21. Кристаллы $K_2 Cr_2 O_7$; ихъ структура и двойники.

Д. Н. Артемьевъ.

(Доложено 5 мая 1908 г.).

Кристаллы двухромокислаго калія были измѣрены Schabus'омъ (Wien. Ak. Ber. 1850) и имъ же была констатирована весьма совершенная спайность по {001} и менѣе совершенная по {100} и {010}.

Двухромокислый калій изъ водныхъ растворовъ ($t = +20°$ С.) выдѣляется въ хорошо образованныхъ кристаллахъ съ плоскостями роста {001} или $\{\bar{1}01\}$, принадлежащихъ, какъ извѣстно, къ пинакоидальному классу триклинной сингоніи кубическаго типа.

Кромѣ простыхъ кристалловъ наблюдалось довольно большое количество двойниковъ съ двойниковой плоскостью (001), осью [010] и угломъ поворота 180°. Плоскость роста двойниковъ—$\{\bar{1}01\}$. Два лучшихъ кристалла $K_2Cr_2O_7$ были измѣрены на универсальномъ гоніометрѣ Е. С. Федорова и результаты этихъ измѣреній приведены на слѣдующей таблицѣ:

Таблица измѣреній кристалловъ $K_2 Cr_2 O_7$ на универсальномъ гоніометрѣ Е. С. Федорова.

φ				ρ			
Символы граней	Измѣренія среднее.	Вычисленія.	Δ	Измѣренія среднее.	Вычисленія.	Δ	Символы граней.
001	38°35′	37°33′	+1°02′	10°19′	10°18′	+0°01′	001
100	90°00′	90°00′	—	90°00′	90°00′	—	100
010	1°44′	осн.	—	90°00′	90°00′	—	010
$\bar{1}01$	274°48′	осн.	—	59°29′	осн.	—	$\bar{1}01$
$01\bar{1}$	178°11′	178°40′	−0°29′	59°24′	59°18′	+0°06′	$01\bar{1}$
101	85°44′	85°44′	0°00′	62°35′	62°23′	+0°12′	101
110	45°26′	45°41′	−0°15′	90°00′	90°00′	—	110
$1\bar{1}0$	136°18′	осн.	—	90°00′	90°00′	—	$1\bar{1}0$
$\bar{1}\bar{1}1$	226°01′	226°16′	−0°15′	67°35′	67°38′	−0°03′	$\bar{1}\bar{1}1$
$\bar{1}11$	132°15′	осн.	—	68°16′	68°16′	0°00′	$\bar{1}11$
012	7°35′	7°31′	+0°04′	46°49′	46°47′	+0°02′	012

Рефлексы граней были довольно хороши, такъ что точность отсчета была не менѣе 10′. Особенно хорошіе сигналы давали грани {001}, {100}, {010} и $\{\bar{1}\bar{1}1\}$.

Для вычисленія геометрическихъ константъ за основные были приняты слѣдующіе углы:

$1^\circ\ 44'\ 30'' = \varphi$ для (010).
$136^\circ\ 18'\ 30'' = \varphi$ для $(1\bar{1}0)$.
$274^\circ\ 48'\ 30'' = \varphi$ для $(\bar{1}01)$.
$59^\circ\ 29' = \rho$ для $(\bar{1}01)$.
$132^\circ\ 15' = \varphi$ для $(1\bar{1}1)$.

Геометрическія константы:

$a_1 = 1{,}7999$
$a_2 = 0{,}0699$
$a_3 = 0{,}1093$
$a_4 = 1{,}8259$
$a_5 = 0{,}1422$

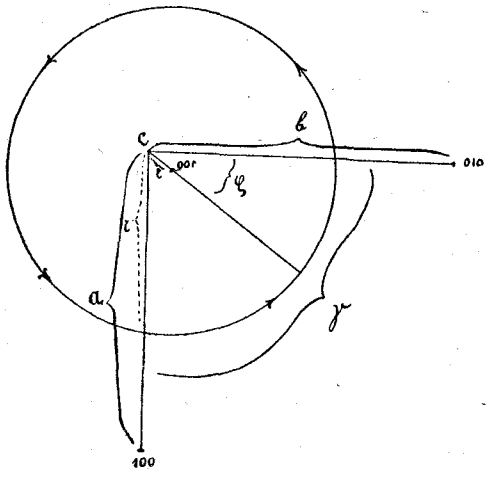
Полная наблюдавшаяся комбинація можетъ быть выражена символами:

$$H\begin{cases}\{001\}\\\{100\}\\\{010\}\end{cases}\quad D\begin{cases}\{10\bar{1}\}\\\{0\bar{1}1\}\\\{101\}\\\{110\}\\\{1\bar{1}0\}\end{cases}\quad O\begin{cases}\{\bar{1}\bar{1}1\}\\\{1\bar{1}1\}\end{cases}\quad A\ \{012\}$$

Символъ комплекса $4(h);1.\ 68;?\ -1$

Для выясненія структуры и степени отклоненія отъ идеальнаго развитія формъ былъ примѣненъ новый графическій методъ, изложенный въ помѣщенной ниже статьѣ Е. С. Федорова „Усовершенствованіе критерія правильной установки“. Прилагаемый чертежъ (ф. 1) представляетъ проекцію полярной плотности сѣтки для 3-хъ основныхъ граней кристалловъ двухромокислаго калія.

Фиг. 1.



Величины пяти константъ при $r = 1$ для построенія полярныхъ плотностей сѣтокъ всѣхъ граней слѣдующія:

$a = 1{,}85$
$b = 1{,}87$
$\varphi = 37^\circ\ 33'$
$\gamma = 88^\circ\ 15'\ 30''$
$l = 0{,}18.$

Въ нижеслѣдующихъ таблицахъ приведены данныя для вывода степени отклоненія отъ идеальнаго развитія формъ въ предположеніи всѣхъ трехъ структуръ кубическаго типа.

При вычисленіи структуры въ расчетъ принимались только грани, встрѣчавшіяся болѣе чѣмъ на половинѣ пересмотрѣнныхъ кристалловъ.

Таблица реальной цѣны установки кристалловъ для 3-хъ структуръ кубическаго типа.

Символы граней.	Количество наблюдавш. паръ граней.	r — величина, пропорціональная квадрату плотности сѣтки.					
		При гекса-эдрич. структурѣ.		При додека-эдр. структурѣ.		При окта-эдрической структурѣ.	
	n	r	r.n	r′	r′.n	r″	r.″n
001	57	1,0	57	1,0	57	1,0	57
100	57	0,3	17,1	0,3	17,1	0,3	17,1
010	57	0,3	17,1	0,3	17,1	0,3	17,1
$\bar{1}01$	57	0,25	14,25	0,25	14,25	1,0	57
$0\bar{1}1$	57	0,25	14,25	0,25	14,25	1,0	57
101	40	0,2	8,0	0,2	8,0	0,8	32
$\bar{1}\bar{1}1$	57	0,13	7,41	0,52	29,64	0,13	7,41
012	46	0,11	5,06	0,11	5,06	0,11	5,06
		$R = 140{,}17$		$R' = 162{,}40$		$R'' = 247{,}64$	

Таблица паръ граней, развитыхъ на 57 кристаллахъ $K_2\ Cr_2\ O_7$.

Число кристалловъ.		8	30	2	1	1	1	2	3	6	1	1	1	Сумма граней.
Символы граней.	001	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	57
	100	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	57
	010	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	57
	$\bar{1}01$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	57
	$0\bar{1}1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	57
	101	1	1	—	1	—	1	—	—	—	—	—	—	40
	110	1	—	1	1	1	—	—	—	—	1	1	—	14
	$\bar{1}10$	1	—	1	—	1	—	1	—	—	1	1	1	16
	$\bar{1}\bar{1}1$	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	57
	$\bar{1}11$	1	—	1	1	—	1	—	1	—	1	—	—	16
	012	1	1	1	—	1	—	1	1	1	—	—	—	46
Число паръ граней.		11	8	10	9	9	8	8	8	7	9	8	7	
Число граней для вычисленія.		8		7							6			
Число кристалловъ.		38		16							3			

Таблицы послѣдовательности граней по плоскостямъ сѣтокъ при идеальномъ развитіи формъ кристалловъ.

I. При гексаэдрической структурѣ:

001	1,0
100	0,3
010	0,3
$\bar{1}01$	0,25
$0\bar{1}1$	0,25
101	0,2
011	0,17
$01\bar{2}$	0,15

$2{,}30 \cdot 3 = 6{,}90$ J для 3-хъ кристалловъ по 6 граней.
$2{,}47 \cdot 16 = 39{,}52$ J „ 16 „ „ 7 „
$2{,}62 \cdot 38 = 99{,}56$ J „ 38 „ „ 8 „
$145{,}98. =$ J для 57 кристалловъ.

$$\frac{R}{J} = \frac{140{,}17}{145{,}98} = 0{,}96$$

II. При октаэдрической структурѣ:

001	1,0
$\bar{1}01$	1,0
$0\bar{1}1$	1,0
101	0,8
011	0,68
110	0,6
$\bar{1}10$	0,52
112	0,40

$5{,}08 \cdot 3 = 15{,}24$ J″ для 3-хъ кристалловъ по 6 граней.
$5{,}6 \cdot 16 = 89{,}6$ J″ „ 16 „ „ 7 „
$6{,}0 \cdot 38 = 228{,}0$ J″ „ 38 „ „ 8 „
$332{,}84. =$ J″ для 57 кристалловъ.

$$\frac{R''}{J''} = \frac{247{,}67}{332{,}84} = 0{,}77$$

III. При додекаэдрической структурѣ:

001	1,0	
$\bar{1}\bar{1}1$	0,52	
$1\bar{1}1$	0,52	
$\bar{1}11$	0,49	
111	0,44	
100	0,3	$2{,}97 \cdot 3 = 8{,}91$ J′ для 3-хъ кристалловъ по 6 граней.
010	0,3	$3{,}27 \cdot 16 = 52{,}32$ J′ „ 16 „ „ 7 „
$\bar{1}\bar{1}3$	0,3	$3{,}57 \cdot 38 = 131{,}66$ J′ „ 38 „ „ 8 „
		$192{,}89 = J'$ для 57 кристалловъ.

$$\frac{R'}{J'} = \frac{162{,}40}{192{,}89} = 0{,}84$$

Изъ этихъ таблицъ съ полною очевидностью выступаетъ гексаэдрическая структура $K_2Cr_2O_7$.

Дѣйствительно, степень отклоненія отъ идеальнаго развитія формъ, предполагая гексаэдрическую структуру $K_2Cr_2O_7$ равна 0,04; при додекаэдрической структурѣ 0,16, т. е. въ 4 раза больше, а при октаэдрической—0,23, т. е. почти въ 6 разъ болѣе, чѣмъ при гексаэдрической структурѣ. Вычисляя по прежнему методу, изложенному въ нѣкоторыхъ статьяхъ Е. С. Федорова, мы получаемъ сотвѣтственныя отклоненія отъ идеальнаго развитія формъ:

0,09 для гексаэдрической структуры.
0,32 для додекаэдрической структуры.
0,35 для октаэдрической структуры.

Такимъ образомъ, при новомъ методѣ вычисленія получается вдвое меньшая величина отклоненія отъ идеальнаго развитія формъ.

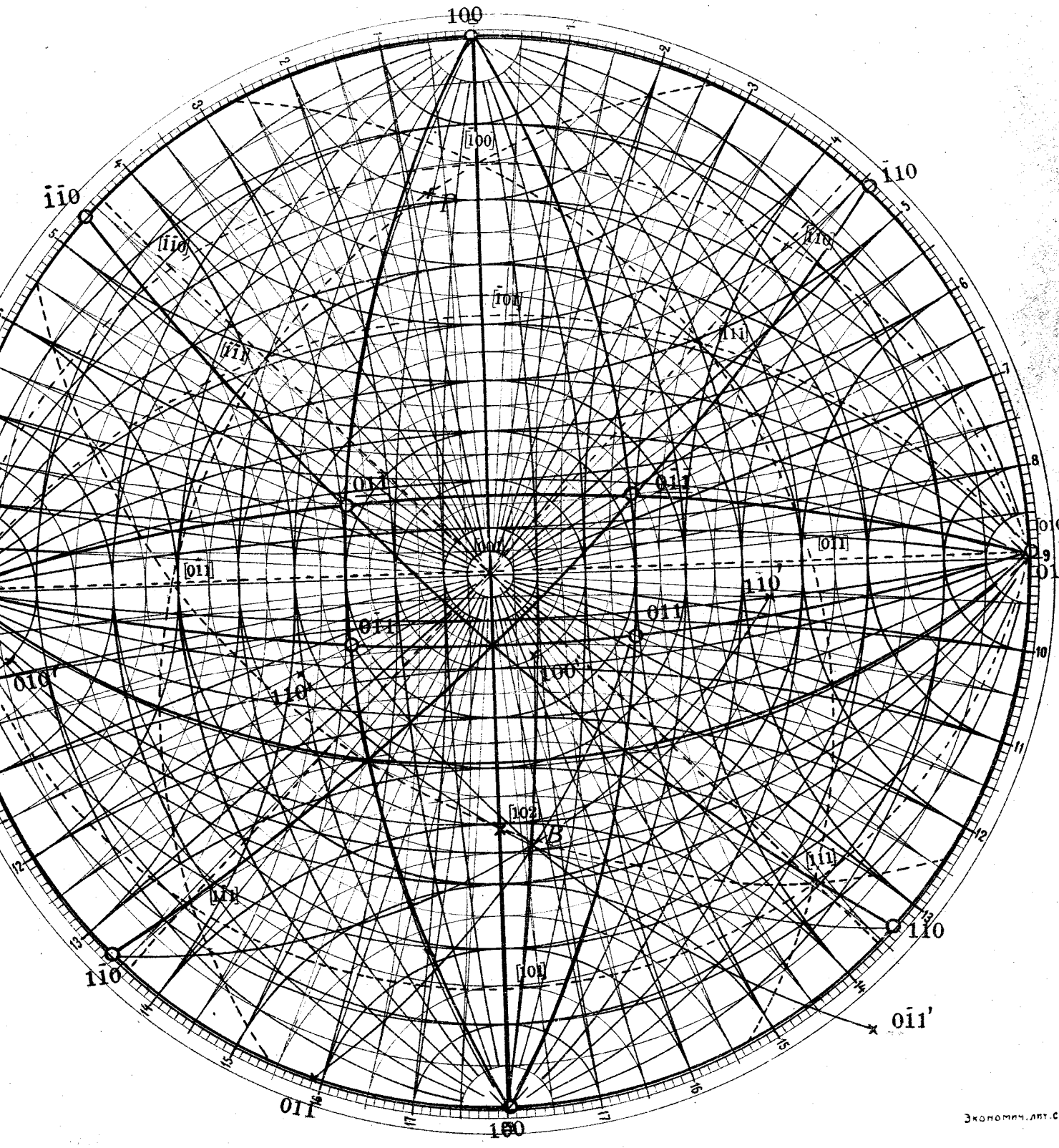
Оптическія свойства $K_2Cr_2O_7$ были изучены H. Dufet (Bull. Soc. Fr. Min. 1890 p. 341), а опредѣленіе оптическаго символа даннаго соединенія относится къ изслѣдованіямъ В. И. Соколова, имѣющимъ появиться въ непродолжительномъ времени.

Положеніе осей оптическаго эллипсоида было опредѣлено на универсальномъ столикѣ Е. С. Федорова и полученныя данныя нанесены на діаграмму. Онѣ очень близки къ даннымъ Dufet.

Уголъ между оптическими осями по измѣренію $2V = 53°$, а по вычисленію на основаніи формулы

$$sn\alpha = \frac{Ng}{Nm}\sqrt{\frac{Nm^2 - Np^2}{Ng^2 - Np^2}}$$

считая V отъ Ng и принимая данныя Dufet $Ng = 1{,}8197$; $Nm = 1{,}7380$; $Np = 1{,}7202$, получено $2V = 52°\ 15'\ 20''$ (по Dufet $51°\ 53'$). Положеніе оптическихъ осей также нанесено на діаграмму, причемъ за A_1 принята ось съ большей дисперсіей.



Экономич. лит. с.п.б.