ЛЕНИН

22. Энигматическія грани нѣкоторыхъ кристалловъ.

Д. Н. Артемьевъ.

(Доложено 11 мая 1909 года).

При медленной кристаллизаціи кобальти-амин-хлоро-диметил-гліоксимина при $t^\circ = +18 - 20^\circ$ C, на нѣкоторыхъ кристаллахъ этого соединенія появляются особыя, загадочныя грани [1]). Эти грани отличаются прежде всего по своей величинѣ, такъ какъ, обыкновенно, онѣ больше другихъ и образованы настолько совершенно, что при измѣреніи можно поручиться за точность до нѣсколькихъ секундъ. Между тѣмъ, по своему положенію онѣ, повидимому, не принадлежатъ къ комплексу кристалла, такъ какъ символы ихъ необыкновенно сложны, почти ирраціональны.

Главнымъ характернымъ признакомъ такихъ граней служитъ то, что на одномъ кристаллѣ появляется только одна единственная прекрасно образованная грань, причемъ на разныхъ кристаллахъ эти грани всегда расположены различно и имѣютъ совершенно другіе символы. Подобныя грани развиваются свободно на верхней части кристалла [2]), растущаго на одной изъ граней {101}, или сами служатъ плоскостями роста [3]), и въ такомъ случаѣ образованы, конечно, менѣе совершенно. Кристаллы, растущіе на такихъ граняхъ, постоянно сильно прилипаютъ къ внутренней поверхности кристаллизаціоннаго сосуда. Появленіе такихъ граней тѣмъ болѣе непонятно и загадочно, что наряду съ кристаллами, обладающими этими гранями въ томъ же кристаллизаторѣ образуется большинство кристалловъ съ простой комбинаціей {110}, {101}, {011}, безъ малѣйшихъ признаковъ граней болѣе сложныхъ символовъ. Благодаря такой загадочности появленія этихъ необыкновенныхъ граней *я*, по предложенію Е. С. Федорова, назвалъ ихъ „энигматическими“.

При изслѣдованіи энигматическихъ граней прежде всего самъ собою возникаетъ вопросъ, дѣйствительно ли эти грани обладаютъ очень сложными символами, или каждый ихъ символъ можетъ быть выраженъ отношеніемъ 3-хъ сравнительно небольшихъ раціональныхъ чиселъ, и притомъ такихъ, чтобы разность между наблюденными и вычисленными углами не превосходила ошибки наблюденія. Часто наблюденной грани приписываютъ сравнительно очень простой символъ и даже большую разность между вычисленными и наблюденными углами относятъ на счетъ ошибокъ наблюденія, являющихся слѣдствіемъ различныхъ несовершенствъ въ образованіи граней кристалла. Между тѣмъ, въ случаѣ энигматическихъ граней, нѣтъ никакого основанія допускать такія ошибки, благодаря тому, что какъ сами энигматическія грани, такъ и другія грани кристалловъ образованы весьма совершенно.

---

[1]) Ср. предъидущую статью: Д. Н. Артемьевъ и Д. Ф. Мурашевъ—О кристаллизаціи и нѣкоторыхъ физическихъ свойствахъ кобальти-амин-хлоро-диметилгліоксимина.

[2]) Грани эти отмѣчены на діаграммѣ и въ таблицѣ буквами a—l.

[3]) Грани a_1 и b_1.

Вслѣдствіе этого, можно было предположить, что каждая энигматическая грань принадлежитъ къ комплексу кристалла и является гранью нѣсколько болѣе сложнаго символа сравнительно съ гранями развитыми постоянно.

Въ такомъ случаѣ для каждой грани необходимо вычислить такой символъ, который былъ бы простѣйшимъ въ предѣлахъ ошибки наблюденія.

Для рѣшенія этой задачи я воспользовался методомъ, изложеннымъ въ статьѣ „Методъ вычисленія простѣйшаго символа грани съ опредѣленной точностью“ [1])

Результаты этихъ вычисленій приведены на прилагаемой таблицѣ.

Таблица 1.

Таблица энигматическихъ граней кристалловъ кобальти-амин-хлоро-диметил-гліоксимина.

	Вычисленный простѣйшій символъ.	φ наблюденное.	φ вычисленное.	Δ	ρ наблюденное.	ρ вычисленное.	Δ	Точность отсчета для φ.	Зональный символъ.	Періодъ.
		51°00′			79°10′	—		0°25′	—	
d	31. 7.	74°05′	74°06′	— 0°01′	77°20′	77°17′	+ 0°03′	0°05′	$Aa\gamma Aa\gamma^3$	9
k		109°08′		—	14°16′	—		0°10′	—	
b	24. 14. $\overline{15}$	116°35′	116°40′	— 0°05′	62°09′	62°07′	+ 0°02′	0°05′	$CB\alpha^2c$	6
e		117°35′			75°12′		—	0°02′		
c	121. 41. $\overline{120}$	128°34′	128°33′	+ 0°01′	74°56′	74°56′	0°00′	0°03′	$Aa^{33}\gamma A\alpha^2\beta$	40
l	—	131°		—	$73^{01}/_4$	—	—	0°30′		
g	46. 28. $\overline{55}$	133°47′	133°50′	— 0°03′	65°59′	65°58′	+ 0°01′	0°05′	$A\gamma Cb\beta^2$	7
f	34. 11. $\overline{71}$	149°06′	149°11′	— 0°05′	80°25′	80°27′	— 0°02′	0°06′	$Aa^6\gamma Aca^2$	13
h	19. 15. $\overline{50}$	154°40′	154°41′	— 0°01′	71°11′	71°05′	+ 0°06′	0°07′	$CAc\alpha a\gamma$	7
a	5. 14. $\overline{37}$	170°26′	170°27′	— 0°01′	64°45′	64°45′	0°00′	0°02′	$BAa\gamma^2a$	7
a_1		121°23′			82°15′		—	0°20′		—
b_1	—	127°03′			71°47′	—		0°03′	—	

Такимъ образомъ обнаружилось, что энигматическія грани не могутъ быть гранями простыхъ символовъ, если не выходить за предѣлы ошибокъ наблюденія.

Въ виду того, что вычисленія по вышеизложенному методу отнимаютъ довольно много времени, не давая, по крайней мѣрѣ для энигматическихъ граней, никакихъ существенныхъ результатовъ, кромѣ доказательства большой сложности ихъ символовъ, я ограничился вычисленіемъ простѣйшихъ символовъ для 7-ми изъ 13-ти измѣренныхъ граней. Кромѣ того, изъ приложенной къ этой статьѣ діаграммы можно прямо видѣть, что и остальныя энигматическія грани могутъ быть гранями только со сложными символами. [2])

---

1) См. слѣдующую статью Д. Н. Артемьева

2) При составленіи діаграммы мною была принята во вниманіе принадлежность кристалловъ кобальти-амминхлоро-диметилгіоксимина къ ромбо-сфенэдрическому классу ромб. сингоніи, такъ что для изображенія потребовалась не $^1/_4$, а $^1/_2$ сѣтки. (Правая половина окружности).

Если принять во вниманіе, что на кристаллахъ обыкновенно развиваются грани не свыше 7-го періода, и то при очень богатой формами комбинаціи (напр. кальцитъ), то можно думать, что энигматическія грани не являются гранями комплекса. Такимъ образомъ, остается единственная возможность разсматривать энигматическія грани, какъ вицинальныя. Если даже допустить „вицинальность“ при углѣ расхожденія въ 2° (что уже само по себѣ представляетъ исключительный случай для хорошо образованныхъ граней), то и тогда многія энигматическія грани будутъ вицинальны гранямъ съ очень сложными символами. Кромѣ того, всѣ наблюдавшіяся энигматическія грани будутъ вицинальны различнымъ гранямъ комплекса и притомъ такимъ, которыя сами ни разу не наблюдались на кристаллахъ даннаго вещества.

При изслѣдованіи кристалловъ з K_2MoO_4. $Co_2(MoO_4)_3$. 4 MoO_3 + 10 H_2O [1]) обнаружилось развитіе энигматическихъ граней, которыя, однако, существенно отличаются отъ энигматическихъ граней кобальти-амин-хлоро-диметилгліоксимина тѣмъ, что всегда служатъ плоскостями роста кристалловъ.

Двѣ энигм. грани этого соединенія (B и E)— имѣли вициналоиды; рефлексы ихъ имѣли видъ яркихъ небольшихъ колецъ составленныхъ изъ отдѣльныхъ кружковъ, причемъ центръ этихъ колецъ оставался чернымъ, т. е. грань совершенно замѣщалась вициналоидомъ. Изъ прилагаемой діаграммы [1]) видно, что наблюденныя энигматическія грани не могутъ быть гранями съ простыми символами.

Для ближайшаго изслѣдованія природы энигм. граней я обратился къ методу кристаллизаціи полушара, приготовленнаго совершенно по такому же способу, какъ было описано въ моихъ замѣткахъ о наращиваніи кристаллическихъ полусферъ).

Центральной плоскостью такой полусферы діаметромъ 5 mm., приготовленной изъ кристалла кобальти-амин-хлоро-диметил-гліоксимина служила грань (101). Послѣ пребыванія въ насыщенномъ растворѣ при t=15°C въ продолженіи 1 часа, вся поверхность полушара покрылась очень мелкими кристалликами, расположенными строго параллельно другъ другу. При измѣреніи на гоніометрѣ констатировано развитіе формъ {101}, {110}, {011}, {001}, {111}, {121} и {211}. При отраженіи освѣщается большая часть полусферы. Рефлексы очень неопредѣленны и расплывчаты, хотя достаточно ярки. Точность измѣреній не болѣе 10′ Послѣ этого опыта та же полусфера кристаллизовалась въ пересыщенномъ растворѣ при t=0°C въ продолженіи $3^1/_2$ ч. Наросшіе кристалики довольно значительно увеличились въ своихъ размѣрахъ, рефлексы граней улучшились, но новыхъ формъ не образовалось. Наконецъ, тотъ же полушаръ былъ погруженъ снова въ насыщенный растворъ, гдѣ и оставался 4 дня при t=19°C. Послѣ этого онъ былъ измѣренъ на гоніометрѣ. Шаръ совершенно обросъ кристалломъ съ хорошо образованными большими гранями, представлявшими изъ себя все ту же комбинацію, исключая формъ {001} и {211}, которыя совершенно исчезли, а также почти исчезла и грань {121}, которая была представлена только въ видѣ очень неопредѣленнаго и слабаго отсвѣта на мѣстѣ грани (121). Такимъ образомъ, при кристаллизаціи шара получилась гораздо болѣе богатая комбинація, но въ то же время ни разу не наблюдалось развитія энигматическихъ граней, такъ какъ образовавшіяся грани всѣ принадлежали къ формамъ съ раціональными и притомъ простыми символами (съ индексами не болѣе 2).

Таблица 2.

Таблица энигматическихъ граней кристалловъ з K_2 Mo O_4. Co_2 (Mo O_4)$_3$. 4 Mo O_3 + 10 H_2O.

Обозначенія на діаграммѣ.	φ измѣренное.	Точность отсчета для φ.	ρ измѣренное.	Точность отсчета для ρ
A	5°59′	0°11′	77°53′	0°42′
B	7°59′	0°07′	60°04′	0°34′
C	13°10′	0°40′	73°15′	1°00′
D	38°40	0°17′	42°37′	0°14′
E	43°20′	0°11′	64°41′	0°11′
F	49°59′	0°09′	84°59′	0°33′
G	151°15′	0°07′	69°43′	0°03
H	152°31′	0°15′	20°57′	0°11′
	173°34′	0°34′	84°45′	0°20′
K	177°36′	0°15′	89°30′	0°15′

[1]) Матеріалъ по изслѣдованію энигматич. граней этого соединенія былъ любезно сообщенъ мнѣ М. К. Еліашевичемъ.

[1]) Лѣвая половина окружности. Энигматическія грани отмѣчены буквами A—K. Грань E наблюдалась два раза.

Дальнѣйшіе опыты кристаллизаціи кобальти-амин-хлоро-диметил-гліоксимина доказываютъ, косвеннымъ образомъ, ирраціональность энигм. граней.

Прежде всего слѣдовало выяснить будетъ ли расти энигмат. грань въ насыщенномъ растворѣ при дальнѣйшей кристаллизаціи. Для этого кристаллъ съ гранью *b* былъ прикрѣпленъ воскомъ къ нити и подвѣшенъ въ пересыщенномъ растворѣ при t=16,3°C. Кристаллизація велась въ продолженіи $3^1/_2$ ч. Послѣ этого кристаллъ былъ измѣренъ на гоніометрѣ. Рефлексы всѣхъ граней остались прежняго достоинства и въ положеніи энигматической грани замѣтнаго измѣненія не произошло. Однако, на ней начали наростать мелкіе кристаллики, расположенные совершенно неправильно. Затѣмъ кристаллъ былъ снова погруженъ въ насыщенный растворъ, гдѣ и оставался 15 часовъ. Послѣ этого онъ былъ снова измѣренъ. Теперь можно было наблюдать заростаніе довольно большого участка энигм. грани параллельно оріентированными кристаллами, которые увеличились настолько, что ихъ можно было ясно видѣть простымъ глазомъ. Эти наросшіе кристаллы въ своемъ комплексѣ не имѣли энигм. грани, а представляли комбинацію {101}, {011}, {110}. Сама энигм. грань не измѣнила своего положенія, но, конечно, рефлексъ ея ухудшился благодаря заростанію большого ея участка.

То же самое явленіе заращиванія энигм. грани параллельно оріентированными мелкими кристаллами наблюдалось послѣ погруженія кристалла съ гранью *a* въ пересыщенный растворъ. Въ этомъ случаѣ наростающіе кристаллики располагались болѣе равномѣрно по всей поверхности грани. Кристаллъ съ гранью *a* былъ подвѣшенъ въ пересыщенный растворъ на 15 м. и послѣ этого рефлексъ энигм. грани значительно ухудшился и сама грань при отраженіи получила видъ слабо блестящей поверхности сплошь усѣянной черными пятнами. При полученіи отраженія отъ граней {101}, {011}, {110} разные участки этой поверхности давали также рефлексы.

Энигматическая грань *f* была наложена на грань {101} другого кристалла и между ними была помѣщена капля насыщеннаго раствора. Черезъ 10 минутъ растворъ былъ удаленъ кусочкомъ фильтр. бумаги. На грани {101} можно было послѣ этого наблюдать ясное углубленіе на мѣстѣ соприкосновенія съ энигм. гранью, а на послѣдней отложеніе вещества въ видѣ микроскопическихъ кристалликовъ.

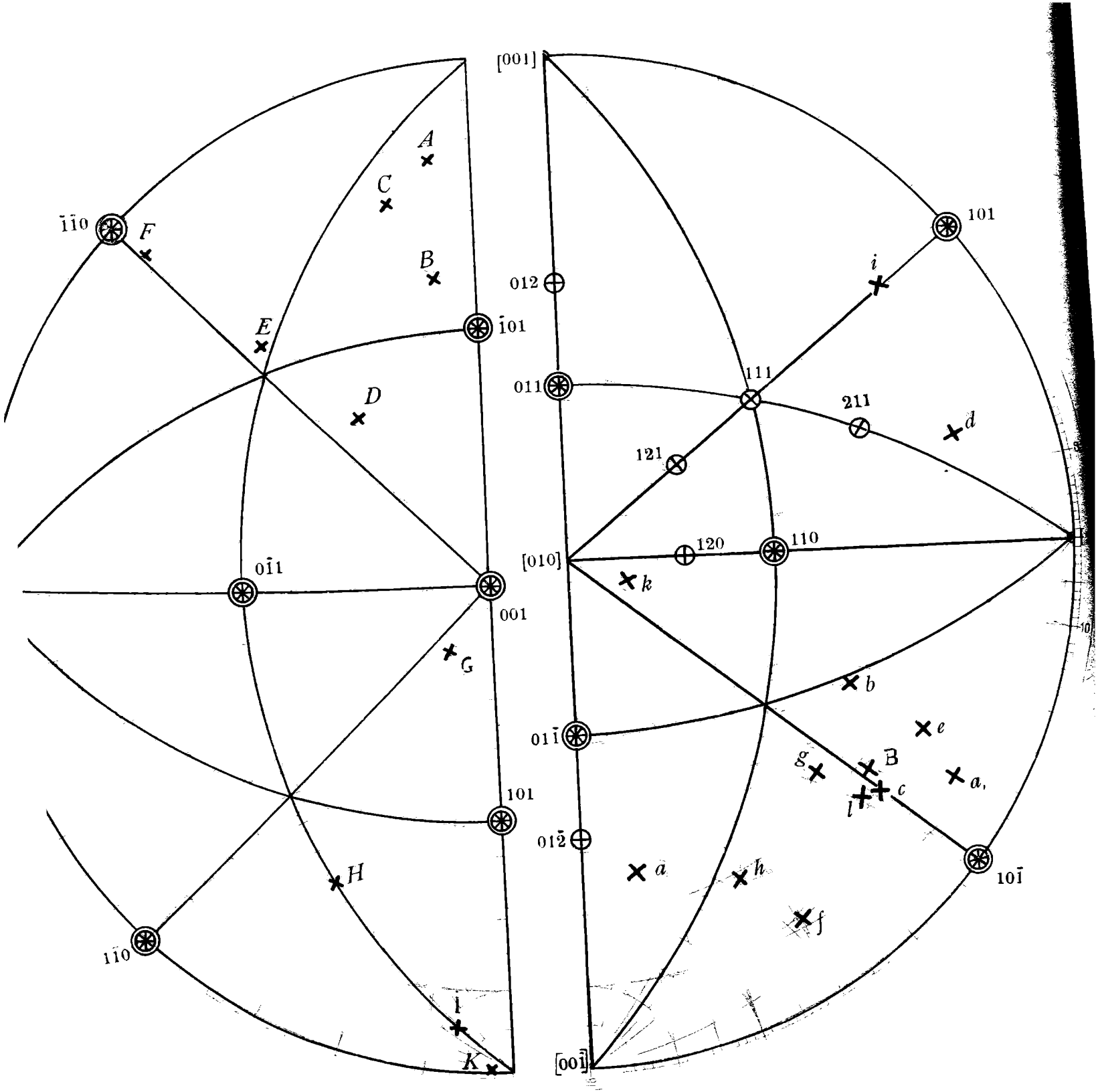
Кристаллъ съ энигм. гранью *e* былъ погруженъ на 10 минутъ въ дистиллированную воду; затѣмъ обтертъ и измѣренъ на гоніометрѣ. Замѣчено сильное раствореніе раціональныхъ граней, и лишь незначительное сравнительно измѣненіе энигм. грани. Рефлексы всѣхъ граней конечно сдѣлались гораздо хуже, причемъ вокругъ рефлексовъ раціональныхъ граней расположилась масса рефлексовъ вициналоидовъ, въ то время какъ рефлексъ отъ энигм. грани сдѣлался только нѣсколько расплывчатымъ. Рефлексовъ отъ вициналныхъ плоскостей вокругъ него не наблюдалось совершенно.

Всѣ вышеизложенные опыты показываютъ, что энигм. грани являются гранями со сложными символами. Въ самомъ дѣлѣ, при наращиваніи изолированныхъ кристалловъ въ насыщенномъ растворѣ энигм. грани не растутъ какъ таковыя, а покрываются группами мелкихъ кристалликовъ. При контактовой кристаллизаціи энигм. грани съ гранью простого символа, замѣчаются тѣ же явленія какъ при контактѣ раціональной и отшлифованной (ирраціональной) грани. Энигм. грани растворяются меньше, чѣмъ грани съ простыми символами [1]).

Здѣсь я не считаю умѣстнымъ давать какое-нибудь объясненіе возникновенію и причинамъ образованія энигматическихъ граней, такъ какъ о ихъ природѣ возможны пока только болѣе или менѣе остроумныя догадки, требующія опытной провѣрки.

---

[1]) См. статьи Е. С. Федорова относящіяся къ опытамъ по различію растворимости граней и мои статьи по кристаллизаціи шаровъ въ краткихъ сообщеніяхъ т. I Записки Горн. Инст.


[001]
101
012
011
111
211
121
120
110
[010]
01$\bar{1}$
10$\bar{1}$
01$\bar{2}$
[00$\bar{1}$]
$\bar{1}\bar{1}$0
$\bar{1}$01
0$\bar{1}$1
001
101
1$\bar{1}$0
A
B
C
D
E
F
G
H
K
a
b
c
d
e
f
g
h
i
k
l