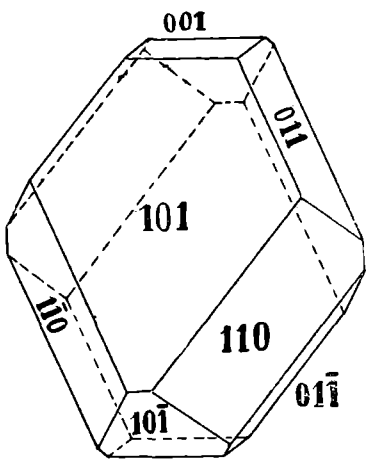
27 Изслѣдованіе кристалловъ двухъ двойныхъ солей молибденовой кислоты.

М. К. Еліашевичъ.

(Доложено 11 мая 1909 г.).

Двойныя соли молибденовой кислоты, кобальто-каліевая и кобальто-аммоніевая, были получены профессоромъ Курнаковымъ и переданы въ Минералогическій Институтъ для кристаллографическаго изслѣдованія. Зеленый цвѣтъ слабаго раствора этихъ соединеній переходитъ въ вишнево-красный при дальнѣйшемъ раствореніи вещества или при достаточномъ увеличеніи толщины разсматриваемаго слоя. Кристаллизація обѣихъ веществъ велась при ком-



Фиг. 1.

натной температурѣ (до 20°С.) изъ воднаго раствора. При этихъ условіяхъ изъ раствора выдѣлялись небольшіе, очень мало прозрачные кристаллы въ видѣ зеренъ съ блестящими гранями (maximum толщины кристалловъ—2 mm.). При ближайшемъ изслѣдованіи оказалось, что кристаллы этихъ солей принадлежатъ къ моноклинной сингоніи, ромбопризматическому классу симметріи.

Кристаллы каліевой соли.

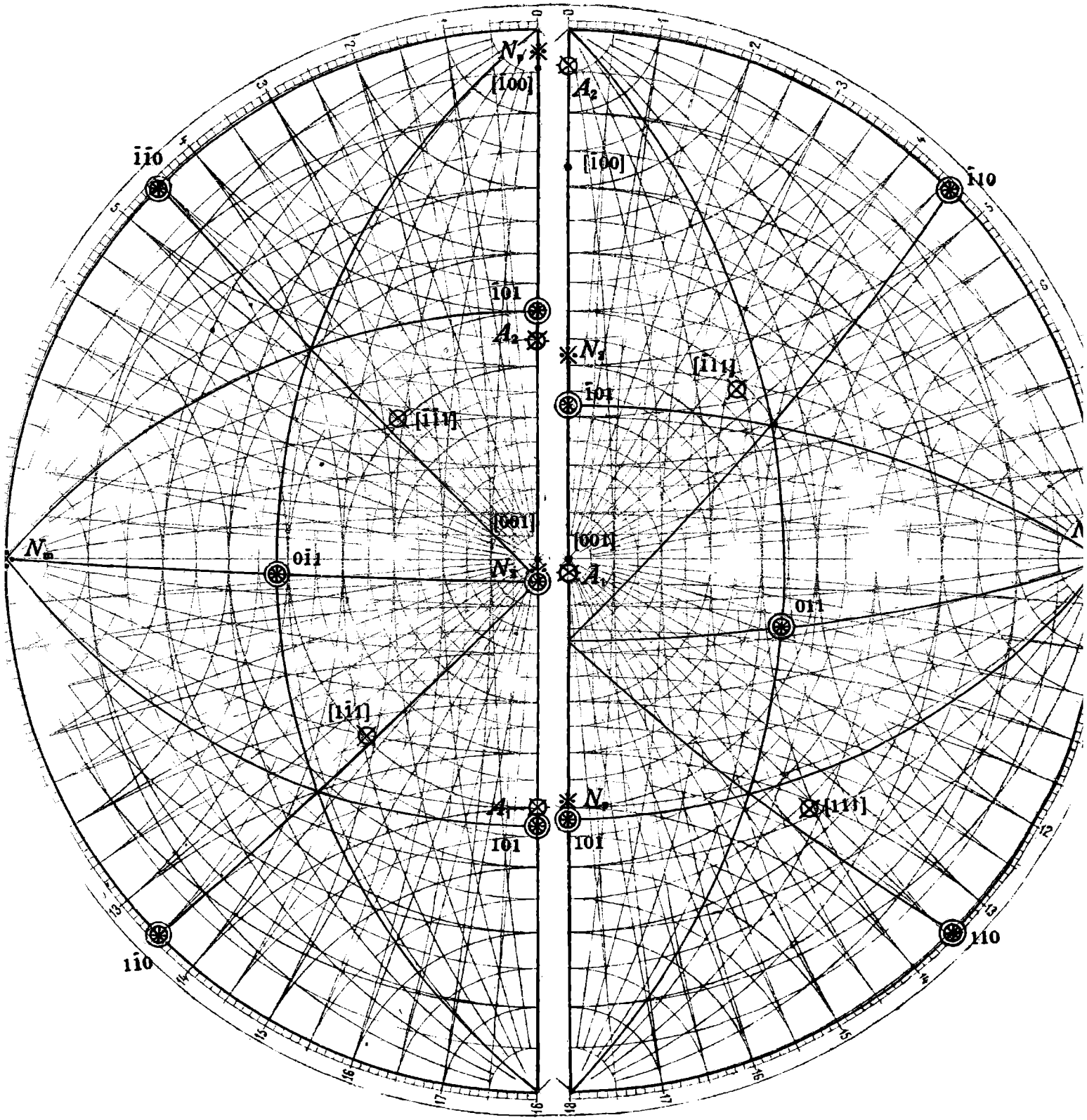
Кристаллы (фиг. 1) $3\,K_2\,Mo\,O_4\,.\,Co_2\,(Mo\,O_4)_3\,.\,4\,Mo\,O_3 + 10\,H_2\,O$ по внѣшему виду можно раздѣлить на 2 группы: кристаллы первой группы нѣсколько вытянуты по оси [001], кристаллы же второй—пластинчаты по $\{\bar{1}01\}$. Однако, рѣзкаго различія между этими группами нѣтъ, и въ пластинчатыхъ кристаллахъ можно замѣтить небольшую вытянутость по [001], и наоборотъ, въ вытянутыхъ кристаллахъ грани $[\bar{1}01]$ почти всегда имѣютъ наибольшую величину сравнительно съ размѣрами другихъ граней. Грани {011} наблюдались въ видѣ тонкихъ полосокъ или вмѣсто нихъ было закругленіе; то же можно сказать про грани {001}, имѣвшія видъ маленькихъ четырехугольниковъ.

Плоскостями роста въ большинствѣ случаевъ были грани $\{\bar{1}01\}$. Около 25% кристалловъ росли на особыхъ энигматическихъ [1]) граняхъ; гораздо рѣже плоскостями роста были грани {110}. Иногда вмѣсто плоскости роста наблюдалась зеркальная кривая поверхность, представлявшая слѣпокъ стѣнки кристаллизатора. Плоскости роста отличались отъ другихъ граней своей матовой поверхностью, на которой наблюдались иногда вдавленныя скелетообразныя фигуры. Несмотря на матовость плоскостей роста рефлексы отъ нихъ почти всегда были лучше чѣмъ отъ другихъ, блестящихъ, граней, такъ какъ на первыхъ не развивалось вициальныхъ плоскостей.

Всѣ измѣренія кристалловъ сдѣланы на универ-

---

[1]) См. статью Д. Н. Артемьева „Энигматическія грани нѣкоторыхъ кристалловъ“, помѣщ. въ этомъ же выпускѣ.



$3\,K_2Mo\,O_4 . Co_2(Mo\,O_4)_3 . 4\,MoO_3 + 10\,H_2O$

$3\,K_2Mo\,O_4 . Co_2(Mo\,O_4)_3 . 4\,MoO_3 + 1$

сальномъ гоніометрѣ Е. С. Федорова. Всего измѣрено было 20 кристалловъ, причемъ всѣ они юстировались поясу [001]. Кромѣ того, было измѣрено еще 15 кристалловъ для опредѣленія положенія энигматическихъ граней. Результаты измѣреній граней комплекса приведены въ слѣдующей таблицѣ:

φ—уголъ повор. около горизонт. оси.							ρ—уголъ повор. около вертик. оси.						
Индексы.	Измѣренія. Mesures.			Вычисленія Calc.		Средняя точность отсчета.	Измѣренія. Mesures.			Вычисленія Calc.		Средняя точность отсчета.	Индексы.
	Min.	Max.	Среднее Med.		△		Min.	Max.	Среднее Med.		△		
[$\bar{1}$00]				0°00′						90°00′			[$\bar{1}$00]
($\bar{1}$01)				0°00′			50°01′	50°05′	50°04′	50°04′	осн.	5′	($\bar{1}$01)
(101)				180°00′			53°22′	53°43′	53°31′	53°31′	осн.	10′	(101)
(011)	92°22′	94°40′	93°38′	93°31′	7′	15′	49°45′	53°09′	51°57′	52°07′	10′	15′	(011)
(110)	134°31′	135°42′	134°46′	134°46′	осн.	8′				90°00′			(110)
(001)				90°00′		—	4°22′	4°47′	4°35′	4°31′	4′	10′	(001)

Рефлексы отъ граней получались самые разнообразные. Зеркальныя грани (дававшія единичные рефлексы) встрѣчались довольно рѣдко. Чаще всего они наблюдались на очень мелкихъ кристаллахъ, когда, повидимому, не успѣвали еще развиться вициальныя плоскости; въ болѣе крупныхъ кристаллахъ зеркальныя грани почти не встрѣчались. Въ большинствѣ случаевъ наблюдалось развитіе вициальныхъ плоскостей, рефлексы отъ которыхъ образовывали разнообразныя фигуры. Очень часто вициальныя плоскости совершенно замѣщали раціональную грань и рефлекса отъ нея не было.

Въ зависимости отъ точности опредѣленія истиннаго положенія грани по ея вициналоидамъ, эти послѣдніе можно раздѣлить на двѣ группы: правильные вициналоиды и неправильные. Правильными вициналоидами я называю такіе, плоскости которыхъ располагаются симметрично вокругъ раціональной грани, и рефлексы которыхъ образуютъ фигуры, обладающіе извѣстной симметріей, такъ что найти геометрическій центръ ихъ не представляетъ затрудненій. Опытъ показываетъ, что этотъ центръ и есть мѣсто рефлекса замѣщенной грани. При такомъ опредѣленіи положенія грани, въ зависимости отъ угла наклона къ ней вициальныхъ плоскостей, можно было ручаться за точность измѣренія въ 4—11 минутъ (считая діаметръ рефлекса отъ зеркальной поверхности=11 минутамъ). Затрудненія при нахожденіи центра фигуры возникали въ тѣхъ случаяхъ, когда вмѣсто всего круга или эллипса изъ рефлексовъ наблюдалась только часть кривой въ видѣ дуги равной половинѣ, а иногда даже четверти окружности. Въ такихъ случаяхъ приходилось представить себѣ положеніе остальной части кривой и находить ея центръ. Конечно, точность отсчета при этомъ значительно понижалась. Правильность предположенія, что рефлексъ искомой грани долженъ находиться въ центрѣ кривой, а не на ней, подтверждается опытомъ. Точность отсчета уменьшалась еще въ тѣхъ случаяхъ, когда фигура изъ рефлексовъ принимала такіе размѣры, что выходила за предѣлы поля зрѣнія.

Въ группу неправильныхъ вициналоидовъ я включаю всевозможныя комбинаціи изъ нѣсколькихъ вициальныхъ плоскостей, расположенныхъ безъ всякой симметріи. Въ общемъ случаѣ здѣсь приходилось брать отсчетъ по геометрическому центру фигуры, но уже безъ всякаго ручательства за то, что центръ

этотъ будетъ мѣстомъ рефлекса искомой грани. Въ такихъ случаяхъ часто отсчеты по лимбамъ сильно (до 2°) расходились со средними или вычисленными углами для этой же грани. Иногда грани давали расплывчатые сигналы въ видѣ яркихъ пятенъ, и тогда приходилось брать отсчетъ по самому яркому мѣсту сигнала.

Для вычисленія были приняты за основные слѣдующіе углы:

Индексы.	Углы.		Средн. погр.	Средн. вѣр. погр.
(110)		$4^0 46'$	$0^0 00',7$	$0^0 00',5$
(101)	ρ	$53^0 31'$	$0^0 05',2$	$0^0 03',5$
$(\bar{1}01)$	ρ	$50^0 04'$	$0^0 00',8$	$0^0 00',5$

Уголъ φ для [010] принятъ $= 0°00$

При такой установкѣ кристалловъ были вычислены геометрическія константы:

$$a_1 = 1{,}27341$$
$$a_3 = 0{,}07884$$
$$a_4 = 1{,}28382$$

При установкѣ символовъ граней были примѣнены правила, изложенныя въ статьѣ Е. С. Федорова, озаглавленной: „Allgemeinste Krystallisationsgesetze und die darauf fussende eindeutige Aufstellung der Krystalle“ [1]). Согласно той же статьѣ для данныхъ кристалловъ можно вывести символъ комплекса:

$$\begin{matrix} 4\,(0)+4\cdot \\ 61 \\ +\,{}^1/_2 \end{matrix}$$

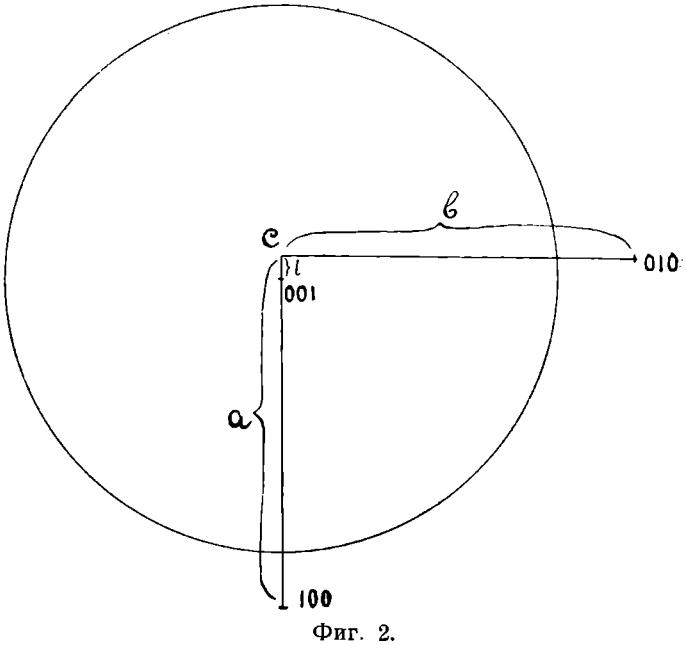
Такая установка кристалловъ ясно показываетъ положительный характеръ ихъ эллипсоида сингоніи.

Полную наблюдавшуюся комбинацію можно выразить символами:

D {110} {101} $\{\bar{1}01\}$ {011}; H {001}

При такой установкѣ ясно видна октаэдрическая страктура кристалловъ этого вещества. Плотности сѣтокъ найдены графическимъ способомъ [1]):

Индексы.	{101}	{011}	$\{\bar{1}01\}$	{110}	{001}	{100}
Число паръ гр.		2	1	2		
Плотн. сѣтокъ.	1,56	1,44	1,32	1,14	0,98	0,0



Фиг. 2.

Величины трехъ константъ для построенія полярныхъ плотностей сѣтокъ [1]) всѣхъ граней при $r = 1$, слѣдующія (фиг. 2):

$$a = 1{,}28$$
$$b = 1{,}28$$
$$l = 0{,}08$$

Вычисленія реальной и идеальной цѣнъ установокъ ясны изъ слѣдующей таблицы:

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. usw. B. XXXVIII, H. 4 и 5, s. 322. Arb. v. E. von Fedorow.

[1]) См. статью Е. С. Федорова „Изображеніе структуры кристалла векторіальными кругами“, Записки Горн. Института, томъ I, вып. 4, № 26.

№№ Комбинацій.	Индексы развитыхъ граней (паръ граней).					Число кристалл. I-го вида.	Число кристалл. II-го вида.	Сумма паръ граней.	R Для одного крист.	R Для суммы крист.	J Для одного крист.	J Для суммы крист
I	$(\bar{1}01)$	(011)	(101)	(110)	(001)	44	29	7·73=511	9,02	658,46	9,02	658,46
II	$(\bar{1}01)$		(101)	(110)	(001)		9	5·9=45	6,14	55,26	6,90	62,10
III	$(\bar{1}01)$	(011)	(101)	(110)		8	9	6.17=102	8,04	136,68	8,04	136,68
IV	$(\bar{1}01)$		(101)	(110)				4.1=4	5,16	5,16	5,76	5,76
	100	90	100	100	82	53	47	662	Σ = 855.56		Σ = 863.00	
						100						

Вѣроятность установки, вычисленная по формулѣ:

$$W = \frac{R}{J} \cdot \frac{arc\ tg\ z}{90^\circ} \quad sn\,\alpha\ sn\beta\ cos\ (A - \gamma)$$

равна:

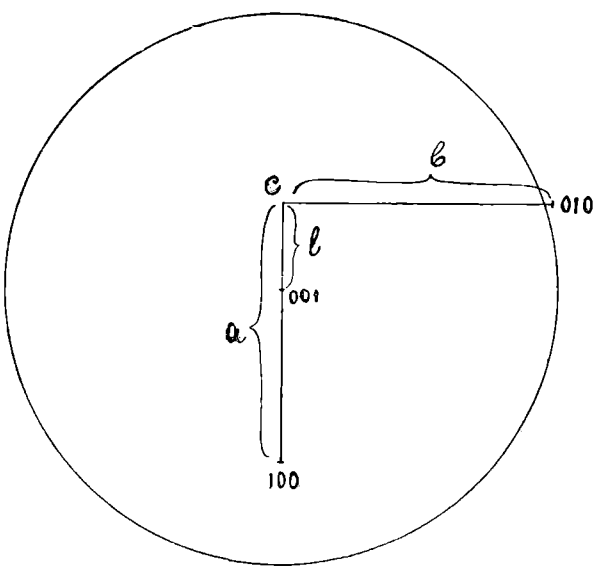
$$W = \frac{855,\ 56}{863,\ 00} \quad sn\ 85^\circ 29' = 0{,}9883$$

Отклоненіе отъ полной достовѣрности – 0,01.

Кристаллы аммоніевой соли.

Кристаллы $3(Am_2MoO_4).Co_2(Mo\ O_4)\ 4MoO_3+10H_2O$ обладаютъ небольшой пластинчатостью по грани $\{\bar{1}01\}$, на которой они почти всегда и растутъ. Всѣ остальныя грани развиты довольно равномѣрно и кристаллы близки къ типическимъ многогранникамъ (фиг. 4). Очень рѣдко плоскостями роста были грани $\{110\}$, а также энигматическія грани; эти послѣднія на аммоніевыхъ кристаллахъ встрѣчаются рѣже чѣмъ на каліевыхъ.

Всѣ измѣренія граней сдѣланы на универсальномъ гоніометрѣ Е. С. Федорова. Кристаллы аммоніевой соли образованы еще хуже, чѣмъ кристаллы каліевой соли; вслѣдствіе этого пришлось ограничиться измѣреніемъ очень немногихъ кристалловъ, образованныхъ сравнительно лучше другихъ. Измѣрено было кристалловъ. Для вычисленій приходилось брать за основные не средніе углы между наблюденными, а лучшіе въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ.



Фиг. 3.

Результаты вычисленій приведены въ слѣдующей таблицѣ:

φ							ρ						
Индексы.	Измѣренія. Mesures.			Вычисленія Calc.		Средняя точность отсчета	Измѣренія. Mesures.			Вычисленія Calc.		Средняя точность отсчета.	Индексы.
	Min.	Max.	Среднее Med.		△		Min.	Max.	Среднее Med.		△		
[$\bar{1}$00]				0°00′						90°00′		—	[$\bar{1}$00]
($\bar{1}$01)				0°00′			32°38′	32°49′	32°38′	32°38′	осн.	10′	($\bar{1}$01)
(101)				180°00′			51°09′	52°10′	51°37′	51°37′	осн.	15′	(101)
(011)	106°50′	108°14′	107°32′	107°36′	4′	40′	44°30′	46°09′	45°16′	45°48′	32′	40′	(011)
(110)	44°06′	44°10′	44°08′	44°08′	осн.	5′				90°00′			(110)

Рефлексы отъ граней получались весьма разнообразные. Единичные рефлексы почти никогда не встрѣчались, даже при измѣреніи мелкихъ кристалловъ. Правильные вициналоиды также встрѣчались очень рѣдко. Обыкновенно рефлексы имѣли видъ неопредѣленныхъ фигуръ или просто расплывчатыхъ пятенъ. Иногда, при неправильныхъ вициналоидахъ, надо было брать отсчетъ по наиболѣе яркому рефлексу, а не по геометрическому центру фигуры, такъ какъ при такомъ измѣреніи отсчетъ получался болѣе точный, и можно было предполагать, что наиболѣе яркій рефлексъ принадлежитъ измѣряемой грани.

Для вычисленій были приняты за основные слѣдующіе углы:

Индексы.	У г л ы.	
(110)		44°08′
(101)	ρ	51°37′
($\bar{1}$01)		32°38′

Для грани ($\bar{1}$01) уголъ , принимался $= 0°00'$

При такой установкѣ были вычислены геометрическія константы:

$$a_1 = 0{,}95140$$
$$a_3 = 0{,}31104$$
$$a_4 = 0{,}98062$$

Символъ комплекса:

$$\begin{matrix} 4\,(0) + 17 \\ 53 \\ +1 \end{matrix}$$

Изъ установки кристалловъ, данной на діаграммѣ, ясно, что ихъ эллипсоидъ сингоніи отрицателенъ. Комбинація была всегда одна и та же:

$$D\,\{110\}\,\{101\}\,\{\bar{1}01\}\,\{011\}.$$

При такой установкѣ ясна октаэдрическая структура кристалловъ, для которой и были вычислены графическимъ способомъ плотности сѣтокъ слѣдующихъ граней:

Идексы.	{$\bar{1}$01}	{011}	{101}	{110}	{100}	{001}
Число паръ гр.		2		2		1
Плотн. сѣтокъ.	2,76	1,88	1,46	2,04	1,02	0,88

Ясно, что реальная цѣна установки равна идеальной.

Для составленія чертежа полярной рѣшетки найдены слѣдующія ея элементы (фиг. 3):

$$a = 0{,}94$$
$$b = 0{,}98$$
$$l = 0{,}31$$
$$r = 1$$

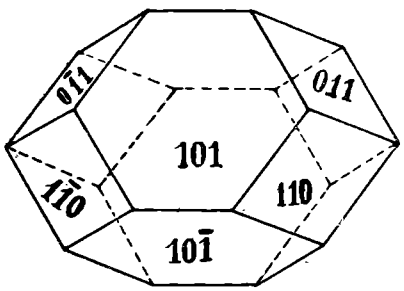
Вѣроятность установки, вычисленная по формулѣ:

$$W = \frac{R}{J} \quad \frac{arc\ tg\ z}{90^0} \quad sn\,\alpha\, sn\,\beta \quad cos\ (A - \gamma)$$

равна:

$$W = 1\,.\,sn\ 72^0 43' = 0{,}9548$$

Отклоненіе отъ полной достовѣрности $= 0{,}04$.



Фиг. 4.

Для изслѣдованія изоморфизма этихъ двухъ соединеній былъ произведенъ слѣдующій опытъ: кристаллъ каліевой соли подвѣшивался въ насыщенный растворъ аммоніевой соли; оказалось что, послѣ минутнаго пребыванія въ этомъ растворѣ, кристаллъ покрылся кристаллической коркой, состоявшей изъ мелкихъ кристалликовъ, оріентированныхъ совершенно неправильно, т. е. аммоніевая соль кристаллизовалась на кристаллѣ каліевой соли такъ же, какъ и на всякомъ постороннемъ тѣлѣ внесенномъ въ растворъ. Такимъ образомъ изоморфизма этихъ солей доказать не удалось.

Оптическія свойства.

Оптическія свойства кристалловъ этихъ веществъ были изслѣдованы на поляризаціонномъ микроскопѣ. Въ виду малой прозрачности обоихъ соединеній препараты изготовлялись слѣдующимъ образомъ: на предметное стеклышко помѣщалась капля нѣсколько разбавленнаго раствора; когда, по прошествіи нѣкотораго времени, осаждались достаточно крупные кристаллики, остальной растворъ осторожно удалялся фильтровальной бумагой. Результаты оптическаго изслѣдованія показали, что кристаллы принадлежатъ къ моноклинной сингоніи, тогда какъ по измѣреніямъ, вслѣдствіе несовершенства образованія граней, кристаллы можно ошибочно принять за триклинные. Кристаллы обоихъ соединеній обладаютъ довольно яснымъ плеохроизмомъ. Въ каліевыхъ кристаллахъ цвѣта по осямъ оптическаго эллипсоида Френеля:

по Nm — буровато-желтый,
— Np — буровато-зеленый,
— Ng — голубой.

Въ аммоніевыхъ кристаллахъ по осямъ

Nm — голубой,
Np — фіолетово-розовый,
Ng — зеленый.

Кристаллы каліевой соли оптически нейтральны: уголъ между оптическими осями $2V = 90°$

Кристаллы аммоніевой соли оптически положительны, и уголъ между оптическими осями $2V = +88°$

Въ заключеніе считаю необходимымъ прибавить, что всѣ эти работы производились подъ непосредственнымъ руководствомъ Д. Н. Артемьева, которому и приношу свою искреннюю благодарность.