XII. Его же. Предусматриваніе кристаллизаціи по расположенію атомовъ [1]).

Прямой опытъ показываетъ, что явленіе кристаллизаціи есть явленіе весьма сложное, въ которомъ рѣшающую роль играютъ различные факторы.

Хотя по закону Стено углы между соотвѣтственными гранями въ кристаллахъ одного и того же вещества постоянны, но появленіе формъ, обусловливающихъ кристаллизацію, далеко не отличается полнымъ постоянствомъ. Съ перваго раза представляется даже нѣчто обратное. Отъ одного и того же вещества можно имѣть кристаллы съ очень ограниченнымъ числомъ паръ граней, въ исключительныхъ случаяхъ недостигающемъ даже трехъ, а можно имѣть и кристаллы съ очень богатою комбинаціей. Формы, слагающія комбинацію, также весьма разнообразятся по своему развитію, и тѣ самыя формы, которыя въ одномъ случаѣ являются преобладающими по своей величинѣ, въ другихъ случаяхъ отходятъ на второй планъ или даже совершенно подавляются другими формами.

Однако, въ недавнее время, когда пришлось изучать богатѣйшій матеріалъ опыта (многія тысячи веществъ въ окристаллизованномъ видѣ), стало все-таки ясно, что какъ ни разнообразятся комбинаціи въ своемъ развитіи, все-таки между ними встрѣчаются такія, для которыхъ весьма характерно замѣчательное упорство появленія. Можно сказать, что въ преобладающемъ большинствѣ изслѣдованныхъ случаевъ нѣкоторыя формы попадаются на всѣхъ кристаллахъ даннаго вещества, хотя бы и въ разной степени своего развитія. Нельзя поэтому такихъ формъ не признать особенно важными для характеристики кристалловъ этого вещества. Но такихъ формъ всегда ничтожное количество, что можно видѣть уже изъ того, что даже въ большинствѣ случаевъ въ лабораторныхъ кристаллахъ развивается небольшое число граней (въ среднемъ скорѣе меньше десяти паръ, чѣмъ больше). Но при всемъ томъ нельзя не признать и отдѣльныхъ исключеній, когда одно и то же вещество въ разныхъ случаяхъ появляются въ формахъ, не имѣющихъ между собою ничего общаго: напр. кристаллы золота бываютъ развиты и въ видѣ октаэдра, и въ видѣ ромбическаго додекаэдра.

Этотъ фактъ весьма затрудняетъ установить какія бы то ни было основанія для кристаллохимическаго анализа, и если вообще таковой оказался возможнымъ, то только потому, что такіе факты исключительны по своей рѣдкости: и конечно этотъ анализъ не обезпечиваетъ возможности опредѣленія каждаго даннаго кристаллическаго вещества, а по опыту даетъ возможность сдѣлать правильное опредѣленіе въ 75% — 80% всѣхъ случаевъ.

Теорія, которая первоначально была положена въ основу этого анализа, исходила изъ допущенія, что на кристаллическое вещество можно смотрѣть какъ на одну единственную пространственную рѣшетку, узлы которой представляютъ центры тяжести нѣкоторой группы атомовъ, представляющихъ собою кристаллическую частицу.

При такомъ допущеніи съ математическою достовѣрностью, и притомъ при помощи очень простой графической операціи, можно установить порядокъ плотностей различныхъ граней и величины этихъ плотностей. При этомъ оказывается, что величина эта, начиная отъ самыхъ плотныхъ, быстро падаетъ, и одновременно падаетъ и значеніе соотвѣтственныхъ граней.

*) Эта замѣтка представляетъ дальнѣйшее развитіе соображеній, заключающихся въ статьяхъ: 1) Результаты первой стадіи экспериментальнаго изслѣдованія структуры кристалловъ, 2) основной законъ кристаллохимии и 3) химическая сторона кристаллическаго строенія (Извѣстія И. Акад. наукъ, 1916, стр. 359, 435 и 547). Но въ этой статьѣ существенно видоизмѣняются соображенія о важности граней въ зависимости отъ плотности расположенія атомовъ въ плоскостяхъ.

Можно подумать, что то несоотвѣтствіе съ опытомъ, которое особенно рѣзко даетъ себя чувствовать, когда (квадратъ) плотности упадетъ до $^1/_4$—$^1/_5$ наибольшаго значенія, зависитъ отъ того, что при такомъ уменьшеніи плотности, то есть фактора, очевидно для важнѣйшихъ граней имѣющаго первенствующее значеніе, гораздо большее значеніе получаютъ невыясненные еще факторы, по существу весьма перемѣнные, въ соотвѣтствіи съ измѣнчивостью условій кристаллизаціи.

Однако и по отношенію къ этому соображенію мы находимъ на опытѣ нѣкоторыя противорѣчія въ видѣ проявленія иногда съ довольно большимъ постоянствомъ и такихъ формъ, которыя по своей плотности могли бы быть отнесены къ малозначущимъ, и какихъ-нибудь основаній для сужденія о томъ, отчего зависятъ эти индивидуальныя особенности вещества, изъ опыта до сихъ поръ получено не было.

Переворотъ, происшедшій въ кристаллографіи отъ примѣненія изслѣдованія ихъ X — лучами и возможности, хотя и въ простѣйшихъ случаяхъ, опредѣлить дѣйствительное расположеніе атомовъ, явился грандіознымъ experimentum crucis для всѣхъ теоретическихъ построеній предшествовавшаго времени, и если съ одной стороны блестяще подтвердилъ всѣ основныя построенія теоріи структуры кристаллъ (чѣмъ далъ яркое доказательство великаго значенія человѣческаго ума въ области точнаго предвидѣнія), то съ другой стороны и заставилъ измѣнить нѣкоторыя изъ нихъ, казалось бы, имѣющія существенное значеніе.

Оказалось, что на кристаллы никоимъ образомъ нельзя смотрѣть какъ на простыя пространственныя рѣшотки частицъ, такъ какъ каждый разрядъ атомовъ образуетъ самостоятельныя рѣшотки, и на опытѣ плотность расположенія атомовъ оказалась болѣе важнымъ факторомъ, чѣмъ плотность расположенія частицъ.

При выяснившемся расположеніи атомовъ вообще стало не очень яснымъ, что слѣдуетъ принимать за частицу; но если вообще возможно примѣнить къ расположенію атомовъ понятіе о частицѣ, то за таковую только и можно допустить фундаментальный параллелоэдръ то-есть совокупность атомовъ, параллельно повторяющаяся.

И вотъ изъ перваго же экспериментальнаго изслѣдованія, а именно надъ кристаллами ClNa, стало ясно, что въ смыслѣ кристаллизаціоннаго значенія имѣютъ не плоскія сѣтки центровъ параллелоэдровъ, а скорѣе густота расположенія атомовъ.

Въ самомъ дѣлѣ, для этого вещества фундаментальный параллелоэдръ есть ромбическій додекаэдръ и слѣдовательно наибольшую плотность центровъ имѣютъ плоскости октаэдра; на опытѣ же именно плотности куба, въ которыхъ наиболѣе плотно расположены атомы, имѣютъ подавляющее значеніе.

Сначала было естественно допустить, что значитъ наибольшее значеніе вообще имѣютъ плоскости съ наибольшею плотностью атомовъ. Однако, при этомъ допущеніи пришлось не разъ натыкаться на факты, явно противорѣчащіе.

Какъ на особенно яркій фактъ можно указать на алмазъ, въ которомъ расположеніе атомовъ совершенно такое же какъ въ сфалеритѣ и плотность атомовъ мовъ наиболѣе велика для {110}, тогда какъ на опытѣ преобладающее значеніе имѣетъ {111}.

Кромѣ того, всегда приводилъ въ недоумѣніе фактъ такой перемѣнчивости кристаллизаціи какъ въ золотѣ купритѣ и др. Невольно являлось сомнѣніе, дѣйствительно ли наиболѣе рѣшающимъ факторомъ является плотность расположенія атомовъ въ плоскостяхъ.

Съ другой стороны, нельзя не обратить вниманія, какъ на очень частый фактъ опыта, на особенное развитіе поясовъ, и притомъ именно трехъ [100], [110] и [111]; первое напр. въ пиритѣ, въ флюоритѣ или въ хлоратѣ. натрія, второе напр. въ сфалеритѣ, блеклыхъ мѣдныхъ рудахъ, третье въ гранатѣ, лейцитѣ и т. д.

Если принять во вниманіе, что рядъ наблюдаемыхъ явленій побудилъ приписать особенно важное кристаллографическое значеніе не наиболѣе плотнымъ плоскостямъ, а наиболѣе плотнымъ рядамъ точекъ [1], то является поводъ примѣнить это представленіе и къ процессу кристаллизаціи то есть принять, что первенствующее значеніе въ этомъ процессѣ принадлежитъ именно наиболѣе плотнымъ осямъ. Что же касается граней, то важнѣйшими изъ нихъ являются грани поясовъ, опредѣляемыхъ этими осями и что именно отъ условій кристаллизаціи будетъ зависѣть, получатъ ли преимущественное развитіе тѣ или другія грани.

Исходя изъ этого допущенія, мы пришли бы къ тому же выводу относительно трехъ структуръ въ кристаллахъ кубическаго типа: гексаэдрической (ось 100), октаэдрической (ось 111) и додекаэдрической (ось 110).

Но принадлежность къ структурѣ не предопредѣляла бы опредѣленнаго цикла важнѣйшихъ формъ, а только давала бы болѣе общую характеристику развитія формъ.

Въ частности, въ кристаллахъ гексаэдрической структуры должны быть второстепенными такія формы какъ {111}, {211}, {311} и т. д., въ кристаллахъ октаэдрической структуры второстепенное значеніе получили бы грани {100}, {111} и вообще преобладающее значеніе получили бы грани съ двумя нечетными индексами.

Наиболѣе неопредѣленными по облику оказались бы кристаллы додекаэдрической структуры, такъ какъ въ число ихъ важнѣйшихъ граней можно включить и {100}, и {110}, и {111}, и {211}, но не {210}.

При этомъ допущеніи для того, чтобы по расположенію атомовъ предугадать характеръ кристаллизаціи, нужно опредѣлить наиболѣе плотные р я д ы атомовъ и [2]), именно эти ряды придется принять за оси важнѣйшихъ поясовъ, въ которыхъ плотности граней будутъ играть уже вторую роль.

Съ этой точки зрѣнія всѣ наиболѣе выдающіяся противорѣчія съ опытомъ дѣйствительно стушевываются.

Примѣнимъ къ кристалламъ кубической сингоніи.

---

[1]) Прежде всего опыты правильнаго наростанія кристалловъ разныхъ веществъ другъ на друга, произведенные Б а р к е р о м ъ, о значеніи этого для пониманія образованія двойниковъ было мною объяснено въ этихъ Запискахъ II 395.

[2]) Теперь нужно отчетливо подчеркнуть, что здѣсь рѣчь идетъ не о плотности расположенія атомовъ на осяхъ вообще, а о плотности конгруэнтныхъ рядовъ атомовъ на нихъ. Напр. для сфалерита (эти Записки стр. 72 фиг. 3) наименьшее разстояніе между атомами Zn и S идетъ по одному изъ направленій [111]; но это разстояніе не есть промежутокъ конгруэнтнаго ряда, такъ какъ вслѣдъ за этимъ на той же линіи идетъ вдвое большее разстояніе; поэтому въ этомъ случаѣ наиболѣе плотный рядъ есть [110] между атомами одного рода.

Въ кристаллахъ Cu (Au и пр.) наиболѣе плотная ось есть [110], а потому кристаллизація является наиболѣе неопредѣленною съ наибольшею вѣроятностью образованія {111}, но съ возможностью большого значенія также и для {100}, и {110}. Система атомовъ—простая додекаэдрическая рѣшотка). Въ кристаллахъ ClNa (эти Записки стр. 71 фиг. 1) наиболѣе плотная ось есть [100], и мы получаемъ простую кубическую рѣшотку то есть типичный примѣръ гексаэдрической структуры. Въ кристаллахъ $ClNH_4$ наиболѣе плотная ось есть {111}, и мы дѣйствительно имѣемъ весьма отчетливо выраженную кристаллизацію октаэдрической структуры.

Въ сфалеритѣ и алмазѣ наиболѣе плотная ось есть 110; въ первомъ наиболѣе развитъ поясъ [110], а во второмъ преобладаетъ форма {111}, принадлежащая тому же поясу [1])

Въ флюоритѣ (эти Записки стр. 71 фиг. 2) наиболѣе плотная ось есть [100]; и дѣйствительно наиболѣе развитъ поясъ по этой оси (хотя спайность идетъ по 111).

Въ купритѣ наиболѣе плотная ось есть [110] (конгруэнтные ряды атомовъ Cu); и дѣйствительно наиболѣе чистыми являются формы {110} и {111}.

Въ хлоратѣ Na наиболѣе плотная ось {100}; и дѣйствительно обликъ гексаэдрической структуры весьма отчетливъ.

Единственное видимое противорѣчіе мы находимъ въ кристаллахъ пирита (эти Записки стр. 72, фиг. 4), гдѣ наибольшую плотность имѣетъ ось [110], и несмотря на это весьма типично выражена кристаллизація по гексаэдрической структурѣ.

Однако это противорѣчіе мною было разъяснено еще въ статьѣ «Основной законъ кристаллохиміи» [2]). Въ частности, атомы S расположены близкими парами, и центры этихъ паръ занимаютъ такое положеніе (въ тетрагональныхъ вершинахъ ромбическаго додекаэдра), что если именно здѣсь и считать расположеніе точекъ, то дѣйствительно наиболѣе плотною осью станетъ [100].

26 сентября 1916 г.

[1]) Выраженію {110} въ данномъ случаѣ мы придаемъ болѣе широкое значеніе, какъ значеніе {110} для граней (сюда входятъ 110, 101, 101 и т. д.)

[2]) Извѣстія И. Акад. наукъ, 1916 стр. 445.