

Isomorfismo e soluzioni solide

Isomorfismo è la capacità che hanno alcuni composti aventi formula chimiche simili e stessa struttura xxina (isostrutturali) di dar luogo a soluzioni solide

CONDIZIONI DI VICARIANZA:

- 1) Condizione necessaria affinché atomi differenti possano sostituirsi vicendevolmente (atomi vicarianti) è che abbiano **dimensioni simili**
(La differenza di raggio ionico deve essere al massimo del 10-15%)
 - 2) A parità di differenza di raggi ionici la vicarianza è favorita dall'identità della valenza: Es: Ca^{2+} (0.99Å) e Mn^{2+} (0.80Å) sono tra loro più sostituibili se non Ca^{2+} e Th^{4+} (raggio 1.02Å)...
 - 3) La vicarianza è favorita per elementi che hanno stessa configurazione elettornica esterna
 - 4) Tipologia di legame: Es CaF_2 e UO_2 (ISOPTIPI e non isomorfi)
- Meno importante.....5) la temperatura di formazione

Gruppi isomorfogeni:
raggruppamenti di vari
elementi con simili raggi
ionici che possono
sostituirsi

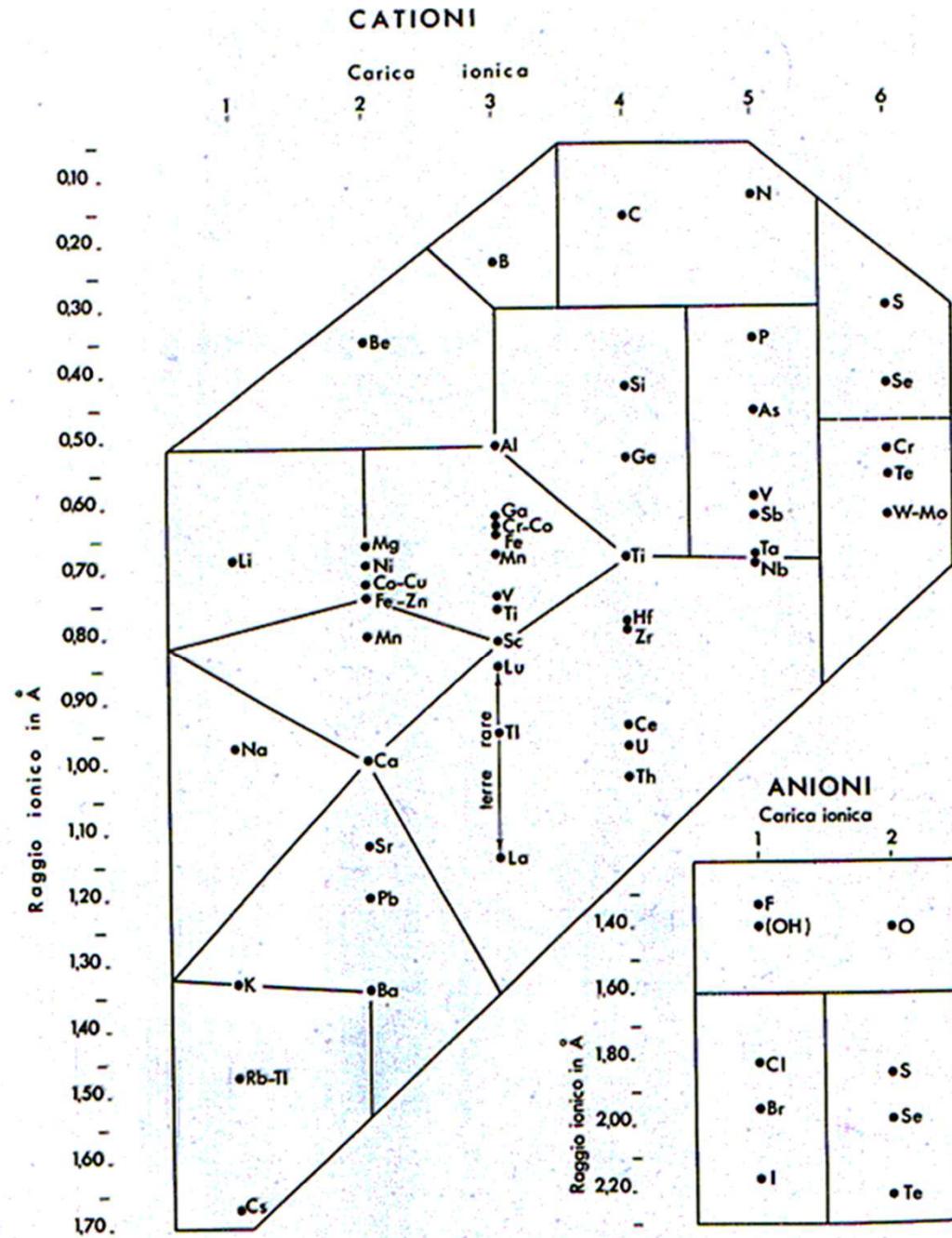


Fig. 8.2 Quadro schematico dei rapporti di isomorfogenismo fra ioni. Si hanno sostituzioni isomorfe fra gli ioni compresi in uno stesso poligono, lati e vertici inclusi.

ISOMORFISMO DI 1^a specie:

componenti miscibili con formula chimica simile, ugual numero di atomi e **valenza uguale** tra atomi che si sostituiscono

spinelli XY_2O_4

granati $X_3Y_2(ZO_4)_3$

Granati $X_3Y_2(ZO_4)_3$
Sistema cubico

Serie delle piralspite	{	Piropo	Mg ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	11.53Å
		Almandino	Fe ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	11.52Å
		Spessartina	Mn ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	11.61Å
Serie delle ugrandite	{	Uvarovite	Ca ₃ Cr ₂ (SiO ₄) ₃	11.97Å
		Grossularia	Ca ₃ Al ₂ (SiO ₄) ₃	11.85Å
		Andradite	Ca ₃ Fe ₂ (SiO ₄) ₃	12.04Å

N.B: ALL'INTERNO DELLE SERIE C'È UNA SOLUBILITÀ COMPLETA,
 TRA LE DUE SERIE LA SOLUBILITÀ È PARZIALE

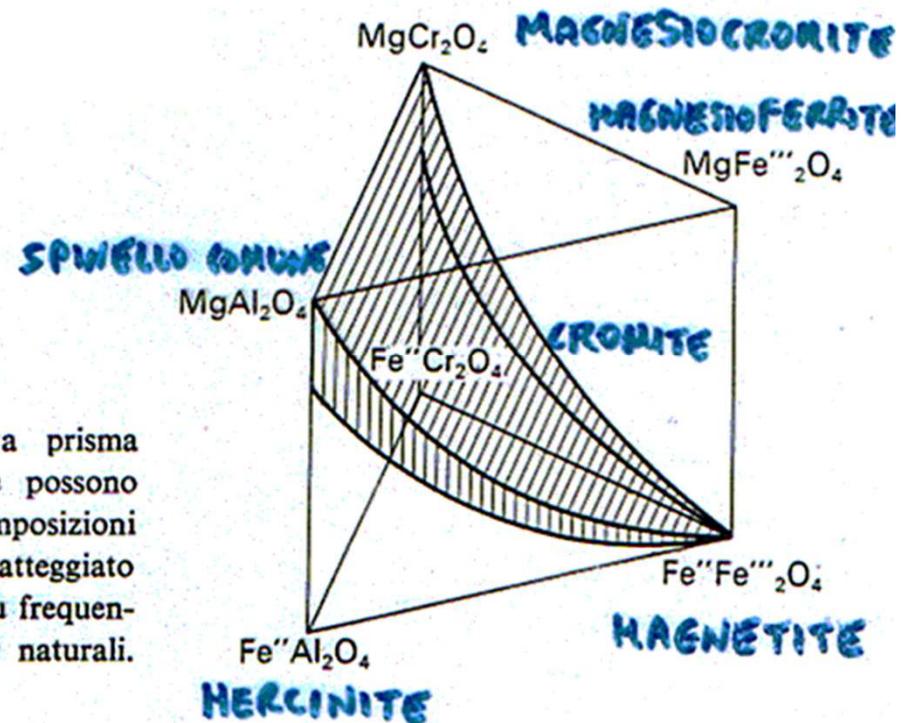
Spinelli XY_2O_4

Spinelli $X = Mg, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Zn, Ti$
 $Y = Al, Fe^{3+}, Cr^{3+}, V^{3+}$

Disposizione CCP di O con X che occupa 1/8 delle lacune tetraedriche e Y che occupa $\frac{1}{2}$ delle lacune ottaedriche
(Spinelli diretti come $MgAl_2O_4$)

Disposizione CCP di O con Y che occupa metà delle lacune tetraedriche e metà delle lacune ottaedriche; X che occupa va in lacune ottaedriche
(Spinelli inversi o antispinelli come Fe_3O_4)

6 end members
(termini estremi)



ig. 9.1. Diagramma a prisma igonale entro il quale possono essere rappresentate le composizioni degli spinelli: il volume tratteggiato indica la composizione più frequentissima di magnetiti e cromiti naturali.

Spinello, $MgAl_2O_4$, cubico Cristallizza di solito in ottaedri, anche geminati. Lucentezza vitrea, colore variabile, polvere bianca. Si distingue per durezza(8), lucentezza e forma. E' un comune minerali di calcari e rocce argillose

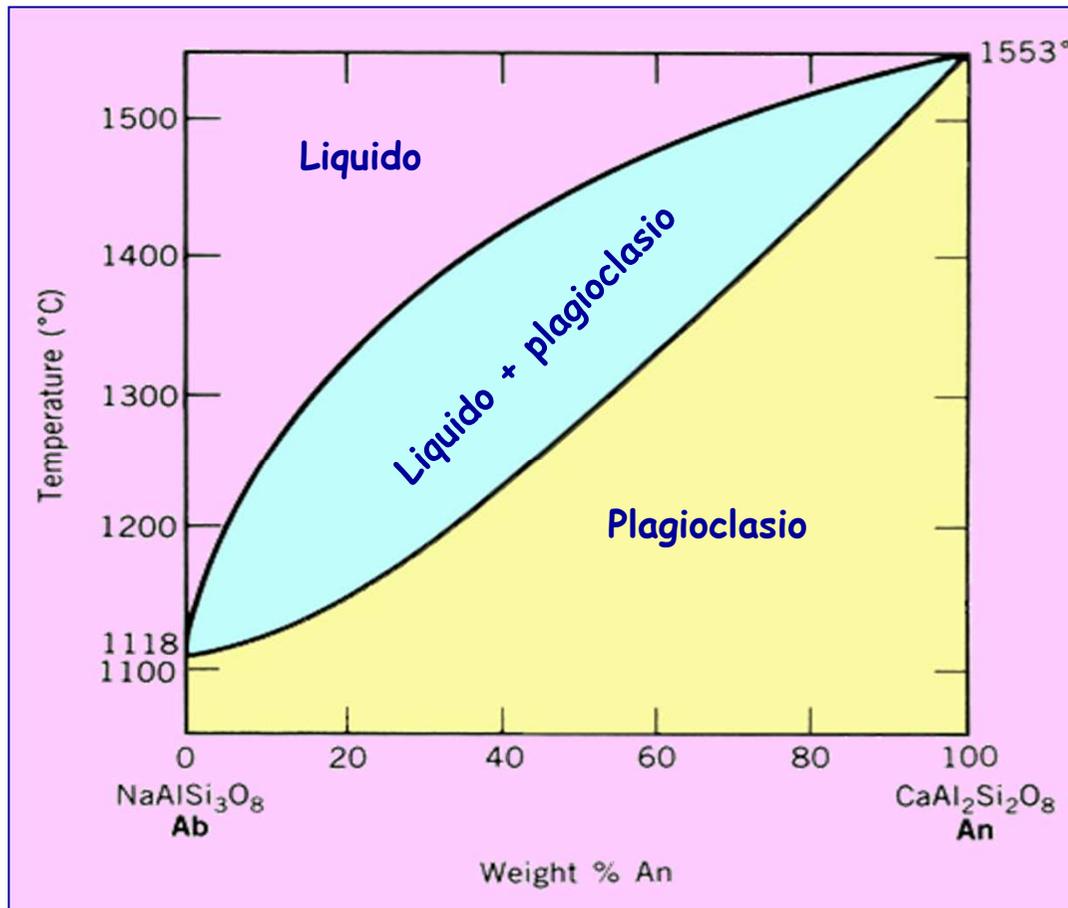
Magnetite, Fe_3O_4 , cubica - Di solito granulare o massiva, ma anche in ottaedri. Lucentezza metallica, colore e polvere neri. E' opaca e ferromagnetica

Cromite, $FeCr_2O_4$, cubico Raro in cristalli, lucentezza sub-metallica, colore nero con polvere nero-bruna

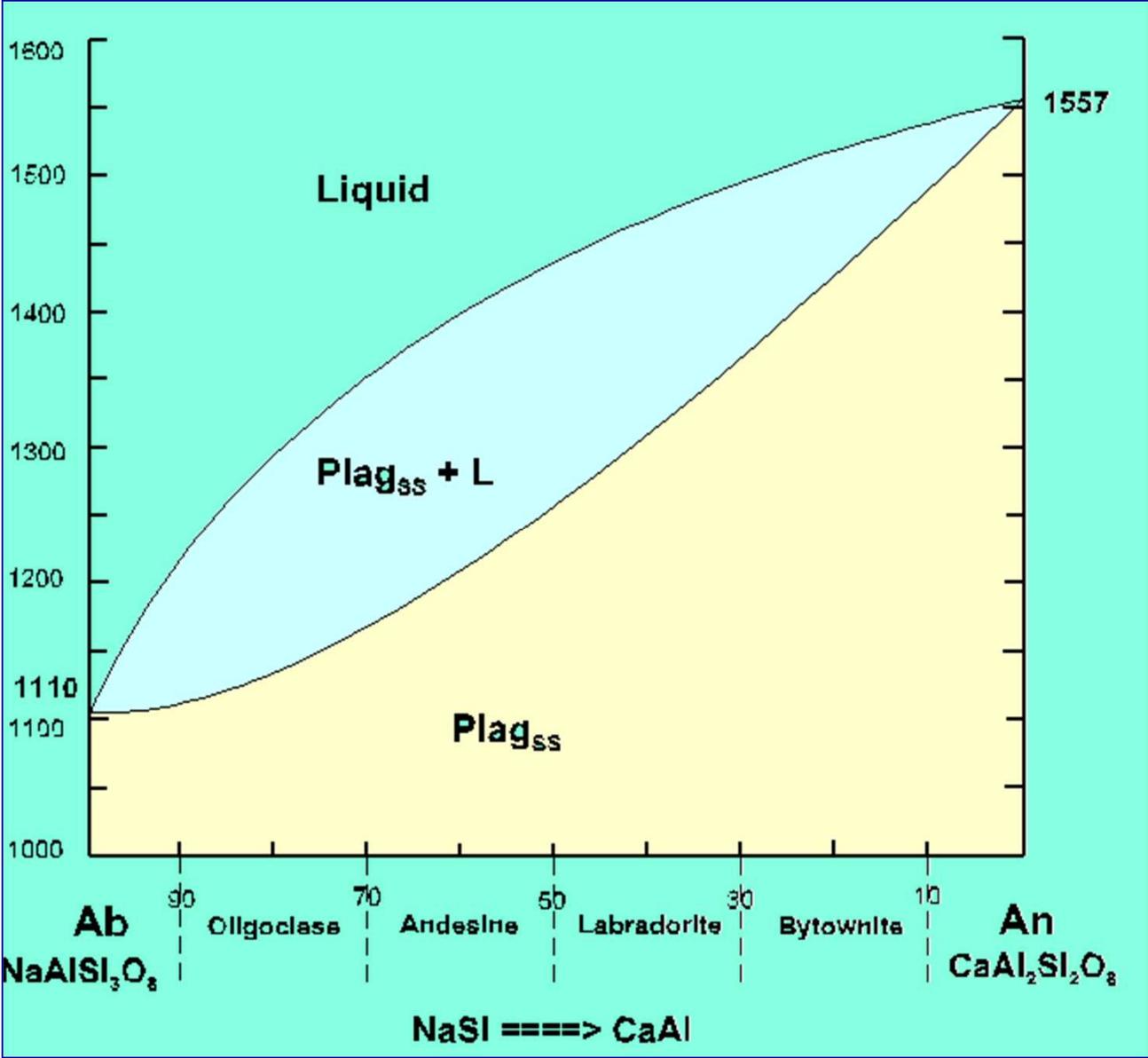


ISOMORFISMO DI 2^a specie: ioni vicarianti con valenza differente. Elettroneutralità mantenute con una seconda sostituzione (viene conservata la somma delle valenze).

Es: Serie dei **Plagioclasi**



I termini intermedi nei plagioclasti



ISOMORFISMO DI 3^a specie: ioni vicarianti con diversa somma di valenze ma con somma uguale a zero. Le dimensioni di Ti e Mg fanno sì che si possano sostituire.

Sellaite MgF_2

Rutilo TiO_2

$\text{Mg}^{2+} + 2\text{F}^-$



$\text{Ti}^{4+} + 2\text{O}^{2-}$



ISOMORFISMO DI 1ª SPECIE NEI MINERALI

Composti isomorfi		Ioni che diversificano i due composti	Raggi (Å) degli ioni della precedente colonna	Differenza (Å)	Differenza percentuale	Note
Mg ₂ SiO ₄	Forsterite	Mg ^r	0,66	0,08	12	Isomorfismo totale
Fe ₂ SiO ₄	Fayalite	Fe ^r	0,74			
BaSO ₄	Baritina	Ba ^r	1,34	0,14	12	Isomorfismo totale
PbSO ₄	Anglesite	Pb ^r	1,20			
CePO ₄	Monazite (Ce)	Ce ⁱⁱⁱ	1,07	0,07	7	Isomorfismo totale
LaPO ₄	Monazite (La)	La ⁱⁱⁱ	1,14			
Ca ₅ (PO ₄) ₃ OH	Idrossiapatite	OH [*]	1,40	0,04	3	Isomorfismo totale
Ca ₅ (PO ₄) ₃ F	Fluoroapatite	F [*]	1,36			
NaCl	Salgemma	Na [']	0,97	0,36	36	Isomorfismo totale ad alta temperatura, quasi nullo a bassa temperatura
KCl	Silvite	K [']	1,33			
NaAlSi ₃ O ₈	Feldspato sodico	Na [']	0,97	0,36	36	Isomorfismo totale ad alta temperatura, parziale a bassa temperatura
KAlSi ₃ O ₈	Feldspato potassico	K [']	1,33			

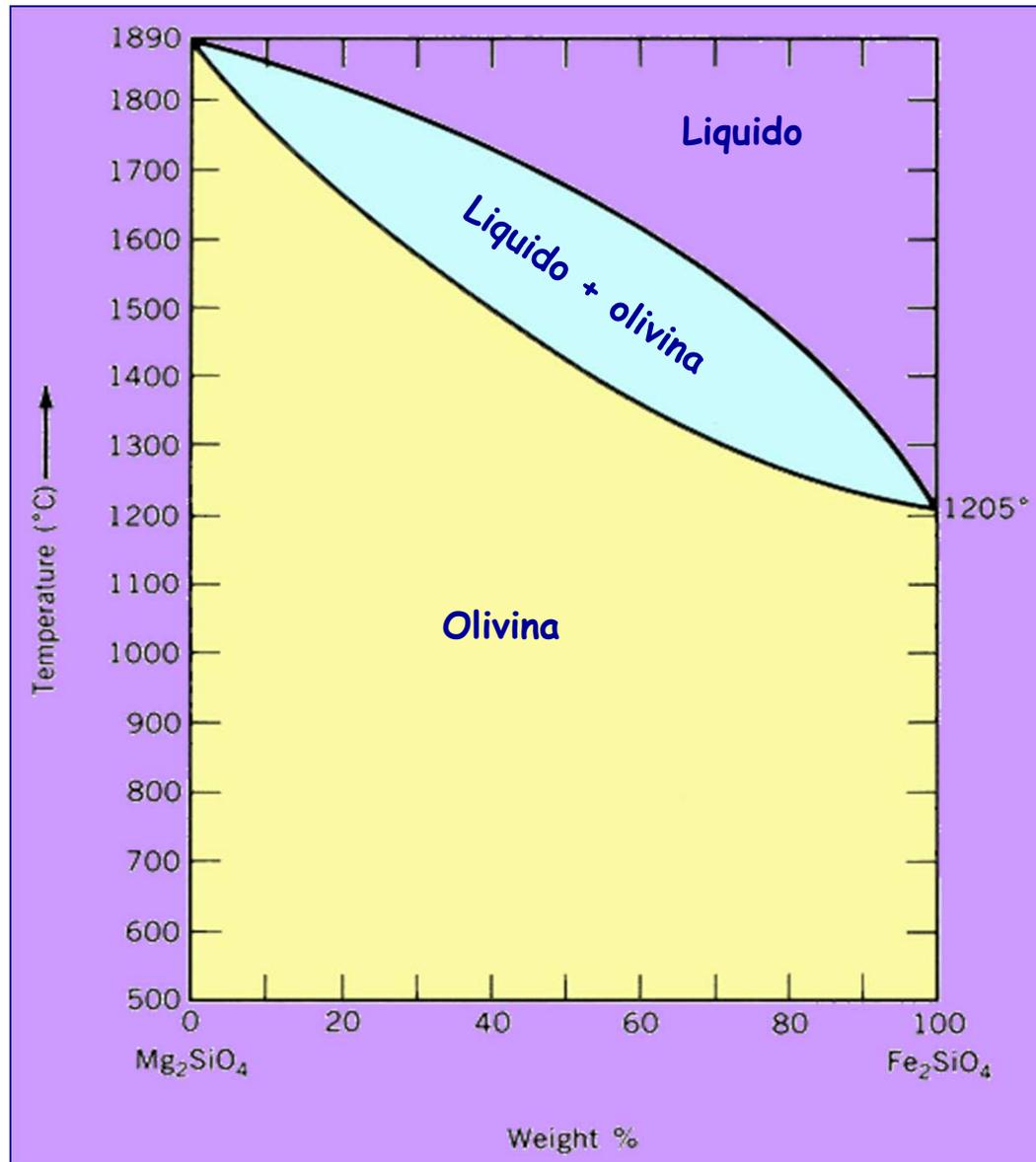
ISOMORFISMO DI 2^a e 3^a SPECIE NEI MINERALI

2 ^a specie				Coppie di ioni che diversificano i due composti
Composti isomorfi				
NaAlSi ₃ O ₈	o	NaAlSiSi ₂ O ₈	Feldspato sodico	Na' Si'''
CaAl ₂ Si ₂ O ₈	o	CaAlAlSi ₂ O ₈	Feldspato calcico	Ca'' Al'''
CaMgSi ₂ O ₆	o	CaMgSiSiO ₆	Diopside	Mg'' Si'''
CaAl ₂ SiO ₆	o	CaAlAlSiO ₆	sintetico	Al''' Al'''
CaMgSi ₂ O ₆			Diopside	Ca' Mg''
NaFeSi ₂ O ₆			Aegirina	Na' Fe'''
Fe ₂ O ₃	o	FeFeO ₃	Ematite	Fe''' Fe'''
FeTiO ₃			Ilmenite	Fe'' Ti'''
CePO ₄			Monazite	Ce''' P''''
ThSiO ₄			Thorite	Th''' Si'''

3 ^a specie	Fasi isomorfe	Cationi vicarianti	Anioni vicarianti	Note
MgF ₂	Sellaite	Mg ²⁺	F ⁻	
TiO ₂	Rutilo	Ti ⁴⁺	O ²⁻	
Ca ₂ (Mg, Fe ²⁺) ₅ (Si ₄ O ₁₁) ₂ (OH) ₂	Orneblenda	Fe ²⁺	OH ⁻	Le formule dei due minerali sono state semplificate per meglio rilevare le vicarianze
Ca ₂ (Mg, Fe ³⁺) ₄ Fe ³⁺ (Si ₄ O ₁₁) ₂ O OH	Ossiornblenda	Fe ³⁺	O ²⁻	
SrSO ₄		Sr ²⁺ S ⁶⁺	O ²⁻	
KBF ₄		K ⁺ B ⁵⁺	F ⁻	

Solubilità completa allo stato solido

Olivine
(Mg,Fe)₂SiO₄



Solubilità parziale allo stato solido (presenza di lacuna di miscibilità)

Calcite (CaCO_3) **Magnesite** (MgCO_3) e **Dolomite** $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

Disposizione HCP di O con C in lacune triangolari e Ca, Mg in lacune ottaedriche

Struttura tipo NaCl con Ca, Mg al posto di Na e CO_3 al posto di Cl schiacciata lungo l'asse ternario

Forte differenza di raggio ionico
 $\text{Ca} \leftrightarrow \text{Mg} \rightarrow$ scarsa solubilità
allo stato solido

Calcite e **dolomite** trigonali (-3m)

Dolomite trigonale (-3) (Simmetria inferiore) di composizione intermedia (sale doppio)

Solubilità parziale allo stato solido 25

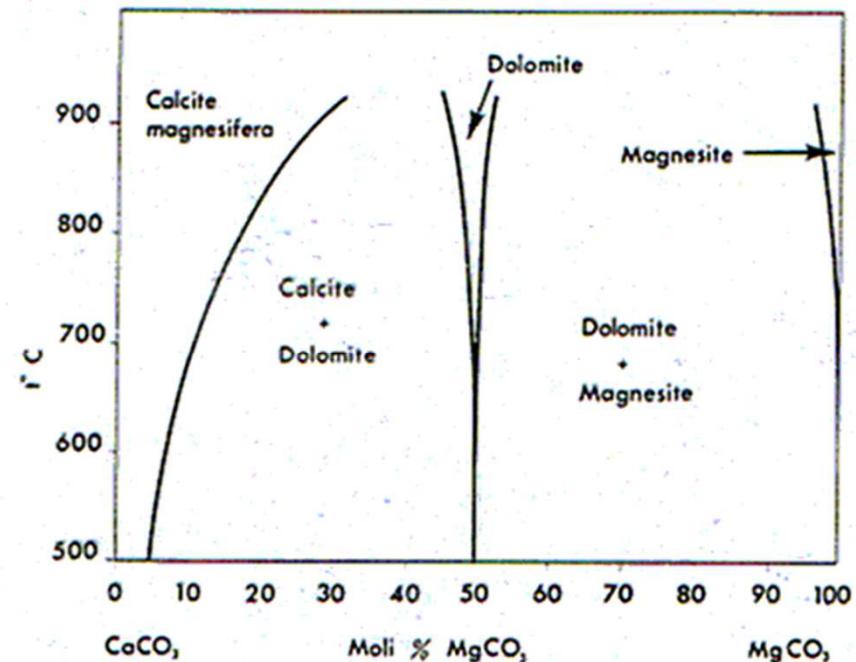
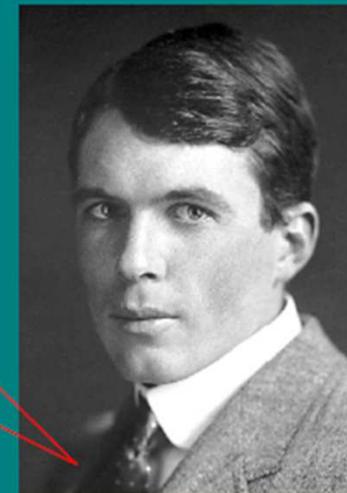


Fig. 9.1 Diagramma di fase CaCO_3 - MgCO_3 .

Gruppo della calcite e dell'aragonite

Gruppo della calcite		Gruppo dell'aragonite	
Esagonale ($R\bar{3}c$)		Ortorombico ($Pm\bar{c}n$)	
Calcite	CaCO_3	Aragonite	CaCO_3
Magnesite	MgCO_3	Witherite	BaCO_3
Siderite	FeCO_3	Stronzianite	SrCO_3
Rodocrosite	MnCO_3	Cerussite	PbCO_3
Smithsonite	ZnCO_3		

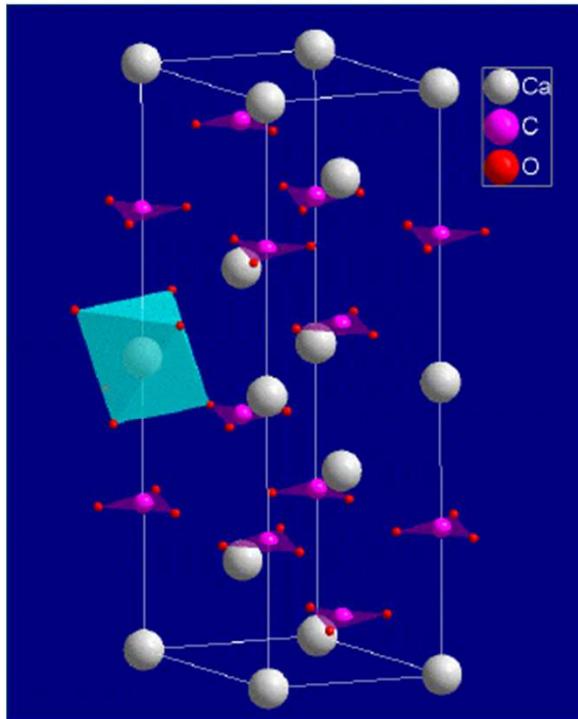
Prima ancora della cuprite studiai la **calcite**, nel 1914. La sua struttura si può immaginare come derivata da quella dell' NaCl in cui i **gruppi triangolari (CO_3)** sostituiscono lo ione sferico Cl e il **Ca** prende il posto del Na .



Sir. Lawrence Bragg (1890-1971)

Miscibilità completa tra Mg , Fe , Zn
limitata tra Mg , Fe , Zn e Mn
limitatissima con il Ca

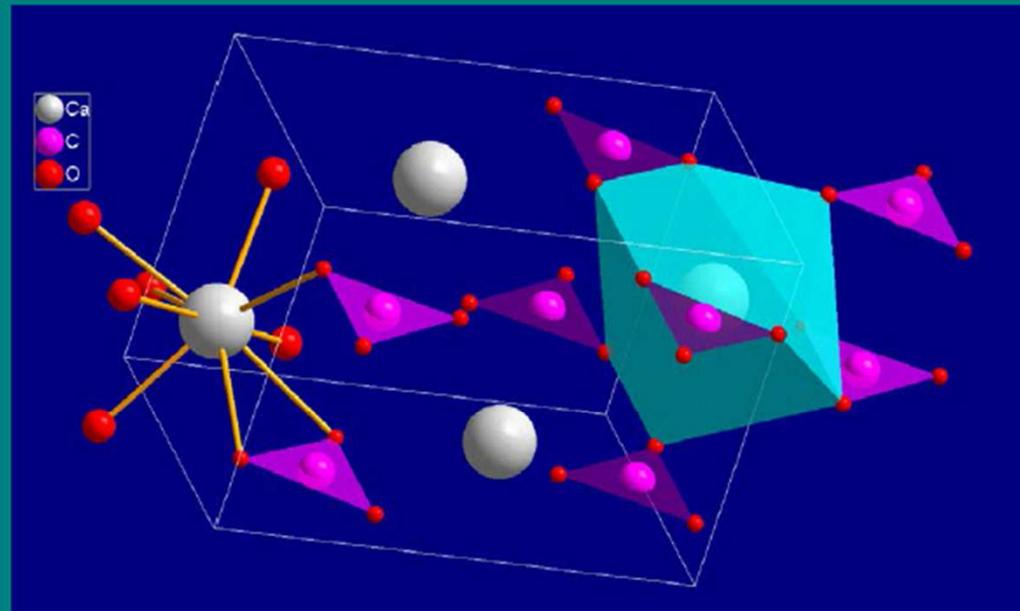
Calcite



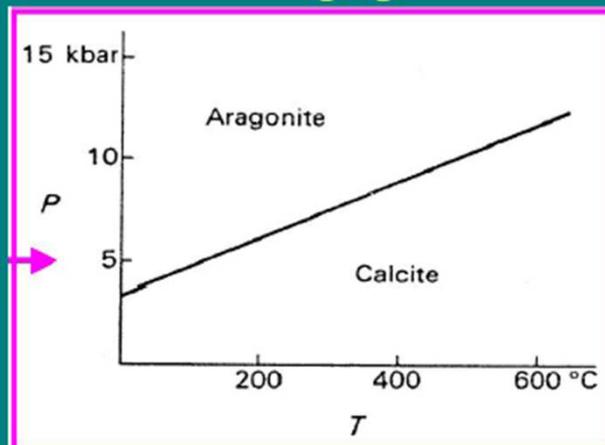
Piani di ioni carbonati alternati a ioni Ca^{2+}

Il Ca^{2+} è in coordinazione ottaedrica (CN = 6)

Aragonite



Campi di stabilità di calcite e aragonite



Quando il gruppo CO_3 si lega a ioni bivalenti a grande raggio ($> 1\text{\AA}$) il rapporto tra i raggi ionici non consente una coordinazione 6 stabile e si ha una struttura ortorombica.

Il Ca^{2+} ha coordinazione 9

Gruppo della dolomite

Comprende:

dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$

ankerite $\text{CaFe}(\text{CO}_3)_2$

kutnahorite, $\text{CaMn}(\text{CO}_3)_2$

Sono isostrutturali (S.G. $\overline{R3}$).

Struttura simile alla calcite, ma con strati di ioni Ca e Mg alternati lungo l'asse *c*.

La grande differenza nelle dimensioni tra Ca^{2+} e Mg^{2+} ($\approx 33\%$) induce l'ordinamento dei cationi. Come conseguenza la simmetria si abbassa da $\overline{R3m}$ (nella calcite) a $\overline{R3}$.

