

в решетке типа  $\text{NaCl}$ . И действительно, рентгенографическое изучение перечисленных кристаллов показало, что все они имеют структуру каменной соли. Для  $\text{MgTe}$  отношение радиуса иона магния к радиусу иона теллура равно 0,37. По вышеприведенному правилу Гольдшмидта это указывает на то, что  $\text{MgTe}$ , должен кристаллизоваться в решетке с антуражем 4, т. е. в решетке типа  $\text{CsCl}$ . И действительно установлено, что  $\text{MgTe}$  имеет структуру  $\text{CsCl}$ .

Вышеприведенное правило, как и другие кристаллохимические правила, допускает некоторые исключения, которые, однако, в большинстве случаев можно предвидеть, если, помимо принципа плотной упаковки, принять во внимание учение о «поляризуемости ионов» (об этом будет речь во втором томе).

Геометрические представления, положенные Гольдшмидтом в основу кристаллохимии, в 1933 г. проф. Анатолий Федорович Капустинский дополнил некоторыми энергетическими выводами. Кристаллохимические закономерности, установленные Гольдшмидтом и Капустинским, были широко и продуктивно использованы акад. Александром Евгеньевичем Ферсманом (в 1934—1944 гг.) для приятия нового направления геохимии — науке о распределении и истории химических элементов в земной коре.

Методы современной кристаллохимии послужили также основой для особого направления в теоретической химии, которое было развито в течение последних десятилетий проф. Юрием Владимировичем Ходаковым, доказавшим, что для предсказания возможных химических соединений и некоторых их свойств можно руководствоваться принципами, в которых идея о формообразующей роли антуража согласована с учетом влияния химической среды.

## § 126. Форма и рост кристаллов

Нередко можно наблюдать кристаллы симметричной, правильно ограненной формы. Однако чаще встречаются кристаллы неправильной формы — кристаллы, у которых чрезмерное развитие одних граней подавило в ущерб симметрии развитие других граней. Внешний вид кристалла зависит от условий его роста. Однако, каков бы ни был внешний вид кристалла, углы между гранями всегда имеют величину, вполне определенную для данного типа кристаллов. Этот основной закон кристаллизации — закон постоянства углов между гранями кристалла — был впервые установлен еще в 1669 г. датчанином Стеноном и вновь открыт и доказан спустя 100 лет французом Роме.

Методика экспериментального изучения огранения кристаллов была в высокой мере усовершенствована Е. С. Федоровым, который первый ввел в употребление универсальный гониометр и столики с двумя и тремя осями вращения. (Будучи выдающимся теоретиком, Федоров вместе с тем своими экспериментальными

исследованиями много сделал для выяснения минеральных и рудных богатств России.)

Чтобы получить кристалл в форме правильного многогранника с нормально развитыми гранями, нужно проводить кристаллизацию медленно и осторожно, не переохлаждая сильно раствора или расплава, из которого производится кристаллизация. При сильных переохлаждениях жидкой фазы кристаллы растут в виде причудливо сплетенных нитей и игл (такие кристаллы называют *дендритами*; рис. 251 и 252).

Строение снежинок свидетельствует, что когда воздух насыщен водяными парами и переохлажден, рост снежинок идет быстро в направлении лучей, которые соответствуют гексагональной форме кристаллов льда, и на вспомогательных ветвях, образующих с указанными лучами угол в  $60^\circ$ . Если при своем падении снежинка попадает в слой воздуха с меньшей плотностью пара или с более высокой температурой, от концов ветвей снежинки отрываются молекулы (происходит сублимация), ветви укорачиваются, вслед за этим может произойти утолщение центральной части. Неисчерпаемое разнообразие форм снежинок соответствует раз-

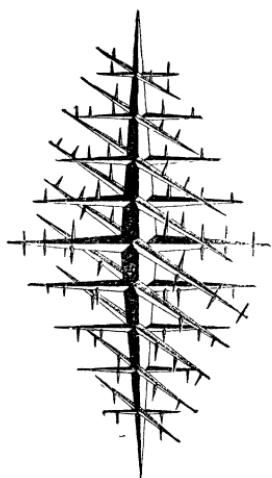


Рис. 251. Дендрит чугуна

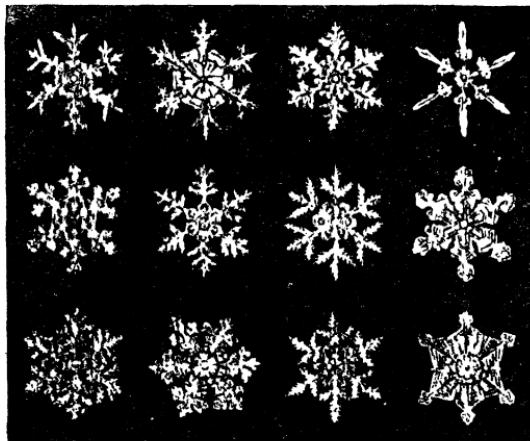


Рис. 252. Коллекция снежинок. Среди множества снежинок редко встречаются тождественные.

личию атмосферных условий в слоях воздуха, сквозь которые падает снежинка.

Для выращивания из раствора крупных монокристаллов в форме правильно развитых многогранников небольшой «зародышевый» кристаллик подвешивают внутри насыщенного раствора и очень медленно испаряют раствор. Если приняты все необходимые меры предосторожности, чтобы конвекционные токи не искали роста кристалла, то форма вырастающего монокристалла будет зависеть только от химической природы кристаллизуемого вещества. В этом случае, как теоретически доказал Гиббс (1878 г.), выращиваемый кристалл приобретает такую форму, при которой *поверхностная энергия кристалла минимальна*. Для одного и того же вещества поверхностная энергия (или, что то же, изотермическая работа образования  $1 \text{ см}^2$  поверхности) имеет одно значение, например, для граней, ограничивающих куб, другое значение — для

граней, ограничивающих октаэдр (восьмигранник), третье значение — для граней какого-либо иного правильного многогранника и т. д. Гиббс показал, что, руководствуясь принципом минимума поверхностной энергии и зная величину поверхностной энергии для граней разного рода, можно предсказать, какую форму будет иметь равновесно выращиваемый кристалл. Аналогичные соображения о росте кристаллов были развиты П. Кюри (1885 г.) и русским ученым Ю. В. Вульфом (1895 г.); поэтому упомянутый принцип минимума

Рис. 253. В кристалле наиболее развиты медленно растущие грани.

поверхностной энергии кристалла часто называют *принципом Гиббса — Кюри — Вульфа*.

Скорость роста какой-либо грани кристалла (скорость перемещения этой грани при кристаллизации параллельно самой себе), как показал Вульф, тем более велика, чем больше поверхностная энергия этой грани. Обратимся к рис. 253, где сплошной линией схематически изображено исходное очертание кристалла (с большим значением поверхностной энергии для граней 1 и с малым — для граней 2). Легко видеть, что при росте кристалла наибольшее развитие получают медленно растущие грани, характеризуемые малой величиной поверхностной энергии, тогда как быстрорастущие грани «зарастают». Основываясь на этом, Вульф предложил следующий способ для нахождения нормальной формы кристалла: «на нормалях к граням, проведенных из одной точки, откладываются от этой точки отрезки, пропорциональные поверхностным энергиям граней, и через концы полученных отрезков проводятся перпендикулярные плоскости; своим взаимным пересечением эти плоскости определят вокруг точки многогранник, указывающий нормальную форму кристалла по принципу Гиббса — Кюри».

