## XIII. Его-же. О составленіи таблицъ для кристаллохимическаго анализа.

Изъ статей, помѣщенныхъ въ I томѣ этихъ Записокъ, въ особенности же изъ статьи „Изображеніе структуры кристалла векторіальными кругами“ (стр. 279) выяснилась возможность легко и безъ значительной затраты времени съ графическою точностью опредѣлить плотность сѣтокъ всякихъ граней всякаго кристалла. Этимъ сдѣланъ значительный шагъ впередъ въ дѣлѣ установленія структуры каждаго даннаго кристалла и такъ называемой правильной установки то есть въ сущности правильнаго опредѣленія элементовъ, характеризующихъ форму этого кристалла то есть правильныхъ его геометрическихъ константъ.

Такъ какъ невозможно никакое систематическое изученіе свойствъ кристалла, физическихъ или химическихъ, въ связи съ его геометрической формой, не опредѣливъ правильно этого основного понятія, то ясно, что первая, непосредственно предлежащая кристаллографіи, задача есть именно такое правильное опредѣленіе его формы. Какой законъ о связи формы кристалловъ съ какими бы то не было явленіями можетъ быть установленъ, пока строго не установлено, что подразумѣвать подъ этой формой?

Понявъ это, я давно стремился выработать критерій для установленія этой формы, но до послѣдняго времени завѣдомо долженъ былъ пользоваться лишь грубо приближенными критеріями.

Теперь, когда является легкая практическая возможность перейти къ точному опредѣленію, приходится вновь пересмотрѣть всю свою работу, производившуюся втеченіе ряда лѣтъ, и такъ какъ такое окончательное завершеніе этого дѣла не можетъ быть исполнено единолично, то пришлось вырабатывать школу и искать сотрудниковъ изъ лицъ, вполнѣ овладѣвшихъ этимъ дѣломъ.

Такую школу можно теперь считать устроившеюся и съ чувствомъ удовлетворенія я констатирую желаніе раздѣлить предположенный трудъ со стороны Д. И. Артемьева, Ф. Ф. Баркера [1]) и В. И. Соколова.

Вначалѣ текущаго года мы систематически вели трудъ въ этомъ направленіи, чтобы убѣдиться, что съ выработкою новаго критерія мы всѣ приходимъ къ согласному и одинаковому способу обработки кристаллографическаго матеріала, такъ что послѣ такого убѣжденія осталось распредѣлить взятый на себя громадный трудъ.

Въ основу этого распредѣленія положено, чтобы ни одна діаграмма не была внимательно разсмотрѣна меньше, чѣмъ двумя изъ насъ. Въ частности же, обработку гипогексагональныхъ кристалловъ принялъ на себя Ф. Ф Баркеръ, тетрагоналоидныхъ Д. Н. Артемьевъ и отчасти я, а тригоналоидныхъ В. Н. Соколовъ. Но кромѣ окончательной обработки между нами же распредѣленъ и трудъ по первоначальному составленію діаграммъ въ новой правильной установкѣ. Наибольшую часть этого труда естественно было принять мнѣ на себя, такъ какъ таковыя діаграммы при примѣненіи прежняго критерія въ главной массѣ мною были составлены раньше, хотя, благодаря усовершенствованію критерія, пришлось въ корнѣ пересмотрѣть и возобновить эти діаграммы.

Помимо научно-теоретической важности этой предпринятой работы нельзя не отмѣтить и ея практически-научную важность, такъ какъ по ея окончаніи мы впервые будемъ имѣть описаніе всѣхъ кристалловъ въ установкѣ, изъ которой устранены субъективность и произвольность то есть установкѣ однозначной, при которой всякій изслѣдователь выразитъ всякій данный кристаллъ однимъ опредѣленнымъ числовымъ символомъ, и даже отдѣльныя формы всѣми независимо будутъ отмѣчаться тѣми же символами. Только по завершеніи этой работы будетъ открытъ путь для кристаллохимическаго анализа требующаго въ отношеніи каждаго даннаго окристалли-, зованнаго вещества для его опредѣленія затраты небольшого числа часовъ времени и абсолютно не знающаго трудностей, связанныхъ съ распутываніемъ химическаго строенія молекулы.

Частичныя примѣненія этого анализа мною были сдѣланы уже въ 1904—5 годахъ, когда, благодаря содѣйствію коллегъ-химиковъ Сельско-Хозяйственнаго Института, я въ самое короткое время опредѣлялъ данныя мнѣ въ кристаллахъ неизвѣстныя вещества, взятыя по списку свыше 800 кристалловъ гипогексагональнаго типа, переданному мною съ этою цѣлью коллегамъ. Успѣхъ результата отмѣтилъ всю важность этого новаго метода химическаго анализа, который, современемъ, конечно, въ громадномъ большинствѣ случаевъ вытѣснитъ всѣ остальные методы, служащіе для этой цѣли.

По нашимъ разсчетамъ мы совокупными усиліями могли бы выполнить этотъ трудъ въ 3—4 года, конечно, если ни у кого изъ насъ за это время не явится особыхъ препятствующихъ обстоятельствъ.

За время, истекшее послѣ состоявшагося соглашенія, я весьма ревностно занялся выпавшимъ на мою долю

[1]) Доцента Оксфордскаго университета, занимавшагося въ нашемъ Минералогическомъ Институтѣ въ 1908 и 1909 годахъ.

трудомъ по составленію первоначальныхъ діаграммъ, на основѣ которыхъ каждому сотруднику предстоитъ произвести разсчетъ плотностей сѣтокъ и отсюда окончательно вывести правильную установку.

Однако, хотя матеріалъ, заключающійся въ составленныхъ мною таблицахъ и не есть еще окончательный, но уже подготовительный опытъ совмѣстной работы для приступа къ этому дѣлу показалъ, что онъ оправдывается разсчетами въ значительномъ большинствѣ случаевъ, а потому нѣкоторые примѣрные выводы изъ него я считаю вполнѣ умѣстными, тѣмъ болѣе, что эти выводы могутъ быть намъ полезными при дальнѣйшей работѣ и соображеніяхъ.

Ко времени составленія этой замѣтки мною приготовлено 1133 діаграммы тетрагоналоидныхъ, 802 гипогексагональныхъ и 217 тригопалоидныхъ кристалловъ. Эти числа отчасти устанавливаютъ статистическое отношеніе частости встрѣчи кристалловъ этихъ трехъ разрядовъ. Отсюда видимъ, что число тетрагоналоидныхъ (1133) очень мало отличается отъ общаго числа гексагоналоидныхъ (1019); но изъ гексагоналоидныхъ кристалловъ кубическаго типа (тригоналоидныхъ) гораздо меньше, чѣмъ гипогексагональнаго типа (отношеніе 802 217 то-есть какъ 4 къ 1-цѣ). Кристалловъ кубическаго типа (1340) значительно больше, чѣмъ гипогексагональнаго (802).

Однако эти числа далеко не выражаютъ всего числа кристалловъ, которые вошли уже въ обработанный списокъ, такъ какъ очень большое число кристалловъ входитъ въ составъ изоморфныхъ группъ, иногда въ нѣсколько десятковъ членовъ. Если принять во вниманіе, что сюда не вошли кристаллы минераловъ, также кристаллы кубической сингоніи, а также значительное число (нѣсколько сотъ) кристалловъ, изслѣдованныхъ неполно (чаще всего по отсутствію достаточнаго для опредѣленія комплекса числа граней; иногда же данныя авторами числа такъ противорѣчивы, что нельзя возстановить остальныхъ; наконецъ сомнительность чиселъ, полученныхъ при изслѣдованіи плохихъ кристалловъ, иногда даетъ себя знать въ сложныхъ символахъ, даваемыхъ авторами), приходится число, уже вошедшее въ кругъ нашихъ работъ по крайней мѣрѣ удвоить то есть предположить число такихъ кристалловъ примѣрно около 4500.

Это число настолько солидно, что даетъ возможность воспользоваться статистическимъ методомъ для характеристики царства кристалловъ вообще. Помимо теоретитечески-научнаго значеніе такой характеристики, она важна и практически для цѣлей кристаллохимическаго анализа, такъ какъ даетъ понятіе о степени отчетливости въ примѣненіи этого метода, показывая распредѣленіе кристалловъ по геометрическимъ свойствамъ и степеньхъ разнообразія, служащаго для индивидуальнаго опредѣленія.

Я начну эту статистику съ главныхъ чиселъ символа комплекса.

Конечно, трудно ожидать иного распредѣленія кромѣ болѣе сильнаго скопленія среднихъ комплексовъ съ пониженіемъ къ обѣимъ крайностямъ, И, какъ видимъ изъ ниже прилагаемыхъ табличекъ, это въ общихъ чертахъ и оправдывается за однимъ важнымъ исключеніемъ: кривая, выражающая распредѣленіе этихъ чиселъ, имѣетъ вдавленность противъ изотропныхъ членовъ, такъ что вмѣсто ожидаемаго максимума образуется новый минимумъ посреди двухъ частныхъ максимумовъ, относящихся къ положительному и отрицательному ряду комплексовъ.

Если принять во вниманіе, что это одинаково относится ко всѣмъ тремъ разрядамъ кристалловъ, приходится видѣть въ этомъ намекъ на какую-то законность, уменьшающую вѣроятность воспроизведенія членовъ, близкихъ къ изотропнымъ членамъ рядовъ.

Главныя числа символовъ комплекса *тетрагоналоидныхъ* кристалловъ;

| 10 — 15 | 20 — 25 | 30 — 35 | 40 — 45 | 50 — 55 | 60 — 65 | 70 — 75 | 80 и > |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 5 | 8 | 15 | 30 | 48 | 88 | 122 | 112 |
| 76 | 79 | 154 | 125 | 108 | 88 | 27 | |

Если вспомнить, что изотропному комплексу принадлежитъ число $54^3/_4$, мы ясно видимъ, что вдавленность кривой относится именно къ членамъ, ближайшимъ къ этому комплексу Кромѣ того замѣчается, что къ кристалламъ положительной половины относится большій, а къ кристалламъ отрицательной половины меньшій максимумъ.

Главныя числа символовъ комплекса *гипогексагональныхъ* кристалловъ;

| < 10 — 10 — 15 | 20 — 25 | 30 — 35 | 40 — 45 | 50 — 55 | 60 — 65 | 70 — 75 | 80 и > |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 2 6 19 | 46 | 38 | 51 | 77 | 68 | 43 | 60 |
| 78 | 78 | 60 | 64 | 43 | 30 | | |

Мы видимъ полное повтореніе тѣхъ же законностей, такъ какъ теперь къ изотропному комплексу относится число 49. Но такъ какъ вообще числа, вошедшія въ статистику, меньше, чѣмъ въ предъидущемъ случаѣ, то появляются частныя неправильности.

Главныя числа символовъ комплекса *тригоналоидныхъ* кристалловъ:

| 10 — 15 | 20 — 25 | 30 — 35 | 40 — 45 | 50 — 55 | 60 — 65 | 70 — 75 | 80 и > |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 1 2 0 | 2 | 8 | 9 | 14 | 21 | 20 | 13 |
| 41 | 37 | 21 | 11 | 1 | | | |

Хотя распредѣленіе чиселъ, по ихъ малости, показываетъ еще большую неправильность, однако обѣупомянутыя законности проявляются довольно отчетливо.

Какъ упомянуто, въ этотъ списокъ не вошли кристаллы кубической сингоніи. Также, когда при составленіи діаграммы являлась нерѣшительность передъ двумя (или больше) установками, я также соотвѣтственныя числа пропускалъ.

Послѣ этихъ чиселъ наибольшее значеніе имѣютъ числа, выражающія отклоненія (половинныя) въ углахъ главныхъ призмъ отъ чиселъ идеальныхъ.

Если вѣренъ законъ, по которому невыясненныя пока молекулярныя причины вызываютъ силы, стремящіяся приблизить въ кристаллизующихся веществахъ уголъ призмъ къ опредѣленному идеальнаго углу, и если слѣдовательно имѣетъ существенный смыслъ выраженіе „уклоненіе“ отъ этого идеальнаго угла, то ясно, что это уклоненіе при его повышеніи должно проявлятся рѣже, то есть максимумъ числа слуаевъ долженъ относиться къ наименьшимъ угламъ отклоненія, что дѣйствительно и усматривается изъ приводимыхъ таблицъ.

Углы отклоненія главной призмы отъ идеальныхъ въ *тетрагоналоидныхъ* кристаллахъ.

| 0 — 1 | 2 — 3 | 4 — 5 | 6 — 7 | 8 — 9 |
|---|---|---|---|---|
| 235 | 207 | 163 | 139 | 134 |
| 119 | 58 | 33 | 9 | 3 |

Углы отклоненія главной призмы отъ идеальныхъ въ *гипогексагональныхъ* кристаллахъ.

| 0 — 1 | 2 — 3 | 4 — 5 | 6 — 7 | 8 — 9 | 10 — 11 | 12 — 13 |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 131 | 76 | 81 | 64 | 89 | 107 | 90 |
| 57 | 20 | 17 | 7 | 2 | 0 | 3 |

Кромѣ общаго выраженія упомянутой законности, здѣсь мы имѣемъ усложненіе въ видѣ нѣкотораго промежуточнаго максимума въ промежуткѣ уклоненій въ $5^0$—$6^0$.

Какъ и въ предъидущей таблицѣ мы видимъ, что уклоненіе въ небольшихъ углахъ встрѣчаются очень часто, что указываетъ на слабость причинъ, препятствующихъ такому уклоненію. И вотъ оказывается, что это сов-

мѣстно съ причинами, вызывающими такое уклоненіе, приводитъ для гипогексагональныхъ кристалловъ даже къ нѣкоторому промежуточному максимуму. Если же изъ этихъ таблицъ устранить всѣ кристаллы гексагональной сингоніи, то максимумъ выразится еще отчетливѣе, такъ какъ первое число будетъ меньше второго.

Однако въ тригоналоидныхъ кристаллахъ этого уже не замѣчается, какъ видно изъ слѣдующей таблицы.

Углы отклоненія главной призмы отъ идеальныхъ въ *тригоналоидныхъ* кристаллахъ.

| 0—1 | 1—2 | 2—3 | 3—4 | 4—5 | 5—6 | 6—7 | 7—8 | 8—9 | 9—10 | 10—11 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 60 | 34 | 27 | 25 | 20 | 17 | 13 | 9 | 0 | 3 | 3 |

Вообще, благодаря значительно меньшимъ числамъ, правильность распредѣленія ихъ уже значительно нарушается, но все-таки выраженіе законности очень замѣтно.

Неправильность распредѣленія чиселъ еще рѣзче, но все-таки упомянутая законность проявляется.

Наконецъ, спеціально для триклинныхъ кристалловъ, какъ псевдомоноклинныхъ, числа уклоненій вообще значительно меньше, хотя законность въ ихъ распредѣленіи существенно та же.

Триклинный сдвигъ въ *тетрагоналоидныхъ* кристаллахъ:

| 0—1 | 1—2 | 2—3 | 3—4 | 4—5 | 5—6 | 6—7 | 7—8 | 8—9 | 9—10 | 10—11 | 11—12 | 12—13 | 13—14 | 14—15 | 15—16 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 8 | 15 | 9 | 7 | 10 | 12 | 7 | 8 | 7 | 1 | 2 | 2 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 |

То же въ *гипогексагональныхъ* кристаллахъ

| | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 10 | 12 | 10 | 11 | 12 | 10 | 7 | 4 | 8 | 2 | 2 | 2 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

То же въ *тригоналоидныхъ* кристаллахъ

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 0 | 3 | 4 | 1 | 4 | 8 | 5 | 9 | 2 | 3 | 2 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 18 | 30 | 23 | 19 | 26 | 30 | 19 | 21 | 17 | 6 | 5 | 5 | 0 | 1 | 0 | 0 | 1 |

Въ виду незначительнаго числа триклинныхъ кристалловъ мы сложили соотвѣтственныя числа всѣхъ трехъ табличекъ, чтобы получить числа, лучше выражающія законность, и все-таки неправильность въ распредѣленіи

Наконецъ, въ символы спеціально моноклинныхъ и триклинныхъ комплексовъ входятъ числа моноклинныхъ и триклинныхъ сдвиговъ (послѣдніе, конечно, только въ триклинныхъ кристаллахъ). Такъ какъ эти углы сами по себѣ есть уклоненія отъ нуля, свойственнаго тѣмъ идеальнымъ кристалламъ, къ которымъ стремится кристаллизація вообще, то, понятно, что и здѣсь нужно ожидать той же законности, что и въ предъидущемъ случаѣ.

Она видна изъ слѣдующихъ табличекъ.

Моноклинный сдвигъ въ *тетрагоналоидныхъ криталлахъ*:

| 0—1 | 1—2 | 2—3 | 3—4 | 4—5 | 5—6 | 6—7 | 7—8 | 8—9 | 9—10 | 10—11 | 11—12 | 12—13 | 13—14 | 14—15 | 15—16 | 16—18 | 18—19 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 33 | 47 | 49 | 44 | 39 | 51 | 42 | 37 | 35 | 30 | 35 | 13 | 20 | 14 | 14 | 14 | 6 | 4 | 1 | 1 |

Моноклинный сдвигъ въ *гипогексагональныхъ* кристаллахъ.

| 0—1 | 1—2 | 2—3 | 3—4 | 4—5 | 5—6 | 6—7 | 7—8 | 8—9 | 9—10 | 10—11 | 11—12 | 12—13 | 13—14 | 14—15 | 15—16 | 16—17 | 17—18 | 18—19 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 41 | 62 | 50 | 31 | 37 | 34 | 40 | 24 | 23 | 17 | 17 | 19 | 19 | 18 | 12 | 10 | 6 | 3 | 7 | 4 |

Моноклинный сдвигъ въ *тригоналоидныхъ* кристаллахъ:

| 0—1 | 1—2 | 2—3 | 3—4 | 4—5 | 5—6 | 6—7 | 7—8 | 8—9 | 9—10 | 10—11 | 11—12 | 12—13 | 13—14 | 14—15 | 15—16 | 16—17 | 17—18 | 18—19 |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| 19 | 17 | 12 | 14 | 12 | 13 | 17 | 11 | 9 | 8 | 7 | 4 | 5 | 2 | 3 | 8 | 5 | 1 | 2 | 1 |

чиселъ еще очень значительна. Однако, въ общемъ и здѣсь замѣтенъ максимумъ отклоненій для промежутка 1—5 градусовъ, причемъ число для промежутка 3-4 получилось меньшимъ лишь по статистической случайности, также какъ весьма рѣзкій перерывъ послѣ отклоненія въ 12°.

Въ заключеніе отмѣчу нетолько важное для кристаллохимическаго анализа разнообразіе, усматриваемое изъ этихъ таблицъ, но и важное значеніе того промежуточнаго минимума, который замѣченъ выше для главныхъ чиселъ. Нужно замѣтить, что въ изотропныхъ комплексахъ различіе между тетрагоналоидными и тригоналоидныии пропадаетъ и вообще кристаллы могли бы быть отнесены къ псевдокубическимъ. Но если присоединить къ нимъ еще настоящіе кубическіе кристаллы, то мы именно для этого промежутка получили бы особое скопленіе кристалловъ, что для анализа явилось бы факторомъ неблагопріятнымъ, и вотъ оказывается, что какъ рѣзъ въ этомъ промежуткѣ естественно получается нѣкоторое разрѣженіе въ распредѣленіи.

10 іюля 1909 г.

