XII. Его-же. Неравномѣрность въ распредѣленіи способности кристаллизаціи и изоморфизмъ.

Въ основѣ современнаго представленія о законности въ образованіи граней лежитъ положеніе о согласіи порядка важности граней (проявляющейся какъ въ частности ихъ появленія, такъ и въ ихъ величинѣ) съ порядкомъ ихъ ретикулярной плотности.

Это положеніе выведено на опытѣ какъ законъ статистическаго характера то есть не какъ законъ точный, проявляющійся всегда и безусловно, а какъ законность, проявляющаяся въ значительномъ большинствѣ случаевъ.

Исключенія, которыя мы вообще находимъ на опытѣ,

отнюдь не исключаютъ мысли объ абсолютномъ значеніи порядка плотности граней; но они указываютъ, что на образованіе граней, кромѣ этого абсолютнаго фактора, вліяютъ и другіе, значеніе которыхъ еще не удается выразить численнымъ способомъ; и эти факторы могутъ быть довольно многочисленны, такъ какъ на степень образованія тѣхъ или другихъ граней вліяютъ и разныя внѣшнія, отчасти трудно уловимыя условія.

Однако внѣшнія условія не имѣютъ никакого отношенія къ характеристикѣ даннаго кристаллическаго вещества, и хотя, благодаря имъ, и создавалась бы нѣкоторая индивидуализація въ кристаллизаціи, но эта индивидуализація не принадлежала бы самому веществу и не могла бы служить для его характеристики то есть важнѣйшей цѣли самой кристаллографіи.

Можно даже сказать, что если бы факторами, нарушающими законность, о которой идетъ рѣчь, были бы только внѣшнія условія, то съ разнообразной перемѣною этихъ условій мы получили бы въ каждомъ кристаллическомъ веществѣ одинаковыя отклоненія въ ея проявленіи, и кристаллическія вещества дѣйствительно не проявляли бы индивидуальности.

Всеобщій опытъ однако стоитъ съ этимъ въ рѣзкомъ противорѣчіи, болѣе или менѣе сильно подчеркивая эту индивидуальность въ преимущественномъ проявленіи тѣхъ или другихъ формъ, такъ что два вещества съ очень близкими символами комплекса, отчасти даже изоморфныя, довольно рѣзко различаются по своимъ комбинаціямъ.

Чтобы привести общеизвѣстный примѣръ, сошлюсь на несуществованіе въ кварцѣ пинакоида то есть формы, занимающей въ комплексѣ этого минерала первое мѣсто по своей плотности. Отчасти это имѣетъ и для киновари, сильно положительной, но отсутствіе это здѣсь не абсолютно, а только въ нѣкоторыхъ мѣсторожденіяхъ, тогда какъ въ другихъ тотъ же пинакоидъ является преобладающею формою. Примѣровъ можно привести, конечно, сколько угодно, но и двухъ приведенныхъ достаточно для поясненія развиваемой здѣсь мысли.

Эта индивидуальность имѣетъ громадное значеніе для кристаллохимическаго анализа; безъ нея по одной кристаллической комбинаціи не могли бы отличать веществъ гетероморфныхъ то есть съ весьма близкимъ комплексомъ; въ дѣйствительности же мы иногда съ перваго взгляда отличаемъ вещества даже кубической сингоніи то есть вещества, сотни которыхъ имѣютъ абсолютно тождественный комплексъ (если не считать различія въ трехъ главныхъ структурахъ); взять хотя бы пиритъ, кобальтинъ, гранатъ, флуоритъ, даже въ псевдоморфозахъ.

Составляя для кристаллическихъ веществъ таблицы квадратовъ плотностей въ ихъ естественномъ порядкѣ (какъ это теперь требуется для опредѣленія правильной установки), мы отмѣтимъ вообще сначала рѣзкое, а потомъ все менѣе и менѣе замѣтное убываніе въ величинахъ этой плотности отъ одной формы къ слѣдующей.

И вотъ опытъ показываетъ, что къ дѣйствительному образованію при кристаллизаціи вообще приходятъ только первыя формы въ этомъ спискѣ, и въ общихъ чертахъ даже величина граней слѣдуетъ тому же порядку, но особенно это даетъ себя знать въ частости ихъ появленія въ кристаллахъ одного и того же вещества. Въ видѣ исключенія бываетъ, что формы изъ первыхъ въ этомъ рядѣ нетолько не проявляютъ частости, свойственной ихъ положенію въ комплексѣ, но даже, какъ упомянуто, случается, что и самая первая форма въ немъ вовсе никогда не наблюдалась, даже въ такихъ кристаллахъ исключительной распространенности и общеизвѣстности, какъ кристаллы кварца.

Но рѣзкость паденія въ плотности для разныхъ кристалловъ весьма различна. Наименѣе рѣзко паденіе въ среднихъ, а, напротивъ, крайняя степень рѣзкости проявляется въ крайне положительныхъ комплексахъ [1]).

Согласно съ этимъ, опытъ показываетъ, что въ такихъ комплексахъ, гдѣ имѣется форма съ исключительно большою плотностью, таковая всегда является преобладающею и обыкновенно развита въ видѣ пластинокъ.

Но зато тамъ, гдѣ паденіе въ плотности становится незначительнымъ, сравнительно съ первыми по важности формами, индивидуальность проявляется въ полной мѣрѣ, то есть при близкихъ комплексахъ въ однѣхъ веществахъ развиваются, иногда съ замѣчательнымъ постоянствомъ, однѣ, а въ другихъ другія формы. Отсюда приходится заключить, что въ самомъ веществѣ лежитъ причина такого преимущественнаго развитія извѣстныхъ формъ, причина, не имѣющая никакой связи съ плотностью сѣтокъ.

Вотъ эту то индивидуальную причину, заключающуюся въ самомъ веществѣ, я и назову способностью кристаллизаціи, и тогда приходится выразить, что способность кристаллизаціи весьма неравномѣрно распредѣлена на поверхности сферы комплекса, и гдѣ она больше, тамъ проявляются формы съ меньшими плотностями, гдѣ она меньше, часто не образуется и формъ съ большими плотностями и даже бываетъ такой минимумъ, что не образуются даже самыя важныя формы.

Конечно, ученые въ недалекомъ будущемъ будутъ стремиться выражать эту способность численными величинами, хотя бы съ грубымъ приближеніемъ. Но и сейчасъ можно сдѣлать нѣсколько выводовъ относительно этихъ величинъ и ихъ распредѣленія. Во-первыхъ мы можемъ утверждать, что распредѣленіе этихъ величинъ весьма неравномѣрно и разнообразно и не имѣетъ никакой связи съ распредѣленіемъ плотностей, такъ что способность бываетъ почти равна нулю въ частяхъ сферы съ полюсами наиболѣе плотныхъ граней (примѣръ кварца; раньше [2]) былъ мною приведенъ примѣръ для азурита въ части сферы, прилегающей къ полюсу никогда не образующейся грани 010).

Во вторыхъ, что эта способность нетолько неравномѣрно распредѣлена въ одномъ и томъ же комплексѣ, но бываетъ весьма различна въ разныхъ веществахъ. Это проявляется въ чрезвычайно легкой кристаллизаціи однихъ и трудной кристаллизаціи другихъ веществъ при прочихъ одинаковыхъ условіяхъ. Это рѣзко проявляется въ громадной величинѣ и богатыхъ комбинаціяхъ однихъ и противоположныхъ свойствахъ другихъ. Въ полныхъ спискахъ формъ, вродѣ „Krystallographische Winkeltabellen“ Гольдшмидта бросается въ глаза это различіе тѣмъ, что для однихъ этотъ списокъ ограничивается двумя, тремя, а иногда и одною единственною формою, для другихъ онъ занимаетъ нѣсколько страницъ. Если въ минералогическихъ таблицахъ эти списки и утрированы [3]), то въ общихъ чертахъ почти такое же различіе заключается и въ спискахъ комбинацій лабораторныхъ кристалловъ. Достаточно сказать, что имѣется нѣсколько сотъ кристалловъ, комплекса коихъ не удалось установить по недостаточному числу формъ. Есть и кристаллы, образующіе комбинаціи въ нѣсколько десятковъ формъ. Въ большинствѣ случаевъ кристаллы ограничены 8-ю парами граней (точнаго статистическаго подсчета я не производилъ).

---

[1]) Примѣръ можно указать хоть въ статьѣ „Parallelöder in kanonischer Form“ (Zeitschrift für Kristallographie XLVI 259), гдѣ первая форма имѣетъ квадратъ плотности 3,40, а вторая 0,66, третья 0,60 и т. д.

[2]) Записки Г. И. I 211.

[3]) Отчасти благодаря скучиванію, заставлявшему прежнихъ изслѣдователей видѣть различныя формы въ простомъ скучиваніи, но главнымъ образомъ благодаря громадному числу изслѣдователей, чрезъ руки которыхъ прошли эти формы.

Въ третьихъ, въ изоморфныхъ комплексахъ болѣе или менѣе сходно и распредѣленіе способности кристаллизаціи (хотя лишь относительно, такъ какъ изъ изоморфовъ всегда одни легче кристаллизуются и богаче комбинаціями, чѣмъ другіе). И здѣсь лежитъ громадное различіе между изоморфозмомъ и гетероморфизмомъ, такъ какъ въ гетероморфахъ, несмотря на близость ихъ кристаллографическихъ константъ, проявляется совершенно несходное распредѣленіе способности кристаллизаціи.

Именно благодаря этому во всѣхъ изоморфахъ индивидуальность проявляется очень слабо, и отличить одинъ изоморфъ отъ другого только по формамъ или комбинаціямъ очень трудно или даже вовсе невозможно.

Вотъ почему при обработкѣ всего кристаллографическаго матеріала, группа лицъ, занимающаяся этимъ, не опредѣляетъ отдѣльно каждаго изоморфа, а беретъ одинъ изъ типичныхъ членовъ ряда и для него составляетъ символъ комплекса.

Когда способность кристаллизаціи распредѣлена довольно равномѣрно по всей сферѣ, мы получаемъ идеальный порядокъ развитія формъ, и правильная установка опредѣляется почти достовѣрно.

Послѣ всего сказаннаго станетъ понятно, почему при сопоставленіи близкихъ по геометрическимъ константамъ веществъ, мы замѣчаемъ нѣкоторую близость въ главнѣйшихъ формахъ и сильное расхожденіе во второстепенныхъ (кромѣ изоморфовъ, для которыхъ нерѣдко замѣчается почти одинаковый порядокъ развитія, какъ главныхъ, такъ и второстепенныхъ формъ и главнымъ образомъ различіе проявляется въ присутствіи или отсутствіи нѣкоторыхъ изъ послѣднихъ).

Теперь уже какъ выводъ изъ сказаннаго, можно привести почти всеобщіе факты отсутствія отрицательныхъ, въ томъ числѣ и крайне отрицательной формы—пинакоида—въ сильно отрицательныхъ, и положительныхъ формъ, въ томъ числѣ формъ главнаго (вертикальнаго) пояса въ сильно положительныхъ кристаллахъ.

Этотъ фактъ настолько всеобщъ, что когда наблюдаешь пинакоидъ въ сильно отрицательномъ, или плоскости вертикальной призмы въ сильно положительныхъ кристаллахъ, то невольно возникаетъ сомнѣніе въ правильности установки.

Однако этотъ фактъ какъ бы стоитъ въ противорѣчіи съ теоріей структуры кристалловъ, такъ какъ эти почти непоявляющіяся формы (пинакоидъ въ отрицательныхъ и призмы въ положительныхъ кристаллахъ) имѣютъ все-таки большую плотность, чѣмъ формы хотя-бы и наиболѣе плотныхъ пирамидъ. Разъяснить это противорѣчіе и было задачею изложеннаго выше: эти болѣе плотныя формы, занимающія въ сферѣ кристалла опредѣленные небольшіе районы не появляются потому, что вообще въ этихъ районахъ не находятся части сферы съ высокою способностью кристаллизаціи, а потому преимущественно развиваются, хотя и менѣе плотныя, формы, если онѣ находятся въ областяхъ лучшей кристаллизаціи. Вотъ почему проявляется и такое разнообразіе въ развитіи этихъ второстепенныхъ формъ. Въ наиболѣе рѣзкомъ видѣ эти индивидуальныя различія проявляются именно въ крайне положительныхъ кристаллахъ, въ которыхъ всѣ остальныя формы второстепенны сравнительно съ одною главною—пинакоидомъ.

Но именно потому, что распредѣленіе способности кристаллизаціи нисколько не связано съ распредѣленіемъ плотности сѣтокъ, можетъ случиться и случается, что въ районъ лучшей кристаллизаціи попадаетъ пинакоидъ крайне отрицательнаго или часть главнаго пояса крайне положительнаго кристалла. Въ этихъ случаяхъ формы эти, вообще никогда не появляющіяся, получаютъ въ комплексѣ постоянное значеніе и могутъ проявляться чуть не во всѣхъ кристаллахъ даннаго вещества, что для кристаллографа, подавленнаго массою обыденныхъ наблюденій, представляется чуть не аномаліей. Еще болѣе рѣдкую аномалію представляютъ положительныя формы въ сильно положительныхъ и отрицательныя — въ сильно отрицательныхъ комплексахъ.

Я выше упомянулъ, что въ изоморфныхъ комплексахъ индивидуальность проявляется очень слабо. Только благодаря этому и прежніе изслѣдователи, не отдававшіе себѣ отчета въ истинныхъ формахъ и правильной установкѣ вообще правильно опредѣляли изоморфные ряды. Особенно трудно было ошибиться, когда въ комплексѣ имѣется нѣсколько элементовъ симметріи. Но въ триклинныхъ кристаллахъ такая ошибка легко могла вкрасться, и дѣйствительно иногда являлась.

Я и закончу эту замѣтку приведеніемъ такой ошибки въ одномъ изъ изоморфныхъ рядовъ общаго химическаго состава $R^{I}_2\,R^{II}\,(TO_4)_2 + 2\,H_2O$, гдѣ T есть S, Se или Cr, а R одноатомные и двуатомные металлы.

Вырубовъ [1]) измѣрилъ рядъ триклинныхъ солей этого состава. Вотъ данныя имъ константы и комбинаціи, причемъ соли въ первыхъ столбцахъ характеризуются приведенными химическими элементами:

R^I	R^{II}	T	A	B	C	a:b	001	100	$1\bar{1}0$	110	130	$1\bar{3}0$	101	$\bar{1}01$	$\bar{4}31$	$\bar{1}32$	$2\bar{3}1$	031	$\bar{2}31$
*K	Cd	S	88°49	109°23	88°6	0,7967 : 0,4242													—
Rb	Mn	S	90°18	108°46	89°33	0,8250 : 0,4412													
*K	Mn	S	85°2	101°42	86°55	0,7161 : 0,4482													
K	Fe	S	84°27	102°39	85°42	0,7113 : 0,4501													
K	Zn	Se	82°51	100°21	83°37	0,7060 : 0,4335													
K	Mn	Se	83°41	102°23	85°16	0,6911 : 0,4430													
K	Cd	Se	83°53	102°19	85°15	0,7239 : 0,4614													
Am	Cd	Se	80°4	106°8	88°44	0,7277 : 0,4418													—
K	Mg	Cr	83°40	103°8	85°18	0,6551 : 0,4326													—

Сравненіе приведенныхъ константъ заставляетъ броситься въ глаза различіе между двумя первыми и всѣми остальными членами этой таблицы. Различіе это столь велико, что только съ большою натяжкою можно говорить объ изоморфизмѣ тѣхъ и другихъ, какъ это безъ колебанія утверждаетъ авторъ.

Чтобы выяснить эти отношенія, я выбралъ наиболѣе отчетливые представители обѣихъ группъ, а именно тѣ, которые въ таблицѣ помѣчены звѣздочками, и подвергъ ихъ новымъ пріемамъ обработки для опредѣленія правильной установки (структуры).

Оказалось, что для перехода къ правильной установкѣ понадобились различныя преобразованія, выражаемыя особыми детерминантами; для соли K и Cd понадобился детерминантъ $\left|3\tfrac{3}{2}\right|$, а для соли K и Mn $\left|3\tfrac{3}{2}\right|$, что вообще недопустимо для изоморфныхъ рядовъ; но въ данномъ случаѣ, именно благодаря этому преобразованію, выяснился дѣйствительный изоморфизмъ обѣихъ группъ при очень незначительной разницѣ въ комбинаціяхъ.

Изоморфизмъ этотъ легко усмотрѣть изъ полученныхъ

[1]) Bullet. d. l. Soc franç. de Minéralogie 1891 14. Реф. въ Zeitschrift für Krystallographie XVII 192 и сл.

символовъ комплекса, а именно $\overset{6;-11.}{37.}\overset{5}{\underset{-5}{}} + 50$ для второй и $\overset{6;-12}{34;}\overset{2}{\underset{-7}{}}$? для первой. Здѣсь нигдѣ различіе не доходитъ до $3\frac{1}{2}$ градусовъ, тогда какъ въ константахъ Вырубова это различіе (напр. для B) достигаетъ почти 8°.

Чтобы дать понятіе о различіи въ формахъ этихъ двухъ солей я привожу рядомъ съ символами этого автора символы правильной установки, и притомъ въ естественномъ порядкѣ плотностей.

Соль K и Mn.

100	130	$1\bar{3}0$	101	110	$1\bar{1}0$	$10\bar{1}$	$13\bar{2}$	$10\bar{1}$
$01\bar{0}1$	0011	0110	1000	$01\bar{1}2$	$02\bar{1}1$	$11\bar{0}1$	$11\bar{1}0$	$11\bar{0}1$

Соль K и Cd.

100	130	$1\bar{3}0$	$10\bar{1}$	110	$1\bar{1}0$	$00\bar{1}$	$10\bar{1}$
$01\bar{0}1$	0011	0110	1000	$01\bar{1}2$	$02\bar{1}1$	$11\bar{0}1$	$12\bar{0}2$

Собственно плотности (ихъ квадраты) опредѣлены для соли K и Cd, и чтобы видѣть, насколько сходится порядокъ этихъ опредѣленныхъ плотностей съ порядкомъ развитыхъ граней, привожу соотвѣтственныя числа:

$01\bar{0}1$	0011	0110	1000	$01\bar{1}2$	$02\bar{1}1$	$11\bar{0}1$	$11\bar{1}0$	$11\bar{0}1$	$01\bar{2}1$	$12\bar{0}2$
2, 95	2, 03	1, 88	0, 95	0, 87	0, 78	0, 74	0, 68	0, 64	0, 59	0, 53

Мы усматриваемъ изъ этого сопоставленія почти полное совпаденіе между разсчетомъ и наблюденіемъ; другими словами, цѣна установки очень близка къ 1-цѣ, выражающей полную достовѣрность правильности установки.

Въ частности, изоморфизмъ этихъ солей изъ двухъ группъ можно сказать, установленъ внѣ всякихъ сомнѣній, тогда какъ по константамъ Вырубова его вообще едва ли можно было допустить. Различіе же въ комбинаціяхъ проявилось лишь въ самыхъ второстепенныхъ формахъ.

Какъ разъ на этомъ примѣрѣ мы имѣемъ случаи почти полной равномѣрности въ распредѣленіи способности кристаллизаціи.

3 іюля 1909 г.