VII. Его-же. Критерій правильнаго построенія основного параллелоэдра кристалла по экспериментальнымъ даннымъ.

Въ статьѣ «Результаты первой стадіи экспериментальнаго изслѣдованія структуры кристалловъ» [1]) (въ примѣчаніи на стр. 361) установленъ принципъ опредѣленія структуры по параллелоэдру наименьшаго объема, равносильный принципу установленія системы параллелоэдровъ наивысшаго порядка, допустимаго для данной правильной системы точекъ.

Игнорировать этотъ принципъ значитъ допускать неопредѣленность характеристики структуры, а это влечетъ за собою трудную ихъ сравнимость (установленіе одинаковости и т. под.) и конечно усложняетъ рѣшаемость возникающихъ задачъ.

Съ другой стороны, нѣсколько упущеній, сдѣланныхъ въ той же статьѣ [2]) въ примѣненіи этого принципа, побуждаютъ установить возможно строгій критерій правильности его примѣненія.

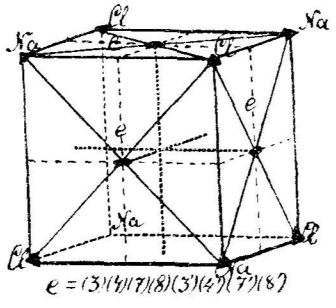
Прежде всего нужно имѣть въ виду, что установленіе правильной системы точекъ, которую представляютъ расположеніе атомовъ каждаго даннаго кристалла, совершенно независимо отъ примѣненія этого принципа, и потому должно считаться основною данною при этомъ примѣненіи. Затѣмъ нужно имѣть въ виду существованіе только трехъ параллелоэдровъ, между которыми приходится сдѣлать выборъ (для кубическаго типа; для гипогексагональнаго типа въ такомъ выборѣ нѣтъ надобности, такъ-какъ сюда примѣнимъ только тетра-параллелоэдръ) и кромѣ того еще то обстоятельство, что тѣ атомы, которые представлены въ частицѣ въ наименьшемъ числѣ, безъ исключенія занимаютъ въ параллелоэдрѣ спеціальное положеніе, то есть находятся или въ центрѣ параллелоэдра или въ центрѣ грани или, наконецъ, въ одной изъ его вершинъ. Зная правильную систему точекъ, мы вмѣстѣ съ тѣмъ знаемъ, какіе элементы симметріи проходятъ чрезъ данный атомъ, а также намъ извѣстно, совмѣстимо ли такое допущеніе съ принятымъ положеніемъ атома въ параллелоэдрѣ.

Въ частности, въ центрахъ всѣхъ параллелоэдровъ и для всѣхъ видовъ сингоніи допустимы всѣ элементы симметріи даннаго типа, а если чрезъ избранный атомъ не проходитъ ни одинъ изъ этихъ элементовъ, то параллелоэдръ окажется асимметрическимъ, и тогда его система высшаго допустимаго порядка, такъ-какъ остается только симметрія связи. Въ кристаллахъ кубической сингоніи это совершенно недопустимо, такъ-какъ въ ихъ системахъ необходимо имѣются тройныя оси симметріи четырехъ направленій, а таковыя въ качествѣ элементовъ симметріи связи могутъ быть только у ромбическаго додекаэдра въ составѣ его реберъ, и тогда ось одного направленія все-таки проходитъ чрезъ центръ.

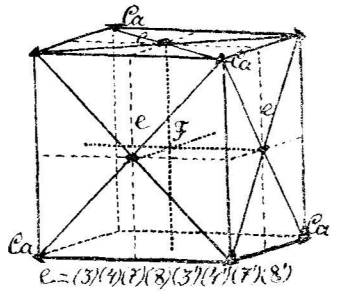
Отсюда слѣдуетъ, что если чрезъ единичный атомъ частицы проходитъ только одна тройная ось симметріи, то параллелоэдръ кубической сингоніи есть ромбическій додекаэдръ.

Остается два возможныхъ положенія: 1) въ тетрагональныхъ вершинахъ того же параллелоэдра, но это положеніе равнозначное съ центромъ параллелоэдра и ничего не измѣняетъ, или 2) въ вершинахъ куба; но въ такомъ случаѣ этими атомами будутъ заняты не всѣ вершины, а только четыре, образующіе тетраэдръ; но тогда на объемъ куба придется не цѣлый, а только половина атома и получится система II порядка; слѣдовательно, только это рѣшеніе и правильно.

Совершенно то же разсужденіе примѣнимо и къ атомамъ $ClNa$ и къ атомамъ Ca во флюоритѣ; отсюда видно, что фиг. 1 для перваго представляетъ правильный параллелоэдръ, а фиг. 11 для второго неправильный и должна быть замѣнена кубомъ съ атомами Ca въ четырехъ его вершинахъ и, слѣдовательно, атомомъ F въ центрѣ (см. фиг. 1 и 2) [1]).



Фиг. 1.



Фиг. 2.

Въ сфалеритѣ въ центрѣ ромбическаго додекаэдра можно было бы помѣстить какъ атомъ Zn, такъ и атомъ S, которые сами по себѣ являются центрами гексакисъ тетраэдрическаго в. сим.; но такъ-какъ ближайшіе изъ нихъ находятся на одной и той же тройной оси симметріи [2]) и потому одновременно этого сдѣлать нельзя, то остается одинъ изъ нихъ помѣстить на тригональной вершинѣ ромбическаго додекаэдра, а другой, все равно, въ вершинѣ или въ центрѣ его же; другихъ параллелоэдровъ, удовлетворяющихъ этому условію, не имѣется. Поэтому, параллелоэдръ, изображенный на фиг. 7, принятъ правильно.

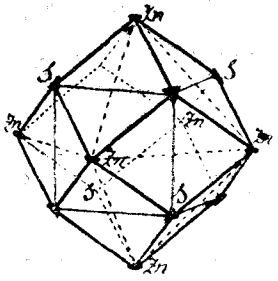
---

[1]) Извѣстія И. Акад. Наукъ. 1916 с. 359.

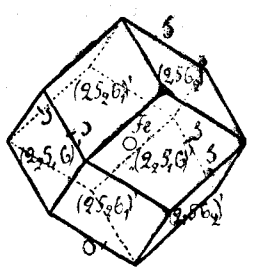
[2]) Исправленныхъ въ слѣдующей статьѣ «Основной законъ кристаллохиміи» въ примѣчаніи на стр. 454.

[1]) Значеніе цифръ скрытыхъ подъ буквою e будетъ указано въ статьѣ «Правильныя системы точекъ».

[2]) Потому что ребра ромбическаго додекаэдра также есть тройныя оси симметріи въ системѣ параллелоэдровъ.



Фиг. 3.



Фиг. 4.

Въ пиритѣ, какъ и въ хлоратѣ натрія, гдѣ тройныя оси симметріи не пересѣкаются въ одной точкѣ, вообще нельзя допустить иного параллелоэдра, кромѣ ромбическаго додекаэдра, и потому изображенія на фиг. 16, также какъ и на фиг. 22 и 23 должны быть признаны правильными; измѣненіе на фиг. 16 допустимо только въ томъ смыслѣ, что мы можемъ въ правильной системѣ точекъ понизить такъ положеніе параллелоэдра, чтобы верхняя вершина опустилась до положенія центра (опусканіе на величину полудіагонали); атомы Fe окажутся на тетрагональныхъ вершинахъ, а два атома S внутри параллелоэдра, но на одной единственной тройной оси симметріи, проходящей чрезъ центръ (центръ обращенія); такого рода двузначности изображенія расположенія атомовъ въ одной и той же системѣ параллелоэдровъ избѣжать нельзя; но она уже не вліяетъ на обозначеніе структуры, такъ-какъ и правильная система точекъ, и система параллелоэдровъ остаются тѣ же (см. фиг. 4).

Однако легко замѣтить неправильность изображенія параллелоэдра системы кальцита (фиг. 12). Въ самомъ дѣлѣ, здѣсь атомъ C является центромъ тригонально-трапецоэдрическаго в. сим., а таковыми являются нетолько центры параллелоэдровъ вообще, но и центры граней гептапараллелоэдра. Если же мы помѣстимъ C именно въ такомъ центрѣ (пинакоида), то конечно атомы *Ca*, находящіеся на той же тройной оси симметріи посреди между двумя первыми, теперь окажутся въ центрѣ другой плоскости пинакоида, а атомы O расположатся въ вершинахъ, то есть въ спеціальныхъ точкахъ параллелоэдра (вмѣсто простого внутренняго положенія на двойныхъ осяхъ *c.* фиг. 12); центры же обращенія окажутся въ центрахъ четырехугольныхъ граней того же гептапараллелоэдра; на объемъ одного параллелоэдра придется уже не цѣлый атомъ C (и *Ca*), а только половина, и система окажется не II, а IV порядка (Фиг. 5).

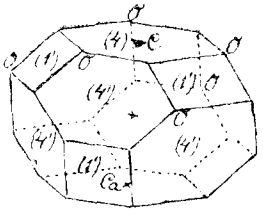
Но уже къ системѣ доломита приведенныя соображенія не приложимы, такъ-какъ въ предѣлахъ построеннаго гептапараллелоэдра мѣста для атомовъ *Mg* не находится (фиг. 6).

Итакъ, критеріемъ правильности построенія параллелоэдра можетъ служить испытаніе возможности иного, болѣе спеціальнаго, расположенія одного изъ атомовъ, представленныхъ въ химической формулѣ въ наименьшемъ числѣ, или, еще лучше, если нѣтъ единичныхъ атомовъ, помѣщеніе той спеціальной точки, которая занимаетъ въ параллелоэдрѣ единичное положеніе.

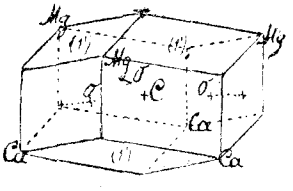
Чтобы лучше пояснить послѣднюю мысль, разсмотрю примѣръ кристалловъ гематита, расположеніе атомовъ въ которыхъ изображено на фиг. 1 статьи «Основной законъ кристаллохиміи» (стр. 443).

Въ этомъ изображеніи ни одинъ изъ атомовъ не занимаетъ вполнѣ спеціальнаго положенія, каковымъ является напр. центръ параллелоэдра, одновременно и центръ трехугольника, составляемаго атомами O (это положеніе какъ разъ соотвѣтствуетъ положенію атома C въ кальцитѣ). Но эта спеціальная точка есть центръ тригонально-трапецоэдрическаго вида симметріи, а по примѣру кальцита мы видѣли, что такой центръ можно помѣстить въ центрѣ грани пинакоида гептапараллелоэдра, и тогда атомы O займутъ спеціальное положеніе вершинъ параллелоэдра, и порядокъ системы повысится вдвое. Ясно, что и въ этомъ случаѣ нужно произвести то же преобразованіе, что въ случаѣ кальцита, а въ объемѣ параллелоэдра заключается одинъ атомъ Fe и $1^1/_2$ атома O (фиг. 7).

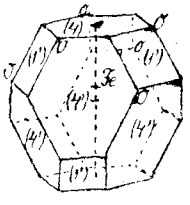
9 апрѣля 1916 г.



Фиг. 5.



Фиг. 6.



Фиг. 7.