatite.— Z. Krist., 1969, **129, 65**.
530. *Morimoto N., Güven N.* Refinement of the crystal structure of pigeonite.— Amer. Min., 1970, **55**, N 7-8, 1195.
531. *Gay P., Bancroft G. M.. Bown M. G.* Diffraction and Mössbauer studies of minerals from lunar soils and rocks.— Science, 1970, **167**, N 3918, 626.
532. *Burnham C. W., Ohashi Y., Hafner S. S., Virgo D.* Cation distribution and atomic thermal vibrations in an iron-rich orthopyroxene.— Amer. Min., 1971, **56**, N 5-6, 850.
533. *Clark J. R., Appleman D. E., Papike J. J.* Crystalchemical characterization of clinopyroxene based on eight structure refinements.— Miner. Soc. Amer. Spec. Pap., 1969, **2**. 31.
534. *Косой А. Л., Франк-Каменецкий В. А.* Об определении характера заполнения позиций изоморфными элементами.— Кристаллография, 1973, **18**, вып. 4, 737.
535. *Fischer K. F.* A further refinement of the crystal structure of cummingtonite $(Mg, Fe)_7(Si_4O_{11})_2(OH)_2$.— Amer. Min., 1966, **51**, 814.
536. *Finger L. W., Zoltai T.* Cation distribution in grunerite.— Trans. Amer. Geoph. Union, 1967, **48**, 233.
537. *Papike J. J., Clark J. R.* The crystal structure and cation distribution of glaucophane.— Amer. Min., 1968, **53**, N 7-8. 1156.
538. *Whittaker E. J. W.* The structure of the orthorhombic amphibole holmquistite— Acta Cryst., 1969, **B25**, N 2, 394.
539. *Finger L. W.* The crystal structure and cation distribution of a grunerite.— Min. Soc. Amer. Spec. Pap., 1969, **2**, 95.
540. *Papike J. J., Ross M., Clark J. R.* Crystalchemical characterization of clinoamphiboles based on five new structure refinements.— Miner. Soc. Amer. Spec. Pap., 1969, **2**, 117.
541. *Papike J. J.. Ross M.* Gedrites: crystal structures and intracrystalline cation distributions.— Amer. Min., 1970, **55**, N 11-12, 1945.
542. *Мокеева В. И.* Уточнение структуры людвигита $(Mg^{2+}_{1,85}Fe^{2+}_{0,15}Fe^{3+}_{0,60}Al_{0,40}\cdot BO_3O_2$ и распределение $Mg^{2+}$ и $Fe^{2+}$ по катионным позициям структуры.— Геохимия, 1968, № 8.
543. *Мокеева В. И., Александров С. М.* Распределение $Mg^{2+}$ и $Fe^{2+}$ в структурах боратов серии людвигит — вонсенит.— Геохимия, 1969, № 4.
544. *Ghose S., Hafner S.* $Mg^{2+}$—$Fe^{2+}$ distribution in metamorphic and volcanic orthopyroxenes.— Z. Krist., 1967, **125**, 157.
545. *Bancroft G. M., Burns R. G., Howie R. A.* Determination of the cation distribution in the orthopyroxene series by the Mössbauer effect.— Nature, 1967, **213**, 1221.
546. *Bancroft G. M., Maddock A. G., Burns R. G.* Applications of the Mössbauer effect to silicate mineralogy. I. Iron silicates of known crystal structure.— Geoch. Cosmoch. Acta. 1967, **31**, N 11, 2219.
547. *Bancroft G. M., Maddock A. G., Burns R. G., Strens R. G. J.* Cation distribution in antophylite from Mössbauer and infrared spectroscopy.— Nature, 1966, **212**, 913.
548. *Bancroft G. M., Burns R. G., Maddock A. G.* Determination of cation distribution in the commingtonite-grunerite series by Mössbauer spectra.— Amer. Min., 1967, **52**, N 7-8, 1009.
549. *Evans R. J., Ghose S., Hafner S.* Hyperfine splitting of $^{57}Fe$ and Mg—Fe order-disorder in orthopyroxenes ($MgSiO_3$—$FeSiO_3$ solid solutions.— J. Geol., 1967, **75**. 306.

550. *Whitefield H. J., Freeman A. G.* Mössbauer study of amphiboles.— J. Inorg. Nucl. Chem., 1967, **29**, N 4, 903.
551. *Dundon R. W., Walter L. S.* Ferrous ion order-disorder in meteoritic pyroxenes and the metamorphic history of chondrites.— Earth Planet. Sci. Lett., 1967, **2**, N 4, 372.
552. *Virgo D., Hafner S. S.* Reevaluation of the cation distribution in orthopyroxenes by the Mössbauer effect.— Earth Planet., Sci. Lett., 1968, **4**. 4, 265.
553. *Ермаков А. Н., Александров С. М., Кураш В. В., Малышева Т. В.* Исследование изоморфизма магния и железа в боратах серии людвигита — вонсенита методом ГР-спектроскопии.— Геохимия, 1969, № 10.
554. *Малышева Т. В., Кураш В. В., Ермаков А. Н.* Исследование изоморфизма $Mg^{2+}$—$Fe^{2+}$ в оливинах методом гамма-резонансной мессбауэровской спектроскопии.— Геохимия, 1969, № 11.
555. *Малышева Т. В., Кураш В. В., Ермаков А. Н., Лаврухина А. К.* Определение упорядочения $Fe^{2+}$, Mg в оливинах из палласитов при помощи мессбауэровской спектроскопии.— Геохимия, 1971, № 3.
556. *Hafner S. S., Virgo D.* On the cooling history of orthopyroxenes.— Science, 1969, **165**, 285.
557. *Bush W. R., Hafner S. S., Virfo D.* Some ordering of iron and magnesium at the octahedrally coordinated sites in a magnesium-rich olivine.— Nature, 1970, **227**, 1339.
558. *Virgo D., Hafner S. S.* Temperature-dependent Mg, Fe distribution in a lunar olivine.— Earth Planet. Sci. Lett., 1972, **14**, 305.
559. *Virgo D., Hafner S. S.* $Fe^{2+}$, Mg order-disorder in heated orthopyroxenes.— Miner. Soc. Amer. Spec. Pap., 1969, **2**, 67.
560. *Bancroft G. M., Burns R. G.* Mössbauer and absorption spectral study of alkali amphiboles.— Min. Soc. Amer. Spec. Pap., 1969, **2**, 137.
561. *Virgo D., Hafner S. S.* $Fe^{2+}$, Mg order-disorder on natural orthopyroxenes.— Amer. Min., 1970, **55**, N 1-2, 201.
562. *Hafner S. S., Virgo D.* Temperature-dependent cation distributions in lunar and terrestrial pyroxenes.— Proc. Apollo-11 Lunar Sci. Conf., 1970, 3, 2183.
563. *Hafner S. S., Virgo D., Warburton D.* Cation distributions and cooling history of clinopyroxenes from Oceanus Procellarum.— Proc. Sec. Lunar Sci. Conf., 1971, **1**, 91.
564. *Virgo D.* Preliminary fitting of $^{57}Fe$ Mössbauer spectra of synthetic Mg-Fe richterites.— Carnegie Inst. Year Book, 1972, **71**, p. 530.
565. *Hafner S. S., Ghose S.* Iron and magnesium distribution in cummingtonites $(Fe, Mg)_7Si_8O_{22}(OH)_2$.— Z. Krist., **133**, 1971, 301.
566. *Ghose S., Weidner J. R.* $Mg^{2+}$—$Fe^{2+}$ order-disorder in cummingtonite $(Mg, Fe)_7Si_8O_{22}(OH)_2$: a new geothermometer.— Earth. Planet. Sci. Lett., 1972, **16**, N 3, 346.
567. *Марфунин А. С., Мкртчян А. Р., Наджарян Г. Н., Нюссик Д. М., Платонов А. Н.* Оптические и мессбауэровские спектры железа в турмалинах.— Изв. АН СССР. Сер. геол., 1970, № 2, 146.
568. *Христофоров К. К., Никитина Л. П.* и др. Распределение железа в структурах кальциевых амфиболов по данным мессбауэровской спектроскопии.— ДАН СССР, 1973, **210**, № 4.
569. *Екимов С. П., Крижанский Л. М., Никитина Л. П., Христофоров К. К.* Характер мессбауэровских спектров и некоторые структурные особенности природных моноклинных пироксенов.— Геохимия, 1973, № 5, 761.
570. *Крижанский Л. М., Никитина Л. П., Христофоров К. К.* Распределение $Fe^{2+}$ и геометрия катион-кислородных полиэдров в структурах ромбических пироксенов.— Геохимия, 1974, № 1.
571. *Малышева Т. В., Кураш В. В., Лаврухина А. К., Акользина Л. Д.* Исследование пироксенов в метеоритах методом мессбауэровской спектроскопии.— Метеоритика, 1972, вып. 31, 101.
572. *Duncan J. F., Johnson J. H.* The determination of the cation distribution in olivine from single crystal Mössbauer studies.— Austral. J. Chem., 1973, **26**, N 2, 231.

573. *Грум-Гржимайло С. В., Бокша О. Н., Варина Т. М.* Спектр поглощения оливина.— Кристаллография, 1969, **14**, вып. **2**, 339.
574. *Lewis J. F., White W. B.* Correlation of optical spectra with structural environment of $Fe^{2+}$ in pyroxenes.— Trans. Amer. Geophys. Soc., 1967, **48**, N 1, 233.
575. *Bancroft G. M., Burns R. G.* Interpretation of the electronic spectra of iron in pyroxenes.— Amer. Min., 1967, **52**, 1278.
576. *Burns R. G., Greaves C.* Correlations of infrared and Mössbauer site population measurements of actinolites.— Amer. Min., 1971, 56, N 11-12, 2010.
577. *Burns R. G., Huggins F. E.* Cation determinative curves for Mg — Fe — Mn olivines from vibrational spectra.— Amer. Min., 1972, **57**, N 5-6, 967.
578. *Huggins F. E.* Cation order in olivines: evidence from vibrational spectra.— Chem. Geol., 1973, **11**, N 2, 99.
579. *Христофоров К. К., Никитина Л. П.* Исследование ромбических пироксенов методом ИК-спектроскопии.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1974, № 28, вып. 2.
580. *Saxena S. K., Ghose S.* $Mg^{2+}$—$Fe^{2+}$ order-disorder and the thermodynamics of the orthopyroxene crystalline solutions.— Amer. Min., 1971, **56**, N 3-4, 532.
581. *Saxena S. K.* Retrieval of thermodynamic data from a study of intercrystalline and intracristalline ion exchange equilibrium.— Amer. Min., 1972, **57**, N 11-12, 1782.
582. *Ghose S.* A schema of cation distribution in the amphiboles.— Min. Mag., 1965, **35**, N 269.
583. *Whittaker E. J. W.* Madelung energies and site preferences in amphiboles. I.— Amer. Min., 1971, 56, N 5-6, 980.
584. *Raymond M.* Madelung constants of selected silicates.— Carnegie Inst. Year Book, 1971, 70, p. 225.
585. Chemical applications of Mössbauer spectroscopy. N. Y.— L., Acad. Press, 1968.
586. *Grover J. E., Orville P. M.* The partitioning of cations between coexisting single and multisite phases with application to the assemblages: orthopyroxene-clynopyroxene and orthopyroxene-olivine.— Geoch. Cosmoch. Acta, 1969, **33**, 205.
587. *Navrotsky A.* The intracrystalline cation distribution and the thermodynamics of solid solution formation in the system $FeSiO_3$—$MgSiO_3$.— Amer. Min., 1971, **56**, N 1-2, 201.
588. *O'Nions R. K., Smith D. G.* Bonding in silicates: an assessment of bonding in orthopyroxene.— Geoch. Cosmoch. Acta, 1973, **37**, N 2, 249.
589. *Борисов С. В., Клевцова Р. Ф.* О кристаллической структуре TR-Sr-апатита.— Журн. структ. хим., 1963, **4**, 629.
590. *Клевцова Р. Ф.* О кристаллической структуре стронций-апатита.— Журн. структ. хим., 1964, **5**, 318.
591. *Клевцова Р. Ф., Борисов С. В.* Кристаллическая структура беловита.— Журн. структ. хим., 1964, **5**, 151.
592. *Neurgaonkar R. R.* Structural and optical properties of (Ca, Mg) and (Ca, Be)-fluorophosphates, Ind.— J. Pure Appl. Phys., 1969, **7**, N 7, 480.
593. *Винокуров В. М.* Некоторые кристаллохимические закономерности изоморфизма ионов $Mn^{2+}$, $Fe^{3+}$ и $Cd^{3+}$ в ряде минералов по данным ЭПР.— Мин. сб. Львовск. ун-та, 1966, **20**, 3, 434.
594. *Warren R. W.* EPR of $Mn^{2+}$ in calcium fluorophosphate. I. The Ca(II) site.— Phys. Rev., 1970, **2B**, 4383.
595. *Hang Nam Ok.* Mössbauer studies of natural apatite.— Phys. Rev., 1969, **185**, N 2, 477.
596. *Худоложкин В. О., Урусов В. С., Тобелко К. И.* Исследование упорядочения Ca и Sr по катионным позициям в изоморфном ряду гидроксилапатит — беловит.— Геохимия, 1972, № 10.
597. *Худоложкин В. О., Урусов В. С., Тобелко К. И.* Распределение катионов по позициям структуры Ca, Sr, Ba-апатита.— Геохимия, 1973. № 3.

598. *Худоложкин В. О., Урусов В. С., Тобелко К. И.* Структурное упорядочение атомов редкоземельных элементов в изоморфном ряду апатит — бритолит (абакумалит) в зависимости от состава и температуры.— Геохимия, 1973, № 11.
599. *Дубров Ю. Н., Худоложкин В. О., Маров И. Н., Урусов В. С.* Исследование методом ЭПР влияния температуры на распределение примеси $Mn^{2+}$ по катионным позициям структуры апатита.— Геохимия, 1974, № 4, 641.
600. *Худоложкин В. О., Урусов В. С., Кураш В. В.* Мессбауэровское изучение упорядочения $Fe^{2+}$ в структуре фторапатита.— Геохимия, 1974, № 6.
601. *Урусов В. С., Худоложкин В. О.* Энергетический анализ упорядочения катионов в структуре апатита.— Геохимия, 1974, № 10.
602. *Уолкер Л., Вертхейм Дж., Джакарино В.* Интерпретация изомерного сдвига для $Fe^{57}$.—В кн.: Эффект Мессбауэра. М., ИЛ, 1962.
603. *Hinze J., Jaffe H. H.* Electronegativity. I. Orbital electronegativity of neutral atoms.— J. Amer. Chem. Soc., 1962, **84**, 540.
604. *Hinze J., Jaffe H. H.* Electronegativity. III. Orbital electronegativities and electron affinities of transition metals.— Canad. J. Chem., 1963, **41**, 1315.
605. *Свелин Р. А.* Термодинамика твердого состояния. М., «Металлургия», 1968.
606. *Smith J. V.* Reexamination on the crystal structure of melilite.— Amer. Min., 1953, **38**, 643.
607. *Canmilo E., Giuseppetti G.* On the crystal structure of leucophanite.— Acta Cryst., 1969, **B25**, 993.
608. *Massazza F., Fadda R.* Richerche termochimiche nel sistema $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$—$2SrO \cdot Al_2O_3 \cdot SiO_2$.— Annali. chim., 1966, **56**, N 1-2, 78.
609. *Урусов В. С., Тобелко К. И., Славинский В. В., Хусаинова О. С.* Вероятность упорядочения атомов в Ca—Sr-гелените.— Неорг. матер., 1973, **9**, № 4, 655.
610. *Лазарев А. Н.* Колебательные спектры и строение силикатов. Л., «Наука», 1968.
611. *Плюснина И. И.* Инфракрасные спектры силикатов. Изд. МГУ, 1967.
612. *Колесова В. А.* Инфракрасные спектры поглощения синтетических алюминатов щелочных и щелочноземельных металлов.— Оптика и спектроскопия, 1961, **10**, 414.
613. *Торопов Н. А., Исматов А. А., Колесова В. А.* Мелилиты редкоземельных элементов.— ДАН СССР, 1968, **180**, 1126
614. *Gibbs J. W.* Collected works, 1. Connecticut, Yale Univ. Press, New Haven, 1948.
615. *Cahn J. W.* Spinodal decomposition.— Trans. ASME, 1968, **242**, 166.
616. *Cahn J. W.* On spinodal decomposition.— Acta Metallurg., 1961, **9**, 795.
617. *Cahn J. W.* Spinodal decomposition in cubic crystals.— Acta Metallurgica, 1962, **10**, 179.
618. *Hillert M.* A. solid solution model for inhomogeneous systems.— Acta Metallurg., 1961, **9**, 525.
619. *Stubican V. S., Schultz A. H.* Spinodal decomposition in the system $TiO_2$—$SnO_2$.— J. Amer. Ceram. Soc., 1968, **51**, N 5.
620. *Schultz A. H., Stubican V. S.* Modulated structures in the system $TiO_2$—$SnO_2$.— Phil. Magaz., 1968, **18**, 929.
621. *Schultz A. H., Bitler W. R., Stubican V. S.* Spinodal decomposition in the tetragonal system.— Phys. Status solidi, 1969, **32**, N 2.
622. *Dorner C., Jagodzinski H.* Entmischung in System $SnO_2$— $TiO_2$.— Krist. Techn., 1972, **7**, N 4, 427.
623. *Wu Kung-Tung, Mendelson K. S.* Spinodal decomposition in the tetragonal system.— J. Chem. Phys., 1973, **58**, N 7, 2929.
624. *Darrow M. S., White W. B., Roy R.* Evidence for spinodal decomposition in the system PbS—PbTe.— Mater. Sci. Engin., 1969, **3**, N 5.
625. *Елистратов А. М., Звинчук Р. А.* Возникновение и ликвидация гетерогенных областей в монокристаллах твердых растворов (K, Na)Cl.— Физика тв. тела, 1960, **2**, вып. 10, 2370.
626. *Елистратов А. М., Звинчук Р. А.* Диффузное рассеяние рентгеновских лучей монокристаллами распадающихся твердых растворов хлоридов калия

и натрия.— В кн.: Тезисы докл. VII Междунар. кристаллограф. конгресса. М., 1966.
627. *Voss B., Sauthoff G., Kahlweit M.* On the phase separation in KCl—NaCl crystals.— Acta Metallurg., 1972, **20**, N 10, 1177.
628. *Penkonen S.* Spinodal decomposition of equimolar NaCl—KCl mixed crystals.— J. Phys. D: Appl. Phys., 1973, **6**, N 5, 544.
629. *Суслова В. Н., Шмидова Н. И., Завадовская Е. К., Звинчук Р. А.* Диффузное рассеяние рентгеновских лучей монокристаллами распадающихся твердых растворов NaCl—AgCl.— ДАН СССР, 1970, **192**, № 2, 313.
630. *Christie O. H. J.* Spinodal precipitation in silicates. I. Introductory application to exsolution in feldspar.— Lithos, 1968, **1**, N 2.
631. *Christie O. H. J.* Spinodal precipitation in silicates. II. Short survey of theories and some additional remarks on exsolution in feldspar.— Lithos, 1969, **2**, N 3.
632. *McConnel J. D. C.* Electron optical study of incipient exsolution and inversion phenomena in the system $NaAlSi_3O_8$—$KAlSi_3O_8$.— Phil. Magaz., 1969, **19**, N 158.
633. *Fleet S. G., Ribbe P. H.* An electron microscope investigation of a moonstone.— Phil. Magaz., 1963, 8, 1179.
634. *Fleet S. G., Ribbe P. H.* An electron microscope study of peristerite plagioclases.— Min. Magaz., 1965, **35**, N 165.
635. *McConnel J. D. C., Fleet S. G.* Direct electron-optical resolution of antiphase domain in a silicate.— Nature, 1963, **199**, 586.
636. *Laves F., Nissen H.-U., Bollman W.* On schiller and submicroscopical lamellae of labradorite (Na, Ca) $(Si, Al)_3O_8$.— Naturwiss., 1965, **52**, 427.
637. *Nissen H.-U., Eggman H., Laves F.* Schiller and submicroscopic lamellae of labradorite.— Schw. Miner. Petrogr. Mitt., 1967, **47**, 1.
638. *Nissen H.-U.* End member of labradorite exsolution.— Naturwiss., 1971, **58**, 454.
639. *Willaime C., Brown W. L.* Explication de Corientation des interfaces daus les exsolutions des feldspars, par un calcul d'energie elastique.— C. R. Acad. Sci., 1972, **D275**, N 5, 627.
640. *Morimoto N., Tokonami M.* Domain structure of pigeonite and clinoenstate.— Amer. Min., 1969, **54**, N 5-6.
641. *Morimoto N., Tokonami M.* Oriented exsolution of augite in pigeonite.— Amer. Min., 1969, **54**, 1101.
642. *Papike J. J., Bence A. E., Brown G. E., Prewitt C. T., Wu C. H.* Apollo-12 clinopyroxenes: exsolution and epitaxy.— Earth Planet. Sci. Lett., 1971, **10**, 307.
643. *Fernandez-Moran H., Hafner S. S., Ohtsuki M., Virgo D.* Mössbauer effect and high voltage electron microscopy of pyroxenes in type B samples.— Science, 1970, **167**, N 3918.
644. *Radcliffe S. V., Hever A. H., Fisher R. M., Christie J. M., Griggs D. T.* High-voltage transmission electron microscopy study of lunar surface material.— Science, 1970, **167**, N 3918.
645. *Robinson P., Jaffe H. W., Ross M., Klein C.* Orientation of exsolution lamellae in clinopyroxenes and clinoamphiboles: consideration of optimal phase boundaries.— Amer. Min., 1971, **56**, N 5-6.
646. *Ghose S., McCallum I. S., Tidy E.* Luna-20 pyroxenes: exsolution and phase transformation as indicators of petrologic history.— Geochim. Cosmoch. Acta, 1973, **37**, N 4, 831.
647. *Champness P. E., Lorimer G. W.* Precipitation (exsolution) in an orthopyroxenes.— J. Mater. Sci., 1973, 8, N 4, 467.
648. *Jaffe H. W., Robinson P., Klein C.* Exsolution lamellae and optic orientation of clinoamphiboles.— Science, 1968, **160**, 776.
649. *Ross M., Papike J. J., Weiblen P. W.* Exsolution in clinoamphiboles.— Science, 1968, **159**, 1099.
650. *Ross M., Papike J. J., Shaw K. W.* Exsolution textures in amphiboles as indicators of subsolidus thermal histories.— Min. Soc. Amer. Spec. Pap., 1969, **2**, 275.

651. *Мясников В. С., Боярская Р. В.* Некоторые особенности титаномагнетитов и электронномикроскопическое их исследование.— Геол. рудных месторожд., 1965, № 5.
652. *Боярская Р. В.* Применение ионного травления для выявления микронеоднородности минералов на примере титаномагнетитов.— Геол. рудных месторожд., 1966, № 1.
653. *Боярская Р. В., Горшков А. И.* Электронномикроскопическое и микродифракционное изучение оптически однородного титаномагнетита с помощью ультратонких срезов.— ДАН СССР, 1966, **168**, № 1.
654. *Mukherjee S., Mukherjee S. K., Bhattacharyyn D.* Textures due to exsolution of spinel and hematite in ilmenite, and their significance.— Neues Jahrb. Mineral. Monatsh., 1972, N 6, 247.
655. *Хисина Н. Р., Урусов В. С.* О спиндальном механизме распада изоморфных смесей минералов.— Геохимия, 1972, № 7, 775.
656. *Рамдор П.* Рудные минералы и их срастания. М., ИЛ, 1962.
657. *Lawrence L. J.* Multiples solid solutions of sulphides in sphalerite.— Nature, 1963, **197**, N 4863.
658. *Boyd F. R., Brown C. M.* Electron probe study of pyroxene exsolution.— Miner. Soc. Amer. Spec. Pap., 1969, **2**, 211.
659. *Fernandez-Moran H., Ohtsuki M., Hafner S. S., Virgo D.* High-voltage electron microscopy and electron diffraction of lunar pyroxenes.— Proc. Apollo-11 Lunar Sci. Conf., 1970, 1.
660. *Наумов В. Б., Иванова Г. Ф.* Баротермометрическая характеристика условий образования вольфрамитовых месторождений.— Геохимия, 1971, № 6.
661. *Максимюк И. Е.* Зависимость физических свойств вольфрамита от химического состава.— В кн.: Минералогия, геохимия, генезис и возможности комплексного использования вольфрамитовых месторождений СССР. Изд-во ЛГУ, 1971.
662. *Young B. B., Millman A. P.* Microhardness and deformation characteristics of ore minerals.— Bull. Inst. Mineral. Met. Trans., N 73, 1964.
663. *Beignics A.* Contribution a l'etude des wolframites.— Ann. Soc. Geol. Belgique, 1966—1967, **90**, N 2.
664. *Курнаков Н. С.* Собрание избранных работ, т. 2. М., Изд-во АН СССР, 1961.
665. *Weitzel H.* Neutronenbeugung in Mischkristallen (Mn, Fe)$WO_4$.— Z. Krist., 1970, **131**, 289.
666. *Ulku D.* Untersuchungen zur Kristallstruktur und magnetischen Struktur des Ferberits. $FeWO_4$.— Z. Krist., 1968, **127**, 61.
667. *Dachs H., Stoll E., Weitzel H.* Kristallstruktur und magnetische Ordnung des Hübnerits, $MnWO_4$. — Z. Krist., 1967, **125**, 120.
668. *Cid-Dresduer H., Escobar C.* The crystal structure of ferberite $FeWO_4$.— Z. Krist., 1968, **127**, 61.
669. *Schröcke H., Trumm A.* Uber die Bestimmung thermodynamischer parameter Kristalliner oxydischer Mischphasen mittels Sauerstoffpartialdruckmessung.— Neues Jahrb. Mineral. Mitt., 1968, **109**, N 1/2.
670. *Максимюк И. Е., Урусов В. С., Хисина Н. Р., Иванова Г. Ф.* Электронномикроскопическое исследование структур спинодального распада вольфрамитов.— Геохимия, 1972, № 5.
671. *Гольдшмидт В. М.* Кристаллохимия. М.— Л., ОНТИ, 1937.
672. *Поваренных А. С.* О главных факторах, определяющих изоморфизм элементов.— Мин. сб. Львовск. геол. об-ва, 1964, № 18, вып. 2.
673. *Поваренных А. С.* Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев, «Наукова думка», 1966.
674. *Kühn P., Keclik L.* Isomorfic bóru v silikátech. ól, Sb. véd. pr. VSBOstrave, R. horn.-geol., 1971, **17**, 53.
675. *Лебедев В. И.* Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии. Изд. ЛГУ, 1969.
676. *Урусов В. С.* О физическом смысле различных систем радиусов атомов и ионов и их роли в решении вопросов изоморфизма.— В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. М., «Наука», 1971, с. 12—31.

677. *Whittaker E. J. W., Muntus R.* Ionic radii for use in geochemistry.— Geoch. Cosmochim. Acta, 1970, **34**, 945.
678. *Григорьев Д. П.* Изоморфизм соединений магния и кальция по данным наблюдения, теории и опыта.— В кн.: Вопросы минералогии, геохимии и петрографии. М.— Л., Изд-во АН СССР, 1946.
679. *Соболев В. С.* Введение в минералогию силикатов. Изд-во Львовск. ун-та, 1949.
680. *Таусон Л. В.* Влияние структуры минералов на изоморфные замещения в силикатах изверженных горных пород.— Геохимия, 1958, № 8.
681. *Terada I.* Crystal structure of barium-strontium-caleium triple carbonate.— Nature, 1953, **171**, N 4351.
682. *Akhavan A. N., Montel G.* Sur la substitution des cations dans le resenu de la fluorapatite.— C. R. Acad. Sci. Colon., 1959, **248**, 2486.
683. *Chank Luke L. Y.* Solid solutions of scheelite with other $R^{II}WO_4$ — type tungstates.— Amer. Miner., 1967, **52**, N 3-4.
684. *Томбак М. И., Демьянец Л. Н., Ланскер П. Е.* Об изоморфизме в двойных системах вольфраматов двухвалентных металлов.— Изв. АН СССР, Неорг. матер., 1967, **3**, № 6.
685. *Фрейденфельд Э. Ж., Апситис А. А., Фрицберг В. Я.* Исследование кристаллических фаз и некоторых диэлектрических свойств системы CaO—BaO—$TiO_2$.— Изв. высш. учеб. зав. Физика, 1959, № 4.
686. *Ringdal H. Th.* Über Mischkristalle von Erdalkalinitraten.— Z. Krist., 1932, **82**.
687. *Торопов Н. А., Коновалов П. Ф.* Твердые растворы ортосиликатов кальция и бария.— ДАН СССР, 1938, **20**, № 90.
688. *Торопов Н. А., Федоров И. Ф.* Система $Ca_2SiO_4$—$Ba_2SiO_4$.— Журн. неорг. химии, 1964, **9**, вып. 8.
689. *Henning O., Paselt G., Pleißner J.* Untersuchung des systems $Ba_2Si_4O_{10}$—$MgBaSi_4O_{10}$.— Wiss. Z. Hochsch. Archit. Banwesen, Weimar, 1967, **14**, N 5.
690. *Gloeikler D., Jeannot F., Gleitzer C.* The $MoO_3$—$WO_3$ and $Li_2O$—$MoO_3$—$WO_3$ systems.— J. Less-Common Metals, 1974, **36**, N 1-2, 41.
691. *Chang L. Y.* Subsolidus phase relations in the system $ZnWO_4$—$ZnMoO_4$—$MnWO_4$—$MnMoO_4$.— Min. Mag., 1968, **36**, 283.
692. *Дернов-Пегарев В. Ф., Зарипов М. М., Самойлович М. И., Степанов В. Г.* Исследование ЭПР ионов $Mn^{2+}$ в монокристаллах $ZnWO_4$.— Физика тв. тела, 1965, **7**, № 12, 3688.
693. *Fyfe W. S.* Isomorphism and bond type.— Amer. Min., 1951, **36**, 538.
694. *Ramberg H.* Chemical bonds and distrobution of cations in silicates.— J. Geol., 1952, **60**, N 4, 331.
695. *Ringwood A. E.* The principles governing trace element distribution during magmatic crystallisation.— Geochim. Cosmochim. Acta, 1955, **7**, 189.
696. *Nockolds S. R.* The behaviour of some elements during fractional crystallization of magma.— Geol. Cosm. Acta, 1966, **30**, 267.
697. *Ahrens L. H.* The use of ionization potentials. Geoch. Cosmochim. Acta, 1952, pt 1, **2**, N 3; 1953, pt **2**, **3**, N 1.
698. *Таусон Л. В.* Факторы изоморфного распределения редких элементов при кристаллизации магм.— В сб.: Физико-химические условия магматизма и метасоматоза. М., «Наука», 1964, с. 28.
699. *Mulliken R. S.* A new electronegativity scale; together with data on valence states and on valence ionization potentials and electron affinities.— J. Chem. Phys., 1934, **2**, 11.
700. *Fyfe W. S.* The problem of bond type.— Amer. Min., 1954, **39**, 991.
701. *Угай Я. А., Маршакова Т. А., Гончаров Е. Г.* О влиянии характера химической связи на растворимость неорганических веществ в твердом состоянии.— Журн. неорг. химии, 1963, 8, вып. 1.
702. *Корнилов И. И., Глазова В. В.* Изоморфные замещения атомов в кристаллах металлидов.— В кн.: Тезисы доклада на VII Междунар. конгрессе кристаллогр. М., 1966.
703. *Полинг Л.* [*Паулинг*]. Природа химической связи. М.— Л., Госхимиздат, 1947.

704. *Yip K. L., Fowler W. B.* The electronic structure of NaCl—Cu.— Phys. St. Sol. (b), 1972, **53**, N 1, 137.
705. *Щербина В. В.* Причины ограничения изоморфизма.— Геохимия, 1969, № 11, 1302.
706. *Щербина В. В.* Основные черты геохимии теллура.— Изв. АН СССР, Сер. геол., 1937, № 5.
707. *Кухаренко А. А.* Проблемы изоморфизма в минералогии.— Зап. Всесоюз. мин. об-ва, 1970, **99**, вып. 2, 200.
708. *Ферсман А. Е.* Направленный (полярный) изоморфизм.— ДАН СССР. Нов. сер., 1936, **1**, № 3.
709. *Radcliffe D., Berry L. G.* The safflorite-loellingite solid solution series.— Amer. Min., 1968, **53**, N 11-12.
710. *Кабанова Е. С.* Элементы-примеси в сфалерите.— Итоги науки. Геохимия, минералогия, петрография, 1966. М., 1968, с. 53—99.
711. *Бадалов С. Т.* О геохимической связи индия с серебром в цинково-серебряно-свинцовых месторождениях.— Геохимия, 1916, № 10.
712. *Roy S. K., Coble R. L.* Solubilities of magnesia, titania and magnesium titanate in aluminium oxide.— J. Amer. Ceram. Soc., 1968, **51**, N 1, 1-6.
713. *Doman R. C., Alper A. M., McNally R. N.* Periclase solid solutions containing $Li^+$ and $R^{3+}$ ions.— J. Mater. Sci., 1968, 3, N 6, 590.
714. *Hahn H., Frank G., Klingdr W., Störger A., Störger G.* Über ternare Chalkogenide des Aluminiums, Galliums und Indium mit Zink, Cadmium und Quecksilber.— Z. anorg. allg. Chem., 1955, **279**, 241.
715. *Малевский А. Ю.* Изучение пределов изоморфных замещений в системе ZnS—$Ga_2S_3$— В кн.: Экспериментальные исследования в области минералогии и геохимии редких элементов. М., «Наука», 1967, с. 12.
716. *Robbins M., Miksovsky M. A.* Preparation and phase relationship in systems of the type ZnS—$M^IM^{III}S_2$ where $M^I$-Cu. Ag, and $M^{III}$-In, Ga, Al.—J. Sol. State Chem., 1972, **5**, N 3, 462.
717. *Урусов В. С.* Полярность химической связи и полярность изоморфных замещений атомов.— Вестн. ЛГУ, 1967, № 6, 70.
718. *Соболев В. С.* Влияние давления на пределы изоморфных замещений.— ДАН СССР, 1965, **166**, № 2, 435.
719. *Киркинский В. А.* Влияние давления на границы твердых растворов.— Геохимия, 1965, № 5; Геология и геофизика, 1965, № 3.
720. *Киркинский В. А.* О некоторых закономерностях поведения изоморфных смесей под давлением.— Геохимия, 1966, № 3.
721. *Рябчиков И. Д., Щербина В. В.* Влияние давления на изоморфные замещения в минералах.— Геохимия, 1965, № 10.
722. *Киркинский В. А., Соболев В. С.* Зависимость смесимости в твердых растворах от давлениях в связи с вопросами геотермометрии и геобарометрии.— В кн.: Минералогическая термометрия и барометрия, т. I. М., М., «Наука», 1968, с. 28.
723. *Щербина В. В.* Роль давления среди факторов, влияющих на изоморфные замещения.— В кн.: Проблема изоморфных замещений атомов в кристаллах. М., «Наука», 1971, с. 165.
724. *Grover R., Getting I. C., Kennedy G. C.* Simple compressibility relation for solids.— Phis. Rev., 1973, **7B**, N 2, 567.
725. *Drickamer H. G., Lynch R. W., Clendenen R. L., Perez-Abbuerne E. A.* X-ray diffraction study of the lattice parameters of solids under very high pressure.— Sol. St. Phys., 1966, **19**, 135.
726. *Bowen N. L., Tuttle O. F.* The system $NaAlSi_3O_8$—$KAlSi_3O_8$—$H_2O$.— J. Geol., 1950, **58**, 489.
727. *Seck H. A.* The influence of pressure on the alkali feldspar solvus from peraluminous and persilicic materials.— Fortschr. Mineral., 1972, **49**, **31**.
728. *Bell P. M.* Experiments with jadeite-diopside solid solutions at 30 and 40 *kbar*.— Trans. Amer. Geophis. Union, 1967, **48**, N 11, 234.
729. *Davis B. T. C., Boyd F. R.* The join $Mg_2Si_2O_6$—$CaMgSi_2O_6$ at 30 *kbar* pressure and its application to pyroxenes from kimberlites.— J. Geophys. Research., 1966, **71**, N 14, 3567.

730. *Warner R. D., Luth W. C.* Two-phase data for the join monticellite $CaMgSiO_4$— forsterite $Mg_2SiO_4$: experimental results and numerical analysis.— Amer. Min., 1973, 58, N 11-13.
731. *Simkin T., Smith J. V.* Minor-element distribution in olivine.— J. Geol., 1970, 78, 304.
732. *Jamieson J. C.* Physics of solids at high pressures, p. 444. N. Y., 1965.
733. *Bhardwaj M. C., Roy R.* Effect of high pressure on crystalline solubility in the system NaCl—KCl.— J. Phys. Chem. Sol., 1971, 32, N 7, 1603.
734. *Tsubuki A., Maczawa S., Niki K., Tokonari T.* Pressure induced phase transformations of the RbCl—NaCl and CsCl—KCl binary systems.— High temper. science, 1973, 5, N 1, 68.
735. *Fancher D. L., Barsch G. R.* Lattice theory of alkali halide solid solutions. III. Pressure dependence od solid solubility and spinodal decomposition.— J. Phys. Chem. Solids, 1971, 32, N 6, 1303.
736. *Иванкина М. С.* Зависимость коэффициентов линейного расширения твердых растворов щелочногалоидных солей от их состава.— Изв. высш. учеб. зав. Физика, 1958, № 6, 57.
737. *Аверичева В. Е., Суслова В. Н.* Изменение периода кристаллической решетки твердых растворов KCl—KBr в зависимости от температуры, действия ионизирующих излучений и времени хранения.— Изв. Томск. политехн. ин-та, 1965, 140, 195.
738. *Иосилевский Я. А.* О термическом уравнении состояния твердых растворов.— Физика тв. тела, 1967, 9, № 9, 2661.
739. *Пивовар Т. Л., Елисеева Г. Т., Левинтович Э. В.* Термическое расширение корунда, окиси магния и твердых растворов шпинель — корунд в нейтральной среде до температур 2000—2300° С.— В кн.: Теплофизические свойства тел при высоких температурах, т. I. М., 1969, с. 87—93.
740. *Mori T., Green D. H.* Pyroxenes in the system $Mg_2Si_2O_6$—$CaMgSi_2O_6$ at high pressure.— Earth Planet. Sci. Lett., 1975, 26, N 3, 277—286.
741. *Киркинский В. А., Фурсенко Б. А.* Полиморфный переход в железосодержащем сфалерите при высоком давлении.— В сб.: Эксп. исследования по минералогии (1970—1971 гг.). Новосибирск, 1972, с. 36.
742. *Киркинский В. А.* Изоморфизм минералов при высоком давлении.— В сб.: Эксперимент в минералогии и петрографии. М., «Наука», 1975, с. 62—68.
743. *Taylor L. A., Bell P. M., Muan A.* The effects of pressure in the $Zn_2SiO_4$—$Co_2SiO_4$ system.— Carnegie Inst. Year Book, 1969—1970, 1971, p. 194.
744. *Miller W. S., Dachille F., Shafer E. C., Roy R.* The system $GeO_2$—$SiO_2$.— Amer. Min., 1963, 48, N 9—10, 1024.
745. *Dachille F., Roy R.* High pressure studies of the system $Mg_2GeO_4$—$Mg_2SiO_4$ with special reference to the olivine-spinel transition.— Amer. J. Science, 1960, 258, N 4, 295.
746. *Mason B.* Principles of geochemistry. N. Y., 1952.
747. *Ringwood A. E.* The system $Mg_2SiO_4$—$Mg_2GeO_4$.— Amer. J. Sci., 1956, 254, N 11, 707.
748. *Урусов В. С.* Энергетическая теория изовалентного изоморфизма.— Геохимия, 1970, № 4.
749. *Urusov V. S.* Energetic criteria for solid solution miscibility gap calculations.— Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr., 1974, 97, 217—222.
750. *Urusov V. S.* Energetic theory of miscibility gaps in mineral solid solutions.— Fortschr. Miner., 1975, 52, 141—150.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ . . . . . 3

ВВЕДЕНИЕ . . . . . 5

Глава I
ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЕ ТЕОРИИ ИОННЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ . . . . . 16

Глава II
АНАЛИЗ ОСНОВНЫХ ПРЕДПОСЫЛОК ИОННОЙ МОДЕЛИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ . . . . . 38

Глава III
ОБЩАЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ ИЗОВАЛЕНТНЫХ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ ЗАМЕЩЕНИЯ . . . . . 60

Глава IV
ОСНОВЫ КОЛИЧЕСТВЕННОГО ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО АНАЛИЗА ГЕТЕРОВАЛЕНТНЫХ ЗАМЕЩЕНИЙ . . . . . 113

Глава V
УПОРЯДОЧЕНИЕ АТОМОВ В СТРУКТУРЕ ТВЕРДОГО РАСТВОРА . . . . . 147

Глава VI
ПРАВИЛА ИЗОМОРФИЗМА С ТОЧКИ ЗРЕНИЯ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ . . . . . 186

ЗАКЛЮЧЕНИЕ . . . . . 217

ЛИТЕРАТУРА . . . . . 220