

3. Кристаллы мѣднаго купороса и ихъ структура.

Д. Н. Артемьевъ.

(Съ 1 діаграммой).

(доложено 25 января 1910 г.).

Кристаллы $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ были изслѣдованы нѣсколькими авторами. Наиболѣе полное изслѣдованіе кристалловъ этого соединенія было произведено сравнительно въ недавнее время Th. V. Barker'омъ въ лабораторіи Р. Groth'a.

Болѣе старыя измѣренія относятся къ работамъ Kupffer'a и Miller'a ¹⁾.

Кристаллы мѣднаго купороса принадлежать, какъ извѣстно, къ пинакоидальному классу триклинной сингоніи. $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется (при $t^\circ =$

$= +20^\circ\text{C}$) изъ воднаго раствора въ очень хорошо образованныхъ толстотабличатыхъ кристаллахъ. Обыкновенно, плоскостью роста служить одна изъ граней $\{11\bar{1}0\}$ (при установкѣ, приведенной у Groth'a (110). Гораздо рѣже плоскостью роста является грань $\{1101\}$ (по установкѣ Groth'a $\bar{1}11$).

3 лучшихъ кристалла $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ были измѣрены на универсальномъ гониометрѣ Е. С. Федорова и результаты измѣреній приведены на слѣдующей таблицѣ:

Таблица измѣреній кристалловъ $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ на универсальномъ гониометрѣ Е. С. Федорова.

Ф				Р			
Символы граней.	Измѣренія, среднее.	Вычисленія.	Δ	Измѣренія, среднее.	Вычисленія.	Δ	Символы граней.
$\bar{1}000$	$10^\circ 50'$	$10^\circ 53'$	$-0^\circ 03'$	$90^\circ 00'$	$90^\circ 00'$	—	$\bar{1}000$
$\bar{1}110$	$64^\circ 03'$	Осн.	—				$\bar{1}110$
0110	$90^\circ 00'$	$90^\circ 00'$	—				0110
1110	$120^\circ 52'$	$120^\circ 55'$	$-0^\circ 03'$				1110
2110	$143^\circ 34'$	$143^\circ 33'$	$+0^\circ 01'$				2110
$\bar{2}011$	$27^\circ 09'$	$27^\circ 18'$	$-0^\circ 09'$	$47^\circ 57'$	$47^\circ 58'$	$-0^\circ 01'$	$\bar{2}011$
$\bar{1}011$	$42^\circ 55'$	$43^\circ 14'$	$-0^\circ 19'$	$30^\circ 23'$	$30^\circ 22'$	$+0^\circ 01'$	$\bar{1}011$
1011	$165^\circ 00'$	$164^\circ 55'$	$+0^\circ 05'$	$35^\circ 41'$	$35^\circ 36'$	$+0^\circ 05'$	1011
2011	$176^\circ 33'$	$176^\circ 24'$	$+0^\circ 09'$	$51^\circ 29'$	$51^\circ 24'$	$+0^\circ 05'$	2011
$\bar{2}\bar{1}01$	$217^\circ 23'$	$217^\circ 35'$	$-0^\circ 12'$	$57^\circ 52'$	$57^\circ 37'$	$+0^\circ 15'$	$\bar{2}\bar{1}01$
$\bar{1}\bar{1}01$	$303^\circ 43'$	Осн.	—	$37^\circ 34'$	Осн.	—	$\bar{1}\bar{1}01$
$\bar{2}\bar{1}01$	$331^\circ 38'$	Осн.	—	$48^\circ 15'$	Осн.	—	$\bar{2}\bar{1}01$

¹⁾ Литературу см. Р. Groth. Chemische Krystallographie. II Т. 1908. с. 419—421.

При вычисленіяхъ была принята та же самая установка, которая дана у Groth'a.

За основные для вычислений были приняты слѣдующіе углы:

	Средняя погрѣшн.	Средняя вѣроятн. погрѣшн.	Символы Groth'a.
φ для $\bar{1}110$ — $64^\circ 03'$	$0^\circ 02',_{44}$	$0^\circ 01',_{65}$	(110)
φ для $\bar{1}101$ — $303^\circ 43'$	$0^\circ 04',_9$	$0^\circ 03',_{31}$	($\bar{1}11$)
ρ для $\bar{1}101$ — $37^\circ 34'$	$0^\circ 03',_{07}$	$0^\circ 02',_{04}$	($\bar{1}11$)
φ для $\bar{2}101$ — $331^\circ 38'$	$0^\circ 02',_{73}$	$0^\circ 01',_{84}$	($\bar{1}21$)
ρ для $\bar{2}101$ — $48^\circ 15'$	$0^\circ 03',_{27}$	$0^\circ 02',_{20}$	($\bar{1}21$)

Были вычислены геометрическія константы на основаніи моихъ данныхъ и по даннымъ Barker'a.

Основные углы Barker'a.

$100 : 010 = 79^\circ 6'$
$100 : 110 = 26^\circ 7'$
$010 : 011 = 64^\circ 58'$
$011 : 0\bar{1}1 = 56^\circ 59'$
$100 : 011 = 69^\circ 59'$

Перечисливъ тѣ же углы на сферическія координаты φ и ρ , и принимая гипотексагональную установку, получаемъ:

Прав. уст. Groth			
0110 (100)	90°	90°	
$\bar{1}000$ (010)	$10^\circ 54'$	90°	

Прав. уст. Groth

$\bar{1}110$ (110)	$63^\circ 53'$	90°
$\bar{1}011$ (011)	$43^\circ 6'$	$30^\circ 04'$
1011 (011)	$165^\circ 34'$	$35^\circ 48'$

Вычисливъ по этимъ и моимъ даннымъ геометрическія константы, получаемъ:

	Артемьевъ.	Barker.
a_1	1,0411	1,0353
a_2	0,1075	0,1079
a_3	0,2938	0,2876
a_4	0,5590	0,5604
a_5	-0,1321	-0,1378

Какъ видно изъ этого, расхожденія въ геометрическихъ константахъ замѣчаются уже въ сотыхъ, такъ что особенно точныя вычисленія константъ, повидимому, не играютъ существенной роли въ смыслѣ характеристики комплекса.

Такое заключеніе можно вывести изъ того, что при моихъ измѣреніяхъ рефлексы граней были довольно хорошаго достоинства, такъ что почти всегда можно было ручаться за точность до 5—10 минутъ.

Для правильной установки было пересмотрѣно 50 кристалловъ мѣднаго купороса и результаты такого пересмотра, а также плотности сѣтокъ граней, опредѣленные по таблицамъ, составленнымъ В. И. Соколовымъ и мною ¹⁾, приведены ниже.

Таблица пересмотра 50 кристалловъ $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Число кристалловъ.		3	5	1	12	6	3	2	2	6	1	4	4	1	Сумма паръ граней. s.	Квадраты плотностей сѣтокъ. r.	s. r
Символы граней.	1000	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	50	3,78	189,00
	0110	1	1	1	1	1	1	1	1	1	—	1	1	—	48	1,08	51,84
	0011	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	1,04	0
	1110	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	50	1,00	50,00
	1011	1	1	1	1	1	—	—	—	1	—	—	—	1	34	0,84	28,56
	1011	1	—	1	—	—	1	1	1	—	—	—	—	—	22	0,82	9,02
	1110	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	50	0,76	38,00
	0101	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1	—	—	—	1	0,75	0,75
	1101	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	50	0,74	37,00
	2110	—	—	—	1	—	1	—	—	—	—	1	—	—	19	0,64	12,16
	2101	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	50	0,63	31,50
	1101	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0,56	0
	2011	1	1	1	1	1	—	1	1	1	1	—	1	1	43	0,54	23,22
	2011	1	1	1	—	1	1	1	1	—	1	—	—	—	23	0,49	11,27
	2101	1	1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9	0,35	3,15
Число паръ гран.		11	10	10	9	9	9	9	9	8	8	7	7	7	$\Sigma s. r = 485,47$		

¹⁾ В. И. Соколовъ и Д. Н. Артемьевъ.—Опредѣленіе плотностей сѣтокъ кристаллическихъ граней безъ помощи построенія.—Зап. Горн. Инст., т. II, в. 5, 1910. стр. 333.

Для вычисленія ΣJ служить слѣдующая табличка:

n	J	k	ΣJ_{nk}
7	9,32	9	83,88
8	10,07	7	70,49
9	10,81	25	270,25
10	11,45	6	68,70
11	12,08	3	36,24

$\Sigma J = 529,56$, гдѣ n—число

паръ граней въ идеальномъ порядкѣ по плотностямъ сѣтокъ; J—идеальная цѣна установки для 1-го кристалла съ n парами граней; k—число кристалловъ и ΣJ_{nk} —идеальная цѣна установки для k кристалловъ по n паръ граней.

$$\frac{\Sigma R}{\Sigma J} = \frac{485,47}{529,56} = 0,92; W = 0,92 \text{ cs } 12^\circ \text{ cs } 4^\circ 30' \text{ cs } 13^\circ.$$

Прилагаемая діаграмма составлена для правильной установки кристалловъ. Для перехода къ этой установкѣ отъ установки Groth'a и обратно могутъ служить слѣдующіе детерминанты трансформации:

символы, приведенные въ статьѣ: $\begin{matrix} 1000 & 0110 & 0011 & 1110 & 1011 & 1011 & 1110 & 0101 & 1101 & 2110 & 2101 & 1101 & 2011 & 2011 & 2101 \end{matrix}$
 новые символы: $\begin{matrix} 1000 & 0110 & 0011 & 1110 & 1011 & 1011 & 1110 & 0101 & 1101 & 2110 & 2101 & 1101 & 2011 & 2011 & 2101 \end{matrix}$

Эти измѣненія символовъ могутъ быть сдѣланы по детерминанту перехода:

$$\begin{vmatrix} 100 \\ 010 \\ 001 \end{vmatrix}$$

Δ для перехода отъ установки Groth'a къ гипогексагональной устан.

$$\begin{vmatrix} 010 \\ 100 \\ 101 \end{vmatrix}$$

Δ перехода отъ гипогексагональной установки къ установкѣ Groth'a.

$$\begin{vmatrix} 010 \\ 100 \\ 011 \end{vmatrix}$$

Символь комплекс кристалловъ $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ при гипогексагональной установкѣ, данной на диаграммѣ:

$$\begin{matrix} 6; & -12 & 4 \\ 62 & & -87 \\ -6 \end{matrix}$$

Оптическое изслѣдованіе кристалловъ $\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ было сдѣлано на универсальномъ столикѣ Е. С. Федорова В. И. Соколовымъ ¹⁾. Положеніе осей оптического эллипсоида Френеля, а также оптическихъ осей, нанесено на общую діаграмму. Мѣдный купоросъ обладаетъ довольно значительной дисперсіей осей. Его оптический символъ:

$$120 \cdot 56 \cdot 80$$

По принятому въ послѣднее время условію разстановки символовъ при правильной установкѣ кристалловъ символы граней, приведенные выше, измѣняются такимъ образомъ:

¹⁾ Прежнія оптическія опредѣленія см. P. Groth. Chemische Krystallogr. II T. 1908, s. 419—421.

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

