

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ  
BAKİ DÖVLƏT UNİVERSİTETİ**

**Afət Fəxrəddin qızı Şirinova**

**MİNERALLARDA  
İZOMORFİZM**

**(Metodik vəsait)**

Azərbaycan Respublikası Təhsil nazirinin 24.04.2012-ci il tarixli 632 sayılı əmri ilə metodik vəsait kimi təsdiq edilmişdir.

**Bakı – 2012**

UOT 548.3

**Elmi redaktor:**

RTEA-nın akademiki, əməkdar elm xadimi, professor **M.İ.Çıraqov**

**Rəyçilər:**

548  
\$67

**Abdullayev Z.B.**

geologiya-mineralogiya elmləri doktoru, professor (AMEA Geologiya İnstitutu)

**Məmmədov M.N.**

geologiya-mineralogiya elmləri doktoru, professor (Bakı Dövlət Universiteti)

**Rəhimov K.Q.**

kimya elmləri namizədi, dosent (Bakı Dövlət Universiteti)

**Qurbanov N.A.**

geologiya-mineralogiya elmləri namizədi, dosent (Mineral Xammal Elmi-Tədqiqat İnstitutu)

**Şirinova A.F. Minerallarda izomorfizm.** Ali məktəblər üçün metodik vəsait. Bakı: "Bakı Universiteti" nəşriyyatı, 2012, 72 s.

Metodik vəsaitdə təbiətşünaslıqda xüsusi dəyərlərə malik olan izomorfizm hadisəsi araşdırılır və müəyyən mineral sinif və qruplarında bu hadisənin mahiyyətinə müasir baxımda aydınlıq gətirilir. Mineralogiya və geokimya fənlərinin tədrisində xüsusi əhəmiyyət kəsb edir.

Metodik vəsait geologiya, kimya, fizika, materialşünaslıq ixtisasları üzrə bakalavriyat və magistraturada təhsil alan tələbələr və doktorantlar, elmi işçilər üçün nəzərdə tutulur.

\$ \frac{1804020200}{M-658(07)} - 2012

© "Bakı Universiteti" nəşriyyatı, 2012

## GİRİŞ

Təbiətşünaslıq elmlərinin bütün sahələri təbiət hadisələrinin gizli mahiyyətini aşkara çıxarmaq və bu hadisələri idarə edən qanunları dərk etməklə təbiətə yiyələnmək və prosesləri məqsədyönlü izləməkdən ibarətdir. Elmin müxtəlif məsələləri həll edə biləcək potensial imkanlarını aşkarlamaq üçün elmi daha yüksək inkişaf pilləsinə qaldırmaq tələb olunur. Başqa sözlə desək, elm inkişaf etdikcə, onun tətbiqi imkanları daha da çoxalır. Bununla da elmin nəzəri nailiyyətləri tətbiq sahələrinə daha əlverişli yol tapır.

Təbiətşünaslıq elmləri qarşısında duran vacib məsələlərdən biri varlığın müxtəlif cəhətləri arasında asılılığın öyrənilməsindən ibarətdir.

Elm klassik sahələrə – fizika, kimya, biologiya, riyaziyyat və s. ayrıldıqdan sonra onun inkişafı bu sahələrin daha xırda sahələrə ayrılması və yenidən birləşməsi istiqamətində getmişdir. Məsələn, minerallar üçün səciyyəvi xüsusiyyətlərdən biri – təbii həndəsi formada rast gəlmələri və bu formaların müxtəlif cəhətləri arasında əlaqələrin qanunauyğunluğunun müəyyən edilməsi həndəsi kristalloqrafiyanın bir elm kimi meydana çıxmasına səbəb olmuşdur. Kristalların formalarında müəyyən olunan qanunauyğunluqlar ilk dəfə minerallar üzərində öyrənilirdi üçün tamamilə təbiidir ki, bərk maddə haqqında ən qədim elm olan mineralogiya elmi daxilində kristalloqrafiya elmi yaranmış və inkişaf etmişdir.

XVIII-XIX əsrlərdə elmin yüksək səviyyədə inkişafı kristalloqrafiyanın da inkişafına zəmin yaratdı. Kristalloqrafiya elmi daxilində “şəbəkə” anlayışı yaranır ki, bu kristalları təşkil edən material hissəciklərin - atom, ion, molekulların yerləşməsi ilə həndəsi “şəbəkə” sistemləri arasında uyğunluğun yaradılmasına, yəni quruluş anlayışının yaradılmasına böyük cəhd idi.

1895-ci ildə rentgen şüalarının və 1912-ci ildə bu şüaların kristallardan difraksiyasının kəşfi kristalloqrafiya el-

minin eksperimental əsasını - rentgenquruluş təhlili üsulunu yaratdı. Bu üsul əsasında kristallik maddələrin quruluşu sürətlə öyrənilədi. Müxtəlif kristallik maddələrin quruluşu ilə tərkibi arasında əlaqə yaratmaq üçün fundamental elm sahəsi kimi kristallokimya elmi yarandı.

Kristallokimyanın bir elmi istiqamət kimi mövcudluğuna qədər, bu elmin fəza qəfəsi – kristal quruluşu, Brave qəfəsləri, fəza qrupu və digər anlayışlar yaranmışdır. Həmçinin, izomorfizm-bərk məhlul, polimorizm kimi hadisələr kəşf olunmuşdur ki, bu hadisələrin mahiyyətinə, bərk maddələrin, mineralların kristal quruluşu təyin olduqdan sonra kristallokimyanın qanunauyğunluqları əsasında aydınlıq gətirmək olar. Buna görə də izomorfizm hadisəsini kristallokimyəvi aspektdə araşdırmaq həmişə tədqiqatçıların diqqət mərkəzində olmuşdur. İzomorfizm kimyəvi elementlərin təbiətdə yayılma formalarını dəqiqləşdirdiyindən, bu hadisəni öyrənmək mineralogiya, geokimya və digər geoloji elmlər üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bundan başqa sintez olunmuş maddələrə müxtəlif tip aşqarların vurulması maddənin dəyərli fiziki - kimyəvi xassə daşmasına malik olmasına gətirdiyindən quruluşda aşqarın formasını təyin etmək çox vacibdir. Belə məsələlərin həlli tərkib – quruluş - xassə arasında əlaqə yaratmağa imkan yaradır ki, sonuncu da mineral əmələgəlmə prosesini modelləşdirməyə, yaxud da məqsədli, yəni verilmiş fiziki-kimyəvi xassəli maddələrin sintezinə şərait yarada bilər.

## I. İZOMORFİZM HADİSƏSİNİN QISA ÖYRƏNMƏ TARİXİ

**Elmin tarixi – el elmin özüdür.** Müasir elmi ədəbiyyatda «izomorfizm» anlayışının, bir neçə sinonimi mövcuddur: izomorf və ya qarışıq kristallar, izomorf qarışıqlar və məhlullar, dəyişəntərkibli bərk fazalar, dəyişəntərkibli birləşmələr və s.

1815-ci ildə İ.N.Fuks «Kristalların tərkib hissəsinin dəyişməsi» haqqında ilk elmi əsərini yazmışdır. 1818-ci ildə F.S.Bedan müəyyən etmişdir ki,  $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  və  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  tərkibli birləşmələr, eyni şəraitdə birgə kristallaşdıqda dəmir və sink ionları saxlayan qarışıq kristallar əmələ gətirir.

Bir hadisə kimi izomorfizmi ilk dəfə 1819-cu ildə E.Mitçerlix öyrənmişdir.  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$  və  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  maddələri üzərində tədqiqat aparən E.Mitçerlix müəyyən etmişdir ki, kimyəvi tərkibləri yaxın olan maddələr, eyni fiziki-kimyəvi şəraitdə, eyniformal kristallar əmələ gətirir, bu hadisəni o, izomorfizm (eyniformalılıq) adlandırmışdır.

D.İ.Mendeleyev də öz tədqiqatlarında izomorfizm hadisəsini araşdırmışdır. Onun 1856-cı ildə yazdığı dissertasiya işi «İzomorfizm – kristalların formaları ilə kimyəvi tərkiblərinin əlaqəsi» mövzusunda həsr olunmuşdur. O, izomorf elementlər Cl-Br-J; S-Se-Te; Ca-Sr-Ba sırası ayırmış və hesab edirdi ki, elementlər arasındakı izomorfizm hadisəsi onların dövrü sistemdə paylanması kriteriyası kimi qəbul olunmalıdır.

1889-cu ildə Recers qarışıq bir-birini izomorf əvəz edən iki ionun əmələ gətirdiyi kristal sıxlığının ( $d$ ), komponentlərin sıxlıqlarından ( $d_1$  və  $d_2$ ) və onların molekulyar həcmindən ( $V_1$  və  $V_2$ ) asılılığını göstərmişdir:

$$d = d_1 + \frac{V_2}{100} (d_2 - d_1) = d_1 + \left(1 - \frac{V_1}{100}\right) (d_2 - d_1)$$

1910-cu ildə V.İ.Vernadski elementlərin izomorf sırasını ayırır və bununla izomorfizm hadisəsinin öyrənilməsinin yeni

mərhələsi başlanır. İzomorfizm hadisəsinin fundamental tədqiqi kristal quruluşlarının rentgenquruluş təhlili üsulları ilə öyrənilməsindən sonra mümkün oldu. 1922-1926-cı illərdə V.M.Qoldşmidt, V.Q.Zaxariasen və T.V.Bart ionların ölçülərini təyin edir və 1922-ci ildə V.Qrimm izomorfizm hadisəsinin yaranma şəraitini müəyyənləşdirir. Bu, izomorfizm hadisəsinin quruluş baxımından tədqiqinin yeni mərhələsi idi. 1936-cı ildə A.E.Fersman ionların energetik sabitləri və «polyar» izomorfizm haqqında yazdığı işlə, izomorfizm hadisəsinin öyrənilməsinin yeni energetik istiqamətini yaratmışdır.

İzomorfizm hadisəsinin dəqiqləşdirilməsi və müxtəlif anlayışlara aydınlıq gətirilməsi müxtəlif müəlliflər tərəfindən müxtəlif vaxtlarda əsaslandırılmışdır. Bu tədqiqatlar nəticəsində izomorfizm hadisəsinin mahiyyətini açmağa yaxın olan aşağıdakı tədqiqatları göstərmək olar: M.A.Qoryunova, V.A.Frank-Kamenetskinin “İzomorfizm hadisəsinin tərkib hissəsi” (1956), V.A.Kotoviç “İzomorfizm hadisəsinə baxımın tarixi inkişafı” (1962), N.L.Smirnovanın “İzomorfizm kristallokimya nöqtəyi nəzərdən” (1964), M.M.Slivko “İzomorfizm hadisəsinin mahiyyəti və kimyəvi elementlərin izomorf əvəz olunması” (1965), N.L.Smirnova, N.V.Belov “İzomorfizm-kristallokimya əsasında” (1969), A.Kuxarenko “Minerallarda izomorfizm problemi” (1970), V.A.Frank-Kamenetskiy “İzomorfizm və kristallarda defektlər” (1971)

V.S.Urusovun “Energetik kristallokimya” monoqrafiyasında (1975) izomorfizm hadisəsinə termodinamiki baxım geniş izahını tapmışdır.

V.S.Sobolev və O.S.Soboleva izomorfizm hadisəsinin müxtəlif fiziki-kimyəvi sistemlərdə, müxtəlif tipli bərk məhlullarla əlaqəsini göstərir. İzomorfizm hadisəsinin termodinamiki interpretasiyası E.Hüqenheyim, Q.Ramberg, N.S.Fatfa, V.S.Urusov, İ.D.Ryabçikov və A.A.Marakuşev tərəfindən verilmişdir.

G.B.Bokiyə görə, mahiyyətə izomorfizm özündə iki müxtəlif hadisəni əks etdirir: 1 – bir sıra kimyəvi oxşar

maddələrin eyni formada kristallaşma qabiliyyəti və 2 —dərəcəli bərk fazalar əmələgətirmə qabiliyyəti. Bir sıra izomorf qarışıqlar bu xüsusiyyətin ikisinə də, digər hallarda yalnız birinə malik olur.

Kristal quruluşları haqqında dəqiq məlumatlar toplandıqdan sonra aydın olmuşdur ki, eyni formaya malik kristallar heç də həmişə izomorfizm hadisəsi yaratmır. Belə maddələri ümumiləşdirmək üçün izoqonizm (eynibucaqlılıq) anlayışından istifadə olunur. Bu anlayışla izotip anlayışı da yaxınlıq təşkil edir («izotipiya» termini bəzi müəlliflər tərəfindən «izoqonizm» termininə sinonim kimi istifadə olunur). İzotip maddələr - kimyəvi tərkibi kəskin fərqlənən, simmetriyası, qəfəs sabitləri və kristal formaları yaxın olan maddələr adlanır. Məsələn: metallik maqnezium və sink oksid maddələri izotipdirlər. Birincidə maqnezium atomları, ikincidə isə oksigen atomları heksaqonal sıx yerləşmə əmələ gətirir, bir halda tetraedrik boşluqlar boş qalır, digər halda boşluqlarda sink atomları yerləşir.

1966-cı ildə N.V. Belov göstərdi ki, izomorfizmin əsas əlamətini qarışıq kristalların və ya müxtəlif bərk məhlulların əmələ gəlməsini hesab etmək olar. Bu hadisəni atom səviyyəsində özgə atomun quruluşuna daxil olması kimi də qəbul etmək olar. Bu anlayış əsasında təbii minerallarda izomorfizm hadisəsinə baxılır.

1970-ci ildə A.A.Kuxarenkonun qeyd etdiyi kimi izomorfizm anlayışını, izomorf əvəz etmə anlayışı ilə ümumiləşdirmək düzgün olmazdı.

1970-ci ildə G.B.Bokiy göstərmişdir ki,  $ZnWO_4$  quruluşunda  $Gd^{3+}$  ionunu quruluşa aşqar kimi daxil etdikdə EPR spektrində, əsas spektrdən əlavə zəif intensivlikli spektr yaranır. Əsas spektr  $Zn^{2+} \rightarrow Gd^{3+}$  əvəzlənməsinə uyğun gəlirsə, əlavə spektr  $Gd^{3+}$  ionunun quruluşda boşluğa daxil olması ilə əlaqədardır. Analoji hal flüorit mineralında da müşahidə olunur, yəni  $Ca^{2+} \rightarrow TR^{3+}$  əvəzlənməsi  $F \rightarrow O^{2-}$  əvəzlənməsi ilə müşayiət olunur ki, bu da əlavə mərkəz

kəzlər yaradır. Belə vəziyyətlər qranatlarda və şelit mineralında da müşahidə olunur.

Quruluşlarda boşluqlar olan halda aşqarlar bu boşluqları doldura bilir, yəni quruluşda belə atomlar müxtəlif vəziyyətlərdə yerləşə bilər. Məsələn: sfalerit-ZnS mineralının quruluşunda dəmir atomununun bir hissəsi sink atomunu əvəz edərsə, bir hissəsi kükürd anionunu yaratdığı sıx yerləşmənin oktaedrik boşluqlarında yerləşir.

G.B.Bokiy göstərmişdir ki, izomorf qarışıq bir tərəfdən aşağı nizamlı bərk məhlul mərhələsini keçməklə kimyəvi birləşməyə yaxınlaşarsa, digər tərəfdən kolloid bərk məhlulu keçməklə mexaniki qarışığa yaxınlaşır.

«Aşqar» anlayışı komponentin birinin miqdarı çox az olduqda istifadə olunur. Əksər hallarda aşqarların təbiətini mexaniki və ya izomorf qarışıq olmasını təyin etmək çox çətin olur.

Əgər hal diaqramında komponentlərin birinin miqdarı çox az olan halda homogenlik sahəsini təyin etmək mümkün olursa, bu halda aşqardan söhbət gedə bilər, yəni quruluşda atom başqa kimyəvi element atomu ilə əvəz olunur və ya boşluğa daxil ola bilər.

İzomorfizm probleminin əsas məsələlərdən biri kristallokimyəvi faktorun rolunu nəzərə almaqdır. Sonuncuya əsasən müxtəlif qrup minerallarda və ya kimyəvi birləşmələrdə izomorf qarışıqın mahiyyətinə aydınlıq gətirmək mümkün olur.



## II. İZOMORF QARIŞIQ, MEXANİKİ QARIŞIQ VƏ KİMYƏVİ BİRLƏŞMƏ ANLAYIŞLARI

İzomorfizm-bərk məhlul və ya izomorf qarışıq anlayışları bir qütbə yaranırsa, əks qütbədə mexaniki qarışıq, kimyəvi birləşmə anlayışları yaranır.

Əgər iki sərbəst komponenti A və B ilə işarə etsək, bu komponentlərin qarşılıqlı təsirində aşağıdakı hallar ola bilər:

1. A və B daimi tərkibli kimyəvi birləşmə yaradır və tərkibi AB və ya  $A_mB_n$  olur.

II. A və B komponentləri izomorf qarışıq - bərk məhlul yaradır, tərkib (A,B) olur.

III. A və B komponentləri mexaniki qarışıq yaradır, yəni tərkib A+B olur.

Bu üç hal arasında dəqiq sərhəd ayırmaq çox çətindir. Aralıq halda nə başverməsinə nəzər salaq. Birinci iki anlayış üçün A və B komponentləri arasında qarşılıqlı təsir və ya əlaqə mövcuddur. Üçüncü hal üçün isə güman olunur ki, A və B komponentləri arasında qarşılıqlı təsir mövcud deyildir.

Kimyəvi birləşmə və ya bərk məhlullar əmələ gətirən komponentlər arasında güclü qarşılıqlı təsirlər olan halda və tam qarşılıqlı təsir olmayan halda, məhlulda müşahidə oluna bilən zəif qarşılıqlı təsir sahəsi mövcud olur. Bu zəif qarşılıqlı təsirin mahiyyətinə aydınlıq gətirmək üçün təsəvvürümüzdə belə bir təcrübəyə nəzər salaq. Sınaq şüşəsinə A və B maddələrinin kristallarını yerləşdiririk və onu tədricən qızdırmağa başlayaq. Kimyəvi qarşılıqlı təsir olmayan halda, müəyyən anda maddələrdən biri (tutaq ki, A) əriməyə başlayır və B kristalları ilə əhatə olunur. Bu vəziyyətdə iki hal ola bilər: B kristalları A məhlulunda əriməyə başlayır (bu ixtiyari qarşılıqlı təsir olur) və ya B kristalları dəyişməz qalır. Qızdırmanı davam etdirməklə ikinci maddənin əriməsinə nail olmaq olar, bu vəziyyətdə bir neçə hal ola bilər:

1. Hər iki maddə vahid ərinti əmələ gətirə bilər. Fiziki-kimyəvi analiz üsullarında bu halı komponentlərin bir maye

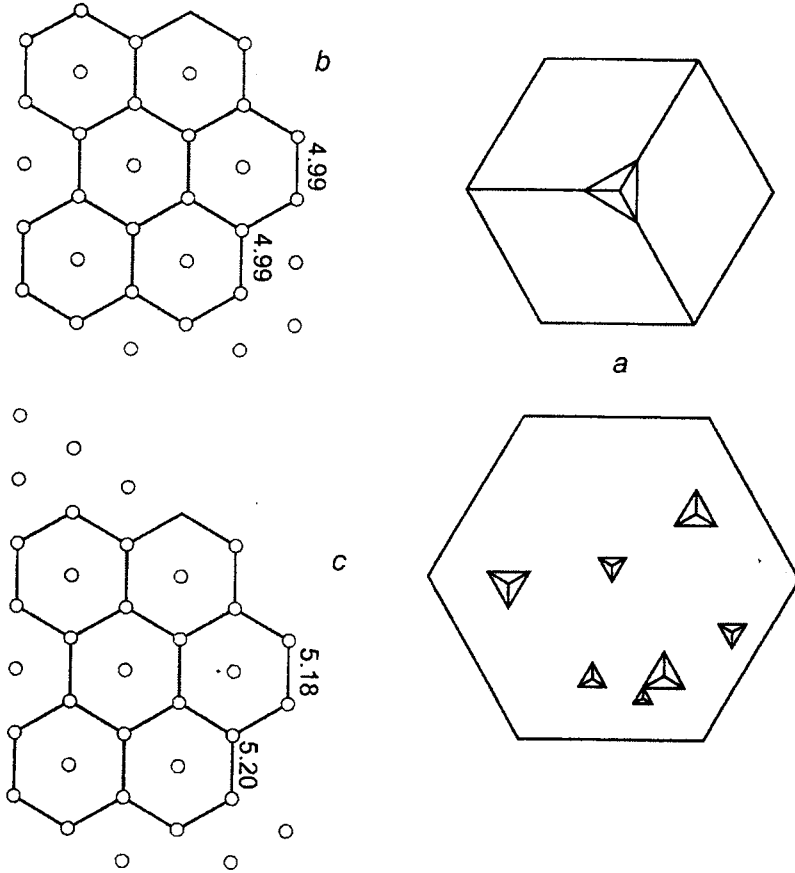
fazası yaranması adlanır, kristallik halda isə nə bərk məhlul, nə də ki, kimyəvi birləşmə verir. Maye halda qarşılıqlı həll olma hər halda müəyyən kimyəvi qarşılıqlı təsirin mövcud olmasını göstərir;

2. Tam qarşılıqlı təsir olmayan halda, maye xüsusi çəkisindən asılı olaraq, iki qarışmayan A və B laylarına ayrılır;
3. Elə halda ola bilər ki, bir məhlulun damcısı digərində üzəcəkdir (məs: B-nin damcısı A-da, buda fasiləsiz mühit yaradır). Müəyyən şəraitdə bu tərsinədə ola bilər, yəni A damcısı B mühitində üzə bilər.

Üçüncü hal birinci və ikinci vəziyyətlər arasında aralıq hal olub, çox zəifdə olsa səthi qarşılıqlı təsir qüvvəsinə malik olur. Beləliklə, yalnız ikinci vəziyyət bizim ilkin tələbimizi ödəyir, yəni A və B maddələri arasında qarşılıqlı təsir olmur. Əksər mineral maddələrdə A və B maddələri arasında müəyyən dərəcədə qarşılıqlı təsir olur, buna görə də real vəziyyət (A, B) və (A+B) arasında mövcud olur. Bəzi hallarda bu vəziyyət (A+B) daha yaxın ola bilər. Ən yayılmış maye halda maddənin qarışması (məsələn maqma) və bərk halda ayrılmasıdır. Maqmadan və ya məhluldan kristallaşan bərk maddə müəyyən anda (evtektika) və ya ardıcılıqla süxurlarda – müxtəlif qarışıqlıqlarını yaradır. İlk baxımdan elə görünə bilər ki, kristallar biri-biri ilə qarşılıqlı təsirdə olmur. Ancaq bu belə deyildir. Əgər mineral aqreqatlarını parçalamağa başlasaq, bütün hallarda parçaların səthində dənələr arasında ayrı fazalar müşahidə olunur. Bu halda əsasən mineral dənələri parçalanır. Bu göstərir ki, müxtəlif mineralar arasında əlaqə qüvvəsi, birinci kristalların daxilindəki əlaqə qüvvəsindən çoxdur. Ayrılma səthində yaranan qüvvələr, müəyyən energetik kəmiyyətlə səciyyələnə bilər.

Klassik fiziki-kimyəvi analizlərdə bu və ya digər sistemlərin faza tərkibini öyrənərkən səth qüvvəsini nəzərə almırlar və ya “fazalar qaydasında” səth qüvvələri nəzərə alınmır. Bəzi hallarda iki müxtəlif mineralların, müxtəlif kimyəvi birləşmələrin kristalları biri-biri üzərində təsadüfi

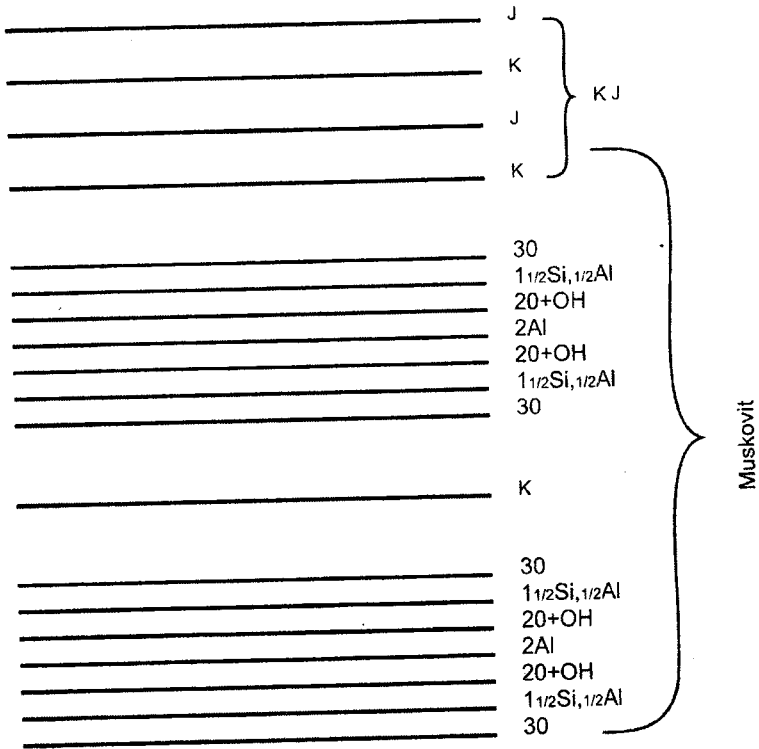
istişamətlərdə böyürlər, bu qanunauyğun formada da ola bilər. Sonuncu hal, atom səviyyəsində bitişmə ilə müşahidə olunur, bu hadisə epitaksiya adlanır.



**Şəkil 1.** Kalium yod və muskovit kristallarının epitaksial bitişərək böyüməsi a) mikada KJ kristallarının qanunauyğun yerləşməsi (solda tək kristallar verilir); b) KJ quruluşunda kalium atomları toru; c) Mikaların quruluşunda K - atomları toru (rabitələr anqstremlə verilmişdir)

Epitaksiya üçün səciyyəvi misal, kalium yod kristallarının muskovit mineralı üzərində böyüməsidir (şəkil 1a).

Belə bitişmə kalium atomlarının hər iki maddənin quruluşunda eyni bir müstəvi üzərində yerləşməsi ilə səciyyəli nirlər. Bunu təmin edən əsas amillərdən biridə muskovit mineralının quruluşunda, yəni kalium atomlarının yaratdığı müstəvi torda K - K məsafəsinin uyğun olaraq 4.99 və 5.18Å olmasıdır (şək. 1b və 1c). Kalium ionları bitişmə prosesində hər iki maddəyə aid olur, bu maddələr ayrılma



Şəkil 2.

Mikada kalium yodun epitaksial böyüməsinin yan proyeksiyası

səthinə malik olurlar (şək. 2). Eyni bir vəziyyət çöl şpatları və kvarsın quruluşunda da müşahidə olunur. Bu mineralarda atom səviyyəsində bitişmə oksigen atomlar layının

eyni vaxtda iki minerala aid olması ilə baş verir. Bu halda bitişmə yaradan atomlar müstəvi lay əmələ gətirəndə bilər, qruplar halında olada bilər. Bu halda atom müstəvisi və ya atom qrupları müxtəlif minerallara aid olur.

Başqa bir səciyyəvi misal almazın quruluşunda azot aşqarı saxlayan monoatomlu layın mövcud olmasıdır. Təbii almazların tərkibində belə laylar saxlanılır. Əgər azot atomunun miqdarı kəskin azalarsa, almazın xassəsində kəskin dəyişir. Bu xassənin dəyişməsi ilə azot atomunun azalmasını demək olur, çünki azotun azalıb və ya artmasını rentgenoqrafik üsullarla tutmaq olmur. Azotun azalması ilə almaz kristalları izolyatordan yarımkeçiriciyə çevrilir. "Təmiz" almazın (azotun miqdarı az olan) adi almaza nisbətən kristal üzləri keyfiyyətsiz, sərtliyi isə az olur. Belə almazların infraqırmızı udulma spektrlərində də fərq müşahidə olunur.

Aşqarların kristalloqrafik müstəvilərdə paylanmasına ikinci fazanın yaranmasının başlanğıcı kimi baxmaq olar. Bərk məhlulda olduğu kimi rentgenoqrammada belə hadisəyə bir faza kimi baxılır. Əsas maddədən fərqli olaraq, bir elementar qəfəs qalınlığında olan layı quruluş tipi kimi səciyyələndirmək olar. Belə əmələgəlmələr iki maddə arasında, yəni adi bərk məhlulla mexaniki qarışıq arasında yaranan kimyəvi birləşmənin əlamətinə malik olur.

Analoji olaraq bir ölçülü atomlar sırasıda iki müxtəlif birləşmənin quruluşu üçün eyni ola bilər. Bu vəziyyətin öyrənilməsi böyük metodiki çətinlik yaradır. İki maddənin üç ölçüdə birləşərək böyüməsi də xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bu halda iki maddənin qanunauyğun və ya qeyri-qanunauyğun bitişərək böyüməsindən asılı olmayaraq rentgenoqramma iki fazanın olmasını qeyd edir. Evtektikada müxtəlif fazaların kiçik kristalları arasında müəyyən səth qüvvəsinin qarşılıqlı təsirinin varlığı, evtektikanın bir sıra termiki xassələrini komponentlərin analoji xassələrindən fərqləndirir; əsasən evtektikanın ərimə temperaturu komponentlərin ərimə temperaturundan aşağı olur. Komponentlərin kristalla-

rının bitişərək qanunauyğun böyüməsi və onların ölçülərinin kiçilməsi nəinki evtektikada, hətta iki fazalı sistemin tədricən "kolloid bərk məhlul"dan bir fazalı sistemə çevrilməsi kimi qəbul olunur və rentgenoqrammada bir faza kimi qeyd olunur. Kolloid bərk məhlulun yaranmasına bəzi hallarda "blok izomorfizmin" meydana gəlməsi kimi baxmaq olar. Əlbəttə, "kolloid bərk məhlulun" müəyyən xassələri atomların (molekulların) yaratdığı bərk məhluldan fərqli olacaqdır. Bu fərq kristalların komponentlərində də müşahidə olunaçaqdır.

İlk dəfə V.Q.Xlopin və B.A.Nikitin heterovalent izomorf əvəz olunmada "üç ölçülü blokların" əsas maddənin quruluşuna daxil olmasını  $KClO_4 - BaSO_4$  sistemlərində müşahidə etmişlər. Blok izomorfizmi  $KH_2PO_4 - LnPO_4$  sisteminə də öyrənilmişdir. Bu maddələrin quruluşları oxşar olsa da lantanoidli birləşmələrin quruluşunda hidrogen rəhbəri olmür. Quruluşlarda monoatomlu kationların və tetraedrik atom komplekslərinin yerləşməsi tamamilə eynidir. Tetraqonal qəfəsin parametrləri:  $KH_2PO_4$   $a = 7.47$ ,  $c = 6.99\text{Å}$  və  $ErPO_4$   $a = 6.86$ ,  $c = 6.01\text{Å}$  olur. Quruluşlar eyni olsa belə, onların parametrləri arasında fərq eyni olmür:  $a \sim 0.5$ ,  $c \sim 1.0\text{Å}$ . Bu fərq  $KH_2PO_4$  quruluşuna daxil olan  $ErPO_4$  blokunun ölçüsü ilə kompensasiya olunur. Əksər halda qanunauyğun bitişmə ilə böyümə bərk məhlulun parçalanması ilə əlaqədardır.

Göstərilənlər əsasında demək olar ki, mexaniki qarışıqdan izomorf qarışığa keçid fasiləsizdir və onlar arasında kəsgin sərhəd təyin etmək mümkün deyildir (komponentlərdən birinin miqdarı çox az olan haldan söhbət gedir).

İdeal bərk məhlulda atom atomla əvəz olunur. Çoxlu miqdarda dəyişən tərkibli fazalar mövcuddur ki, bir mineralın və yaxud kimyəvi birləşmənin atomu, ölçüsü yaxın olan atom qrupu ilə əvəz olunur, məs:  $K^+ \rightarrow NH_4^+$  qrupu ilə. Həmçinin, əvəz olunan ionlar bir atomlu və ya çox atomlu ola bilər, yəni bir ionun anion qrupu ilə əvəz olunması nə-

ticəsində bərk məhlul yaranır. Məsələn;  $\text{Br}^-$  anionunun  $\text{ClO}_4^-$  anion qrupu ilə və ya brom ionun yarısı  $\text{SO}_4^{2-}$  anion qrupu ilə əvəz olunması quruluşda defektin yaranması ilə müşayiət olunur. Koordinasion və klatrat tip birləşmələrin quruluşu əsasən iri komplekslərin və ya müvafiq karkasların sıx yerləşmə prinsipi əsasında qurulur, boşluqları birinci halda əsasən ionlar, ikinci halda isə molekullar doldurur. İonlar bir-atomlu, həmçinin çoxatomlu ola bilər. Bir ionun digər ionla əvəz olunması nəticəsində dəyişən tərkibli fazalar yaranır. Yuxarıda göstərilən kimi  $\text{Br}^-$  ionu  $\text{ClO}_4^-$  ionu ilə və yaxudda  $\text{SO}_4^{2-}$  ionunun yarısının  $\text{ClO}_4^-$  ionu və ya  $\text{Br}^-$  ionu ilə əvəz olunması nəticəsində bərk məhlul yaranır.

Əvəz olunmada xətti - bir ölçülü atom qrupları, laylı - iki ölçülü atom qrupları və klatrat və ya karkas - üçölçülü atom qruplarında iştirak edə bilərlər. Göstərilənlərdən birinə əyani misal qarışıq laylı gil inerallarının quruluşunu göstərmək olar.

İkinci komponent çox az miqdarda olan halda, belə sistemləri həm terminaloji və həm də eksperimental çətinlik yaradır. Məlumdur ki, qarışığın miqdarı nə qədər az olduqca həndəsi və valentlik məhdudiyyəti daha kəskin müşahidə olunur. Metalların quruluşunda mikroqarışıqların atomları praktiki olaraq, əsas maddənin bütün metal atomlarını ölçüsündən və valentliyindən asılı olmayaraq izomorf əvəz edilə bilər. Bu hadisə eyni səviyyədə qeyri-metallik atomlara da aid olur. Söhbət 4b qrup sadə birləşmələrdən gedən halda, onların atomları kristallarda həm kationları və həm də anionları əvəz edə bilər. Məlumdur ki, germanium kristallarını qızilla, mislə və arsenlə legirləşdirdikdə bu elementlərin atomları germanium atomunu izomorf əvəz edir. Germanium atomu çox az miqdarda oksigen atomu ( $10^{-5}\%$  qədər) saxlayır və sonuncunu ayırmaq çətin olur.

Çox kiçik miqdarda aşqarlardan söhbət gedən halda, əsas maddənin və ya mineralın ideal quruluşundan başqa, real quruluşunda nəzərə almaq tələb olunur. Məlumdur ki,

real kristallar müəyyən formalı defektlərə - nöqtəvi, xətti, laylı və həcmi defektlərə malik olurlar. Yarımkeçirici maddələr üçün isbat olunmuşdur ki, mikroaşqar atomlar defektlərdə və ya əsasən dislokasiyalarda yerləşə bilər. Aşqar atomlar quruluşunda müəyyən kristalloqrafik vəziyyətlərdə yerləşmədiyindən, bu baxımdan izomorf qarışıq mexaniki qarışıq kimi qəbul olunur. Ancaq bu atomlar energetik xarakteristikalarına görə "izomorf" quruluşda, yəni müəyyən kristalloqrafik vəziyyətdə yerləşən həmin atomların atomundan fərqlənmir. Beləliklə, aşqarın miqdarının az olması nəticədə izomorf və mexaniki qarışıqların sərhəddini pozur, yəni onu təyin etməyə imkan vermir.

İndiyə qədər izomorf qarışıqla, mexaniki qarışıqın aralıq halına nəzər saldıq. İndi isə izomorf qarışıqla (bərk məhlulla) kimyəvi birləşmənin aralıq halına nəzər salaıq (şək. 3). Bu iki hal arasında nizamlılıq dərəcəsinə görə fərqlənən ilk mərhələdə ideal hala baxılır, sonrakı mərhələlərdə müxtəlif keçidlər nəzərə alınır.

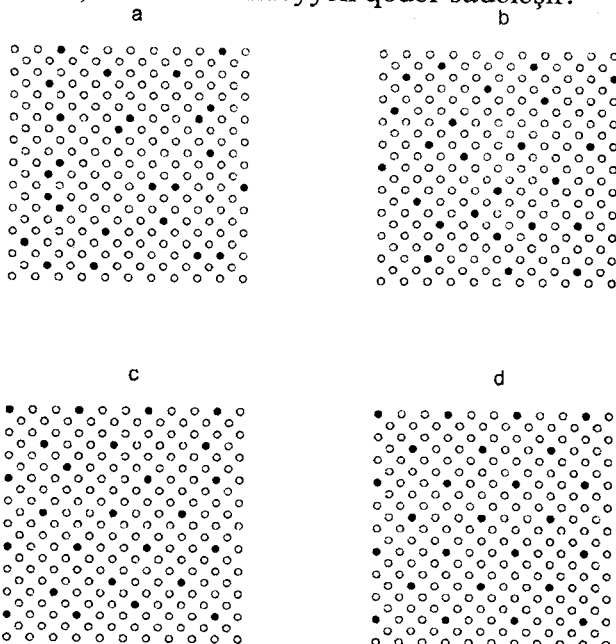
"İdeal" bərk məhlulda A və B atomlarının vəziyyətinə paylanma bir adla statistikdir (şək. 3a), "ideal" kimyəvi birləşmədə isə yüksək (tam) nizamlılıqdır (şək.3d). Müasir rentgenorafiya üsulları hər bir konkret halda, nizamlılığın dərəcəsinə faiz miqdarı ilə təyin edə bilər. İki son hal arasında keçid fasiləsizdir və onlar arasında sərhədi təyin etmək mümkün deyildir. Bu aralıq hallar "nizamlı bərk məhlul" və "nizamsız kimyəvi birləşmə" anlayışları ilə səciyyələnir.

Şərti olaraq kimyəvi birləşməni nizamlılığın 50%-dən çox olan halı adlandırmaq olar. Daha məntiqli həllini başqa cür ifadə etmək olar: nizamlılığın başlanğıcını kimyəvi birləşmələrin mövcud halı hesab etmək olar. Belə birləşmələrin olması rentgenoqrammalarda əlavə "yüksək quruluş" yaradan difraksiya xətlərinin olmasına imkan verir, yəni hal diaqramında yeni fazanın yaranması qeyd olunur. Bu məsələyə N.S.Kurnakovun (1907-1909) və başqalarının klassik



işlərində baxılmışdır. Belə ki, Cu-Au sistemində CuAu və Cu<sub>3</sub>Au birləşmələrinin mövcudluğu qeyd olunmuşdur.

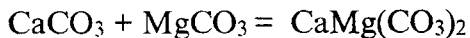
Aşqarların miqdarı 50% aşağı olan bir sıra hallarda da nizamlılıq müşahidə olunur. Tədqiqat üsulunun dəqiqliyinin yüksəlməsindən asılı olaraq nizamlılığın sərhəddini təyin etmək asanlaşır. Nizamsızlıq (şək. 3a) çox nadir halda reallaşdıqda məsələ müəyyən qədər mürəkkəbləşir. Ən geniş yayılmış hal (şək. 3b) bərk məhlulun aşağı nizamlılığında müşahidə olunur, yəni miqdarı az olan atomlarda (şəkil 3-də “qara” atomlar), bu halda sonuncunun birinci koordinasiya sferasında yalnız “ağ” atomlar olur. Aşağı nizamlılıqda aşqarların faiz miqdarını təyin etmək üsulu o qədər etibarlı olmur. Əgər əsas kimyəvi elementlərin atomlarının elektron sıxlığı ilə aşqar atomların elektron sıxlıqları arasında fərq böyük olarsa, bu məsələ müəyyən qədər sadələşir.



Şəkil 3. Kristallarda iki tip atomların paylanma sxemi  
a) tam nizamsız quruluş; b) aşağı tərtibli quruluş;  
c) qismən nizamlı quruluş; d) tam nizamlı quruluş

Komponentlərin miqdarı arasında nisbət 1:1 olan halda vəziyyətdə tam qeyri-müəyyənlik müşahidə olunur. Deyilənlərdən məlum olur ki, bərk məhlul ilə kimyəvi birləşmə anlayışlarının sərhəddini təyin etmək mümkün olmur.

Mexaniki qarışıqlardan fərqli olaraq izomorf qarışıqlarda komponentlər arasında kimyəvi qarşılıqlı təsir mövcud olur. Ancaq kimyəvi qarşılıqlı təsir bütün hallarda izomorf qarışıq yaratmır. Belə ki, komponentlərin qarşılıqlı təsirindən kimyəvi birləşmə və ya ikiqat duz əmələ gələ bilər. Məsələn:



Kalsium karbonat və maqnezium karbonatın qarşılıqlı təsirindən ikiqat duz və ya dolomit mineralı yaranır. Bu halda bərk məhlulla birləşmə arasında çoxlu aralıq halların olmasında inkar olunmur.

### III. İZOMORFİZM – BƏRK MƏHLUL HADİSƏSİNİN ƏSAS KATEQORİYALARI

Rentgenquruluş təhlili üsulu yarandıqdan sonra, yəni kristallik maddələr haqqında atom səviyyəsində məlumatlar toplusu mövcud olduqdan sonra izomorfizm hadisəsinə aşağıdakı kimi tərif verilmişdir:

«Kristal quruluşunda, kristallokimyəvi və kimyəvi oxşar hissəciklərin bir-birini əvəz etməsi, quruluşa əlavə hissəciyin daxil olması və ya çıxarılması ilə quruluş dəyişmirsə belə hadisəyə izomorfizm deyilir». Göstərilənləri nəzərə alaraq izomorfizm hadisəsinə üç kateqoriyaya ayırmaq olar:

I. Hissəciklərin bir-birini əvəzetməsi – birinci növ bərk məhlullar;

II. Quruluşa əlavə hissəciklərin daxil olması – ikinci növ bərk məhlullar;

III. Quruluşdan müəyyən hissəciklərin çıxarılması – defekt quruluşlar – üçüncü növ və ya xüsusi növ bərk məhlullar.

Bu kateqoriyalar arasında fərq çox şərtdir. Ola bilər ki, sistem eyni vaxtda üç kateqoriyanın üçünə də aid olsun. Məsələn, kristal quruluşunda atomların bir hissəsi, eyni valentli digər atomla, bir hissəsi isə fərqli valentli atomla əvəz olunur, bu halda quruluşdan ya müəyyən atomlar çıxır və ya quruluşdakı mövcud boşluqlara əlavə atomlar daxil olur. Kristallarda göstərilən tipli proseslərin getməsi onlarda dəyərli fiziki-kimyəvi xassələr yaradır. Məsələn: lazer, lyüminator, yarımkeçirici, ifratkeçirici, ferrit, seqneto- və pyezoelektrik, iondəyişdirici və s. Buna görə izomorfizm hadisəsinin eksperimental öyrənilməsi istiqamətində geniş tədqiqatlar aparılır.

Yuxarıda göstərdiyimiz kimi, əgər hal diaqramında homogenlik (bircinslilik) sahəsi çox kiçikdirsə və onu təyin etmək mümkün deyilsə həllolan maddə «aşqar» adlanır. Bu halda atomlar digər elementin atomları ilə əvəz oluna bilər və ya sonuncular quruluşdakı müəyyən ölçülü boşluqlara nüfuz edə bilər. Çox cüzi qarışıqlardan, yəni aşqarlardan

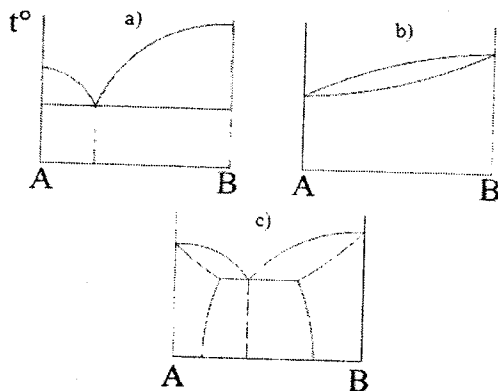
söhbət getdikdə əsasən maddənin real kristalları nəzərdə tutulur. Real kristallarda nöqtəvi, xətti, müstəvi və ya müəyyən həcmə malik defektlər mövcud olur. Tədqiqatlar göstərmişdir ki, yarımkeçirici birləşmələrdə aşqarlar əsasən defektlərdə yerləşir. Quruluşda aşqar atomla müəyyən kristalloqrafik vəziyyətlərdə yerləşmədiyi üçün, bəzən bu qarışıqlara mexaniki qarışıq kimi baxılır. Aşqar atomları əsasən dislokasiyada digər atomlarla kimyəvi rabitələr yaratdığından, bu sistemdəki atomların energetik xarakteristikaları arasında müəyyən uyğunluq mövcud olur. Bu baxımdan hadisə izomorfizmin bir növünə uyğun gəlir.

### 3.1 Birinci növ bərk məhlul

Müəyyən ekvivalent vəziyyətlər sistemində hissəciklərin bir-birini statistik əvəz etməsi hadisəsinə əvəzolunma izomorfizm hadisəsi deyilir. Bir-birini əvəz edən A və B atomları quruluşda statistik yerləşirsə tərkib (A, B) $X$  kimi ifadə olunur. Bu göstərir ki, müəyyən həcmdə  $nA$ -hissəciyinə  $mB$ -hissəciyi uyğun olur, belə ki, hər iki növ hissəcik quruluşda bir kristalloqrafik vəziyyətdə yerləşir. Məsələn, 50%  $AX$ +50%  $BX$  izomorf qarışığı, tərkibcə eyni olan  $ABX_2$  kimyəvi birləşməsindən kəskin fərqlənir.  $ABX_2$  birləşməsində A və B atomları ayrı-ayrı kristalloqrafik vəziyyətlərdə yerləşirsə, 50% $AX$ +50% $BX$  izomorf qarışığında isə A və B atomlarının bir kristalloqrafik vəziyyətdə olma ehtimalı 0.5 olur. Əvəzolma 20%  $AX$  və 80% $BX$  olarsa, bir ekvivalent vəziyyətdə A və B atomlarının yerləşmə ehtimalı uyğun olaraq 0.2 və 0.8 təşkil edir. Simmetriya nəzəriyyəsi nöqtəyi nəzərdən baxsaq, izomorf qarışıqda A və B atomları bir ekvivalent vəziyyətlər sisteminə aid olan nöqtələrdə yerləşir, kimyəvi birləşmədə isə iki müxtəlif ekvivalent vəziyyətlər sistemində yerləşir.

Hissəciklərin bir-birini əvəz etmə dərəcəsindən asılı olaraq mükəmməl və qeyri-mükəmməl izomorfizm hadisəsi fərqləndirilir. Mükəmməl izomorfizm hadisəsində hissəcik-

lär istenilən faiz nisbətində bir-birini əvəz edə bilər, yeni komponentlərin ixtiyari faiz nisbətində dəyişən tərkibli kristallik faza yaranır (şək. 4b). Vant-Hoff (1890 il) maye sistemlərə analogi olaraq, bu hadisəni bərk məhlul adlandırmışdır. Qeyri-mükəmməl izomorfizm hadisəsində isə hissəciklər yalnız müəyyən faiz nisbətində bir-birini izomorf əvəz edə bilər, digər faiz nisbətlərində əvəzolma olduqda quruluş pozulur və yeni tip kimyəvi birləşmə yaranır (şək. 4a). Müxtəlif tip əvəzolunma üçün ikikomponentli sistemin müvafiq hal diaqramları şəkil 4-də göstərilir.



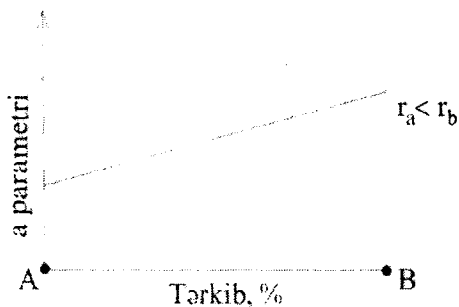
Şəkil 4. İki-komponentli sistemlərin hal diaqramı: a – komponentlər bərk məhlul əmələ gətirmir; b – komponentlər arasıkəsilməz bərk məhlul sırası əmələ gətirir; c – komponentlər əsasında məhdud bərk məhlul sahələri əmələ gəlir.

1901-ci ildə N.S.Kurnakov və S.F.Jemçujni NaCl-KCl sistemində maraqlı izomorfizm hadisəsi müşahidə etmişlər. Yüksək temperaturda, bu birləşmələr geniş bərk məhlul sırası yaradır, temperatur azaldıqca bu məhdudlaşır, aşağı temperaturda isə komponentlər, ümumiyyətlə, izomorf qarışıq yaratmır.

Müəyyən olunmuşdur ki, kimyəvi və kristallokimyəvi xassələrinə görə bir-birindən kəskin fərqlənən elementlər də geniş intervalda dəyişən tərkibli kristallik fazalar yarada bi-

lər, məsələn: karbonun dəmirdə bərk məhlulu.

Veqard qaydasına görə izomorf qarışıqlarda tərkibin dəyişməsi ilə elementar qəfəsin parametrləri xətti dəyişir (şək. 5). Bu qaydadan istifadə edərək qarışıq kristallarda (izomorf qarışıqlarda) təxmini olaraq parametrin qiymətinə görə əvəz olunma tərtibini təyin etmək olar.



Şəkil 5. Qəfəs parametrlərinin əvəz olunan komponentlərin ölçüsündən asılılığı.

İzomorf maddələr üzərində aparılan çoxlu miqdarda tədqiqatlar göstərir ki, izomorf qarışıqlar o zaman əmələ gəlir ki, bir-birini əvəz edən hissəciklər eyni qarşılıqlı təsirə malik olsun, yalnız bu halda kristalların stabilliyi təmin edilmiş olar.

İzomorfizm hadisəsinin yaranması üçün aşağıdakı şərtlərin ödənməsi tələb olunur:

1. Bir-birini əvəz edən hissəciklərin radiusları fərqlinin

nisbəti  $\frac{\Delta r}{r} 100\% = 15\%$ -dən çox olmamalıdır. Ancaq bu şərti

mexaniki qəbul edib, əvvəldən demək olmaz ki, hansı elementin atomları, hansı elementin atomları ilə izomorf qarışıq yaradacaqdır. Bu şərtin reallaşması üçün, yəni bir kimyəvi elementin digəri ilə əvəz olunması üçün komponentlərin «molekulyar həcmi», elementar qəfəsin ölçüləri, quruluş tipləri böyük rol oynayır. Məsələn: NaCl quruluşunda natrium ionu litium ionu ilə, radiusları fərqi ( $r_{Na^+} = 0.98$ ,  $r_{Li^+} = 0.68 \text{ \AA}$ )

çox olduğundan, izomorf əvəz olunmur, belə ki, kationların ölçüləri elementar qəfəsin ölçüsünə kəskin təsir edir:  $\text{NaCl}$   $a=5.63\text{\AA}$ ,  $\text{LiCl}$   $a=5.13\text{\AA}$  olur. Ancaq həmin ionlar mürəkkəbtərkibli  $\text{LiMnPO}_4$  və  $\text{NaMnPO}_4$  birləşmələrində asanlıqla biri-birini əvəz edir. Bu ondan irəli gəlir ki, həmin birləşmələrin quruluşunu əsasən  $(\text{MnPO}_4)^-$  anion qrupu əmələ gətirir və bu qruplar bir-biri ilə  $\text{Na}^+$  və  $\text{Li}^+$  ionları vasitəsilə bağlanır.

2. Bir-biri ilə dəyişəntərkibli bərk fazalar əmələ gətirən maddələr, əsasən, bir simmetriya sinfində kristallaşır və elementar qəfəsinin parametrləri yaxın olur. Parametrlər arasındakı fərq, əsasən, 13%-dən çox olmur. Əgər A maddəsi kubik üzlərə mərkəzləşmiş qəfəsdə kristallaşırsa, B maddəsi isə romboedrik qəfəs (romboedr bucağı  $60^\circ$ -yə yaxın olduğu halda) əmələ gətirirsə, ilk baxımdan demək olar ki, qəfələrin simmetriyaları fərqi böyük olduğundan bunlar arasında bərk məhlul yarana bilməz. Ancaq belə birləşmələrdə bərk məhlul yarandığı məlumdur. Bu çox asan izah olunur, belə ki, ixtiyari üzlərə mərkəzləşmiş kubik qəfəs primitiv romboedr (bucaq  $60^\circ$ ) kimi təsvir oluna bilər. Buna görə də A maddəsinin romboedrik qəfəsin parametri B maddəsinin uyğun parametrinə yaxın olarsa, göründüyü kimi, simmetriyaları kəskin fərqləndiyinə baxmayaraq bu maddələr bərk məhlul əmələ gətirə bilər. Buradan göründüyü kimi, izomorf qarışıqların yaranmasında əsas rolu simmetriya yox, kristal qəfəsinin forma və ölçüləri oynayır. Sadə quruluşlu və yüksək simmetriyalı birləşmələrdə qəfəs parametrləri fərqi kiçildir, tərsinə mürəkkəbtərkibli laylı quruluşlarda bu fərqi qiyməti yüksək ola bilər. İzomorf əvəzlənməni, ölçülərinə görə iki ion arasındakı, orta ölçülü ionlar da yarada bilər. Məs: sulfidlərdə kükürd selenlə izomorf əvəz olunduğu halda, tellur əvəz olunmur, sellenidlərdə isə selen tellurla əvəz olunur. Buna görə də sulfidlərin tellurlu formasını almaq üçün kükürd atomları selen atomları ilə sonra həmin selen atomları, tellur atomları ilə əvəz edilir. Yəni kükürd atomları selen atomları ilə əvəz etməklə qəfəs parametrləri bö-

yüdüdür, bu tellur atomlarının quruluşa daxil olması üçün energetik əlverişli olur.

3. Bir-birini əvəz edən atomların kimyəvi xassələri yaxın olmalıdır, dəqiq desək atomların polyarlaşma qabiliyyətində uyğunluq olmalıdır (Qoldşmidt). Hazırda bu anlayış genişləndirilərək tək polyarlaşma xassəsinin yaxınlığı yox, kimyəvi rəbitənin eyniliyi də əsas qəbul olunur.

BaSO<sub>4</sub> və KMnO<sub>4</sub> kristallik fazaları müxtəlif həllolma qabiliyyətinə malik olmalarına baxmayaraq, kimyəvi rəbitə eyni olduğundan, bu birləşmələr izomorf qarışıq əmələ gətirə bilər. İon tip KCl və PbS izostruktur olsa da izomorf qarışıq yaratmır, bu PbS quruluşunda rəbitənin kovalent xarakterinin güclü olması ilə əlaqədardır. Bu həm də K<sup>1+</sup> və Cl<sup>1-</sup> ionlarının polyarlaşma xassələrinin, Pb<sup>2+</sup> və S<sup>2-</sup> uyğun xassəsinə nisbətən, çox zəif olduğundan irəli gəlir. Birvalentli mis ionu ilə natrium ionunun ölçüsü eyni olsa da (0.98 Å), bu atomların birləşmələrində kimyəvi rəbitənin kəskin fərqlənməsi səbəbindən, natrium və misin duzlarının izomorf qarışığına rast gəlinmir. Natrium duzları ion tip birləşmələr, misin duzları isə kovalent tipdir. NaCl ion tip quruluş Na<sup>+</sup> ionunun koordinasiya ədədi 6, CuCl isə kovalent tip quruluş, misin koordinasiya ədədi 4-dür (ZnS sfalerit tip quruluş).

4. İzomorf qarışıqlar əmələ gətirən komponentlərin kimyəvi formullarında uyğunluq olmalıdır: AX<sub>1</sub>; AX<sub>2</sub>; A<sub>2</sub>X<sub>3</sub>; ABX<sub>2</sub> və s. burada A,B-kationlara, X-anionlara uyğun gəlir. Bu halda əvəzolunmada iştirak edən ionların yüklərinin eyniliyi mütləq deyildir, məsələn: BaSO<sub>4</sub> və KMnO<sub>4</sub>; CePO<sub>4</sub> və TlSiO<sub>4</sub>.

İzomorfizm hadisəsinin ilk tədqiqatçıları, bir-birini əvəz edən hissəciklərin yükünə xüsusi fikir vermişlər. İlk tədqiqatlarda, valentliklərin eyniliyi əsas şərt kimi qəbul olunmuşdur. Sonrakı tədqiqatlardan aydın olur ki, yükü müxtəlif olan ionlar da izomorf qarışıq əmələ gətirə bilər. Buna görə, qarşılıqlı əvəz olunan hissəciklərin yükündən asılı olaraq, 2 tip əvəzolunma ayrılır: izovalent - yükü eyni olan his-



səciklərin bir-birini izomorf əvəz etməsi və heterovalent -yüklü müxtəlif olan hissəciklərin qarşılıqlı əvəz olunması.

İzovalent izomorfizm hadisəsinə misal kimi müxtəlif yüklü: birvalentli  $-K^+-Rb^+-(Tl)^+$  və ya  $Cu^+-Ag^+-Tl^+$ ; ikivalentli  $-Ca^{+2}-Sr^{+2}-Ba^{+2}-Pb^{+2}$  və ya  $Mg^{+2}-Fe^{+2}-Mn^{+2}-Ni^{+2}-Co^{+2}; Zn^{+2}-Cd^{+2}$ ; üçvalentli  $-Al^{+3}-Fe^{+3}-V^{+3}-Cr^{+3}-Mn^{+3}-Ti^{+3}-Ga^{+3}-In^{+3}$  və ya  $Sc^{+3}-Y^{+3}-TR^{+3}; As^{+3}-Sb^{+3}-Bi^{+3}$ ; dördvalentli  $-Zr^{+4}-Hf^{+4}-Th^{+4}-U^{+4}$  və s. kationlar sırasını göstərmək olar.

Dövri sistemin «diaqonal sırası» elementlərinin yaratdığı izomorf qarışıq heterovalent əvəz olunmaya tipik misaldır, məsələn:  $Li^+-Mg^{+2}-Sc^{3+}-Zr^{4+}-Ta^{5+}; Na^+-Ca^{2+}-Y^{3+}-Th^{4+}-TR^{3+}; K^+-Sr^{2+}; (TR^{3+})-Al^{3+}-Ti^{4+}-Nb^{5+}-W^{6+}; Fe^{2+}-Fe^{3+}-Ti^{4+}$ .

Hematit  $Fe_2O_3$  və ilmenit  $FeTiO_3$  və ya maqnetit  $Fe^{2+}Fe^{3+}O_4$  və ulvoşpinel  $Ti^{4+}Fe_2^{2+}O_4$  diaqonal sırası izomorfizminə aid edilə bilər.

Anionların əvəz olunmasında ilk növbədə  $Cl^- - Br^- - J^-$  və  $F^- - OH^- - O^{2-}$  sırasına diqqət yetirilir (məs:  $CaTiO_3$  və  $KMnF_3$ ; torianit  $ThO_2$  və flüorit  $CaF_2$ ; barit  $BaSO_4$  və avoqadrit  $(K,Cs)BF_4$ ).

Xalkogen anionlar qrupunda  $S^{2-}$  və  $Se^{2-}$  izomorfizm hadisəsi geniş yayıldığı halda,  $S^{2-}$  və  $Te^{2-}$  arasında izomorfizm demək olar ki, müşahidə edilmir. Oksianion qrupları saxlayan birləşmələrdə də heterovalent izomorfizm müşahidə olunur:  $[NO_3]^{1-} - [CO_3]^{2-} - [BO_3]^{3-}$  bəzi hallarda  $[SiO_4]^{4-} - [PO_4]^{3-} - [SO_4]^{2-}; [VO_4]^{3-} - [MoO_4]^{2-}$  və  $[MoO_4]^{2-} - [ReO_4]^{2-}$ .

Heterovalent əvəz olunma əsasən aşağıdakı hallarda müşahidə edilir:

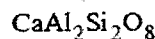
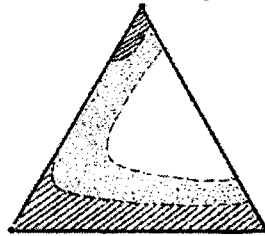
1. Yüklər ionların miqdarının dəyişməsi ilə kompensasiya olunur. Məsələn: birvalentli qələvi elementlərin ikivalentli qələvi torpaq elementlərlə əvəz olunması zamanı. Quruluşda kationun ümumi sayı azalır və boşluqlar – vakansiyalar yaranır, yəni ümumi quruluş saxlanmaqla kation quruluşunda dəyişmə gedir;

2. Birinci hadisənin tərsi berill –  $Be_3Al_2Si_6O_{18}$  mineralının quruluşunda müşahidə olunur.  $Be^{2+}$ -un bir hissəsinin

$\text{Li}^{1+}$  əvəz olunması, quruluşda yaranan boşluğa iriölçüli  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  və bəzi hallarda  $\text{Cs}^+$  kationunun daxil olması ilə müşayiət olunur;

3.  $\text{CaF}_2\text{-YF}_3$  sistemində, komponentlərin qatılığının geniş diapazonunda bərk məhlul yaranır. Quruluşda  $\text{Ca}^{2+}$  kationunun  $\text{Y}^{3+}$ -ilə əvəz olunmasında kompensasiya, əlavə anionunun quruluşdakı vakansiyaya daxil olması ilə müşahidə olunur. Bu vəziyyət kubik sıx yerləşmədə oktaedrik boşluğa uyğun gəlir, tetraedrik boşluqlarda isə digər anionlar yerləşir.  $\text{Y}^{3+}$ -atomlarının  $\text{Ca}^{2+}$  atomları ilə əvəz olunması isə anionların yerləşməsində defekt quruluşlara uyğun vakansiyalar yaradır. Bu hadisəyə iki müxtəlif izomorfizm hadisəsi kimi, yəni quruluşa əlavə hissəciyin daxil olması və ya çıxarılması ilə müşahidə olunan bərk məhlul kimi baxmaq olar;

4. Heterovalent əvəz olunmada sistemin elektroneytrallığı izomorf qarışıq əmələ gətirmədə iştirak edən ionların yükləri cəminin eyniliyi ilə müəyyən olunur. Məsələn: kalium permanganat  $\text{KMnO}_4$  saxlayan məhluldan  $\text{BaSO}_4$  çökdürüldükdə  $\text{Ba}^{2+}\text{S}^{6+} \leftrightarrow \text{K}^+\text{Mn}^{7+}$  ilə 50% əvəz olunur. Bu hala xarakter misal, çöl şpatlarında əvəz olunmanı göstərmək olar. Təbiətdə geniş yayılmış bu alümosilikatlarda  $\text{Na}^+\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ca}^{2+}\text{Al}^{3+}$  əvəz olunması böyük diapazonda bərk məhlul yaradır. Bu  $\text{K}^+\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ba}^{2+}\text{Al}^{3+}$  sırası üçün də doğrudur. Natrium atomunun və xüsusən, kalsium atomunun kalium atomu ilə əvəz olunması isə yüksək temperaturda da məhduddur (şək. 6).



Şəkil 6. K, Na, Ca - çöl şpatlarında bərk məhlulun yaranması və məhduddluğu.

5. Eyni bir sistemdə həm izovalent və həm də heterovalent əvəz olunma mümkündür. Məsələn:  $ABX_3$  formulası ilə ifadə olunan birləşmədə, A-vəziyyətində Ca, Sr, TR, Na, K atomları; B-vəziyyətində isə  $Ti^{4+}$ ,  $Nb^{5+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  və s. atomları ola bilər, yəni kimyəvi tərkib (Ca, Ce, Na, K) (Ti, Zr, Nb, Fe) $O_3$  olur.

İdeal bərk məhlullarda atom atomla əvəz olunduğu halda, çoxlu miqdarda ehtə dəyişəntərkibli fazalar mövcuddur ki, atomlar, ölçüsü yaxın olan atom qrupları (anion qrupları, komplekslər, molekullar və s.) ilə əvəz olunur. Məsələn:  $K^+$  ionu  $NH_4^+$  qrupu ilə və s. Koordinasion və klatrat tip birləşmələrdə quruluş əsasən iriölçülü komplekslərin sıx yerləşməsindən əmələ gəlir, uyğun karkas boşluqlarında biratomlu və çoxatomlu qruplar yerləşir. Sonuncuların əvəz olunması ilə dəyişəntərkibli fazalar yaranır. Məsələn:  $Br^-$  ionunu  $ClO_4^-$  qrupu ilə və ya brom ionlarının yarısının  $[SO_4]^{2-}$  qrupu ilə əvəz etməklə və s. Bunlardan başqa, ilkin birləşmədə müəyyən atom qrupları xətti, laylı, məhdud quruluş blokları ilə əvəz oluna bilər. Buna misal, qarışıq laylı gil minerallarının quruluşunda aşkar olunmuş əvəzolmaları göstərmək olar.

1937-ci ildə V.M.Qoldşmidt izomorfizm hadisəsinin polyarlığında aşağıdakı əlamətlərin əsas rol oynadığını göstərir:

1 - ionların yükü eyni olduqda, kiçikölçülü ionlar böyükölçülü ionları daha asanlıqla əvəz edir, nəinki əksinə;

2 - ionların yükü müxtəlif olan halda, yükü kiçik olan ionlar asanlıqla yükü böyük olan ionlarla əvəz olunur, nəinki əksinə;

3 - ölçüsü eyni olan ionlardan, yükü böyük olan ionlar yükü kiçik olan ionları asanlıqla əvəz edir, nəinki əksinə.

Sonralar bu prinsiplərdən kənara çıxmalar da müşahidə olunur. Konkret quruluş tipinin əmələ gəlməsi və ya mövcudluğu əvəzetmə üçün xüsusi əhəmiyyətə malikdir.

Bəzi hallarda, əvəz olunmada bərk məhlulun yaranması üçün, komponentlərin izostrukturluğuna da şərt kimi baxılır. Bu oxşarlıq, izomorf qarışıqın əmələ gəlməsinə şərait ya-

ratsa da, əsas amil ola bilməz, yəni komponentlərin eyni quruluşa malik olması əvəz olunma üçün yalnız mümkün halın biridir. Təcrübə göstərir ki, komponentlərin qarşılıqlı əvəz olunması, onların quruluş oxşarlığından yaranır. Məsələn:  $\text{NaNO}_3$  - kalsit tip -  $\text{KNO}_3$  araqonit tip olsa da  $\text{Na}^+$ - $\text{K}^+$  izomorf qarışıq yaradır.  $\text{AgBr}$ - $\text{AgJ}$  sistemində  $\text{AgJ}$ -un  $\text{AgBr}$ -da həll olması 70% çatdığı halda,  $\text{AgBr}$ -un  $\text{AgJ}$ -da həll olması nəzərə alınmaz qədər kiçik olur.

Metallik In-Tl sistemində radiuslar fərqi  $\frac{\Delta r}{r} \approx 2\%$  olduğundan komponentlər geniş diapazonda bərk məhlul yaradır. Tl quruluşu kubik  $a=4.84 \text{ \AA}$  (mis tip), In -quruluşu isə tetraqonal  $a=4.59 \text{ \AA}$ ,  $c=4.94 \text{ \AA}$  ( $\gamma$ -Mn tip), olsa da bu fərq əvəz olunmaya demək olar ki, təsir etmir, yaranan bərk məhlulda  $\frac{c}{a}$  nisbəti 1.08-dən vahidə qədər dəyişir.

1910-cu ildə V.İ.Vernadski göstərir ki, hissəciklərin bir-birini əvəz etməsi bilavasitə fiziki-kimyəvi şəraitdən asılıdır, yəni bir şəraitdə bir-birini əvəz edə bilən hissəciklər, digər termodinamiki şəraitdə bir-birini əvəz etməyə bilər. V.İ.Vernadski əvəz olunma izomorfizm hadisəsini dəqiqləşdirmiş və özünün hal-hazırda qədər əhəmiyyətini itirməyən izomorf sıralarını yaratmışdır. Bu sırada I-yer qabığının aşınma zonasında, II-metamorfik örtükdə, III-maqmatik örtükdə bir-birini əvəz edə bilən elementlər göstərilir (cədvəl 1).

## Cədvəl 1

V.İ.Vernadskinin izomorf sırası:

1.  $\underbrace{\text{Al, Fe, Cr, Mn, Ti, Y, (Ge), V, Jn(?)}}_{\text{I}}$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{\text{II}}$

$\underbrace{\hspace{20em}}_{\text{III}}$

2. Ba, Ca, Sr, Pb

I

II, III

3. B, J, Cl, F

I  
II, III

4. V, P, As, Sb(?)

I

5. Bi, Sb, As

II, III(?)

6. K, Na, Cs, Rb, Tl, Li, H

I

II, III

7. W, Mo, Re

I

8. Ge, Sn

II

9. Mo, Mn, Fe, Zn, Cd, Cu, Ni, Co, In(?)

I

II, III

10. Au, Ag, Hg, Cu, Pb, Tl

I

II, III

11. Pt, Fe, Pd, Jr, Rh, Cu

III

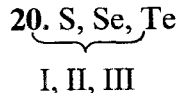
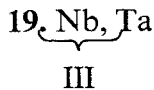
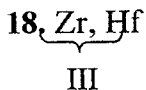
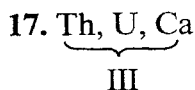
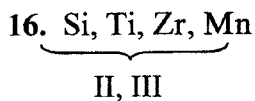
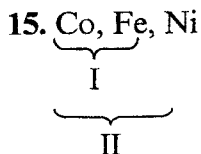
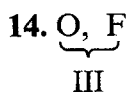
12. Os, Ru, Rh, Ir

III

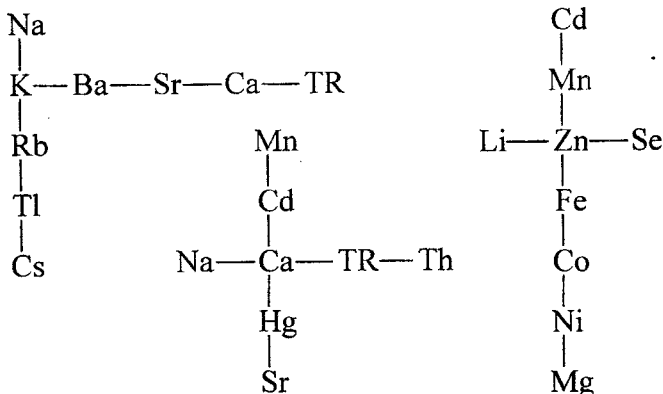
13. Ca, Mg, Mn, Fe

I

II, III



1933-cü ildə A.E.Fersman elementlər arasında əlaqəni əyani nümayiş etdirən «izomorfizm ulduzu» yaradır.



Eyni quruluş tipli müxtəlif birləşmələrdə quruluşlar kation və anionların yerdəyişməsinə görə fərqlənə bilər. Məsələn:  $\text{CaF}_2$  ilə  $\text{Na}_2\text{O}$ -quruluşunda natrium ionunun flüor ionu, oksigen ionunun isə kalsium ionu ilə əvəz olunması ilə kristal quruluşu dəyişir. Belə hadisəyə antiizomorfizm deyilir. Aydın ki, antiizomorfizm hadisəsində ixtiyari faiz nisbətində əvəzetmə mümkün ola bilməz.

### 3.1.1. İzovalent və heterovalent izomorfizm hadisəsinin atomlararası məsafə və kimyəvi rəbitədən asılılığı

Minerallarda izomorfizm və onun mükəmməllik dərəcəsi kristallokimyəvi məhdudluqdan başqa, fiziki-kimyəvi şəraitdən (T və P) və komponentlərin konsentrasiyasından asılı olur. Ona görə də element atomlarının izomorf qarışıq yaratmalarını yalnız minerallarla əlaqələndirmək düzgün olmazdı.

Müxtəlif tip quruluşlarda eyni atomlararası məsafə və ya rəbitənin uzunluğu müxtəlif olduğundan, izomorfizm hadisəsinin mükəmməllik dərəcəsi bu əlamətlərdən də asılı olur. Bundan başqa rəbitənin ion-kovalentlik dərəcəsi və mineraləmələgəlmə şəraitinə temperaturun təsirindəndə izomorfizm hadisəsinin yaranması asılı olur.

İon tip minerallarda izomorfizm hadisəsinin mükəmməllik dərəcəsinə nəzər salaq. Temperaturdan asılı olaraq mineraləmələgəlməni üç mərhələyə ayırmaq olar:

- 1) aşağı temperaturlu ( $100^{\circ}\text{C}$  qədər)
- 2) orta temperaturlu ( $100^{\circ}$ -  $400^{\circ}\text{C}$  qədər)
- 3) yüksək temperaturlu ( $400^{\circ}$ -  $1000^{\circ}\text{C}$  qədər).

Cədvəl 1-də izovalent hadisəsinin ion rəbitəsinə malik minerallarda yayılması verilir. Əgər izomorf cütlər üçün atomlararası məsafələrin ( $d_1$ ,  $d_2$ ) fərqlərinin, məsafənin birinə ( $d_2$ ) nisbəti, müvafiq ionların ion radiusları fərqlərindən nəzərə çarpacaq dərəcədə kiçik olur. Cədvəl 1-dən aşağıdakı qanunauyğunluqları aşkar etmək olar:

1. Bütün temperatur intervallarında mükəmməl izomorfizm müşahidə olunur ( $\Delta d = 0-5\%$ ), temperaturun azalması ilə kristalın homogenliyi dəyişmir.

2. Mükəmməl izomorfizm yalnız orta və yüksək temperaturda yaranır ( $\Delta d \sim 4-5$ -dən  $8-10\%$  qədər), nadir hallarda temperaturun azalması ilə kristalın homogenliyi dəyişir, parçalanma yüksək temperatur üçün səciyyəvidir.

3. Məhdud izomorfizm yalnız yüksək temperaturda

mineralların əriməsi v  parçalanması ilə yaranır ( $\Delta d \sim 8-10$ -dan  $14-16\%$  qədər), temperaturun azalması ilə kristal indidinin homogenliyi bütün hallarda pozulur, nəticədə ikifazlı sistemlər yaranır.

4. Qeyri-mükəmməl izomorfizm - yüksək temperaturda qanunauygun pozulma bař verir ( $\Delta d \sim 14-16$  -dan  $20-25\%$  qədər d yiřir).

5. Tam qeyri-mükəmməl izomorfizm - element atomlarının nəzərə çarpacaq əvəz olunması m řahid  olunmur ( $\Delta d \sim 25\%$ -dən yuxarı).

Göstərilən sərhədlər izomorfizm hadisəsi yaranan atomların valentliklərinin artması ilə, kiçik atomlararası məsafələrə dođru daralır. Bu bilavasitə əlaqənin güclü olması - koordinasiyon ox zl n n stabilliyi ilə əlaqədardır.

Heterovalent izomorfizmd  də (cədvəl 2) göstərilən sxema qüvvəsində qalır.

**Cədvəl 2**

**İon rabitəsinə malik minerallarda izovalent izomorfizm hadisəsi  c n səciyyəvi olan misallar**

İonlar, kationlar	$\Delta d$ , %	k.�.	Mineral	İzomorfizmin xarakteristikası	Yaranma řerai ti
1	2	3	4	5	6
Li <sup>+</sup> Na <sup>+</sup>	18.9	6 6	Tridimit Varulit Spodumen	Qeyri-mükəmməl. Tridimidd� Li <sup>+</sup> 26% Na <sup>+</sup> �v�z edir; varulidd� 20% qədər natrium litiumla əvəz olunur; Spodumend� 8% qədər litium natriumla əvəz olunur.	Orta və yüksək T  Yüksək T
Mg <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup>	1.0	6 6	Karbonatlar	Məhdud. 20-25% Zn maqneziumla əvəz olunur.	Ařađı T
Mg <sup>2+</sup> Fe <sup>2+</sup>	1.9	6 6	Bütün oksigenli minerallar	Mükəmməl. Mg → Fe bərk məhlul yara dır.	Yüksək, orta və ařađı T



1	2	3	4	5	6
Mg <sup>2+</sup> Mn <sup>2+</sup>	5.7	6	Maqnezit rodoxrozit	Məhdud. 10% Mg mañanla və 51%-a qədər Mn maqnezi- umla əvəz olunur;	Orta T
		6	maqnezio- ferrit yakobsit	Məhdud. 11% Mg mañanla və 50%-a qədər Mn maqne- ziomla əvəz olunur;	Yüksək T
	6.6	8 8	Qranatlar	15-97% Mn-la sıra əvəz olunur.	Yüksək T və P
Mg <sup>2+</sup> Ca <sup>2+</sup>	14.1	6 6	Maqnezit kalsit	Qeyri-mükəmməl. 11% qədər Mg→Ca və 22%-a qədər Ca→Mg ilə əvəz olunur.	Orta T
Fe <sup>2+</sup> Zn <sup>2+</sup>	2.9	6 6	Sulfatlar Karbonatlar Fosfatlar	Məhdud. 20- 30%Fe→Zn və Zn→Fe əvəz olunur.	Orta və aşağı T
Fe <sup>2+</sup> Mn <sup>2+</sup>	3.7	6 6	Oksidlər	Mükəmməl. Fe→Mn bərk məhlul yaradır	Yüksək və orta T
Fe <sup>2+</sup> Cu <sup>2+</sup>	3.9	6	Sulfatlar	Mükəmməl. 70% qədər Cu→Fe əvəz olunur	Aşağı T
Fe <sup>2+</sup> Ca <sup>2+</sup>	12.2	6 6	Siderit Kalsit	Məhdud. 22%-ə qədər Fe→Ca və 18% qədər Ca→Fe əvəz olunur;	Orta T
	13.0	8 8	Qranatlar	Sıra 41-75% kalsiumla əvəz olunur	Yüksək T və P
Mn <sup>2+</sup> Ca <sup>2+</sup>	7.6	8 8	Qranatlar	Mükəmməl. Mn→Ca bərk məh- lul yaradır	Yüksək T və P
Sr <sup>2+</sup> Ba <sup>2+</sup>	7.1	12 12	Barit	Mükəmməl. Sr→Ba bərk məhlul yaradır	Orta və aşağı T
Al <sup>3+</sup> Fe <sup>3+</sup>	5.2	6 6	Varisit Ştreqnit	Mükəmməl. Al→Fe bərk məhlul yaradır	Aşağı T
	6.2	4 4	ortoklaz	Geyri-mükəmməl. 8% qədər Al→Fe əvəz olunur.	Yüksək T

1	2	3	4	5	6
Fe <sup>3+</sup> Mn <sup>3+</sup>	1.0	6 6	Heterozit purpurit	Mükəmməl. Fe→Mn bərk məhlul yaradır.	Aşağı T
Sc <sup>3+</sup> Y <sup>3+</sup>	8.6	6 6	Tortveytit	Məhdud. 17% Sc→Y əvəz olunur	Yüksək T
Ti <sup>4+</sup> Zr <sup>4+</sup>	13.8  7.1	6 8  6 6	Sirkon  Lovenit Mozandrit Qrupu  Evdialit	Məhdud. Zr→Ti-la 1% qədər  Məhdud. 10-15%, seydozeritdə 25%- qədər Zr→Ti əvəz olunur.  Qeyri-mükəmməl. 2.2% qədər Zr→Ti əvəz olunur.	Yüksək T  Yüksək T  Yüksək T
Nb <sup>5+</sup> Ta <sup>5+</sup>	0.5  1.0	6 6  4 4	Oksidlər  ferqusonit	Mükəmməl. Nb-Ta bərk məhlul yaradır  Mükəmməl. Bərk məhlul	Yüksək və orta T  Yüksək və orta T
P <sup>5+</sup> As <sup>5+</sup>	8.5	4 4	Piromorfıt mimetezit	Mükəmməl. P-As bərk məhlul yaradır	Aşağı T
V <sup>5+</sup> As <sup>5+</sup>	3.0	4 4	Vanadinit mimetezit	Mükəmməl. 60% qədər V→As əvəz olunur. Mimetezidə 4.1%As→V əvəz olunur.	Aşağı T
Mo <sup>6+</sup> W <sup>6+</sup>	0.5	4 4  4 4	Povellit Şeelit  Vulfenit	Məhdud. 10% Mo→W əvəz olu- nur. Şeelitdə 40% qədər W→Mo əvəz olunur. Mükəmməl. 50% Mo→W əvəz olu- nur	Orta və aşağı T  Orta T

Heterovalent izomorfizm hadisəsi iki əsas formada müşahidə olunur:

1) Mineralın quruluşunda atomların sayının saxlanılması ilə əvəz olma;

2) Mineralın quruluşunda atomların sayının saxlanılmaması ilə əvəz olma.

Birinci tip izomorf əvəz olma müxtəlif sxem üzrə gedə bilər. Əsasən valentlikləri müxtəlif olan iki eyni atom başqa eyni ölçülü iki atomla əvəz olunur, məs.:  $2R^{2+} \rightarrow R+R^{3+}$ ;  $2R^{3+} \rightarrow R^2+R^{4+}$ ;  $2R^{4+} \rightarrow R^3+R^{5+}$  və s.

Bir qədər yayılmış başqa sxemdə iki atom cütünün valentliklərin cəmi eyni olur. Məsələn:  $R+R^{4+} \rightarrow R^2+R^{3+}$ ;  $R^2+R^{5+} \rightarrow R^3+R^{4+}$ ;  $R^2+R^{4+} \rightarrow R+R^{5+}$ ;  $R^2+R^{2+} \rightarrow R+R^{3+}$ ;  $R^2+R^{3+} \rightarrow R^3+R^{2+}$  və s. Bura kation - anion cütündə aid etmək olar, məs.,  $R^2+F^- \rightarrow R^3+O^{2-}$  və ya  $R+Cl^- \rightarrow R^2+S^{2-}$ . Bu tip əvəz olma əlavə anion saxlayan (yəni radikala daxil olmayan anion) mürəkkəb quruluşlar üçün səciyyəvidir.

Tərkibin dəyişməsi ilə yaranan izomorfizm hadisəsi quruluşa əlavə ionun daxil olması və ya quruluştan əlavə ionun çıxması ilə müşayət olunur, yəni quruluşda defektlər yaranır. Əsasən sulfid mineralları üçün səciyyəvidir. Məs.  $3Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+}$  (pirrotin),  $2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$  (xalkozin),  $3Mg^{2+} \rightarrow 2Al^{3+}$  (cədvəl 3). Bu tip quruluşlar flüorit mineralı üçündə səciyyəvidir, məsələn  $3Ca^{2+} \rightarrow 2Y^{3+}$ , kation vəziyyətində vakansiya yaranır. Piroxlor, fersmit minerallarında  $3Ca^{2+} \rightarrow 2Ce^{3+}$  əvəz olunması mümkündür.

**Cədvəl 3**

**Kovalent minerallar üçün səciyyəvi izovalent əvəzolma**

Atomlar	$\Delta d, \%$	k.ə.	mineral	Xarakter izomorfizm	Əmələ gəlmə şəraiti
Cu <sup>I</sup>	10.7	4	Tetraedrit	Mükəmməl. 30% qədər Cu→Ag əvəz olunur	Hidrotermal. Orta T
Ag <sup>I</sup>		4			
	10.7	4	pirit	Mükəmməl. 36% qədər Ag→Cu əvəz olunur	Hidrotermal. Aşağı T
		4			

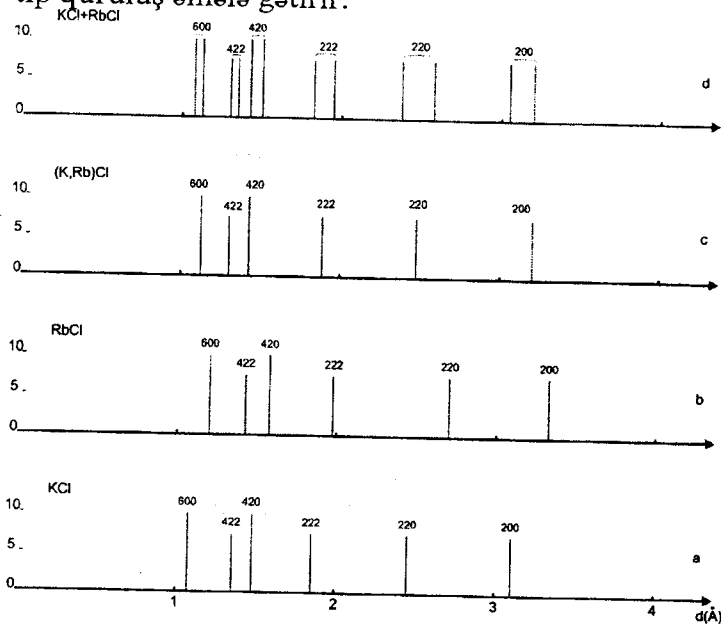
Zn <sup>II</sup>	7.7	4	Qrinokit	Mükəmməl. 58.3% Cd→Zn əvəz olunur	
Cd <sup>II</sup>		4			
	7.7	4	sfalerit	Mükəmməl. 3.5% Zn→Cd əvəz olunur.	
		4			
Pd <sup>II</sup>	2.7	4	breqqit	Mükəmməl. 89% qədər Pt→Pd əvəz olunur.	Hidro- termal. Yüksək T
Pt <sup>II</sup>		4			
Fe <sup>II</sup>	6.6	6	Pirit vayasit	Mükəmməl. Pi- ritdə Ni miqdarı 20% çatır. Vayasitdə Fe miqdarı 16% qə- dərdir.	Hidro- termal. Yüksək və orta T
Ni <sup>II</sup>		6			
Co <sup>III</sup>	-	4	skutterudit	Tam mükəmməl. Co→Ni bərk məhlul yaradır	
Ni <sup>II</sup>					
As <sup>III</sup>	8.9	3	Tetraedrit	Tam mükəmməl. As→Sb bərk məhlul yaradır.	Hidro- termal. Orta T
		3			
Sb <sup>III</sup>	8.9	3	polibazit	Mükəmməl. 55% Sb→As əvəz olunur.	Hidro- termal. Aşağı T.
		3			
Sb <sup>III</sup>	3.7	3	Vismutin	Mükəmməl. 17% Bi→Sb əvəz olu- nur.	Hidro- termal. Orta T
		3			
Bi <sup>III</sup>	3.7	3	ulmanit	Məhdud. 14%Sb→Bi əvəz olunur.	
		3			
Ge <sup>IV</sup>	9.5	4	arqirodit	Tam mükəmməl. Ge→Sn bərk məhlul yaradır.	Hidro- termal. Orta və aşağı T
Sn <sup>IV</sup>		4			

Minerallarda kovalent rabitənin olması quruluşun stabilliyini tam təmin edir, bu da izomorfizm hadisəsində müəyyən məhdudiyət yaradır.

### 3.1.2. Birinci növ bərk məhlulun təyini üsulları

İxtiyarı növ bərk məhlullar difraksiya üsulları ilə öyrənilir. Komponentlərin biri-birini izomorf əvəz etməsi və ya komponentlər arasında qarşılıqlı təsirin olub olmaması yüksək dəqiqliklə rentgenquruluş təhlili üsulu ilə təyin olunur. Belə ki, bu üsul müəyyən kristalloqrafik – ekvivalent vəziyyətlərdə atomların vəziyyətini və həmin vəziyyətlərdə paylanan atomların çəkisini təyin etməyə imkan verir ki, sonuncu da izomorf qarışığın təbiəti və çəkisi barədə dəqiq məlumat verir.

İlkin komponentlər KCl və RbCl olan halda komponentlərin qarşılıqlı təsirinə nəzər salmaq. Hər iki mineral NaCl tip quruluş əmələ gətirir.



Şəkil 7. Ştrix diaqramlar: KCl, RbCl, (K,Rb)Cl və KCl + RbCl fazalarının ştrix diaqrammaları.

KCl kubik qəfəsin parametri  $a = 6.277\text{Å}$ . Əsas difraksiya xətləri, hkl, d və J-nin qiymətləri:

200 – 3.158(8); 220 – 2.225(9); 222 – 1.816(7); 420 – 1.403(10); 422 – 1.282(0); 600–1.13(10) olur. d – lərin qiyməti Å-lə, J – nin nisbi qiyməti onluq şkalada verilir.

RbCl - da isə kubik qəfəsin parametri  $a = 6.781\text{Å}$ , xarakterik difraksiya xətlərinə uyğun hkl, d (Å-lə) və J (10-luq şkalada qiymələri aşağıdakı kimi verilir:

200 - 3.391(8); 220 - 2.398(9); 222 - 1.957(7); 420 - 1.516(7); 422-1.384(9); 600 - 1.045(10). d- lərin qiyməti Å- lə verilir.

Bircinsli KCl və RbCl difraksiya xətləri (d-ləri) əsasında qurulmuş ştrix diaqramlar şəkil 7 - də təsvir olunur. Tutaq ki, bircinsli KCl kristalında rubidium ionları 30% K - ionlarını izomorf əvəz edir. Belə izomorf qarışığın kimyəvi tərkibi ( $K_{0.7}, Rb_{0.3}$ )Cl kimi verilir. Bu kristalın termodinamiki xarakteristikaları və fiziki xassələri təmiz komponentlərin xassələrindən fərqli olur. Əgər göstərilən faiz nisbətində bu fazaların mexaniki qarışığı götürülsə, bu iki halın rentgenoqramları kəskin fərqlənir (şək. 7). Mexaniki qarışıq olan halda rentgenoqramm ayrı-ayrı fazaların (KCl və RbCl) difraksiya xətləri toplusundan ibarət olur (şək. 7d). Bunun əsasında həm KCl və həm də RbCl fazaları üçün elementar kubik qəfəsin parametrlərini hesablamaq mümkün olur. Bu hər iki birləşmə arasında heç bir kimyəvi qarşılıqlı təsirin olmadığını göstərir. İzomorf qarışıqda isə komponentlər arasında qarşılıqlı təsir mövcud olduğundan, bu qarışığın (şək. 7c) elementar kubik qəfəsin parametri  $a$ , komponentlərin (KCl və RbCl) qəfəs parametrləri arasında müəyyən qiymətə malik olacaqdır. Qeyd etmək məqsədyönlüdür ki,  $K^+$  ionunun radiusu  $1.33\text{Å}$ ,  $Rb^+$  ionun radiusu  $1.49\text{Å}$  olduğundan, ion radiuslarının qiyməti qəfəs parametrlərinin qiymətinə təsir edir, yəni KCl üçün  $a = 6.277\text{Å}$  olursa, RbCl üçün  $a = 6.781\text{Å}$  olur. (K,Rb)Cl kubik qəfəsinin parametri  $a$ , izomorf əvəz olunmanın miqdarından asılı

olaraq  $6.277 < a < 6.781 \text{ \AA}$  intervalında dəyişir.  $a_1$  qiyməti Veqard qaydasına əsaslanaraq izomorf əvəz olmanı miqdarca təyin etməyə imkan verir. Aşağı simmetriyalı kristallarda izomorf əvəz olunmanı belə sadə üsulla təyin etmək çətin olur. Baxmayaraq, bəzi hallarda izomorf qarışığın miqdarı qəfəsin parametrlərindən birinə və ya hər üçünə təsir edir. Yuxarıda göstərdiyimizi təkrar edərək bir daha bildirmək istərdik ki, komponentlərin izomorf qarışıq yaratması haqqında miqdarca ən dəqiq məlumat difraksiya üsulları ilə - əsasən rentgen quruluş təhlili üsulu ilə kristal quruluşunu dəqiqləşdirməklə almaq olar.

### 3.2. İkinci növ bərk məhlul

Göstərdik ki, hissəciklərin bir-birini əvəz etməsi ilə müşahidə olunan izomorfizm hadisəsi birinci növ bərk məhlul adlanır. Bu hadisədən fərqli olaraq, ikinci növ bərk məhlulda atom atomla əvəz olunmur. Əlavə hissəciklərin atomlararası boşluğa daxil olması ilə kristal quruluşu dəyişmişdir. Bu tipli bərk məhlul komponentlərin ölçüləri kəskin fərqli olduqda yaranır. Belə birləşmələr əhəmiyyətli fiziki-kimyəvi xassələrə malik olduğundan son illər, onların tədqiqatı genişlənmişdir. Belə kristallik fazalara əsasən keçid metalların nitridləri, karbidləri, boridləri və hidridləri, həmçinin lantanoid və aktinoidlər aiddir. Bu birləşmələrin əsasən çətinəriyə ərintilərin hazırlanmasında böyük rolu var. Bu tipli bərk məhlul əsasən bir komponent metal və ikinci komponent qeyri metal olan fazalar üçün xarakterdir. Fazalarda qeyri-metalın ölçüsü, metalın ölçüsünə nisbətən xeyli kiçik olur. Bunlar əsasən aşağıdakı qeyri-metal atomlarıdır: N(0.46 Å), N(0.71 Å) və C(0.77 Å).

Bu tipli quruluşlarda metall atomları sıx yerləşmə əmələ gətirir, kiçikölçülü  $\left(\frac{r}{R} < 0.6\right)$  qeyri-metallik atomlar isə tam və ya qismən tetraedrik və oktaedrik boşluqlarda yerləşir.

şir. Metal atomları çox hallarda kubik üzlərə mərkəzləşmiş, bəzi hallarda isə heksaqonal və kubik həcmə mərkəzləşmiş sıx yerləşmələr əmələ gətirir. Oktaedrik boşluqlar tam tutulduqda NaCl, bəzən NiAs tipli, tetraedrik boşluqlar tam tutulduqda CaF<sub>2</sub> tipli, tetraedrik boşluqların yarısı tutulduqda isə ZnS tipli quruluşlar əmələ gəlir.

Quruluşa əlavə hissəciklər daxil olduğu halda, metallik atomların əmələ gətirdiyi sıx yerləşmənin, təmiz metalın əmələ gətirdiyi sıx yerləşməyə uyğun olması mütləq deyil, eyni bir sistemdə müxtəlif tipli sıx yerləşmələr əmələ gələ bilərlər. Məsələn: Zr-H sistemində Zr<sub>4</sub>H üzlərə mərkəzləşmiş kubik quruluş yaradır, bütün hallarda hidrogen atomu tetraedrik boşluqlarda yerləşir. Beləliklə, metallarda quruluşa əlavə hissəciklərin daxil olması hadisəsinə, qeyri-metalların metallarda həll olması kimi baxmaq olar. Bu tipli kristallik fazaların, bir sıra fiziki-xassələri: qeyri-şəffaflığı, metallik parıltısı, metallik keçiriciliyi, yüksək termoemissiya qabiliyyəti və s. metallarla eyni olur. Digər tərəfdən bu birləşmələr metallardan yüksək bərkliyi və yüksək ərimə temperaturun olması ilə fərqlənir.

Bu tipli quruluşlarda, kimyəvi rabitənin təbiəti geniş tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, onlarda ciddi metal rabitə müşahidə olunmur, kovalent rabitə üstünlük təşkil edir, bəzi hallarda metallik və ion tip rabitələrin də müəyyən rolu olur. Belə quruluşların xassələri elektron konsentrasiyasından çox asılı olur. Elektron konsentrasiyası tərkibdəki atomların valent elektronları cəminin atomların sayları cəminə nisbəti kimi təyin edilir. Məsələn: CuZn<sub>3</sub> birləşməsində elektron konsentrasiyası  $\frac{1+6}{4}$  -ə bərabərdir.

Elektron konsentrasiyası 8.5 olduqda quruluşlar daha stabil olur, kristallik fazalar yüksək bərkliyi, çətin əriməsi, az keçiriciliyə malik olması ilə səciyyələnir. Elektron konsentrasiyası 8.5-dən böyük olan halda göstərilən xassələr kəskin dəyişməlidir, çünki elektron artıqlığının təsiri «dağıdıcı» rol



oynayır. Göstərilən xüsusiyyətlər TiO-TiC; TiN-TiC; ZrC-TaC; HfC-TaC sistemlərində öz təcürbi əksini tapmışdır, bu sistemlərdə elektron konsentrasiyası 8.5 - dir.

İkinci növ bərk məhlula digər xarakterik misal Fe-C-sistemini göstərmək olar. Dəmirin müxtəlif polimorf formalarının mövcudluğuna və atomların ölçüləri nisbətinin

$$\frac{r_C}{r_{Fe}} \approx 0.6 \text{ olduğuna görə bu sistemdə müxtəlif tərkibli kristal-}$$

lik fazalar yaranır. Dəmir  $\gamma$ -modifikasiyası ilə karbonun əmələ gətirdiyi bərk məhlul sıxyerləşmə tipli quruluş yaradır və austonit adlanır. Austonit  $920^\circ$ -yuxarı temperaturda stabil olur, yəni dəmirin  $\beta$ -modifikasiyası göstərilən temperaturda  $\gamma$ -modifikasiyaya keçir. Ancaq austonit bu temperaturdan çox aşağı temperaturda çevrilməyə məruz qalır. Təbləndirmə, aşqarlanmış polad və üçüncü komponenti daxil etməklə, austonitin çevrilməsinin qarşısını almaq olar. Bu fazada  $\gamma$ -Fe-üzlərə mərkəzləşmiş kubik quruluşunun oktaedrik boşluğuna 7.5 at. %-qədər karbon atomları daxil olur. Fazanı tədricən  $700^\circ\text{C}$  qədər soyutmaqla peromitə çevirmək olur. Bu ferrit və sementitin mexaniki qarışığından ibarətdir. Ferrit  $\alpha$ ,  $\beta$ -dəmirin karbonla əmələ gətirdiyi bərk məhluldur. Ferritin quruluşunda karbonun miqdarı 0.3 at. %-qədər çatır. Karbon atomunun miqdarı artıqlıq təşkil etdikdə dəmir ilə  $\text{Fe}_3\text{C}$  tərkibli kimyəvi birləşmə əmələ gətirir, bu da sementit adlanır.

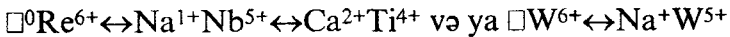
Austonitin çevrilməsini  $150^\circ\text{C}$  qədər saxlamaqla bərk polad alınır, buna martensit deyilir. Bu fazanın tərkibində karbonun miqdarı 1.6 % qədər olur. Quruluş deformasiya olunmuş tetraqonal qəfəs yaradır, parametrlərin nisbəti

$$\frac{c}{a} = 1.07 \text{-dir.}$$

Bəzi hallarda metallik atomların yaratdığı boşluqlarda ikiatomlu qeyri-metal «molekulları»  $\text{N}_2$  və ya  $\text{S}_2$  yerləşir. Bu halda ikinci növ bərk məhlul  $\text{MeX}_2$  tərkibi ilə səciyyəlidir.

Məsələn:  $\text{LaC}_2$ ,  $\text{ThC}_2$ ,  $\text{ZrH}_2$  və s. Bu tipli birləşmələrin quruluşunda qeyri-metal atomları metal atomlarının yaratdığı tetraedrik boşluqların hamısını tutur. Bu quruluşlar  $\text{CaF}_2$  tipli quruluşdan fərqlidir.

Bu tipli bərk məhlul yalnız metallik birləşmələrin deyil, bir sıra qeyri-üzvi birləşmələrin quruluşu üçün də xarakterikdir. Belə bərk məhlulların yaranmasında əsas şərt quruluşda müəyyən vakansiyaların olmasıdır. Proses bu boşluqlara əlavə kationların daxil olması ilə başa çatır. Misal kimi natrium-volframlı bürünclərin alınmasını göstərmək olar.  $\text{WO}_3$  quruluşu  $\text{CaTiO}_3$  tiplidir. Bu birləşmələrdə oksigen və Ti(W) atomlarının quruluşda yerləşməsində heç bir fərq olmur.  $\text{WO}_3$  quruluşunda  $\text{CaTiO}_3$ -dəki Ca-vəziyyəti vakant olur. Söylənənləri  $\text{ReO}_3$  quruluşuna da aid etmək olar. Bu tipli bərk məhlulun yaranmasında əvəzolunmanı aşağıdakı kimi ifadə etmək olar:

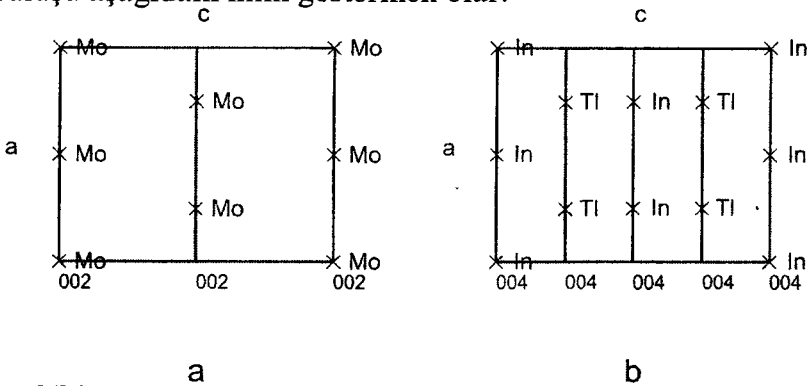


Belə bərk məhlulun əmələ gəlməsini həm hissəciklərin əvəz olunması (I növ) və həm də quruluşa əlavə hissəciklərin daxil olması (II növ) kateqoriyasına aid etmək olar.

### 3.2.1 İkinci növ bərk məhlulun təyin üsulları

Məlumdur ki, ikinci növ bərk məhlul quruluşda müəyyən boşluqlara və ya vakansiyalara əlavə atomun daxil olması hesabına yaranır. Kənar atomun quruluşa daxil olmasında yalnız difraksiya üsulları ilə təyin etmək mümkündür. Belə ki, əsas məsələ ilkin maddənin difraksiya xətləri ilə quruluşa daxil olan atomdan sonra maddənin difraksiya xətləri arasında fərqləri müəyyən etmək və bu fərqi yaranmasında kənar atomun təsirinə aydınlıq gətirməkdir. Göstərilən əlamətləri nümayiş etdirmək üçün ən dəyərli obyekt molibdenit  $\text{MoS}_2$  mineralının quruluşudur. Heksaqonal sim-

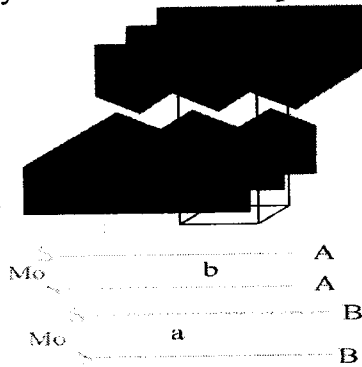
metriyalı molibdenit mineralının quruluşunda politipiya müşahidə olunur. Bu quruluşda kükürd atomları molibden atomları ətrafında triqonal prizma formalı (şək. 8) koordinasiya çoxüzlülər əmələ gətirir. Bu koordinasiya çoxüzlülər tilləri ilə birləşərək  $c$  parametrinə perpendikulyar laylar əmələ gətirir, yəni  $ab$  parametrinə və ya  $001$  müstəvisinə paralel lay əmələ gətirir. İki laylı quruluşda heksaqonal qəfəsin parametrləri  $a = 3.15\text{Å}$ ,  $c = 12.30\text{Å}$  olur. Çoxüzlülərin əmələ gətirdiyi laylar arasında məsafə  $6.15\text{Å}$  bərabər olur. Quruluşda hər bir  $\text{Mo}^{4+}$  atomu altı kükürdlə və hər bir  $\text{S}^{2-}$  anionu üç molibden kationu ilə rəbitə yaratdığından quruluşun elektroneytrallığı tam təyin olunur. Şəkil 7-də molibdenit mineralının quruluşu təsvir olunur, sxematik olaraq quruluşu aşağıdakı kimi göstərmək olar.



Şəkil 8. MoS<sub>2</sub> quruluşunda Mo atomlarının sxematik paylanması (a)  
TlInS<sub>2</sub> - quruluşunda TlIn atomlarının sxematik paylanması (b)

Kükürd atomunun rentgen şüalarını səpmə qabiliyyəti molibden atomunun rentgen şüalarını səpmə qabiliyyətindən çox-çox az olduğundan quruluşda kükürdlərin vəziyyəti verilmir. Çəkil 8-dən aydın olur ki, molibden atomları  $002$  müstəvisi üzərində yerləşir. Bu o deməkdir ki,  $002$  müstəvisindən difraksiya olunan rentgen şüasının intensivliyi  $I - max$  olacaqdır. Əgər quruluşda molibden atomunun vəziyyətini B - ilə, vakansiyanı isə A - ilə işarə etsək, tərkib ABS<sub>2</sub>

olur, yəni B atomunu heterovalent başqa atomla əvəz etsək, A - atomunun vəziyyətinə kənar atom daxil ola bilər. Bu halda həm birinci və həm də ikinci növ bərk məhlul hadisəsi baş verir. Bununlada yeni atom müstəviləri yaranır - 004 indeksli. Bununla asanlıqla təyin etmək olur ki, əgər vakansiyaya kənar ion daxil olarsa 002 müstəvisindən səpilən rentgen şüalarının intensivliyindən əlavə 004 müstəvisindən səpilən rentgen şüalarının intensivliyi də  $I = \max$  qiymətə malik olacaqdır. Beləliklə atom müstəviləri üzərində atom dəyişikliyini difraksiya üsulları ilə asanlıqla tutmaq olur.



Şəkil 9. Molibdenit-MoS<sub>2</sub> quruluşu.

1973-cü ildə M.İ.Çıraqov molibdenit MoS<sub>2</sub> mineralının quruluşunda (şəkil 9) vakant vəziyyəti nəzərə alaraq,  $\square^0\text{Mo}^{4+} \leftrightarrow \text{Tl}^{1+}\text{In}^{3+}$  əvəzlənməsi əsasında TlInS<sub>2</sub>-birləşməsinin yeni polimorf formasının varlığını quruluşu dəqiq təyin etməklə isbat etmişdir.

Birinci və ikinci növ bərk məhlullarda fazaların fərqi daha da aydın göstərmək olar. Birinci növ bərk məhlulda həll edən və həll olunan komponent anlayışı itir, ikinci növ bərk məhlulda bu anlayış öz mənasını saxlayır. Misal kimi tərkiblərində dəyişən miqdarda su saxlayan alümosilikat-seolitləri göstərmək olar. Burada həlledici seolitlərin özü, həll olan maddə isə su molekuludur. Bu tipli quruluşda boşluqlar kanal və ya «boru» formasındadır və boşluğa su mo-

lekulu asanlıqla daxil olub çıxa bilir. Digər fərqləndirici xüsusiyyət, 1-ci növ bərk məhlulda əvəz olunan komponentlərdə kimyəvi rabitənin eyni olması, 2-ci növ bərk məhlulda hər iki komponentdə rabitə tipinin tamamilə fərqli ola bilməsidir.

### 3.3. Defektli quruluşlar

İdeal kristallarda müvafiq termodinamiki tarazlıq yarandıqda, material hissəciklər yüksək nizamlılığa və üç ölçüdə dövriliyə malik olur. Bu qanunauyğunluq fəza qəfəsi ilə səciyyələnir və müəyyən həndəsi qanunlara tabe olur. Təbiətdə və laboratoriya şəraitində əmələ gələn kristallar, quruluş və formalarına görə ideal kristallardan müəyyən qədər fərqlənir. Bu fərqlənmədə ideal kristal formalarının və ya quruluşlarının əsas fraqmentləri (elementləri) saxlanılır. Buna görə kristalloqrafiyanın həndəsi qanunları real kristal quruluşlarının və formalarının təsvirində geniş istifadə olunur.

İdeal kristalların fiziki xassələri onların kimyəvi tərkibi, hissəciklər arasındakı rabitənin təbiəti və simmetriyaları ilə təyin olunur. Quruluşda yaranan kiçik pozulmalar, defektlər bu xassələrə az təsir edir. Məsələn: optiki indikatrissaların formaları yalnız kristalların simmetriyasından asılı olur. Bununla bərabər real kristallarda bir sıra xassələr, quruluşda müxtəlif tip defektlərin yaranmasından, yəni dövriliyin və tarazlığın pozulmasından asılı olur. Belə xassələrə ion, yarımkeçirici, elektrik keçiriciliyi, lüminessensiya, bərklik, rənglənmə və s. aiddir. Quruluşa görə həssas olan xassələrə müxtəlif tip defektlərin, kristalın göyerdilmə şəraitinin, təkrar kristallaşmanın, plastik deformasiyanın kəskin təsiri olur.

Quruluşun defektliyi yaxın atomlar arasındakı məsafənin və ya kimyəvi rabitənin dəyişməsi ilə bilavasitə əlaqədardır. Belə dəyişmə hər hansı vəziyyətdə atomun (ionun) olması, atom və ya ionların yerdəyişməsi, quruluşun müəyyən hissələrində nizamlılığın pozulmaları ilə əlaqədar olur.

Quruluş pozulmaları müəyyən fiziki hadisələrin – işıq, rəngən və  $\gamma$ -şüalarının,  $\alpha$ -hissəciklərin və ya neytronların təsirinə yarananlardır. Defektlər dayanıqlı olduqda, onları quruluş əlamətlərinə görə təsnif etmək olur. Bu əlamətlərin kimyəvi rəbitə və quruluş tipləri ilə əlaqədar təsnifatı müxtəlif tip defektlərin yaranmasını izah etməyə imkan verir.

Kristal quruluşlarında atomlar səviyyəsində əsasən aşağıdakı tip defektlər yaranır:

1. *Nöqtəvi (sıfır ölçülü) defektlər* – kristal quruluşunda bir, və ya bir neçə atomun quruluşa daxil olması, ya quruluşdan çıxması nəticəsində yaranan atom səviyyəsində pozulmalardır;

2. *Xətti defektlər və ya bir ölçülü defektlər* – quruluş pozulması dövrülüyün bir istiqamətində, kristalın ölçüsü ilə müqayisə olunan məsafəyə qədər uzanır, digər iki istiqamətlərdə isə qəfəs parametrlərinin bir neçə qiymətini keçmir. Qeyri-stabil xətti defektlər, nöqtəvi defektlər zəncirindən yarananlardır. Xətti defektlər dislokasiya anlayışı ilə səciyyələnir;

3. *Səthi və ya iki ölçülü defektlər* – iki istiqamətdə kristalın ölçüsü ilə müqayisə olunan məsafəyə qədər yayıla bilər, üçüncü istiqamətdə pozulmalar parametrlərinin bir neçə qiymətini keçir. Bu tip defektlərə, ikiləşmələri, blokların və ya dənələrin sərhədlərini, domenlərin səthini, sıx yerləşmədə yaranan defektləri və kristalların səthlərini misal göstərmək olar;

4. *Həcmi və ya üçölçülü defektlər* – quruluşda müəyyən boşluqların yaranması, kənar faza hissəciklərinin quruluşa daxil olması, müxtəlif tərkibli möhtəvilər və s.

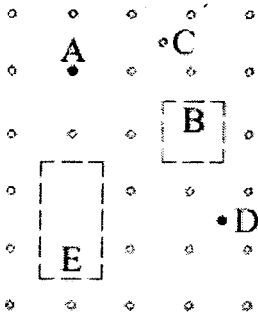
Belə defektlər, kristal əmələgəlmə prosesində və ya xarici təsir nəticəsində yaranan, onun xassələrinə kəskin təsir edən defektlərdir.

### 3.3.1 Kristal quruluşunda nöqtəvi defektlər

Metal kristallarında metal atomları qəfəsin müəyyən düyünlərində yerləşdiyindən quruluşda düyünlərin birində

atomun olmaması və ya düyünlərarası boşluğa əlavə atomun daxil olması ilə sadə nöqtəvi defektlər yaranır. İon tip quruluşlarda isə bu hadisə ionların yerdəyişməsi ilə səciyyə-  
lənir. Şəkil 10-da müxtəlif tip nöqtəvi defektlər əks olunur.

Kristallara lazımi aşqarlar vurulması ilə onların xassələrinin dəyişməsinə nəzarət etmək üçün sintez prosesində yüksək təmizliyə malik komponentlərdən istifadə olunur və sintez şəraiti elə seçilir ki, bu prosesdə kənar qarışıqlar yaranan kristal quruluşuna daxil olmasın.



Şəkil 10. Kristal qəfəsində xarakterik nöqtəvi defektlər: A – aşqar atomu əvəz edir; B – vakansiya; D – aşqar atom daxil olur; C – atom düyünlər arasında yerləşir; E – divakansiya.

Vakansiyaların və quruluşa daxil olan atomların konsentrasiyası termodinamiki tarazlıqdan başqa, kristalın elektroneytrallığının dəyişkən olmasından da asılıdır. İon və yarımkeçirici kristallarda nöqtəvi defektlər elektrik yükünə malik olur, yəni kationun daxil olması ilə müsbət, anionun daxil olması ilə mənfi yüklənir. Anion vakansiyası «mənfi yükün çatışmaması» effektiv müsbət, kation vakansiyası isə effektiv mənfi yük kimi təsir edir. Komponentlərin konsentrasiyalarının nisbətindən və nöqtəvi defektlərin tipindən asılı olmayaraq, kristal həmişə elektroneytral olur. Sonuncu, müsbət və mənfi yüklü vakansiyaların miqdarının eyni olması ilə əlaqədardır. İon kristallarda nöqtəvi defektlər (M.P.Şaskolskaya, 1976) aşağıdakı kimi işarə olunur:

$K_{0+}$  -kation düyünlər arasında yerləşir (effektiv + yük);

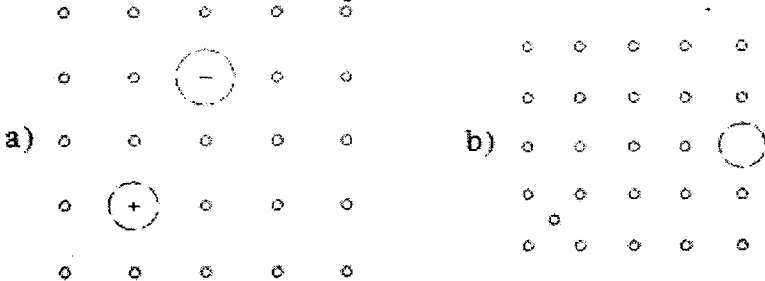
$A_{0^-}$  -anion düyünlər arasında yerləşir (effektiv – yük);

$K_{\Pi^-}$  -kation vakansiyası (effektiv - yük);

$A_{\Pi^+}$  -anion vakansiyası (effektiv + yük);

e-elektron; r-deşik.

Kristallarda elektroneytrallıq göstərilən defekt tiplərinin qarşılıqlı təsirindən yaranır. Elektron və deşiklərin hesabına defektlərin neytrallaşması, elektron və deşiklərin keçiricilik zonasında olduğu halda, yəni qadağan olunmuş zona qar olduqda müşahidə olunur. Bu tip defektlər yarımkəçiricilər üçün səciyyəvidir. Qadağan olunmuş zonalarının qiyməti böyük olan kristallarda, yəni dielektriklərdə, nöqtəvi defektlərin bir-birini neytrallaşması cüt defektlər - Şotki və Frenkel defektləri olduqda çox ehtimallı olur (şək. 11).



**Şəkil 11.** İon tip kristal quruluşlarında nöqtəvi defektlər: a) AgBr tip quruluşlarda vakansiyaların yaranması. Şotki defekti; b) AgBr tip quruluşlarda əlavə ionların daxil olması. Frenkel defekti.

Şotki defektləri (şək.11a):  $K_{\Pi^-} + A_{\Pi^+}$  kation və anion vakansiyaları cütündən ibarətdir. Bu tip defektlər əsasən qələvi halogenidlərin kristallarında rast gəlinir. Kristallarda belə defektlərin olması onların sıxlığını dəyişir.

Frenkel defektləri (şək.11b):  $K_{\Pi^-} + K_{0^+}$  və ya  $A_{\Pi^+} + A_{0^-}$  vakansiya, düyünlər arasında yerləşən atomlar hesabına yaranır, AgBr tip quruluşlar üçün səciyyəvidir. AgBr quruluşunda Br<sup>-</sup> ionları ( $r_{Br^-} = 1.95 \text{ \AA}$ ) kubik sıxyer-



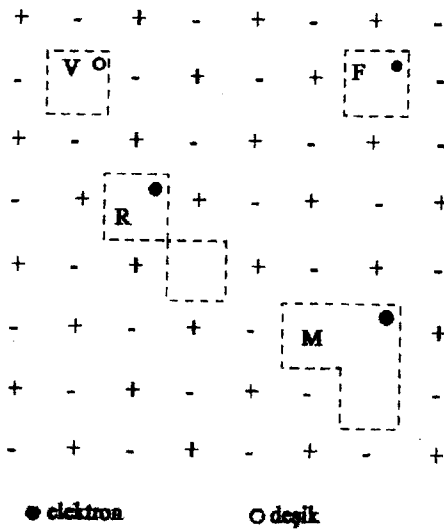
ləşmə əmələ gətirir, tetraedrik boşluqların  $\frac{1}{2}$ -də  $\text{Ag}^+$  ( $r_{\text{Ag}^+} = 1.13 \text{ \AA}$ ) ionları yerləşir.

$\text{Ag}^+$  ionunun tetraedrik boşluqdan oktaedrik boşluğa keçməsi Frenkel defekti yaradır. Bu defekt almaz tip quruluşlar üçün səciyyəvidir. Bu tip defektlər kristalın sıxlığına təsir etmir.

Ümumi halda kristallarda Frenkel və Şotki defektləri müşahidə oluna bilər, bu zaman əmələ gəlməsi az enerji tələb olunan defekt üstünlük təşkil edir.

Müəyyən qrup nöqtəvi defektlər rənglənmə mərkəzləri adlanır. Bu mərkəzlər özlərinə məxsus udulma tezliyinə malik olduqlarından kristalların rənglənməsinə səbəb olur.

Şəkil 12-də qələvi halogenidlərin quruluşunda belə mərkəzlərin bir neçə növünün yaranması əks olunur.

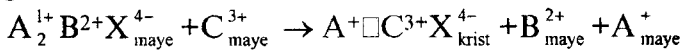


Şəkil 12. NaCl tip quruluşlarda bir neçə rənglənmə mərkəzlərinin sxemi.

V-mərkəzi:  $K_{\Pi^-} + r$ ;  $R_1$ -mərkəzi:  $F + A_{0^-} = 2 A_{0^-} + e$  və  
M-mərkəz:  $F + A_{0^-} + K_{\Pi^-} = 2 A_{0^-} + K_{\Pi^-} + e$ . Nöqtəvi defekt-  
lər kristalların elektrik keçiriciliyinə böyük təsir göstərir.  
Yarımkəçirici kristallarda keçiricilik yüklü deşiklərin hərə-  
kəti hesabına olur.

Nöqtəvi defektlərin konsentrasiyası və vəziyyətinə görə kristalların sıxlığı, qəfəs parametrləri, ion keçiriciliyi, elektrik müqaviməti, işığın udulması və yayılması, elektrik, paramaqnit rezonansları haqqında mühakimə yürütmək olur.

Bu tipli izomorfizm hadisəsi dəyişən və qeyri-stexiometrik tərkibli fazaları özündə cəmləşdirir. Bu fazaların quruluşu ilkin fazanın quruluşundan stexiometrik tərkiblərinə görə fərqlənir, yəni kristal qəfəsdə müəyyən vakansiyalar yaranır. Vakansiyaların yaranmasını aşağıdakı sxem üzrə göstərmək olar:



Bu hadisəyə klassik misal Fe-S sistemini göstərmək olar. Təbii pirrotinin (NiAs tip) quruluşunda FeS stexiometrik tərkibinə görə kükürd artıqlıq təşkil edir. Buna görə də çox hallarda bu mineral üçün  $Fe_6S_7$  və ya  $Fe_nS_{n+1}$  tərkibləri göstərilir. Təkcə kimyəvi analizlərin nəticələri hadisəni düzgün araşdırmağa imkan vermir, bunun üçün dəqiq quruluş məlumatları tələb olunur.

Rentgenquruluş təhlili üsulu ilə pirrotinin quruluşu dəqiq öyrənildikdən sonra məlum olmuşdur ki, quruluşda kükürd artıqlıq təşkil edə bilməz. Kükürd atomları heksaqonal sıxyerləşmə əmələ gətirir, oktaedrik boşluqlarda dəmir atomları yerləşir. Quruluşda sıxyerləşmənin stabilliyini nəzərə alaraq, qeyd etmək olar ki, oktaedrik boşluqlarda yerləşən dəmirlərin vəziyyətlərində vakansiyalar yaranır. Buna görə pirrotinin formulunu  $Fe_nS_{n+1}$  şəklində yox,  $Fe_{n-1}S_n$  və ya  $Fe_{1-x}S$  kimi yazmaq daha doğru olardı. Sonuncu, tərkibdə Fe çatışmazlığını daha düzgün əks etdirir. Bu halda çox güman ki, dəmirin atomlarının bir hissəsinin oksidləşmə də-

rəcəsi iki yox, üç olur.

Bu tipli izomorfizm hadisəsi, ümumi formulu  $AB_2X_4$  olan şpinel tipli quruluşlar üçün də səciyyəvidir. Şpinel mineralının kimyəvi tərkibi  $MgAl_2O_4$ -dur. Bu tipli quruluşlar müxtəlif metalların oksidləri, sulfid, selenid və flüoridləri üçün səciyyəvidir. Bir qayda olaraq A-ikivalentli, B-üçvalentli kation olur. Normal şpinelin quruluşu da 32X ionu kubik sıx yerləşmə əmələ gətirir, qəfəsdə olan 8A ionu tetraedrik boşluğun 1/8 tutur, 16B ionu isə oktaedrik boşluğun yarısında yerləşir. Hər bir X ionu bir A və üç B ionu ilə koordinasiya yaradır.

Çevrilmiş şpinellərin (məsələn:  $MgFe_2O_4$ ,  $Fe^{2+}Fe_2^{3+}O_4$ ) quruluşunda kationların oktaedrik və tetraedrik boşluqları doldurmalarının ümumi mənzərəsi eyni olur. Fərq ondan ibarətdir ki, tetraedrik boşluğu A atomu yox, qəfəsə düşən B atomunun yarısı doldurur (8B). Oktaedrik boşluğun yarısında isə 8A və 8B atomları yerləşir, yerləşmə statistik və nizamsız ola bilər, bu xüsusiyyəti düzgün əks etdirmək üçün kimyəvi formulu  $Fe(MgFe)O_4$  kimi göstərmək daha düzgün olardı. Normal şpinellərdə A=Mg, Fe, Co, Ni, Zn, Cr, Cu, Cd. B=Al, Cr, Fe, V, çevrilmiş şpinellərdə A=Mg, Fe, Ti, Co, Ni, V; B=Fe, In, Mg; X= $O^{2-}$ ,  $S^{2-}$ ,  $Se^{2-}$ , F<sup>-</sup> ( $BeLi_2F_4$ ) olur.

Bir sıra birləşmələrdə, məsələn  $\gamma-Al_2O_3$  defekt quruluşlar yaranır. Birləşmənin quruluşunda elementar qəfəsdə 32 oksigen olur. Oksigenlər şpinelin quruluşunda necə yerləşirsə  $\gamma-Al_2O_3$  quruluşunda da elə yerləşir. Şpinel quruluşunda tetraedrik və oktaedrik boşluqda 24(Mg+Al) yerləşdiyi halda,  $\gamma-Al_2O_3$  quruluşunda, boşluqların yalnız  $21\frac{1}{3}$ -də alümi-

nium atomları yerləşir, qalan boşluqlar boş qalır, defekt quruluş yaranır. Analogi vəziyyət,  $Fe_2O_3$ -quruluşunda da müşahidə olunur, digər misal  $Ce_3S_4$  quruluşunu göstərmək olar. Bu tipli birləşmələrdə yaranan defektlər cədvəl 4-də öz əksi-ni tapır.

Qeyd etmək lazımdır ki, hər bir sistem üçün kimyəvi

birleşmə və bərk məhlul anlayışlarına baxılmalı və araşdırmalar mütləq quruluş məlumatları ilə dəqiqləşdirilməlidir.

**Cədvəl 4**

**Şpinel və  $\gamma$ - $Al_2O_3$  tip quruluşlar**

Quruluş tipi	Kimyəvi tərkibi	Eyni miqdarda oksigenə (kükürdə) gətirilmiş tərkiblər	Atomların elementar qəfəsdə miqdarı
Normal	$Fe_3O_4$	$Fe_9O_{12}$	$Fe_{24}O_{32}$
Defekt	$Fe_2O_3$	$Fe_8O_{12}$	$Fe_{21\frac{1}{3}}O_{32}$
Normal	$Ce_3S_4$	$Ce_9S_{12}$	$Ce_{12}S_{16}$
Defekt	$Ce_2S_3$	$Ce_8S_{12}$	$Ce_{10\frac{1}{3}}S_{16}$

**3.3.2 Quruluşda defektliyin təyini**

Rengenografik üsullarla defektliyin və ya izomorfizm hadisəsinin hansı kateqoriyaya aid olmasını asanlıqla təyin etmək olar. Rentgenoqrafik məlumatlar əsasında «rentgenoqrafik sıxlıq» hesablanır və piknometrik sıxlıqla ( $\rho$ ) müqayisə olunur:

$$\rho = 1.66 \frac{M \cdot z}{V},$$

burada  $M$  – birləşmənin molekul kütləsi,  $V$  – qəfəsin həcmi,  $z$  – formul vahididir.

Normal quruluşlarda  $\rho_{rent.}$  və  $\rho_{pik.}$  kiçik xətalara uyğun gəlir. Qiymətlərin fərqli olması isə quruluşun defektliyini müəyyənləşdirir. Məsələn: təmiz mis üçün  $M=63.55$ ,  $a=3.615 \text{ \AA}$ ,  $n=4$  və ya

$$\rho = 63.55 \times 4 \times \frac{1.66 \cdot 10^{-24}}{3.615^3 \cdot 10^{-24}} = 8.95 \text{ q/sm}^3$$

olur. 33 at.% qızıl və 67 at.%- mis saxlayan əvəz olunma izomorfizmi üçün  $a=3.76 \text{ \AA}$  və

$$\rho = \left( \frac{1}{3} \cdot 197.2 + \frac{2}{3} \cdot 63.55 \right) \cdot 4 \cdot \frac{1.66 \cdot 10^{-24}}{3.76^3 \cdot 10^{-24}} = 13.50 \text{ q/sm}^3$$

olur.

Bu üsulla izomorf qarışıqlarda atom nömrələri kəskin fərqlənən elementlərin %-lə miqdarını asanlıqla təyin etmək olar. Bunun üçün piknometrik sıxlığı, bir qəfəsin həcmi və formul vahidini (quruluş tipini) bilmək tələb olunur.

Məlumdur ki, ideal kristal quruluşlarında yüksək nizamlılıq dedikdə kristalın bütün elementar qəfələrinin forma və ölçülərinin, kimyəvi tərkiblərinin eyniliyi nəzərdə tutulur. İzomorf qarışıqlarda, sözün tam mənasında, belə yüksək nizamlılıq müşahidə olunmamalıdır. İzomorf qarışıqlarda nizamlılıq dedikdə yalnız quruluşun statistik birincinsliliyi nəzərdə tutulur. Tam nizamlılığa yalnız müəyyən tərkibli sistemlər malik ola bilər, bu nizamlılıq fəsiləsiz dəyişməyə məruz qalmır, yəni belə sistemlər kristallik kimyəvi birləşmələrə uyğun olur.

1936-cı ildə A.E.Fersman müəyyən element atomlarının bir qrup birləşmələrdə asanlıqla bir-birini əvəz etdiyi halda, digər tipli birləşmələrdə əvəz edə bilməməsini göstərir. Bu xüsusiyyət maddələrin quruluşu ilə əlaqədar asanlıqla izah olunur. Məsələn: spodumendə  $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$  1.5-2.5% natrium atomuna rast gəlinir, albit və nefelində isə litium atomları demək olar ki, olmur. Barium və bəzən qurğuşun atomlarının çöl şpatlarında mövcudluğu və barium, qurğuşun atomları saxlayan birləşmələrdə kalium atomlarının olmaması və s. Maqnezium və dəmirli birləşmələrdə skandiumun olması və tortveytit ( $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) mineralında maqnezium və dəmirin rast gəlməməsi, Ca-birləşmələrində Cd-rast gəlməsi, Cd-birləşmələrində Ca olmaması, sirkon mineralında  $\text{ZrSiO}_4$ -də titanın rast gəlməsi, rutil  $\text{TiO}_2$  mineralında sirkonun rast gəlməməsi və s. buna misaldır. Fersman bu uyğunsuzluğu energetik «əlverişsizliklə» izah edir. Belə polyar izomorfizm hadisəsinin ciddi kristallokimyəvi izahı mövcuddur.

Məlumdur ki, izomorfizm hadisəsinin mövcudluğu şərtlərindən kənara çıxmalar olduqda bu hadisə pozulur, yəni quruluş çevrilməsi yaranır. Deyilənləri isbat etmək üçün Qoldşmidt bir sıra nümunələr göstərir. Məsələn: BaZrO<sub>3</sub> birləşməsi, perovskit CaTiO<sub>3</sub> tip quruluşda kristallaşır. Bu birləşmələrdə sirkoniumu ( $R_{Zr^{4+}}=0.82 \text{ \AA}$ ), qalay ( $R_{Sn^{4+}}=0.67 \text{ \AA}$ ) və titanla ( $R_{Ti^{4+}}=0.64 \text{ \AA}$ ), bariumu ( $R_{Ba^{2+}}=1.48 \text{ \AA}$ ) isə stronsium ( $R_{Sr^{2+}}=1.20 \text{ \AA}$ ) və kalsiumla ( $R_{Ca^{2+}}=1.04 \text{ \AA}$ ) əvəz etmək olar və bu hallarda quruluş tipləri dəyişmir. Bu törəmə maddələr izomorf qrupa aid olunur. Kalsiumu maqneziumla ( $R_{Mg^{2+}}=0.74 \text{ \AA}$ ) əvəz etdikdə isə, radiuslar fərqlinin böyük olması izomorfizm həddini keçir və yeni quruluşlu maddə alınır, bu hadisəyə morfotropiya deyilir. Morfotropiya dedikdə kimyəvi tərkibin qanunauyğun dəyişməsindən asılı olaraq, kristal forması və quruluşunun qanunauyğun dəyişməsi nəzərdə tutulur. Qoldşmidt polimorfizm hadisəsinə morfotropiya hadisəsinin xüsusi növü kimi baxır. Bu zaman, iki müxtəlif energetik halda olan maddələrin quruluşları bir-biri ilə müqayisə olunur. Şəraiti kəskin dəyişmədikdə maddələr öz-özlüyündə izomorf olaraq qalır, mümkün deformasiya həddini keçən kimi polimorf keçid yaranır (avtomorfotropiya).

Göstərilən mühakimə əsasında demək olar ki, izomorfizm, morfotropiya və polimorfizm hadisələri bir-biri ilə sıx əlaqədardır və ümumi səbəblərin nəticələridir. Buna misal olaraq ikivalentli metalların karbonatlarının və qələvi metalların nitratlarının izoquruluş sıralarını göstərmək olar (cədvəl 4).

Cədvəl 5-dən görünür ki, karbonatlarda izomorfizm həddi kalsium duzlarına uyğun gəlir, kiçik ölçülü kationlara tərəf kalsit, böyük ölçülü kationlar istiqamətində isə arqonit tipli quruluşlar əmələ gəlir. Nitratlarda bu sərhəd KNO<sub>3</sub>-dən keçir, bu birləşmənin yüksək temperaturlu forması arqonit, aşağı temperaturlu forması kalsit tip quruluş yaradır.

**Cədvəl 5**

Birləşmələr	MgCO <sub>3</sub>	CoCO <sub>3</sub>	FeCO <sub>3</sub>	ZnCO <sub>3</sub>	MnCO <sub>3</sub>	CdCO <sub>3</sub>
kationun r, Å	0.74	0.78	0.80	0.83	0.91	0.99
	kalsit tipli quruluş					←
	CaCO <sub>3</sub>		CaCO <sub>3</sub>	SrCO <sub>3</sub>	PbCO <sub>3</sub>	BaCO <sub>3</sub>
	1.04		1.04	1.20	1.26	1.38
			→	araqonit tipli quruluş		
birləşmələr	LiNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	KNO <sub>3</sub>	PbNO <sub>3</sub>	CsNO <sub>3</sub>
			aşağı temp.	yuxarı temp.		
kationun r, Å	0.68	0.98	1.33	1.33	1.43	1.65

İzomorf sıranın tədqiqi, izomorfizm və morfotropiya hadisələrinin təyini, kristallik fazalarda dəyişmə proseslərini kəmiyyət və ya keyfiyyətcə izah etməyə imkan verir.

## IV. MİNERALLARDA İZOMORFİZM

Mineraloji tədqiqatlarda müasir tədqiqat üsullarının tətbiqi nəticəsində son illərdə onlarca yeni mineral təyin edilmişdir. Mineralların əksəriyyəti əvvəllər aşkarlanmış mineralların analoqu olub, onlardan tərkibinə, quruluşuna və xassələrinə görə fərqlidir. Bu mineralların əsasən tərkibinə görə təyin olunmuş izomorf sıranın birinə daxildir.

### 4.1. Sadə tərkibli minerallarda izomorfizm.

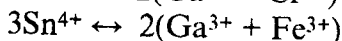
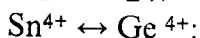
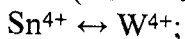
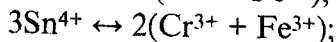
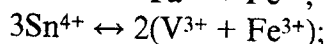
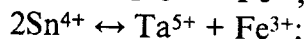
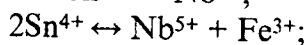
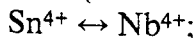
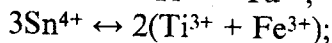
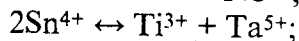
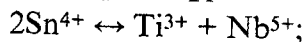
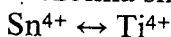
Metalların sadə oksidləri əsasən eyni kristall quruluşu yaradırlar. **AX tərkibli** metal oksidləri üçün səciyyəvi quruluşlar NaCl və CsCl- dur. Bu quruluşlardan birincidə oksigen atomları kubik üzlərəmərkəzləşmiş sıx yerləşmə yaradır və oktaedrik boşluqları metal atomları doldurur. Belə quruluş tipi TiO, VO, MnO, FeO, NiO və s. metal oksidlərinin quruluşu üçün səciyyəvidir. Bir sıra üç qat birləşmələrin quruluşunda Na atomlarının vəziyyətində metal atomları statistik paylanır və bu halda NaCl simmetriyası saxlanılır. Məs.:  $\gamma$  - LiTiO<sub>2</sub>,  $\alpha$  - NaTiO<sub>2</sub>, NaErO<sub>2</sub>, və s. yəni  $\text{Li}^+\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Na}^+\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Na}^+\text{Er}^{3+}$  izomorf sırası yaranır.

**AX<sub>2</sub> tərkibli** minerallarda əsasən ion-kovalent təbiətli rabitələr müşahidə olunur, yəni rabitənin kovalentliyini və ya ionluğunu bir adla təyin etmək mümkün olmur. TiO<sub>2</sub> təbiətdə tetraqonal simmetriyalı üç modifikasiya yaradır – rutil, anataz, brukit. Hər üç polimorf formada oksigen atomları titan atomu ətrafında oktaedr formalı koordinasiya çoxüzlü, titan atomları isə oksigen atomu ətrafında bərabər-tərəfli üçbucaq yaradır. Polimorf formalar TiO<sub>6</sub> – oktaedrlərinin tilləri ilə birləşməsinə görə fərqlənir. Bu quruluş tipində oksidlər üçün səciyyəvi olan aşağıdakı izomorf sıra yaranır:  $\text{Os}^{4+} \rightarrow \text{Ir}^{4+} \rightarrow \text{Ge}^{4+} \rightarrow \text{Sn}^{4+} \rightarrow \text{Pb}^{4+}$ ; ftoridlər üçün isə  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ .



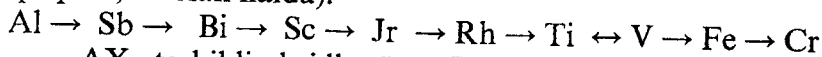
Yüksək temperaturda stişovit mineralında  $\text{Si}^{4+} \leftrightarrow \text{Ti}^{4+}$  izomorf əvəz olunur.

Rutil tip quruluş yaradan kassiterit –  $\text{SnO}_2$  mineralında aşağıdakı izomorf əvəzolma sıraları ayrılır:



Göstərilən sıranın hər bir üzvü təbiətdə kassiterit mineralında müşahidə olunmuşdur.

**AX<sub>3</sub> tərkibli** minerallarda üçvalentli elementlərin halogenləri, hidooksidləri, altıvalentli elementlərin oksidləri quruluş yaradır. Quruluşlar metal atomlarının ətrafında anionların yaratdığı oktaedrlərin tillərini ümumiləşdirməsi nəticəsində yaranır. Metal atomları üç valentli metal atomu olan halda dioktaedrik, iki valentli metal atomu olan halda trioktaedrik lay əmələ gəlir. Üç valentli metallik atomlar üçün aşağıdakı izomorf sıra səciyyəvidir ( anionlar OH qrupu J,Cl olan halda):



AX<sub>3</sub> tərkibli oksidlər üçün ReO<sub>3</sub> quruluşu səciyyəvidir. Quruluşda Re<sup>6+</sup> ionu ətrafında oksigen atomları oktaedr formalı koordinasiya çoxüzlü yaradır. ReO<sub>6</sub> oktaedrləri təpələri ümumiləşdirərək karkas əmələ gətirir. ReO<sub>3</sub> tip quruluşlar müxtəlif tərkibli metal oksidləri, flüoritləri, hidrook-

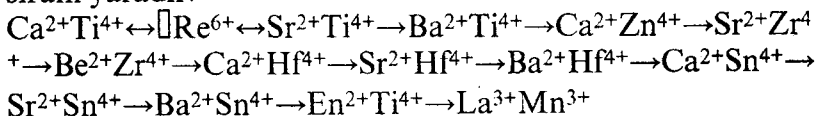
sidləri üçün səciyyəvidir. Məs.:  $\text{TiOF}_2$ ,  $\text{CaPbF}_6$ ,  $\text{Sc(OH)}_3$ ,  $\text{In(OH)}_3$ ,  $\text{VF}_3$ ,  $\text{RuF}_3$ ,  $\text{RhF}_3$ ,  $\text{PdF}_3$ ,  $\text{InF}_3$  və s.

$\text{Al}_2\text{O}_3$  - korund mineralının quruluşunda oksigen atomları heksaqonal sıx yerləşmə əmələ gətirir, Al – atomları isə oktaedrik boşluğun  $\frac{2}{3}$  yerləşir. Bu tip quruluşlarda aşağıdakı izomorf sıra yaranır:  $\text{Al} \rightarrow \text{Ti} \rightarrow \text{V} \rightarrow \text{Cr} \rightarrow \text{Fe} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Cr}$ .

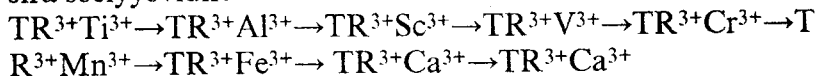
İlmenit  $\text{FeTiO}_3$  mineralında korund tip quruluş vardır, bu halda oktaedr layında  $\text{Fe}^{2+}$  və  $\text{Ti}^{4+}$  atomları növbələşir. Bu mineralda  $\text{Fe}^{2+}$  ionu  $\rightarrow \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{3+}$  ionları ilə əvəz olunur.  $\text{Ti}^{4+}$  atomu isə  $\rightarrow \text{V}^{4+} \rightarrow (\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Li}^+$  olan halda  $\rightarrow \text{Nb}^{5+}) \rightarrow \text{Rb}^{4+} \rightarrow \text{Mn}^{4+}$ .

## 4.2 Perovskit tip quruluşlarda izomorfizm

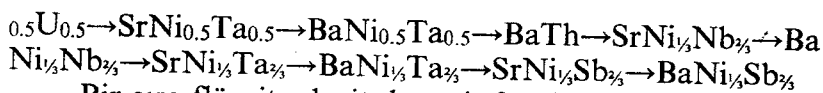
Bu tip quruluşlarda yükü böyük olan kationlar ətrafında oksigen atomları oktaedr formalı koordinasiya çoxüzlü vardır. Oktaedrlər qonşu oktaedrlərin bir oksigenini şərikləşdirərək karkas əmələ gətirir. Karkas boşluqlarında yükü kiçik iri ölçülü kationlar yerləşir. Ümumi  $\text{ABX}_3$  tərkibi ilə səciyyəlidir və müxtəlif element ionları aşağıdakı izomorf sıranı yaradır:



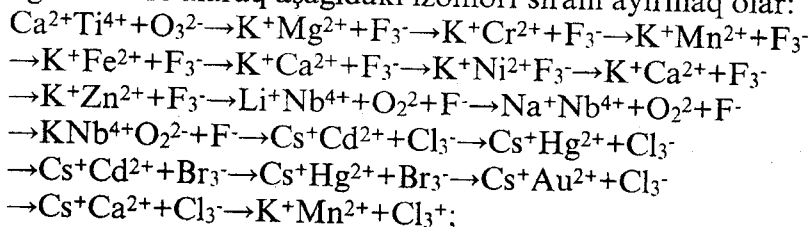
Nadir torpaq elementlərinin bir sıra oksidləri perovskitin quruluş yaradır və bu oksidlər üçün aşağıdakı izomorf sıra səciyyəvidir:



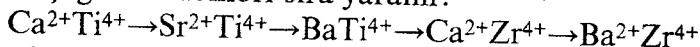
Perovskit tip quruluşa malik bir sıra kristallik fazaların quruluşunda defektlər yaranır. Məsələn:  $\text{PbSc}_{0.5}\text{Nb}_{0.5} \rightarrow \text{PbFe}_{0.5}\text{Nb}_{0.5} \rightarrow \text{LaMg}_{0.5}\text{Rn}_{0.5} \rightarrow \text{LaNi}_{0.5}\text{Rn}_{0.5} \rightarrow \text{LaZn}_{0.5}\text{Rn}_{0.5} \rightarrow \text{SrNi}_{0.5}\text{W}_{0.5} \rightarrow \text{BaNi}_{0.5}\text{W}_{0.5} \rightarrow \text{SrNi}_{0.5}\text{U}_{0.5} \rightarrow \text{BaNi}$



Bir sıra flüorit, xlorit, bromit fazalarında da perovskit tip quruluş yaranır. Bu kristallik fazaların quruluş oxşarlığını nəzərə alaraq aşağıdakı izomorf sıranı ayırmaq olar:



Perovskit tip quruluşlar məhdud miqdarda sulfidlərin quruluşunda da müşahidə olunur;  $O^{2-} \rightarrow S^{2-}$  əvəzləməsi nəticəsində aşağıdakı izomorf sıra yaranır:



Bu halda da əvəz olunan kationların ölçüsündən asılı olaraq, elementar qəfəs simmetriyanın dəyişməsi ilə müşayət olunan deformasiyaya məruz qalır.

Lantan ionunun Al, Cr, Mn, Fe oksidləri perovskit tip quruluş yaradır. Bu tip quruluşlarda fiziki-kimyəvi şəraitdən asılı olaraq çevrilmələri cədvəl 6-da təsvir olunur.

**Cədvəl 6**

Kimyəvi tərkib	Elementar qəfəsin simmetriyası	Quruluş çevrilmələri	Müşahidə olunan çevrilmə temperaturu (°C)
LaAlO <sub>3</sub>	Romboedrik	Romboedrik-dən → kubikə	400
LaCrO <sub>3</sub>	Rombik	Rombik - romboedrik Heksaqonal - kubik	270 - 290 550
LaMnO <sub>3</sub>	Rombik	Rombik - kubik - romboedrik	1650 250 - 290 630
LaFeO <sub>3</sub>	Rombik	Rombik - kubik - romboedrik	980

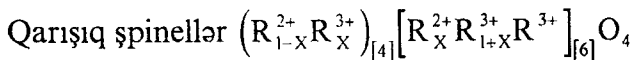
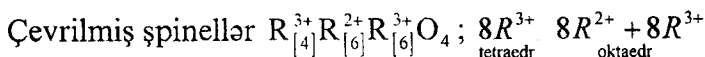
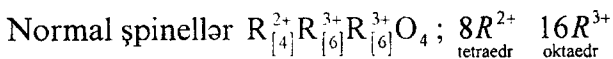
LaAlO<sub>3</sub> quruluşunda LaMe<sub>x</sub>Al<sub>1-x</sub>O<sub>3</sub> (Me = Cr, Fe, Mn) tərkibli bərk məhlul yaranır. Əvəz olunan kationların

ölçüsündən asılı olaraq, elementar qəfəsin  $a$  parametri  $3.78\text{Å}$ -dən  $3.89\text{Å}$  qədər dəyişir.

### 4.3. Şpinel tip quruluşlarda izomorfizm

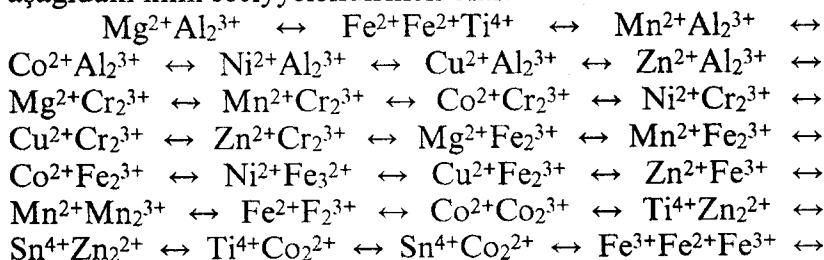
Geniş diapazonlu izomorfizm hadisəsi şpinel ( $\text{Mg-Al}_2\text{O}_4$ ) tip quruluşlarda müşahidə olunur. Bu quruluşda klassik kristallokimyanın prinsipləri gözlənilmir. Belə ki, yükü kiçik, ölçüsü böyük olan kation ( $\text{Mg}^{2+}$ ) tetraedrik vəziyyətdə yerləşir, yükü böyük, ölçüsü kiçik olan kationlar ( $\text{Al}^{3+}$ ) oktaedrik vəziyyətdə yerləşir.

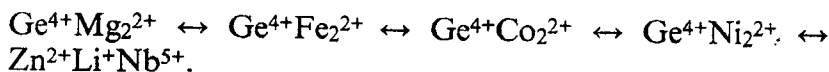
Şpinel tip quruluşlar, tetraedrik və oktaedrik vəziyyətlərdə paylanan kationların yükündən asılı olaraq, üç qruppa ayrılır:



Xüsusi növ titan şpineldə - ulvuşpineldə oktaedrik vəziyyətdə iki valentli dəmir əvəzinə dörd valentli titan ionları paylanaraq, tetraedrik vəziyyətdə iki valentli dəmir ionları paylanır, yəni kristallokimyəvi ifadə  $\text{Fe}_{[4]}^{2+}\text{Fe}_{[6]}^{2+}\text{Ti}_{[6]}^{4+}\text{O}_4$  olur.

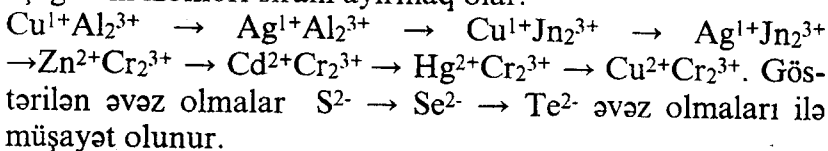
Göstərilən vəziyyətlərdə atomların paylanmasını aşağıdakı kimi səciyyələndirmək olar:



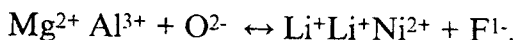


Üçkomponentli oksidlər üçün bu göstərilən siyahını genişləndirmək olar, ancaq ən səciyyəvi olanlar verilmişdir.

Şpinel tip quruluşlar mürəkkəb tərkibli sulfidlərdə də geniş yayılmışdır. Bu tip birləşmələr üçündə izomorfizm hadisəsi çox səciyyəvidir. Bu quruluşlar üçün çox tipik olan aşağıdakı izomorf sıranı ayırmaq olar:



Ftoridlərdə də qismən şpinel tip quruluşlar yaranır. Bu birləşmələr üçün səciyyəvi olan -  $\text{Li}_2\text{NiF}_4$  və ya  $\text{Li}(\text{LiNi})\text{F}_4$  fazasını göstərmək olar. İzomorf əvəz olma aşağıdakı kimi verilir:



Şpinel tip quruluşlarda quruluş defektləri müşahidə olunur. Bir elementar qəfəsdə, yəni anionun miqdarı  $\text{O}_{32}$  olan halda defektlərin tetraedrik və oktaedrik vəziyyətlərdə paylanmasını aşağıdakı birləşmələrin quruluşunda nümayiş etdirmək olar:

$\gamma - \text{Fe}_2\text{O}_3$  - fazasında elementar qəfəsin tərkibi  $\text{Fe}_{21.33}\text{O}_{32}$  olur. Tetraedrik vəziyyətdə  $8\text{Fe}^{3+}$  ionu yerləşirsə, 16 oktaedrik vəziyyətdə  $13.33\text{Fe}^{3+}$  ionu statistik paylanır, yəni 16-lıq vəziyyətdə 2.67 vəziyyətində defekt yaranır.

$\text{Fe}_5\text{LiO}_8$  kristallik fazasının quruluşunda, elementar qəfəsdə 8 tetraedrik vəziyyətdə  $8\text{Fe}^{3+}$  ionu yerləşirsə, 16 oktaedrik vəziyyətdə  $4\text{Li}^{2+}$  və  $12\text{Fe}^{3+}$  kationları statistik paylanır.

$\text{Jn}_2\text{S}_3$  kristallik fazasının modifikasiyalarının birinin quruluşunda elementar qəfəsdə olan 16 oktaedrik vəziyyətin 16-da da Jn ionları yerləşir. Ancaq 8 tetraedrik vəziyyətdə isə üç indium atomu statistik paylanır, yəni 2.67 vəziyyətdə defekt yaranır.

Qeyd etmək lazımdır ki, kubik simmetriyalı şpinel tip quruluşlarda, tetraedrik və oktaedrik vəziyyətlərdə yerləşən kationların ölçülərindən asılı olaraq quruluş deformasiyaya məruz qalır ki, bu da simmetriyanın dəyişməsi ilə müşayiət olunur. Belə ki, quruluşda oktaedrin deformasiyası  $c : a > 1$  münasibətinə, tetraedrin deformasiyası isə qəfəs parametrlərinin  $c : a < 1$  münasibətinə gətirir.

#### 4.4. Sulfid minerallarında izomorfizm

Sulfidlərin quruluşunda əsasən iri ölçülü kükürd anionları sıx yerləşmə əmələ gətirir, metal atomları tetraedrik və ya oktaedrik boşluqlarda yerləşir. Quruluşlar sıx yerləşmənin tipinə və metal atomlarının boşluqları doldurma dərəcəsinə görə fərqlənir.

Sulfidlərdə oksidlərə nisbətən  $M-S$  və ya  $M-Se$  məsafələrinin böyük olmasına baxmayaraq, bu kristallik fazalarda izomorfizm hadisəsi çox məhduddur. Bu hadisə quruluşlarda stabil  $M-S$  kovalent rabitəsinin olması ilə izah olunur. Buna görə də sulfidlərdə və sulfoduzlarda izovalent əvəzolma heterovalent əvəz olmaya nisbətən geniş yayılmışdır. Sulfid mineralında əsas izomorf sıra yaradan element atomlarını aşağıdakı qruplara ayırmaq olar:

- I. İzovalent sıra: 1. Cu, Ag, Tl; 2. Ag, Au; 3. Zn, Fe, Mn, Cd, Hg; 4. Fe, Co, Ni, Cu; 5. Pd, Pt, Ni; 6. Os, İr, Ru; 7. As, Sb, Bi; 8. Ge, Sn; 9. Mo, W, Re; 10. As, V (xətt çəkilən element atomları mükəmməl izomorfizm yaradır).
- II. Heterovalent sıra: 1.  $Cu^+$ ,  $Cu^{2+}$ ; 2. Zn, Ga, İn, Tl; 3. Cd, İn; 4.  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ; 5.  $Ni^{2+}$ ,  $Ni^{3+}$

İzovalent izomorfizm hadisəsində normal, heterovalent izomorfizm hadisəsində isə defekt quruluşlar yaranır.

Müəyyən edilmişdir ki, bir sıra mürəkkəb quruluşlar sadə quruluşlarla genetik əlaqədə olur. Bürger bu tip mürəkkəb quruluşları törəmə quruluşlar adlandırır. Törəmə quruluşlar sadə quruluşlarda müəyyən tip atomların fərqli atom-

larla əvəz olunması nəticəsində yaranır. Bu quruluşlarda atom və ya atom qruplarının əvəz olunmasına baxmayaraq, sadə quruluş tipi topoloji olaraq saxlanılır, yəni belə quruluşlar topoloji eyni olur. Məsələn sfalerit  $ZnS$  mineralının quruluşunda (qəfəsin kimyəvi tərkibi  $Zn_4S_4$ ), əgər  $Zn \rightarrow Cu$  və  $Zn \rightarrow Fe$  əvəz olunarsa xalkopirit  $CuFeS_2$  mineralının quruluşu alınır. Tetraedrik vəziyyətdə müxtəlif tip kationların paylanması kubik qəfəsin bir parametrinin iki dəfə artması ilə nəticələnir, yəni kubik qəfəs tetraqonal qəfəsə çevrilir və elementar qəfəsin tərkibi  $Cu_4Fe_4S_8$  olar, yəni xalkopirit mineralı yaranır.  $ZnS$  sfaleritin quruluşunda  $Zn$  atomunun  $Fe$ ,  $Cu$  və  $Sn$  əvəz olunması nəticəsində stannin  $Cu_2FeSnS_4$  mineralının quruluşu yaranır.

Çoxlu miqdarda belə minerallar sulfidlərdə və selenidlərdə müşahidə olunur. Xalkopirit -  $CuFeS_2$  ( $a=5.25$ ,  $c=10.32$  Å) qrupuna, yeni qallium mineralı qallit  $CuGaS_2$  ( $a=5.35$ ,  $c=10.48$  Å), indiumun minerallarından biri - rokezit  $CuInS_2$  ( $a=5.51$ ,  $c=11.05$  Å) daxil olur. Bu minerallarda dəmir atomunun qallium və indium atomları ilə izomorf əvəz olunması elementar qəfəsin həcmnin artmasına nəzərə çarpacaq dərəcədə təsir edir.

Stannin -  $Cu_2FeSnS_4$  mineralının yeni bir sıra analogları kəşf olunmuşdur ki, bu mineralların quruluşunda  $Cu$ ,  $Fe$  və ya  $Sn$  atomları  $Zn$ ,  $In$ ,  $Ge$  və ya  $Ag$  atomları ilə izomorf əvəz olunur.

Sfalerit -  $ZnS$  mineralının quruluşunda  $Zn^{2+}$  atomları qismən  $Cd^{2+}$  ilə izomorf əvəz olunursa, həmçinin bu atomun  $Cd$  ilə tam əvəz olunması nəticəsində xoullit  $CdS$  mineralı yaranır.

Mürəkkəb tərkibli sulfiddə - mousonit -  $Cu_3(Fe,Sn)S_4$  mineralında  $Sn^{4+} \rightarrow Ge^{4+}$  ilə izomorf əvəz olunur.

Bir sıra minerallarda  $S^{2-} \rightarrow Se^{2-}$  əvəz olunur, nəticədə pirit  $FeS_2$  quruluş tipli troqталit -  $CoSe_2$ , krutait  $CuSe_2$  mineralları yaranır. Eyni tip əvəz olma nəticəsində markazit -

FeS<sub>2</sub> tip quruluşa malik ferroselit FeSe<sub>2</sub>, xastit CoSe<sub>2</sub>, kulerudit NiSe<sub>2</sub> mineralları əmələ gəlir.

Eyni izomorf sərəya iki platin saxlayan mineral daxil olur: monqeyt (Pt,Pd)(Te,Bi)<sub>2</sub> və morenskiit (Pd, Pt)(Te, Bi)<sub>2</sub>, bu minerallar Pt və Pd-nin miqdarına görə bir-birindən fərqlənir.

Nizamlı defektlər sulfidlərin quruluşu üçün çox səciyyəvidir. Defektlərin olması sulfid minerallarına dəyərli fiziki-kimyəvi xassələr verir. Məsələn, pirrotin Fe<sub>7</sub>S<sub>8</sub> mineralının quruluşunda oktaedrik vəziyyətdə vakansiyanın yaranması quruluşda defekt yaradır ki, buda quruluşun simmetriyasının monoklinik simmetriyaya qədər azaldır. Bəzi müəlliflər defektlərin anion vəziyyətində olmasını qeyd edir ki, Buda mümkün olmayan haldır. Belə ki, belə quruluşlarda anionlar sıx yerləşmə yaratdığından bu hal sərbəst enerjinin minimum qiymətinə uyğun gəlir. Əgər anion vəziyyətində defekt yaranarsa sərbəst enerjinin qiymətinə təsir edir, Buda quruluşun stabilliyini kəskin azaldır. Ancaq sıx yerləşmədə tetraedrik və oktaedrik vəziyyətlərdə defektlərin yaranması quruluşun stabilliyinə təsir etmir.

Stabil kristall quruluşunda anionların yaratdığı oktaedrik və ya tetraedrik boşluqlara çox az miqdarda atomun – aşkarın daxil olması ilədə defektlər yaranır. Məsələn, xalkopirit mineralında boş qalmış tetraedrik boşluqlardan birinə və ya ikisinə miss atomları daxil olmaqla talnaxit CuFeS<sub>2</sub> mineralı yaranır.

Yuxarıda göstərilən izomorfizm hadisələrində izomorfizmi-bərk məhlulu təyin üsullarla, yəni rentgenoqrafik üsullarla aşkarlanır.

#### 4.5. Karbonatlarda izomorfizm

Karbonatlar yerin çöküntü örtüyünün 18% təşkil edir və müxtəlif sahələrdə geniş tətbiq olunur. Karbonatların təbiətinə aydınlıq gətirməkdə kristallokimya xüsusi əhəmiyyət



yət kəsb edir. Karbonatların kristallokimyəvi araşdırılmasında triqonal və rombik karbonatların ayrılması onların kristal quruluş əlamətlərini tam səciyyələndirir. Karbonatları səciyyələndirən cəhətlərindən biridə quruluşun simmetriyasıdır. Simmetriyanın dəyişməsinə səbəb metallik atomların oktaedrlərinin deformasiyasıdır. Bu halda M-O rabitənin uzunluğunun dəyişməsi,  $c/a$  parametrlər nisbətinin dəyişməsi ilə müşayət olunur.

Bu hissədə karbonatlarda izomorfizm hadisəsi kristallokimyəvi aspektlərdə araşdırılır. Kalsit tip quruluşlarda izomorfizm hadisəsinin yaranması bilavasitə metallik kationların ölçülərindən asılı olur. İzovalent izomorfizm yarıdan kationları iki kateqoriyaya ayırmaq olur:

1. Kationlar mükəmməl izomorf sıra - bərk məhlul yaradır.
2. Kationlar qeyri-mükəmməl izomorfizm hadisəsi yaradır.

Göstərilən kateqoriyaların bilavasitə ion radiusları ilə bağlı olması cədvəl 7 verilir.

**Cədvəl 7**

**Kation cütlərində izomorf əvəzlənmənin ion radiusları fərqi**

Mükəmməl izomorfizm		Qeyri-mükəmməl izomorfizm	
Kationlar cütü	İon radiusları fərqi	Kationlar cütü	İon radiusları fərqi
Fe - Mg	0.06	Ca - Mg	0.28
Ca - Cd	0.05	Ni - Mg	0.03
Mg - Co	0.03	Ca - Fe	0.22
Fe - Mn	0.05	Ca - Mn	0.17
Mg - Mn	0.11	Cd - Mg	0.23
		Ca - Co	0.26
		Ca - Ni	0.31

Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi mükəmməl izomorfizm hadisəsində ion radiuslarla fərqi 0.11 çox olmur. Qeyri-mükəmməl izomorfizmdə isə ion radiusların fərqi böyük olur. Yalnız Ni→Mg cütü arasında uyğunsuzluq müşahidə olunur. Belə kənara çıxmaların sayının çox olması inkar olun-

mur. Yüksək temperaturda kalsit tip quruluşda  $Pb^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$  qeyri-mükəmməl izomorfizm yaradırsa  $Sr^{2+} \rightarrow Ca^{2+}$  mükəmməl izomorfizm yaradır.

### **Maqneziumlu kalsidə bərk məhlul.**

Kalsit  $CaCO_3$  -  $MgCO_3$  bərk məhlul yaratması təbiətdə böyük əhəmiyyət kəsb edir. Maqneziumlu kalsit dolomit-kalsit şəraitində kənarında müşahidə olunur. Adi temperaturda  $Ca \rightarrow Mg$  əvəzolunmasında maqnezium bir neçə molyar faiz təşkil edir və metastabil xarakterə malik olur. Yüksək temperaturda maqneziumun kalsidə həll olması 20%-ə çatır. Maqnezit -  $MgCO_3$  mineralında isə  $CaCO_3$  həll olunması çox cüzdür (eksperimental təsdiq olunmuş). Bu əlamət iri kalsium kationun maqnezit quruluşunda çoxda böyük olmayan vəziyyətə daxil ola bilməməsi ilə əlaqəlidir. Maqneziumlu kalsidə isə kiçik ölçülü kationun iri vəziyyətə daxil olması çətinlik yaratmır.

Ekspirimentdən təyin olunmuşdur ki,  $CaCO_3$  -  $CdCO_3$  tam bərk məhlul sırası yaradır. Bu əlamət onların ion radiuslarının yaxınlığı ilə izah olunur.  $Ca^{2+}$  ion radiusunun qiyməti  $\sim 1.0\text{\AA}$  olursa,  $Cd^{2+}$  -  $0.95\text{\AA}$  olur. Bu izomorf seriyaya təbiətdə az müşahidə olunur. Yalnız bir aralıq vəziyyətin ( $Ca_{0.67}, Cd_{0.33}$ ) $CO_3$  quruluşu dəqiqləşdirilmişdir.

**Ni  $\rightarrow$  Mg karbonatlarda** bu kationların ion radiuslarının yaxınlığı ( $r_{Ni^{2+}} = 0.69\text{\AA}$  və  $r_{Mg^{2+}} = 0.72\text{\AA}$ ) və hər iki ionun koordinasiya ədədinin eyniliyi və oktaedrik koordinasiyada olmaları, bu ionların geniş diapazonda bərk məhlul yarada bilmələrini göstərir. Ancaq təbiətdə yüksək nizamlılığa malik izomorf seriyaya müşahidə olunmur. Nizamsız bərk məhlul maqneziumlu haspeit  $Ni_{0.49} Mg_{0.43} Fe_{0.08} CO_3$  mineralının quruluşunda müşahidə olunur. Bu kationların ( $Ni^{2+}$  və  $Mg^{2+}$ ) böyük intervalda bərk məhlul əmələ gətirməmələri kristallokimyəvi faktordan çox onların elektron konfigurasiyasından asılıdır.

Heyns və Holdsmıt göstərirlər ki,  $Ni^{2+}$  atomunun  $Mg^{2+}$  ilə (və ya tərsinə) əvəz olunması oktaedrik koordinasiyası-

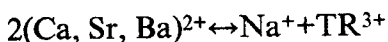
nın deformasiyasına səbəb olur. Bu da  $Ni^{2+}$  iştirak edən halda kristallik sahənin yüksək stabilləşmə enerjisinin azalması üçün kifayət edir.  $Ni^{2+}$  ionu düzgün oktaedrik əhatəyə malik olan halda maksimum stabilləşmə enerjisinə malik olur. Rabitənin kovalent olmasında bu faktorlardan biridir.

**Ca — Mn karbonatlarda** homogen bərk məhlullar tərkibin aşağıdakı intervallarında yaranır:  $Ca_{0.80}Mn_{0.20}$  - dən  $Ca_{0.55}Mn_{0.45}$ -ə qədər. Belə izomorf əvəz olma yalnız  $400^{\circ}C$ -dən yuxarı temperaturda müşahidə olunur.

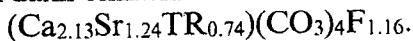
Göstərilənlərdən məlum olur ki, karbonatlarda bərk məhlul yaradan əsas əlamətlərdən biridə metallik kationların ion radiusunun qiymətidir. Sadə tərkibli karbonatlarda triqonal simmetriyalı kalsit tip və rombik simmetriyalı araqonit tip quruluşların yaranmasında əsas əlamət ion radiuslarının qiymətidir. Ölçüsünə görə aralıq vəziyyətdə yerləşən Ca atomunun koordinasiya ədədi sadə və mürəkkəb oksidlərin quruluşunda 6-dan 9-a qədər dəyişir, yəni kalsium ionu ətrafında oksigen atomu oktaedr formalı və ya mürəkkəb konfigurasiyaya malik koordinasiya çoxüzü əmələ gətirir. Buna görə də  $CaCO_3$  tərkibinə uyğun triqonal simmetriyalı kalsit tip quruluşa malik modifikasiya və rombik simmetriyalı araqonit tip quruluşa malik modifikasiya yaranır. Bunun nəticəsində aşağıdakı izomorf sıra əmələ gəlir.

	Mg	Fe	Zn	Mn	Cd	Ca
Kalsit tip	0.78	0.83	0.83	0.91	1.03	1.04
	Ca	Sr	Pb	Ba		
Araqonit tip	1.04	1.21	1.32	1.43		

Qələvi intruziv süxurlarda və karbonatitlərdə rast gəlinən karbosernait ( $Ca_{0.37}Na_{0.23}TR_{0.22}Ba_{0.03}$ ) $CO_3$  mineralı rombik karbonat kimi ilk dəfə Bulax tərəfindən təsvir olunmuşdur.  $Na^+$  ionu ilə  $TR^{3+}$  ionunun miqdarının təxminən eyni olması karbosernait mineralının quruluşunda aşağıdakı tip izomorf əvəz olmanın mümkünlüyünü göstərir .

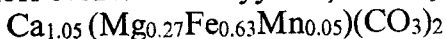


Karbosernait mineralının tərkibində  $\text{Na}^{+}$  ionunun olmaması və  $\text{Sr}^{2+}$  ionun miqdarının artması quruluşa əlavə anionun daxil olmasına imkan verir



Viterit mineralının tərkibində də  $\text{Ba}^{2+}$  ionu müəyyən qədər  $\text{Sr}^{2+}$  ionu ilə əvəz olunur  $(\text{Ba}_{0.888}\text{Sr}_{0.112})\text{CO}_3$ . Sronsianit mineralında da  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Sr}^{2+}$  izomorf əvəzləməsi müşahidə olunur  $(\text{Sr}_{0.729}\text{Ca}_{0.269}\text{Ba}_{0.02})\text{CO}_3$ .

Dolomit  $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$  mineralinin quruluşunda əsasən maqnezium atomunun vəziyyətində izomorf əvəz olma müşahidə olunur  $\text{Mg}^{2+} \rightarrow (\text{Fe}^{2+}, \text{Mg}) \rightarrow \text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ ; kalsium vəziyyətində isə yalnız  $\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^{2+}$  əvəz olması mövcuddur. Bu əvəz olmalar nəticəsində hissəciklərin yüksək nizamlılığa malik olan kristallik fazalar yaranır. Bu göstərir ki, bu izomorfizm hadisəsindən çox kimyəvi birləşmə anlayışına uyğundur. İkiqat duz olan ankerit -  $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$  mineralının yüksək dəmirli formasının quruluşunun dəqiqləşdirilməsi nəticəsində əsasən dəmir atomunun vəziyyətində aşağıdakı izomorf əvəzolma müəyyənləşdirilmişdir.



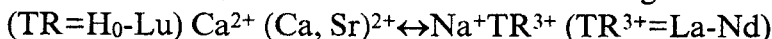
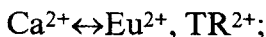
Mürəkkəb tərkibli karbonatlarda məhdud miqdarda izomorf əvəzləmə yaranır. Əsasən bərk məhlul yüngül nadir torpaq elementləri atomları arasında müşahidə olunur.

#### 4.6. Silikatlarda izomorfizm

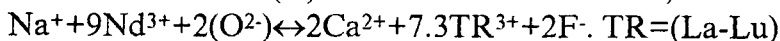
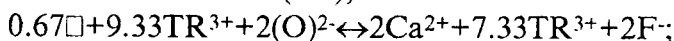
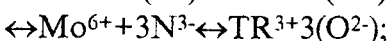
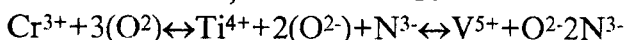
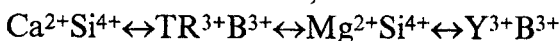
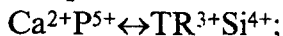
Silikatlar yer qabığında ən geniş yayılmış mineral sinifidir. Bu minerallar mürəkkəb kimyəvi tərkibləri ilə səciyələnilir. Buna görə də silikatların hər bir yarım sinifində və ya hər bir qrupunda izomorfizm hadisəsinin öyrənilməsi geniş tədqiqat sahəsidir. Yalnız izomorfizm sahəsində aparılan tədqiqatlar nəticəsində mineralogiyanın fundamental problemi tərkib - quruluş - əmələgəlmə şəraiti probleminə və element atomlarının tipomorf formalarına aydınlıq gətirmək olar.

1988-ci ildə M.İ.Çıraqov kalsium və nadir torpaq elementlərinin müqayisəli kristallokimyasını araşdıraraq, müxtəlif tipli təbii və sintetik Ca və TR-silikatlarının quruluşuna əsasən Ca və TR-kationlarının izomorf sırasını yaratmışdır:

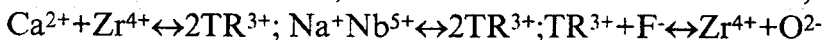
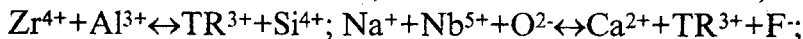
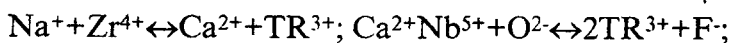
1. AB(SiO<sub>4</sub>) tərkibli ortosilikatlarda:



2. Apatit-britolitə oxşar quruluşa malik birləşmələrdə:



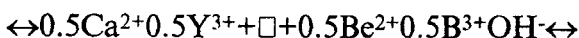
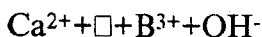
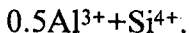
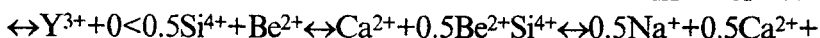
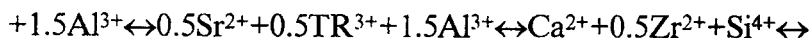
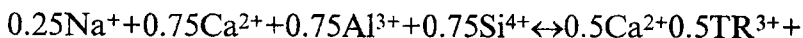
3. Diortosilikatlarda

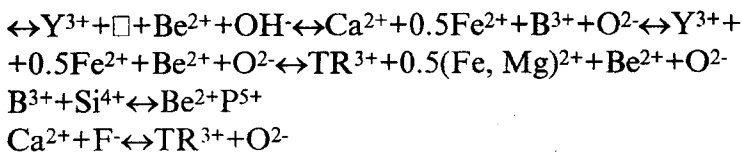


4. Mürəkkəb Si-O radikalı silikatlarda



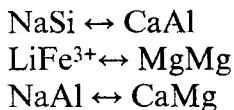
5. Mellit-datolit-nordit sırası minerallarda





□ - vakansiyalardır.

Silikatların quruluşunda geniş diapazonda kiçik ölçülü kationlarda izomorf sıra yaranır. Ən səciyyəvi izomorfizm hadisəsin yaranan cütlərdən aşağıdakıları göstərmək olar: MgSi ↔ AlAl



Karkas tip quruluşlarda və ümumiyyətlə digər quruluş tiplərində Si → Al izomorf əvəz olması nəticəsində yaranan alümosilikatlarda (SiO<sub>4</sub>) və (AlO<sub>4</sub>) və ya (Si,Al)O<sub>4</sub> tetraedrlərinin yaratdığı boşluqlarda, Si → Al əvəzləmə dərəcəsiindən asılı olaraq qələvi və qələvi torpaq elementlərinin kationları yerləşir.

Kimyəvi tərkib və quruluşun müxtəlifliyinə görə seçilən turmalin mineralında izomorfizm hadisəsinə nəzər salaq. Turmalinin ümumi kimyəvi tərkibi X<sub>3</sub>Y<sub>27</sub>H<sub>x</sub>B<sub>9</sub>Si<sub>18</sub>O<sub>93</sub>, burada X = Na<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>Ca və ya NaCa<sub>2</sub> olur. Y vəziyyətini əsasən Mg, Al, Li atomları tutur.

Bu ionlar arasında əvəz olma tərkib tərtibində olur, yəni Mg<sub>11</sub>Al<sub>16</sub> ↔ Mg<sub>2</sub>Al<sub>25</sub>, Li ionu olan halda əvəz olma məhdudlaşır, yəni Li<sub>3</sub>Mg<sub>2</sub>Al<sub>22</sub>, LiMg<sub>2</sub>Al<sub>24</sub>; LiAl<sub>26</sub>.

Burada həmçinin Mg atomları Fe<sup>2+</sup> və Mn<sup>2+</sup> ilə, Al atomları isə Fe<sup>3+</sup>, Ti və Cr əvəz oluna bilər. Bu vəziyyətlərdə ionların ümumi miqdarı 27 olur. Kimyəvi tərkibin bir hissəsində B<sub>3</sub>Si<sub>18</sub>O<sub>93</sub> kimi verilir, yəni quruluşda BO<sub>3</sub> üçbucağı və SiO<sub>4</sub> tetraedrləri (Si<sub>6</sub>O<sub>18</sub>) dəyişməz qalır. H ionu quruluşun elektroneytrallığını təmin etmək üçün tələb olunur, X = 13 - dən 5- qədər dəyişir. quruluşda F<sup>-</sup> → OH<sup>-</sup> əvəz olunmasında inkar olunmur.

## ƏDƏBİYYAT

1. Изоморфизм в минералах. Сборник статей. Москва. Изд-во "Наука". 1975. 324 с.
2. A.M.Məhərrəmov, M.İ.Çıraqov, K.Q.Rəhimov, A.F.Şirinova. Kristalloqrafiya və kristallokimya. Bakı. Bakı Dövlət Universitetinin nəşriyyatı. 2008. 534 s.
3. Е.С.Макаров. Изоморфизм атомов и кристаллов. Москва. Изд-во «Недра». 1973. 132 с.
4. М.И.Чырагов. Сравнительная кристаллохимия кальциевых и редкоземельных силикатов. Баку. Чашыоглы. 2002. 360 с.
5. Б.Ф.Ормонт. Введение в физическую химию и кристаллохимию полупроводников. Москва. Изд-во «Высшая школа». 1982. 580 с.
6. В.С.Урусов. Теоретическая кристаллохимия. Москва. Изд-во МГУ. 1987. 228 с.
7. А.С.Поваренных. Кристаллохимическая классификация минеральных видов. Киев. Изд-во "Наукова думка". 1966. 547 с.
8. Карбонаты (минералогия и химия). Москва. «Мир» 1987. 496с.
9. А.Г.Булах, Э.П.Изох. Новые данные о карбоцернаите. Докл. АН СССР, т.175, №1, 1967, с.175-177.
10. Евстегнеева Т.Л., Русаков В.С., Кабалов Ю.К. Изоморфизм в минералах семейства станнина. Тр.Минер. Музея им. Ферсмана. 2003. Т.38, с. 63-69
11. Лютоев В.П. Изоморфизм и собственные эффекты в минералах группы серпентина. Екатеринбург. УрО-РАН, 2000, с.168-183.
12. Макаров В.П. Еще раз об изоморфизме. Вестник Отд. Наук о Земле РАН. 2009, № 1, с.72-91.

# MÜNDƏRİCAT

Giriş .....	3
I. İzomorfizm hadisəsinin qısa öyrənmə tarixi .....	5
II. İzomorf qarışıq, mexaniki qarışıq və kimyəvi birləşmə anlayışları .....	9
III. İzomorfizm hadisəsinin əsas kateqoriyaları .....	19
3.1 Birinci növ bərk məhlullar .....	20
3.1.1 İzovalent və heterovalent izomorfizmin kristallokimyəvi və fiziki-kimyəvi aspektləri ...	31
3.1.2 Birinci növ bərk məhlulların təyini üsulları ....	37
3.2 İkinci növ bərk məhlullar .....	39
3.2.1 İkinci növ bərk məhlulların təyini üsulları .....	42
3.3 Defektli quruluşlar .....	45
3.3.1 Quruluşda nöqtəvi defektlər .....	46
3.3.2 Quruluşda defektliyin təyini .....	52
IV. Minerallarda izomorfizm .....	56
4.1 Sadə tərkibli minerallarda izomorfizm .....	56
4.2 Perovskit tipli quruluşlarda izomorfizm .....	58
4.3 Şpinel tipli quruluşlarda izomorfizm .....	60
4.4 Sulfid minerallarında izomorfizm .....	62
4.5 Karbonatlarda izomorfizm .....	64
4.6 Silikatlarda izomorfizm .....	68
Ədəbiyyat .....	71