Записки Ленинградского горного института, т. VIII, 1934
Annales de l'Institut des Mines à Leningrade, vol. VIII, 1934

Сопоставление реальной структуры с федоровской установкой кристаллов циркона

Ассист. И. И. Шафрановский

Ueber die reale Struktur und die Aufstellung des Zirkons nach E. S. Fedorow.

I. I. Schafranowski

I

Е. С. Федоров в своих таблицах по кристаллохимическому анализу [1]) дает две установки для циркона.

Первая имеет символ комплекса 4 0 (51°58′) [2]), вторая с символом 4 0 (42°07′) помещена в отделе Nachträge und Berichtigungen со следующим примечанием „Für Zirkon [Vgl. 51 58 [1])] ist in den meisten Fällen die gebräuchliche Aufstellung vorzuziehen". [3])

Первая (псевдокубическая) установка Федорова отличается от обычной поворотом на 45°. [4]) При этом единичная в общепринятой установке грань дипирамиды с полярным расстоянием 42°07′, получает символ (101). Соответственно этому призма m {110} меняет свой символ на {100}, а призма a {100} на {110}. Полярное расстояние грани (111) в такой установке равно 51°58′. В обычной установке ей отвечает символ {201}. Исследователями циркона такая форма не была отмечена.

Отношение единичных отрезков для описываемой установки равно: 1 : 0,9040. 1-е и 2-е место по плотности сеток принадлежит здесь призме a {110} (в обычной установке {100}), 3-е, 4-е, 5-е и 6-е — дипирамиде {101} (обычн. уст. {111}), 7-е и 8-е — призме m {100} (обычн. уст. {110}).

Вторая установка Федорова [4 0 (42°07′)] отвечает общепринятой. Здесь дипирамида {111} имеет полярное расстояние 42°07′; a : c = 1 : 0,6393. 1-е и 2-е место по плотности сеток занимают грани m {110}, 3-е, 4-е, 5-е и 6-е — {101}, 7-е и 8-е a {100}.

Приняв первую или вторую федоровскую установку и рассматривая структуру циркона как простую октаэдрическую решетку, мы тем самым приписываем наибольшую плотность либо призме a {100} либо призме m {110} (символы даны по второй—обычной установке).

Цены (по Федорову) обеих установок не разнятся существенно, ибо наиболее плотные формы как для первой, так и для второй установки встречаются на кри-

[1]) Das Krystallreich. Tabellen zur Krystallochmeischen Analyse, von E. Fedorow. 1920. Зап. Рос. Акад. Наук, VIII серия, т. XXXVI.

[2]) Das Krystallreich, S. 66.

[3]) Das Krystallreich, S. 876.

[4]) Об этой же установке см. Е. С. Федоров. «Theorie der Krystallstructur», III Teil. Ueber die Hauptstructurarten der Krystalle des kubischen Typus und speciell über die des Zirkons». Z. K. M., B. XL, 1905, S. 529—554.

сталлах, однако грани {101} во второй установке обычно присутствуют лишь в виде узких притуплений в противоположность сильно развитым формам m {110}, {111} и a {100}.

Обратимся далее к рассмотрению структурной решетки циркона, построенной на основе данных рентгеноанализа. [1])

Рис. 1 дает изображение структуры циркона. Тетраэдры представляют здесь ионы SiO_4, в которых атомы Si находятся в середине почти правильных тетраэдров с атомами O по вершинам. Атомы Zr представлены черными кружками. Изображенную систему точек можно рассматривать как две вдвинутые друг в друга параллелепипедальные решетки, если принимать во внимание только одни тетраэдры, или одни кружки, или же средние точки между тетраэдром и кружком.

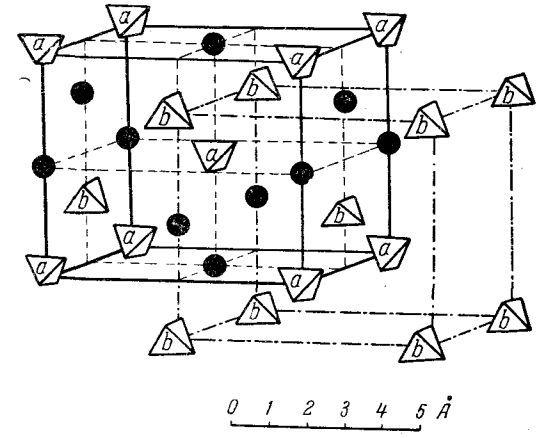


Рис. 1. Элементарная ячейка циркона (Wyckoffe-Hendricks).

Так, данная система точек в установке Викова (Wyckoff) (рис. 1) представляет вдвинутые друг в друга октаэдрические решетки (на рис. 1 ионы SiO_4 со значком a принадлежат одной октаэдрической решетке, аналогичные же ионы b образуют вторую подобную решетку). Придав той же системе точек другую установку, разнящуюся от предыдущей поворотом на 45° (см. рис. 3), получим вдвинутые друг в друга додекаэдрические решетки (a и b).

Если руководиться при выборе структуры принципом минимума деформаций, следует из двух изображенных систем решеток выбрать ту, для которой структурная ячейка (в нашем случае отвечающая изображенным параллелепипедам) будет ближайшей к кубу. Параллелепипед на рис. 1 имеет высоту 5,93 и ширину 6,58, тогда как высота и ширина для параллелепипеда на рис. 3 равны 5,93 и $6{,}58 \cdot \sqrt{2} = 9{,}30$. Останавливаясь на первом из них, мы тем самым приписываем циркону октаэдрическую структуру и принимаем установку Викова (Wyckoff) (рис. 1).

II

Переходя к сопоставлению обеих федоровских установок со структурными данными, назовем **правильной** ту из них, которая будет отвечать принятой нами октаэдрической структуре циркона и принципу минимума деформаций.

Отношение ширины к высоте в параллелепипеде на рис. 1 равно $6{,}58 : 5{,}93 = 1 : 0{,}9012$, что соответствует отношению a:c первой федоровской установки. Отсюда внешние вертикальные плоскости параллелепипеда, которым, принимая во вкимание вышеописанную октаэдрическую решетку циркона, следует приписать символ {100}, отвечают граням призмы m {100} в первой федоровской установке (во второй — обычной установке их символ будет {110}). Итак, согласованной с октаэдрической структурой, т. е. правильной является первая установка Федорова (а не общепринятая — вторая).

Выше указывалось, что, приняв первую установку Федорова и рассматривая структуру циркона как простую октаэдрическую решетку, мы тем самым приписываем наибольшую плотность призме a, в противоположность второй установке, приняв которую, получим по Федорову наибольшую плотность для граней призмы m.

Однако в пользу большей плотности граней m указывает спайность циркона (хотя и средняя) по m (спайность по a отсутствует). Попытаемся разрешить вопрос

[1]) R. W. G. Wyckoff und S. B. Hendricks. «Die Kristallstruktur von Zirkon». Zeitschr. f. Kristallographie, 1928, Bd. 66, S. 73.

о порядке плотностей сеток m и a при помощи структурной решетки Wyckoff'a. Для этого требуется определить, что мы подразумеваем под плотностью сетки в реальной структуре. Назовем геометрической плотностью данной сетки общее число атомов, приходящихся на единицу ее площади [1]) (из ряда параллельных сеток выбираются сетки с максимальным количеством атомов на единицу поверхности). $D_g = \frac{n}{S}$, где D_g — геометрическая плотность сетки, а n — число атомов, приходящихся на площадь S. При таком подсчете все атомы считаются одинаковыми, однако по всей вероятности в ряде вопросов реальное значение имеют не геометрические, а физические атомные плотности сеток, при которых принимаются во внимание веса различных атомов:

$$D_g = \frac{ka + lb + mc}{S},$$

где

k — число атомов с весом a приходящихся на площадь S,

l — число атомов с весом b и

m — число атомов с весом c, приходящихся на ту же площадь S.

Рассмотрением вопроса о преимуществе геометрических или физических атомных плотностей сеток в отдельных случаях мы здесь не занимаемся. В настоящей заметке приняты в расчет лишь геометрические плотности.

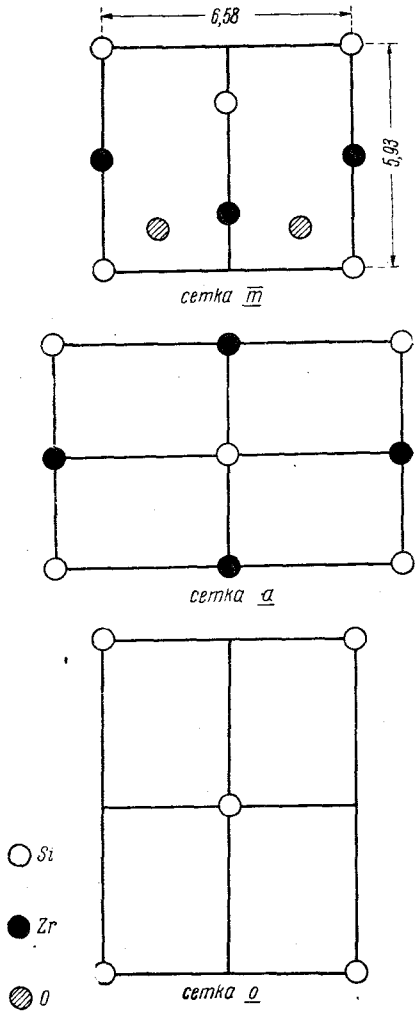


Рис. 2. Наиболее плотные сетки циркона m (110), a (100) и o (111)

На рис. 2 отдельно изображены взятые по структуре циркона сетки m (100) [в обычн. уст. (110)] и a (110) [в обычн. уст. (100)], причем из всех сеток, параллельных этим направлениям, взяты наиболее плотные. Площадь параллелограмма сетки $m = S_m = 6{,}58 \cdot 5{,}93 = 39{,}02$. На эту площадь приходится 2 атома Zr, 2 атома Si и 2 атома O, т. е. всего 6 атомов. Геометрическая атомная плотность сетки $m = D_m = 6 : 39{,}02 = 0{,}154$. Площадь параллелограмма сетки a (рис. 2) будет равна $S_a = 6{,}58\sqrt{2} \cdot 5{,}93 = 9{,}30 \cdot 5{,}93 = 55{,}17$. На эту площадь приходится 2 атома Zr и 2 атома Si, т. е. всего 4 атома. Отсюда $D_a = 4 : 55{,}17 = 0{,}073$. Отношение $D_m : D_a = 2{,}11 : 1$. Отношение плотностей для тех же граней m (100) и a (110) в первой установке, вычисленных по Федорову в предположении, что здесь имеется одна октаэдрическая решетка, равно: $D_m : D_a = \operatorname{ctg} 42°07 : 2 \operatorname{ctg} 51°58 = 0{,}71 : 1$. [2]) Соответственное отношение, вычисленное для второй установки, равно $D_m : D_a = 2 \operatorname{ctg} 42°07' : \operatorname{ctg} 32°35' = 1{,}41 : 1$.

Итак несмотря на то, что правильной следует считать первую федоровскую установку, наиболее плотными гранями оказались здесь грани призмы m, параллельно которым наблюдается спайность, тогда как грани призмы a стоят по плотности на втором месте. Получившаяся неувязка с данными первой установки, вычисленными

[1]) А. К. Болдырев, «Плотность расположения атомов в гранях кристаллов нашатыря (NH_4Cl) и хлората натрия ($NaClO_3$)». Известия Рос. Академии наук, 1920.

[2]) О вычислении плотностей сеток по Федорову см. у О. М. Аншелес, «Определения относительной ретикулярной плотности граней кристаллов». Труды Ленингр. общ. естествоисп., XXIXX, вып. 4.

по Федорову, разрешается просто: согласно первой установке, вычислялись плотности сеток простой октаэдрической решетки, тогда как в структурной решетке циркона имеем несколько вдвинутых друг в друга октаэдрических решеток (т. е. правильную систему точек). Отсюда следует, что при вычислении геометрических атомных плотностей сеток нельзя пользоваться способами, применявшимися для определения плотностей сеток при кристаллохимическом анализе.

Однако при вычислении отношений геометрических плотностей для различных сеток в цирконе обращает на себя внимание частое их совпадение с соответственными отношениями плотностей, вычисленных по Федорову для второй установки. Такие совпадения имеют место для сеток, в которых сидят лишь атомы Zr и Si (атомы O отсутствуют).

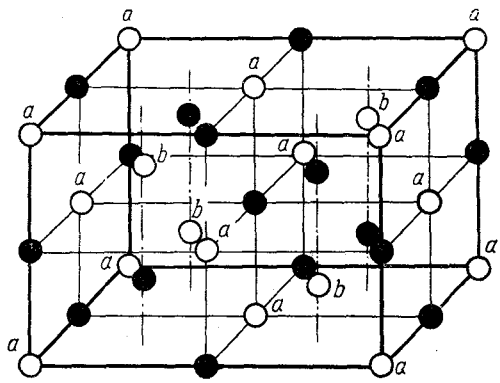


Рис. 3. Изображение атомов Si и Zr (без O) в решетке циркона после ее поворота на 45°

Так например для сеток a (110) [в обычн. уст. (100)] и o (101) [в обычн. уст. (111), см. рис. 2] имеем:

$$S_a = 55{,}17;\ S_o = \sqrt{(6{,}58)^2 + (5{,}93)^2} \cdot 6{,}58 = 58{,}30;\ D_a = 4 : 55{,}17 = 0{,}072;\ D_o = 2 : 58{,}30 = 0{,}034;\ D_a : D_o = 2{,}11 : 1.$$

Отношения плотностей тех же сеток a и o, вычисленных по Федорову для второй установки, равно

$$D_a : D_o = \operatorname{ctg} 32°35' : \cos 42°07' = 2{,}11 : 1.$$

Причина такого совпадения становится ясной из рис. 3. Здесь изображены атомы Si и Zr (без O) в структурной решетке циркона после ее поворота на 45° (внешние вертикальные грани параллелепипеда отвечают диагональным вертикальным сеткам параллелепипеда на рис. 1).

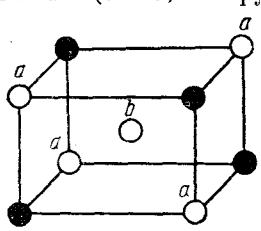


Рис. 4. „Псевдооктаэдрическая" ячейка в решетке циркона

Как видно, полученная решетка состоит из центрированных параллелепипедов с чередующимися атомами Si и Zr по вершинам и в середине. Один из параллелепипедов изображен на рис. 4. В таких параллелепипедах «псевдооктаэдрической» структуры грани {100} совпадают с сетками, имеющими в обычной (второй федоровской) установке символ {100} (в первой федоровской установке символ этих сеток {110}).

При вычислении отношений геометрических атомных плотностей брались отношения суммы атомов Zr и Si, приходившихся на параллелограмм сетки. Отсюда становится ясным совпадение этих отношений с отношениями плотностей октаэдрической решетки, отвечающей второй установке. Вышеописанной «псевдооктаэдрической» решеткой можно воспользоваться как вспомогательным средством для нахождения геометрических атомных плотностей сеток, содержащих атомы Zr и Si.

III

Из вышесказанного следует, что способ вычисления плотностей сеток, употреблявшийся ранее при кристаллохимическом анализе, дает результаты, не совпадающие с результатами для реальной структуры, вследствие того что мы имеем дело не с одной, а с несколькими вставленными друг в друга параллелепипедальными системами точек. Это обстоятельство отмечалось уже самим Е. С. Федоровым в его статье «К вопросу об определении плотности расположения атомов в гранях кри-

сталлов».[1]) Однако способом вычисления плотностей сеток по Федорову можно воспользоваться не только для отдельных параллелепипедальных решеток, но и при наличии структуры, образующей решетки, подобные вышеписанной «псевдооктаэдрической», для вычисления геометрических атомных плотностей сеток.

Федоровский институт
1/III—1933.

Zusammenfassung

E. v. Fedorow gibt in seinen Tabellen zur kristallochemischen Analyse [2]) zwei Aufstellungen für den Zirkon an.

Die erste hat das Symbol (4 0) 51°58′, die zweite mit dem Symbol (4 0) 42°07′ entspricht der gebräuchlichen Aufstellung.

Ist aber die Struktur des Zirkons oktaëdrisch, so sehen wir, wenn wir diese Aufstellungen mit der Struktur des Zirkons nach R. Wyckoff und S. Hendricks [3]) vergleichen, dass die erste von ihnen die richtigere ist. Nun gebraucht Fedorow nur ein oktaëdrisches Gitter, während wir nach Wyckoff hier mit zwei ineinander geschobenen Gittern zu thun haben.

Die zweite Aufstellung entspricht nicht der oktaëdrischen Struktur, doch die Verhältnisse der Netzdichtigkeiten nach Fedorow gleichen in dieser Aufstellung den Verhältnissen der geometrischen Atomendichtigkeiten für die Netze, die Zr und Si enthalten, in der Struktur nach Wyckoff.

Dies wird durch die Anwesenheit eines «pseudooktaëdrischen» Gitters (s. Fig. 3 und 4) erklärt.

---

[1]) Известия Академии наук, 1916.
[2]) E. V. Fedorow, Das Krystallreich, Зап. Рос. ак. наук, 1920.
[3]) R. Wyckoff und S. Hendricks, Die Kristallstruktur von Zirkon, Zeitschrift f. Kristallographie, 1928, Bd. 66, S. 73.