

В. И. МИХЕЕВ

ФОРМУЛА ДЛЯ ВЫЧИСЛЕНИЯ РЕБРА ЯЧЕЙКИ ШПИНЕЛЕЙ

(Представлено академиком А. Г. Бетехтиным 27 IX 1954)

Группа шпинели, объединяющая большое количество минералов и искусственных соединений, характеризуется общей формулой $R^2R_2^3O_4$, где двухвалентными катионами могут быть Mg, Fe, Mn, Zn, Ni, Co, а трехвалентными — Al, Fe, Cr, Mn. Она представляет собой яркий пример изоморфизма, идущего по двум направлениям, так как замещения возможны одновременно среди двухвалентных и трехвалентных катионов. При такого рода замещениях структура продолжает оставаться кубической, но размеры ячейки изменяются заметным образом. Если для собственно шпинели $MgAl_2O_4$ $a = 8,081$ кХ, то для магнетита $Fe^2Fe^3O_4$ размер ребра ячейки поднимается до 8,396 кХ.

Естественно, что величина ребра элементарной ячейки является функцией радиусов катионов. Для многих кристаллических структур было установлено, что зависимость между ионным радиусом замещающих катионов и размером ячейки носит прямолинейный характер. Так например, нами было установлено, что для оливина $(Mg, Fe)_2SiO_4$ длина оси b ромбической ячейки может быть выражена формулой: $b = 10,45 + 0,04 Fe$, где Fe — атомное количество двухвалентного железа, рассчитанное на 4 кислорода. Такая же прямолинейная зависимость найдена для ребра ячейки b слоистых силикатов⁽¹⁾. Гей⁽⁵⁾ дал функциональную зависимость для размеров a , b и $c \cdot \sin \beta$ хлоритов от содержания в них железа и марганца.

Однако в случае шпинели, когда имеются две переменные величины, связанные с замещением тетраэдрических позиций двухвалентными катионами, а октаэдрических — трехвалентными, для выяснения зависимости размера ячейки от состава необходимо рассмотреть отдельно воздействие двух- и трехвалентных катионов.

Табл. 1, где шпинелиды сгруппированы в три серии: шпинели, магнетита и хромита, показывает изменение ребра ячейки, вызываемое заменой двухвалентных катионов. В первой графе этой таблицы сопоставлены размеры ионных радиусов двухвалентных катионов, во второй — размеры элементарной ячейки a , в третьей — абсолютное приращение ребра ячейки Δa при замене магния другим двухвалентным катионом. Δa численно равно разности ребра ячейки данного шпинелида и ребра ячейки магнезиального члена каждой серии — $\Delta a = a - a_{MgR_2O_4}$.

Естественно, что величина Δa меняется в широких пределах. Однако, если отнести Δa к разности соответствующих ионных радиусов $\Delta r'' = r - r_{Mg}$, то относительное приращение $\delta a = \Delta a / \Delta r''$ оказывается более или менее постоянным (см. графу 4). Величина приращения ребра ячейки Δa шпинелида, вызванная замещением магния другим двухвалентным катионом, равна произведению величины δa на разность ионных радиусов: $\Delta a = \delta a (r'' - r_{Mg})$.

Как видно из табл. 1, величина δa колеблется в небольшом интервале от 0,90 до 1,16. Мы принимаем как наиболее надежное $\delta a = 0,95$, близкое к среднему значению, и тогда $\Delta a = 0,95 (r'' - r_{Mg})$.

Таблица 1

r''		a	$\Delta''a = a - a_{\text{MgR}_2\text{O}_4}$	$\Delta''r'' = r'' - r_{\text{Mg}}$	$\delta''a = \Delta a / \Delta r''$
-------	--	-----	--	-------------------------------------	-------------------------------------

Серия шпинели

$r_{\text{Mg}} = 0,75$	MgAl_2O_4	8,081			
$r_{\text{Fe}} = 0,79$	FeAl_2O_4	8,119	0,038	0,04	0,95
$r_{\text{Co}} = 0,77$	CoAl_2O_4	8,101	0,020	0,02	1,00
$r_{\text{Mn}} = 0,91$	MnAl_2O_4	8,272	0,191	0,16	1,16

Серия магнетита

$r_{\text{Mg}} = 0,75$	MgFe_2O_4	8,360			
$r_{\text{Fe}} = 0,79$	FeFe_2O_4	8,396	0,036	0,04	0,90
$r_{\text{Mn}} = 0,91$	MnFe_2O_4	8,515	0,155	0,16	0,97
$r_{\text{Zn}} = 0,79$	ZnFe_2O_4	8,403	0,043	0,04	1,07

Серия хромита

$r_{\text{Mg}} = 0,75$	MgCr_2O_4	8,305			
$r_{\text{Fe}} = 0,79$	FeCr_2O_4	8,344	0,039	0,04	0,97
$r_{\text{Co}} = 0,77$	CoCr_2O_4	8,319	0,014	0,02	0,70
$r_{\text{Mn}} = 0,91$	MnCr_2O_4	8,436	0,131	0,16	0,82
$r_{\text{Cd}} = 1,00$	CdCr_2O_4	8,567	0,262	0,25	1,05

Замещение трехвалентных катионов вызывает большое изменение величины ячейки, что видно из табл. 2.

Как видно из табл. 2, относительная величина приращения $\delta''a$, вызванная различными трехвалентными катионами, остается довольно постоянной. Принимая $\delta''a = 2,79$, получаем $\Delta''a = \delta''a (r''' - r_{\text{Al}}) = 2,79 (r''' - r_{\text{Al}})$.

Таблица 2

r'''		a	$\Delta'''a = a - a_{\text{RAl}_2\text{O}_4}$	$\Delta r''' = r''' - r_{\text{Al}}$	$\delta'''a = \Delta'''a / \Delta r'''$
$r_{\text{Al}} = 0,57$	MgAl_2O_4	8,081			
$r_{\text{Fe}'''} = 0,67$	MgFe_2O_4	8,360	0,279	0,10	2,79
$r_{\text{Cr}} = 0,65$	MgCr_2O_4	8,305	0,224	0,08	2,80
$r_{\text{Al}} = 0,57$	FeAl_2O_4	8,119			
$r_{\text{Fe}'''} = 0,67$	FeFe_2O_4	8,396	0,277	0,10	2,77
$r_{\text{Cr}} = 0,65$	FeCr_2O_4	8,344	0,225	0,08	2,81

Ясно, что при одновременной замене Mg двухвалентным катионом и Al — трехвалентным, суммарное приращение величины a будет равно сумме $\Delta''a + \Delta'''a$. Поэтому для любого шпинелида ребро ячейки будет отличаться от ребра магнезиально-глиноземистой шпинели на сумму этих приращений, т. е.

$$a = a_{\text{MgAl}_2\text{O}_4} + \Delta''a + \Delta'''a = 8,081 + 0,95(r'' - r_{\text{Mg}}) + 2,79(r''' - r_{\text{Al}}). \quad (1)$$

Подставляя в выражение (1) численные значения величин r_{Mg} и r_{Al} , получим

$$a = 5,778 + 0,95r'' + 2,79r'''. \quad (1')$$

В табл. 3 дано сравнение вычисленных по формуле (1') величин ребра ячейки с измеренными величинами. Наиболее точное совпадение наблюдается для магнезиальных и железистых шпинелидов, у кото-

рых трехвалентными катионами служат Al, Fe^{III} и Cr, т. е. для наиболее распространенных минералов группы шпинели.

Конечно, формула (1') будет давать хорошие результаты и для промежуточных членов изоморфных рядов. В этом случае нужно принимать среднее значение радиуса замещающих друг друга катионов. В качестве такого примера в табл. 3 приведен магнякобсит по Иоганссону (?). Химический состав этого минерала (Mg_{0,497}, Mn_{0,424}, Fe_{0,079}) Fe₂O₄ позволяет найти средний размер радиуса двухвалентного катиона: $r_{\text{ср}}^{\text{II}} = 0,75 \cdot 0,497 + 0,91 \cdot 0,424 + 0,79 \cdot 0,079 = 0,821$. Отсюда по формуле (1') ребро ячейки $a = 8,427$. Как видно из табл. 3, совпадение между вычисленной и измеренной величиной ребра ячейки магнякобсита вполне удовлетворительное.

Таблица 3

Сравнение вычисленных по формуле (1') и измеренных величин ребра ячейки минералов группы шпинели

Источник	химическая формула	$a_{\text{изм}}$	$a_{\text{выч}}$
(10)	MgAl ₂ O ₄	8,081	8,081
(8)	FeAl ₂ O ₄	8,119	8,119
(8)	MgFe ₂ O ₄	8,360	8,360
(10)	FeFe ₂ O ₄	8,396	8,398
(8)	MgCr ₂ O ₄	8,305	8,305
(8)	FeCr ₂ O ₄	8,344	8,343
(2)	NiAl ₂ O ₄	8,06	8,071
(1)	NiFe ₂ O ₄	8,340	8,350
(4)	NiCr ₂ O ₄	8,299	8,295
(8)	CoAl ₂ O ₄	8,101	8,100
(9)	CoCr ₂ O ₄	8,319	8,323
(9)	MnAl ₂ O ₄	8,271	8,233
(12)	MnFe ₂ O ₄	8,515	8,512
(9)	MnCr ₂ O ₄	8,44	8,457
(2)	ZnAl ₂ O ₄	8,087	8,119
(8)	ZnFe ₂ O ₄	8,403	8,398
(7)	(Mg _{0,50} , Mn _{0,42} , Fe _{0,08}) Fe ₂ O ₄	8,42	8,427
(6)	(Mg _{0,81} , Al _{0,13}) Al ₂ O ₄	7,987	8,023
Михеев и Стулов нов. данные	γ-Al ₂ O ₃	7,90	7,910
(3)	γ-Fe ₂ O ₃	8,30	8,284

Формула (1') дает также хорошие результаты и для шпинелидов с избытком глинозема или других трехвалентных окислов. В случае избытка окислов трехвалентных металлов химическая формула шпинелида получает выражение: $(R_{1-x}'', R_{x/x}''') R_2'' O_4$, поскольку каждые три двухвалентные катиона замещаются двумя трехвалентными, а одна тетраэдрическая пустота остается свободной — без катиона. (Если формула шпинелида с избытком окислов трехвалентных катионов дана в виде $mR''R_2''O_4 \cdot nR_2'''O_3$, то $x = \frac{4n}{4m + 3n}$.) При $x = 1$ мы приходим к формуле $R_{1/3}' R_2'' O_4 = \frac{4}{3} R_2''' O_3$, т. е. к полуторным окислам со структурой шпинели, каковы $\gamma = \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\gamma = \text{Fe}_2\text{O}_3$ — маггемит. Для определения среднего размера тетраэдрического катиона следует пользоваться такой схемой: $r_{\text{ср}}'' = (1 - x)r_R'' + x r_{R'''}''$.

Вычисленный по этой схеме размер ячейки шпинели с избытком глинозема, исследованный В. Н. Дубининой (6), дал удовлетворительное совпадение с экспериментальными данными (табл. 3). Вполне удовлетворительное совпадение получается и для γ-модификаций Al₂O₃ и Fe₂O₃, как указано в последних строках табл. 3.

На диаграмме рис. 1 по оси абсцисс отложены размеры ионных радиусов двухвалентных катионов, а по оси ординат — размеры ячей-

ки. Три прямых на этой диаграмме служат для выражения величины ребра ячейки, в трех сериях — шпинели $R''Al_2O_4$, магнетита $R''Fe_2O_4$ и хромита $R''Cr_2O_4$.

Дополнительные шкалы x диаграммы служат для определения величины x — числа атомов двухвалентного катиона тетраэдрических позиций структуры шпинели, замещенных трехвалентными катионами. Если, например, для минерала серии шпинели найдено ребро ячейки $a = 7,96$, то, пользуясь диаграммой рис. 1, по шкале x для Al_2O_3

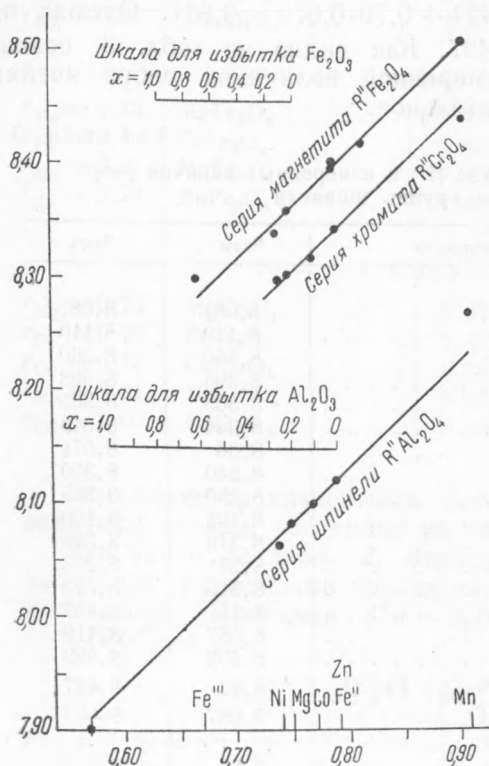


Рис. 1. Диаграмма зависимости ребра ячейки шпинелидов от состава

легко можно определить $x = 0,76$ и формула шпинели получает вид $(Mg_{1-0,76}, Al_{1/2-0,76}) Al_2O_4$.

Прямолинейная зависимость изменения ребра ячейки от состава для шпинелей, повидимому, объясняется тем обстоятельством, что как двух- так и трехвалентные катионы слегка расталкивают плотнейшую укладку кислородных катионов.

В заключение отметим некоторые следствия, вытекающие из установленной зависимости между средним размером радиуса катионов и ребром ячейки минералов группы шпинели.

1. Найденная формула (1') позволяет проверить экспериментальные результаты рентгенометрических исследований минералов группы шпинели. Вместе с тем она дает возможность уточнять значения ионных радиусов для данной группы химических соединений.

2. При известном химическом составе шпинелида формула (1') и диаграмма рис. 1 позволяют сделать заключение о размерах ячейки.

3. Установленная зависимость распространяется на шпинелиды с избытком полуторных окислов. При известном ребре ячейки можно найти количество трехвалентных катионов, размещающихся в тетраэдрических позициях структуры.

4. Описанный здесь способ вывода зависимости между химическим составом и размерами ячейки может быть применен к другим группам минералов, как, например, к группе граната, к группе кальцита и др.

Ленинградский горный институт

Поступило
23 IX 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ С. В. Булгакова, Ю. И. Герасимов, Ю. П. Симонов, Л. Л. Клячко-Гурвич, ЖОХ, 18, 154 (1948). ² Вегард, Борлауг, Norske Videnskaps-Akad. Oslo, 1 Mat.-Naturv. Klasse, No. 5, 3 (1943). ³ E. J. Verwey, Zs. f. Krist., 91, 66 (1935). ⁴ E. J. Verwey, E. L. Heilmann, J. Chem. Phys., 15, 174 (1947).
- ⁵ M. Hey, Min. Mag., 30, 277 (1954). ⁶ В. Н. Дубинина, Зап. Ленингр. горн. инст., 12, в. 1 (1939). ⁷ K. Johansson, Zs. f. Krist., 68, 87 (1928). ⁸ G. Clark, A. Ally, A. E. Badger, Am. J. Sci., 22, 539 (1931). ⁹ O. Krause, W. Thiel, Ber. d. Keram. Ges., 15, 101 (1934). ¹⁰ В. И. Михеев, Зап. Ленингр. горн. инст., 12, в. 1 (1939).
- ¹¹ В. И. Михеев, Милер. сборн. Львовск. унив., № 8, 276 (1954). ¹² XRDС II, Am. Soc. of Testing Mater., First Suppl. Card File of X-ray Diffraction Data, 1944.