

А. Шубников и С. Мокрушин.

Кристаллы салола с кривыми гранями.

Известно, что многие вещества при переходе из жидкого состояния в твердое способны давать кристаллы с кривыми гранями. Изучение формы таких кристаллов и условий их образования является задачей весьма важной в теоретическом отношении, хотя бы уже потому, что такие кристаллы противоречат закону простоты индексов и закону компликации форм. Понятным поэтому становится, почему мы взялись за изучение салола, который в известных условиях способен затвердевать в кристаллы совершенно без плоских граней.

Поводом к изучению этого вещества послужили следующие обстоятельства. Когда один из авторов этой работы был еще ассистентом проф. Г. В. Вульфа, на лекциях последнего ему приходилось неоднократно демонстрировать при помощи проекционного микроскопа рост кристаллов салола; при этом можно было наблюдать, что иногда кристаллы вырастают в виде ромбов, а иногда в виде чечевиц. Те и другие давали при окончательном затвердевании капли салола спутанный сросток кристаллов, среди которых уже было невозможно различить ни ромбов, ни чечевиц. Однако ни проф. Г. В. Вульф, ни его сотруднику тогда не приходило в голову обратить на это явление большее внимание, чем то, которое ему фактически оказывалось. Взяв на себя чтение самостоятельного курса кристаллографии в Уральском Университете, бывший сотрудник проф. Вульфа пожелал продемонстрировать на лекциях цвета тонких кристаллических пластинок для чего случайно взял салол, расплавил его на стеклышке и размазал каплю стеклянной палочкой в тонкий слой. При этом среди спутанных кристаллов было наблюдено два или три почти цельных кристалла формы лодочки или чечевицы, которые *в параллельном свете* в скрещенных николях дали интерференционную фигуру с „гиперболами“ вроде той, какая обычно наблюдается в

сходящемся свете; не было только темных изогир. Это удивительное явление и послужило толчком для настоящей работы, за которую в дальнейшем принялись оба ее автора.

## Кристаллизация из бензола.

Хотя первые кривые кристаллы и были получены из размазанной по стеклу капли салола, однако этот способ нельзя считать практичным, так как из десятков и даже сотен препаратов при этом оказываются удачными один-два. Мы не будем останавливаться на описании разных приемов, которые мы употребляли, чтобы задержать развитие кривых кристаллов и не дать им таким образом, срастаться друг с другом. Благодаря этим приемам нам хотя и удалось получить отдельные кристаллы, но они получались такими маленькими, что на них нельзя было наблюдать тех свойств, которые отчетливо наблюдаются на больших. Мы опишем лишь тот способ, который при небольшом навыке всегда ведет к цели. На предметное стекло кладется небольшое количество (сколько может поместиться на кончике перочинного ножа) салола; вещество расплавляется, и капля размазывается узкой лентой вдоль стекла. По охлаждении капли в нее вводится затравка твердого салола; после этого капля затвердевает в виде продолговатого валика. Далее, держа препарат наклонно, смачиваем верхний конец валика одной каплей бензола. Бензол растворяет салол, и раствор стекает вниз, расползаясь частью и по сторонам стекла. Когда раствор дойдет до нижнего конца препарата, для быстрейшего испарения бензола следует или подуть на препарат или помахать им в воздухе. В результате по краям валика обычно получается довольно много кривых кристаллов, которые в параллельном свете в скрещенных николях под микроскопом дают упомянутые цветные гиперболы. Если опыт почему-либо не удался, его можно повторить еще раз с тем же препаратом. Наилучший результат обычно получается на второй раз, когда первоначальный валик еще не исчез, а раствор еще не слишком далеко от него отошел.

Полученные кристаллы ориентируются однообразно, а именно так, что их острая биссектрисса (кажущийся угол оптических осей, измеренный на Федоровском столике с сегментами, показатель преломления коих, равен 1,53, оказался равным  $86^\circ$ ) располагается почти перпендикулярно к плоскости стекла, и имеют вид пластинок. Пластинки эти весьма тонки, на что указывают яркие интерференционные цвета, в которые они окрашены, что же касается их площади, то она может достигать нескольких квадратных миллиметров, и тогда кристаллы отлично можно наблюдать в лупу или даже простым глазом.

Обратим сначала внимание на форму кристаллов, как она нам кажется в микроскоп. Наиболее типичной для маленьких кристал-

лов является форма лодочки; рис. (1 и 2) иногда концы ее бывают расщеплены, (рис. 3 и 4), а на больших кристаллах (в несколько миллиметров)-всегда разрушены. (рис. 5 и др.). Некоторые из них недоразвиваются с одного конца (рис. 6 и 7). Иногда два кристалла и др. закономерно срастаются (рис. 8).

Теперь займемся изучением гипербол. Если рассматривать кристаллы в белом свете, то гиперболы оказываются ничем иным, как сменой интерференционных окрасок разных порядков. В этом нетрудно убедиться, вдвигая и выдвигая кварцевый клин между кристаллом и верхним никелем микроскопа. Если при вдвигании клина разность хода увеличивается, то гиперболы передвигаются от сторон лодочки к ее центру и далее от центра к ее углам. При обратном движении клина явление протекает в обратном порядке (рис. 9). Рассматривая кристалл в монохроматическом свете, мы видим весь кристалл (в диагональном положении) окрашенным в этот цвет, а гиперболы—в виде черных линий достаточно узких в зависимости от чистоты монохроматического света. Меняя цвет светофильтра, мы изменим число и положение черных гипербол. При увеличении длины волны число гипербол уменьшается. На рис. 1 мы видим кристалл, снятый в желтом, а на рис. 2—в фиолетовом свете. Что касается формы гипербол, то наиболее типичными для кристаллов правильно образованных (т. е. имеющих форму лодочки без разрушенных концов и без каких-либо намеков на искажение характера кривизны сторон лодочки, вроде маленьких фасеток, изломов и т. д., легко отличимых на микрофотографиях, и трудно передаваемых на чертежах) оказываются гиперболы вроде изображенных на рис. 9, 1 или 2.

Порядок гипербол на этих чертежах указан цифрами, На кристаллах, не удовлетворяющих указанным требованиям, форма гипербол более или менее уклоняется от типичной. Так на рис. 10 гипербола первого порядка оказывается замкнутой; на рис. 11 гиперболы имеют волнистый вид; на рис. 12 гипербола первого порядка имеет вид неправильной восьмерки, а гипербола второго порядка имеет не две, а четыре ветви; на рис. 13 гиперболы в середине вытянуты в прямые линии.

Существование гипербол может быть объяснено или разницей двойного лучепреломления в различных местах кристалла, или разницей в толщине кристалла. Посмотрим, какое объяснение правильно. Если принять первое объяснение, то придется допустить, что кристалл состоит из субиндивидуумов расположенных не параллельно, так как только при этом условии по параллельным направлениям в кристалле мы можем получать различную величину дву-преломления. Против этого допущения говорят, однако, следующие факты. Если оставить препарат салола на несколько дней лежать открытым на воздухе, то на кристаллах вследствие испарения вещества получают фигуры выветривания в виде ромбов, длинная диагональ которых совпадает с шириной, а короткая—с

длинной лодочки. Эти фигуры разрастаясь продырявливают кристалл в наиболее тонких местах, а именно, сначала около вершин лодочек. Все ромбы ориентированы параллельно. Наблюдая кристалл в течение многих дней, мы увидим, что он будет постепенно исчезать с концов к середине и в неизвестный момент разделится на две части по плоскости симметрии, соединяющей концы лодочки; далее исчезновение пойдет по направлению к сторонам лодочки. Процесс выветривания, следовательно идет по тем же направлениям, по которым движутся гиперболы при выдвигании кварцевого клина (рис. 9). Кроме этих фактов, исчерпывающе доказывающих правильность второго объяснения можно указать еще и на следующее. Если рассматривать кривой кристалл в микроскоп в простом свете при косом освещении, то видимая поверхность кристалла разбивается на четыре поля (рис. 15), ясно указывающих на разную толщину кристаллов в разных его местах.

Чтобы составить себе ясное представление о форме сечений кристалла перпендикулярных к плоскости препарата, нужно знать толщину кристалла во всех его точках.

Но толщина кристалла пропорциональна разности хода и обратна пропорциональна силе дупреломления ( $d = \frac{\Gamma}{n_1 - n_2}$ ). Так как последняя для салола неизвестна, то мы можем судить лишь об относительной толщине по интерференционной окраске. Мы сделали измерение относительной толщины для одного кристалла с гиперболами вроде изображенных на рис. 9 и по этим измерениям сконструировали пространственную модель его формы. Модель изображена на рисунке 16. Из него мы усматриваем, что кривой кристалл салола имеет четыре кривых грани, четыре кривых ребра и две вершины.

## **Кристаллизация из расплавленного состояния и растворение кристаллов в плаве.**

Выше было упомянуто, что из расплавленного состояния салол иногда выпадает в виде ромбов, а иногда в виде кристаллов с кривыми гранями. Мы поставили себе задачей выяснить условия образования тех и других. Так как форма кристаллов, вырастающих из растворов, зависит от степени пересыщения \*) раствора, то естественно было предположить, что в данном случае она будет зависеть от степени переохлаждения. Мы пришли таким образом, к необходимости измерять под микроскопом температуру капли. Первые опыты были осуществлены так. В маленький кристаллизатор были положены по вершинам правильного треугольника три резиновых пробки одинаковой высоты; в кристаллизатор налита вода

\*) А. Шубников. Изв. Акад. Наук. 1913. 817.

так, чтобы она едва-едва покрывала пробки; сбоку кристаллизатора в воду помещался термометр, а на пробки — стекло с каплей салола. Стекло следовательно, смачивалось водой с одной стороны и было сухо с другой. В этих условиях температура капли должна быть приблизительно равна температуре воды. Сосуд помещался на столик микроскопа. При определенной температуре в каплю вводилась иглой затравка, и наблюдался рост кристаллов. Уловив зависимость формы кристаллов от температуры (переохлаждения) в грубом виде только что описанным путем, мы пожелали измерять температуру капли непосредственно, а сам рост кристаллов зафиксировать на фотографической пластинке. Для измерения температуры в каплю вводилась термонипара из константана и железа, а отсчет температуры делался пирометром, предварительно проградуированным по температуре плавления салола, которая по нашим измерениям оказалась  $40,5^{\circ}\text{C}$ , \*)), т. е. на полградуса меньше наивысшей температуры, наблюдаемой Павловым. Для получения микрофотографий (почти все рисунки, встречающиеся в этой работе сделаны с микрофотографий) мы пользовались самодельной микрофотографической камерой. Результаты опытов получились следующие. Выше  $30^{\circ}$  салол кристаллизуется в виде ромбов; ниже  $23^{\circ}$  — в форме лодочек; в интервале  $23^{\circ}$ — $30^{\circ}$  получаются промежуточные формы. Указанные пределы (особенно это относится к температуре  $23^{\circ}$ ) не могут считаться строго установленными, потому что температура капли во время опыта меняется, например вследствие выделения теплоты кристаллизации, и это изменение не вполне соответствует изменению температуры самих растущих кристаллов. Обычно при повышении температуры наблюдается постепенный переход кристаллов а (рис. 17) в d. Если во время роста мы будем искусственно охлаждать каплю (мы это делали при кристаллизации салола из раствора в бензоле), то процесс пойдет в обратную сторону. В результате превращения ромбов в лодочки на окончательно выросших кристаллах часто можно наблюдать нечто вроде швов а (рис. 18), которыми отмечаются пути четырех вершин притупленного ромба (рис. 19), когда последний превращается в лодочку.

Ясно, что при постоянной температуре и форма кристаллов должна оставаться постоянной, хотя этого в точности осуществить и нельзя. Итак форма кристалла есть функция температуры (степени переохлаждения) кристаллизации. К виду этой функции мы вернемся в последней части нашей работы, а пока будем продолжать излагать фактический материал. Если мы будем кристаллизовать салол в очень тонком слое без покровного стеклышка, производя затравку иглой в некоторых точках препарата, то обычно вырастают сферолиты (рис. 20). С покровным стеклом явление должно было бы удаваться еще лучше, если бы можно было про-

\*) P. Pawlow. Chemisches Centralblatt. 1910. II. 13581.

изводить затравку под стеклом. Очень часто в тонком слое, но уже непременно без покровного стекла, наблюдается весьма любопытное явление роста кристаллов скачками, в результате чего получается агрегат кристаллов (рис. 21), а может быть и один кристалл слоистого строения, имеющий форму пера. Расстояния между слоями бывают примерно равны друг другу.

Нам не удалось установить причины этого явления, хотя кажется несомненным, что ее следует искать или в капиллярных свойствах тонких слоев или в геометрической сущности роста кристаллов.\*)

Если мы во время роста кристаллов повысим температуру препарата, то кристаллы начнут растворяться, но не со всех сторон сразу, а преимущественно в некоторых точках, располагающихся внутри кристалла концентрическими слоями (рис. 22). В этих точках образуются сначала маленькие пузырьки плава, которые потом увеличиваются и продырявливают кристалл, принимая вид отрицательных кристаллов с кривыми гранями (рис. 23). Любопытно провести параллель между фигурами выветривания и отрицательными кристаллами с кривыми гранями. В то время, как первые имеют форму ромбов и легко наблюдаются на кристаллах с кривыми гранями, вторые имеют форму лодочки и наблюдаются легко на ромбах. Опыты растворения кристаллов велись нами на нагревательном электрическом столике.

## Зависимость формы кристаллов от температуры.

Выше мы установили, что форма кристаллов есть функция температуры. Откладывая по оси абсцисс температуру, а по оси ординат какую либо величину, характеризующую форму кристалла, можно изобразить эту функцию графически. За такую величину проще всего взять отношение размеров кристалла по взаимно перпендикулярным плоскостям симметрии; ширина ромбов при этом должна соответствовать длине лодочек, за что говорят, как мы знаем, фигуры выветривания и фигуры растворения, а также и положение плоскости оптических осей, которая совпадает с длинной лодочек и с короткой диагональю ромбов. На рис. 24 мы видим такой график. В интервале температур  $0^{\circ}$ — $23^{\circ}$  выпадают лодочки, и кривая идет параллельно оси абсцисс; в интервале  $23^{\circ}$ — $30^{\circ}$  выпадают промежуточные формы, и кривая идет наклонно; в интервале  $30^{\circ}$ — $41,5^{\circ}$  выпадают ромбы, и кривая идет опять параллельно оси абсцисс. Ординаты всех точек кривой в интервале  $30^{\circ}$ — $41,5^{\circ}$  равны 0.72. Это число было получено следующим образом. На микрофотографических снимках, снятых в указанном интервале температур были измерены циркулем диагонали ромбов.

\*) А. Шубников. Геометрическая теория роста кристаллов Изв. Горного Института. Екатеринбург 1920. № 5.

Длины малых диагоналей разделены на длины больших и полученные отношения сгруппированы в следующую табличку частот (таб. I)\*)

Таб. I.

Интервал X	Частота.	У
0.62 — 0.64	0	0
0.64 — 0.66	0	2
0.66 — 0.68	2	3
0.68 — 0.70	1	22
0.70 — 0.72	19	37
0.72 — 0.74	17	38
0.74 — 0.76	3	25
0.76 — 0.78	5	9
0.78 — 0.80	1	7
0.80 — 0.82	1	3
0.82 — 0.84	1	2
0.84 — 0.86	0	1
0.86 — 0.88	0	0
	50	

В первом столбце этой таблицы даны интервалы отношений диагоналей ромбов; во втором числа кристаллов с отношениями диагоналей, не выходящими из этих пределов. По этим двум столбцам можно было бы построить диаграмму частот, откладывая по оси ординат числа второго столбца, и по оси абсцисс—средние арифметические из пределов интервалов. Мы, однако, за ординаты возьмем числа третьего столбца, которые получаются из чисел второго по способу одного из авторов\*\*) этой работы следующим образом. Складываются первые три (можно и больше) числа второго столбца, и сумма пишется против среднего слагаемого; затем берется сумма второго, третьего и четвертого числа, и опять пишется против среднего слагаемого; далее берется сумма третьего, четвертого и пятого числа и т. д. Благодаря такому приему „сглаживания“ рядов, обоснованному в цитированной работе, мы получим на диаграмме (рис. 25) ряд точек, располагающихся на кри-

\*) Р. Орженский. Учебн. матем. статистики. Петроград, 1914.

\*\*) А. Шубников. Приложение статистического метода к изучению внешней формы кристаллов. (Работа отдана для напечатания в Изв. Акад. Наук. в 1919 г.).

вой (ее мы проводим по точкам на глаз) плавно поднимающейся и затем так же спускающейся к оси абсцисс с увеличением последних.

Что же дает нам полученная диаграмма? Во первых она убеждает нас, что измеряемая нами величина отношения диагоналей ромбов есть константа, отклонения от которой подчиняются некоторому закону случайных отклонений (только не закону Гаусса, так как кривая асимметрична) и во вторых, что константа эта равна 0.72, так как максимум кривой соответствует абсциссе равной этому числу. Отклонения отдельных наблюдений от этой величины объясняются как грубостью самого метода измерений, так равно и тем, что измеряемые ромбы в действительности не строго параллельны плоскости препарата, отчего и на фотографии изображаются с искажением. Любопытно отметить полное согласие наших результатов с результатами гониометрического измерения кристаллов салола, сделанное Вырубовым\*). Для отношения осей он дает  $a:b:c=0.9684:1:0.6971$ , откуда  $c:a=0.72$ . Отсюда непосредственно следует, что с длинной диагональю ромба совпадает ось  $X$ , а с короткой—ось  $Z$  и что стороны ромба соответствуют вертикальным граням формы  $\{101\}$ . Необходимо заметить, что если бы мы, не строя диаграммы, просто взяли среднее арифметическое из всех наблюдений, то получили бы число большее 0.72, так как кривая (рис. 25) асимметрична. Мы брали для измерения кристаллы, выросшие в интервале температур  $30^{\circ}$ — $41,5^{\circ}$  не обращая никакого внимания на ту температуру внутри этого интервала, при которой измеряемый кристалл действительно рос, и получили константу 0.72. По отношению к ромбам ничего другого и ожидать было невозможно, так как форма ромба определяется углом между его сторонами, который для всех кристаллов одинаков. Ничего подобного заранее нельзя ожидать по отношению к кривым кристаллам, которые, казалось бы, могут иметь форму лодочки с самыми разнообразными отношениями длины к ширине. Прделав измерения 32 кристаллов—лодочек, мы получили следующую таблицу (таб. II), составленную так же, как и предыдущая.

Таб. II.

Интервал X	Частота.	У
0.90 — 1.00	0	0
1.00 — 1.10	0	3
1.10 — 1.20	3	13

\*) G. Wyrouboff, Bull de la Société franç de Min. Paris 1889—12—443.



Интервал X	Частота.	$\gamma$
1.20 — 1.30	10	24
1.30 — 1.40	11	24
1.40 — 1.50	3	18
1.50 — 1.60	4	7
1.60 — 1.70	0	5
1.70 — 1.80	1	1
1.80 — 1.90	0	1
1.90 — 2.00	0	0
	32	

По этой таблице можно начертить диаграмму (рис. 26), из которой совершенно определенно вытекает, что отношение длины лодочки к ее ширине есть величина постоянная (1.30), независимая от температуры внутри интервала  $0^{\circ}$ — $23^{\circ}$  и варьирующая в пределах 1.10—2.00 вследствие неточности измерений и неодинакового наклона кристаллов к плоскости препарата.

Применив тот же статистический прием к 65-ти кристаллам, выросшим в интервале температур  $23^{\circ}$ — $30^{\circ}$ , мы получили на диаграмме хаос точек, не поддающийся никакому сглаживанию (таб. III), из чего можно заключить, что промежуточные кристаллы не стремятся к определенной постоянной форме.

Таб. III.

Интервал.	Частота.
0.74 — 0.78	4
0.78 — 0.82	1
0.82 — 0.86	6
0.86 — 0.90	8
0.90 — 0.94	14
0.94 — 0.98	2
0.98 — 1.02	9
1.02 — 1.06	2
1.06 — 1.10	3
1.10 — 1.14	6
1.14 — 1.18	0
1.18 — 1.22	5
1.22 — 1.26	5
	65

К тому же заключению можно прийти и иным путем. Действительно, всякую форму кристалла  $abcdef$  (рис. 27) мы всегда можем рассматривать как состоящую из двух (и больше) форм:  $ABC$  и  $DEF$ , если только, построив эти формы, возьмем общую обоим часть. Изучая форму промежуточных кристаллов, мы заметили, что и ее можно разложить на две составляющие: ромбы и лодочки (рис. 28).

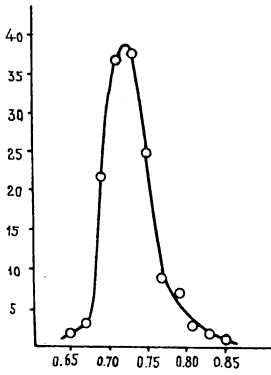
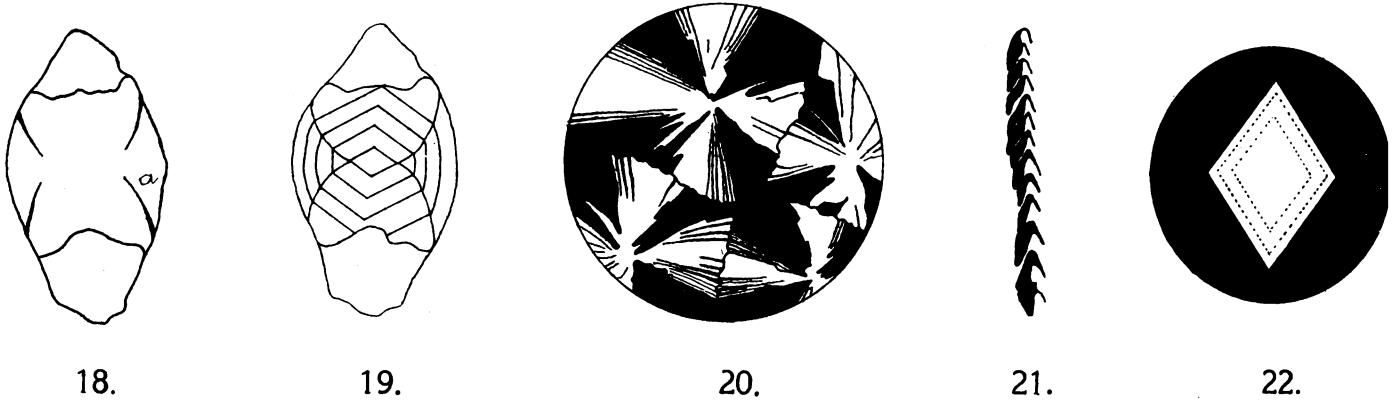
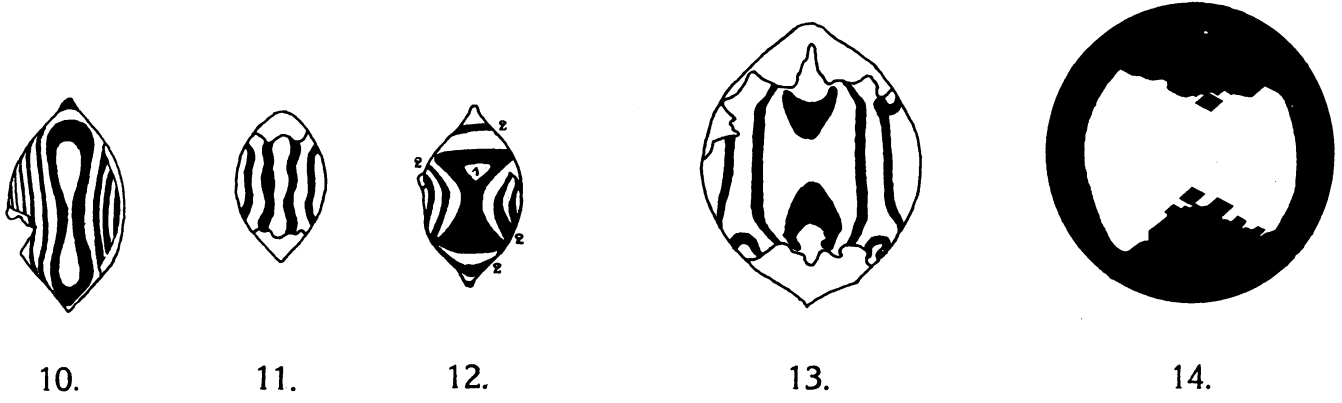
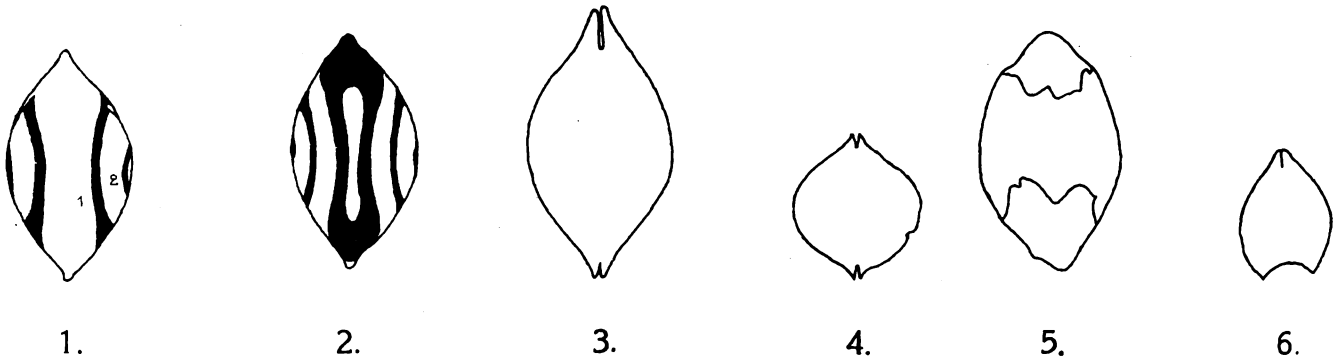
Наблюдая рост промежуточных кристаллов, мы замечаем далее, что форма их не остается постоянной, стремясь превратиться или в ромбы—при повышении температуры, или в лодочки—при искусственном понижении температуры.

Итак существует всего только две устойчивых формы кристаллов салола: ромбы и лодочки. Промежуточные формы могут существовать только во время превращения одной формы в другую. Поэтому, если мы теперь по оси абсцисс будем откладывать не температуру капли, как это мы делали на рис. 24, а температуру самих кристаллов, предполагая, что процесс роста идет изотермично и кристалл во время роста не меняет своей формы, а по оси ординат—по-прежнему отношение размеров кристаллов, то получим „кривую“ (рис. 29), которая будет отличаться от предыдущей отсутствием той ее части, которая соответствует промежуточным кристаллами. Кривая будет иметь разрыв соответственно некоторой температуре, выше которой зарождаются ромбы, а ниже—лодочки. Мы полагаем, что температура эта равна  $30^{\circ}$ , так как мы измеряли только те кристаллы, которые росли в условиях повышения температуры, и потому форма их могла изменяться только в сторону ромбов. Суммируя все изложенное в последней части нашей работы, мы приходим к заключению, что форма кристаллов салола есть прерывная функция температуры, а это и подтверждает закон скачков, который в более общем виде формулируется так: форма кристаллов есть прерывная функция условий роста\*).

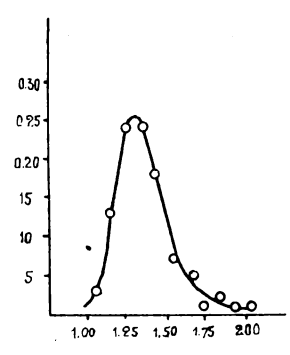
Екатеринбург. Горный Институт.

10 марта 1921 г.

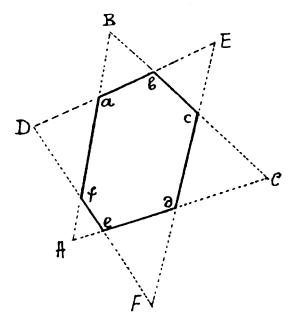
\*) См. сноску на странице 11.



25.



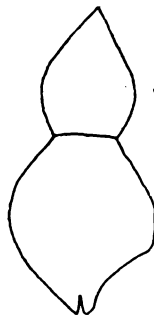
26.



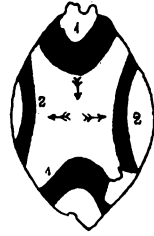
27.



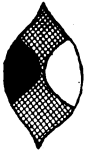
7.



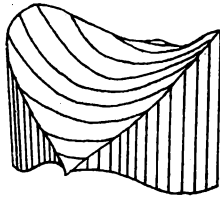
8.



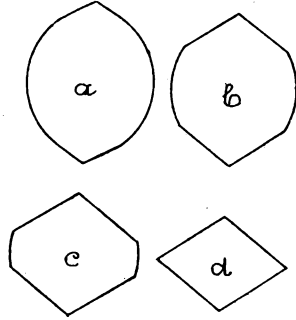
9.



15.



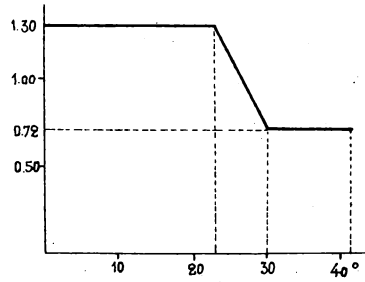
16.



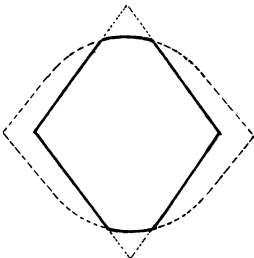
17.



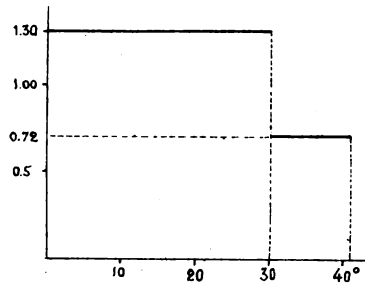
23.



24.



28.



29.

