

КРИСТАЛЛОХИМИЯ

В. А. ФРАНК-КАМЕНЕЦКИЙ

О ПРИЧИНЕ ОРИЕНТИРОВАННОГО ЗАМЕЩЕНИЯ МАГНЕТИТА ЖЕЛЕЗОМ

(Представлено академиком В. А. Кистяковским 8 IV 1939)

1. В одном из последних номеров «Докладов Академии Наук СССР»⁽¹⁾ была помещена заметка Н. Буйнова, М. Журавлева, А. Комара и Г. Чуфарова, в которой рассматривалась ориентировка кристаллов железа, получившихся из магнетита при его восстановлении водородом.

Авторы брали монокристалл магнетита, и на нем после восстановления при 500° возникал монокристалльный слой металлического железа толщиной в несколько тысячных миллиметра. Как показало рентгеновское исследование (методы вращения и Лауэ), этот слой железа ориентировался на магнетите так, что его ось [001] располагалась параллельно оси [001] магнетита.

На наличие определенной ориентировки железа при его восстановлении из магнетита указывал также Л. Н. Кацауров⁽²⁾.

2. За последние годы появился ряд исследований, использующих рентгеновскую и электронографическую методику для изучения ориентировки кристаллов, получающихся при переходах твердых фаз (замещениях).

Было установлено, что в то время как пленка ZnO на Zn⁽³⁾, FeO на Fe⁽⁴⁾, Cu₂O на Cu^(4,5) ориентируется строго закономерно, пленка Al₂O₃ на Al⁽⁶⁾ и WO₂ на W⁽⁷⁾ ориентируется произвольно.

R. F. Mehl и E. L. Mc Candless⁽⁸⁾ установили, что при окислении вюстита (FeO) на нем образуется закономерно ориентированная пленка магнетита (Fe₃O₄). Давно уже известны⁽⁸⁾ закономерные сращения магнетита с гематитом.

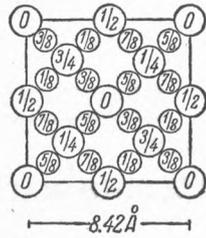
Многочисленные исследования^(10—14) и многие другие показали, что взаимная ориентировка закономерно срастающихся кристаллов чаще всего обусловлена строением срастающихся сеток (подобие узора и близость параметров или величин, им кратных). Такие сращения L. Royer⁽¹¹⁾ предложил называть эпитаксией.

R. F. Mehl, E. L. Mc Candless и F. N. Rhines^(4,8) подобным же образом объяснили образование вюстита на железе⁽⁴⁾ и магнетита на вюстите⁽⁸⁾.

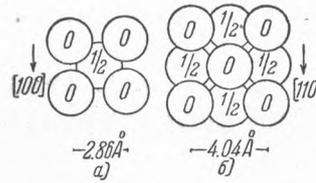
В настоящей заметке дается объяснение образования закономерного замещения магнетита железом, описанного в упомянутых выше работах^(1, 2).

3. Данные рентгеновского анализа структуры магнетита^(15, 16) и α -железа^(17, 18) позволяют рассмотреть строение тех плоскостей, параллельно которым происходит замещение магнетита железом. Плоские сетки (001) магнетита образуют узор в виде центрированного квадрата. Если не

изображать ионов O^{2-} , которые в магнетите образуют почти идеальную плотнейшую кубическую упаковку, то ионы Fe^{2+} (большие кружки) и Fe^{3+} (маленькие кружки) разместятся так, как показано на фиг. 1. Ионы Fe^{2+} обладают здесь четверной координацией, а ионы Fe^{3+} шестерной, и в соответствии с этим мы будем рассматривать отдельно слои, образованные этими разными ионами. Ребро элементарной ячейки магнетита $a=8.42 \text{ \AA}$. Ионы Fe^{2+} образуют в ячейке магнетита четыре слоя одинакового строения на высоте в $\frac{1}{4}a$, $\frac{1}{2}a$, $\frac{3}{4}a$ и $1a$. Расстояния между ионами



Фиг. 1.—Расположение ионов железа в элементарной ячейке магнетита.

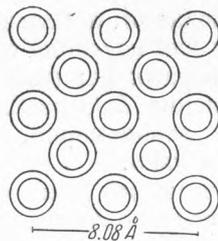


Фиг. 2.—Структура α -железа.

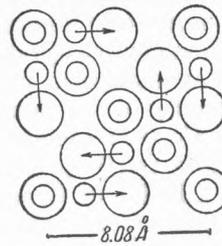
в каждой из таких сеток вдоль ребра $[100]=8.42 \text{ \AA}$, а вдоль ребер $[\bar{1}10]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]=5.95 \text{ \AA}$.

Ионы Fe^{3+} тоже образуют четыре слоя одинакового строения на высоте $\frac{1}{8}a$, $\frac{3}{8}a$, $\frac{5}{8}a$ и $\frac{7}{8}a$. Расстояния между ионами в каждой из таких сеток вдоль ребра $[100]=8.42 \text{ \AA}$, а вдоль ребер $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ попеременно равны 5.95 и 2.97 \AA .

В металлическом железе плоские сетки (001) образуют примитивный квадратный узор с расстояниями между атомами железа вдоль реб-



Фиг. 3.—Замещение четырех слоев Fe^{2+} магнетита слоем атомного железа.



Фиг. 4.—Замещение двух слоев Fe^{3+} магнетита слоем атомного железа.

ра $[100]=2.86 \text{ \AA}$ и вдоль ребер $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]=4.04 \text{ \AA}$. Элементарная ячейка состоит из двух таких слоев на высоте $\frac{1}{2}a$ и $1a$ (фиг. 2, a).

Гранецентрированный узор в сетке (001) железа можно получить, беря непримитивную ячейку, ограниченную ребрами $[110]$ и $[\bar{1}\bar{1}0]$ (фиг. 2, b).

При сравнении этого последнего узора с гранецентрированным узором сетки (001) магнетита видно, что при совмещении ребер $[100]$ магнетита и $[110]$ железа произойдет полное совпадение узоров. Расхождение между совпадающими параметрами равно при этом 3.9% ($a=8.42 \text{ \AA}$ в магнетите, $2a=8.08 \text{ \AA}$ в железе). Между тем исследователи срастаний разных минералов ^(11, 14) допускают расхождение в параметрах до 20% .

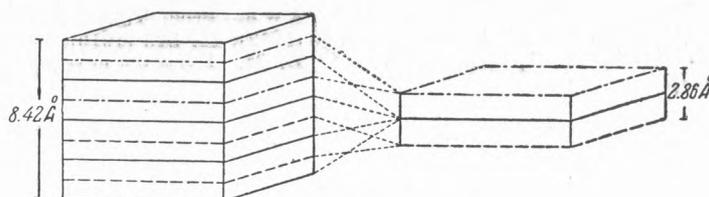
4. Разберем механизм замещения решетки магнетита решеткой α -железа. На фиг. 3 и 4 показано, как может осуществиться перегруппировка

четырёх слоев Fe^{2+} (фиг. 3) и двух слоев Fe^{3+} (фиг. 4) магнетита в отдельные слои атомного железа.

Как видно из фиг. 3, 4, 5, ионы железа элементарной ячейки магнетита могут заполнить три слоя атомного железа. Координаты отдельных атомов должны при этом измениться главным образом в направлении $[001]$.

Выделение кислорода при восстановлении магнетита приводит к распаду октаэдрических и тетраэдрических полиэдров Fe^{2+}O_4 и Fe^{3+}O_6 . Так как выделение кислорода из решетки сопровождается освобождением объема, который не может компенсироваться увеличением радиусов при переходе железа в атомную форму*, то решетка железа должна при этом сжаться. Ячейка магнетита, замещаясь 6 центрогранными ячейками железа (фиг. 5), претерпевает сильное сжатие в направлении, перпендикулярном оси $[001]**$, что приводит к сокращению втрое толщины замещившегося слоя.

При этом легко осуществимы те незначительные передвижения атомов Fe главным образом вдоль оси $[001]$, которые сопровождают перегруппировку решеток.



Фиг. 5.—Схема перехода решетки магнетита в решетку α -железа.

Таким образом в процессе замещения магнетита железом объем элементарной ячейки магнетита заполняется тройным количеством атомов железа (на место 24 ионов железа в ячейку магнетита попадает 72 атома из 18 гранцентрированных или 36 примитивных ячеек железа).

Аналогичным образом такое замещение может происходить и на двух других кубических плоских сетках магнетита.

Следует отметить, что ориентировка ребра $[0\bar{1}1]$ плотнейшего расположения ионов в магнетите близко совпадает с направлением ребра $[1\bar{1}\bar{1}]$ металлического железа, вдоль которого сохраняется плотнейшее расположение атомов в структуре железа.

Приведенное здесь объяснение процесса ориентированного замещения магнетита железом подтверждается аналогичной ориентировкой пленки магнетита, полученной R. F. Mehl'ем и E. L. Mc Candless'ом⁽⁸⁾ при окислении пленки вюстита.

В ы в о д ы. 1. На основании сравнения структуры кристаллов магнетита и металлического железа дано теоретическое обоснование ранее экспериментально установленного факта^(1,2) совпадения ребра $[001]$ при замещении магнетита железом.

2. Доказано, что при таком замещении кристаллическая пленка α -железа должна ориентироваться своим ребром $[110]$ параллельно ребру $[100]$ магнетита и ребру $[001]$ замещающего его α -железа.

* Радиус $\text{Fe}^{3+} = 0.67 \text{ \AA}$, $\text{Fe}^{2+} = 0.83 \text{ \AA}$, а атомный радиус железа при восьмерной координации равен 1.24 \AA ⁽¹⁹⁾.

** Такое уплотнение решетки железа при большой толщине замещенного слоя должно приводить к нарушению ориентировки. На это указывают экспериментальные данные⁽¹⁾.

3. Разобрана структурная сторона механизма замещения магнетита железом.

Кафедра кристаллографии
Института земной коры
Ленинградского государственного университета.

Поступило
2 IV 1939.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Буйнов, М. Журавлева, А. Комар, Г. Чуфаров, ДАН, XXII, № 1, 27 (1939). ² Л. Н. Кацауров, ЖФХ, X, 2, 292 (1937). ³ G. I. Finch, A. G. Quarrell, Nature, 131, 842 (1933); Proc. Phys. Soc., 46, 148 (1934). ⁴ R. F. Mehl, E. L. McCandless, F. N. Rhines, Nature, 134, 1009 (1934). ⁵ C. S. Lees, Trans. Far. Soc., 31, 1102 (1935). ⁶ G. I. Finch, A. G. Quarrell, H. Wilman, Trans. Far. Soc., 31, 1051 (1935). ⁷ W. G. Burgers, I. I. A. Ploos van Amstel, Physica, 3, 10, 1064 (1936). ⁸ R. F. Mehl, E. L. McCandless, Nature, 137, 702 (1936). ⁹ O. Mügge, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie u. Paleontologie Beil., 14, 344 (1903). ¹⁰ R. Gross, N. Gross, Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geologie u. Pal. Beil., 48, 128 (1923). ¹¹ L. Royer, Bull. Soc. min. LI, 7 (1928). ¹² H. Seifert, Z. Krist., 96 A, 149 (1937). ¹³ A. Neuhaus, Z. Krist., 97 A, 28 (1937). ¹⁴ И. И. Шафрановский, Записки минер. об-ва, 67, 2 (1938). ¹⁵ W. H. Bragg, Phil. Mag., 30, 305 (1915). ¹⁶ S. Nishikawa, Proc. Tokyo Math.-Phys. Soc., 8, 199 (1915). ¹⁷ A. W. Hull, Phys. Rev., 9, 84 (1917); 14, 540 (1919). ¹⁸ M. C. Neuberger, Z. Krist., 86 A, 395 (1933). ¹⁹ В. М. Гольдшмидт, Кристаллохимия (1937).