21. О кристаллизаціи и нѣкоторыхъ физическихъ свойствахъ кобальти-амин-хлоро-диметил-гліоксимина.

Д. Н. Артемьевъ и Д. Ф. Мурашевъ.

(Доложено 11 мая 1909).

Кобальти-амин-хлоро-диметилгліоксиминъ

$$Co\,NH_3\,Cl\,D_2\,H_2 = CoNH_3\,Cl\,2\begin{pmatrix} CH_3 - C = NO \\ CH_3 - C = NOH \end{pmatrix}$$ [1])

былъ впервые полученъ Л. А. Чугаевымъ, предложившимъ его одному изъ авторовъ [2]) для кристаллографическаго изслѣдованія. Кристаллизація производилась при температурѣ около $+ 20°C.$ изъ растворовъ въ водѣ съ 5% содержаніемъ уксусной кислоты. Въ этомъ растворителѣ изслѣдуемое соединеніе растворимо на холоду довольно трудно, причемъ растворимость его при нагрѣваніи повышается. Порошекъ вещества, взятый въ избыткѣ, нагрѣвался въ растворителѣ на водяной банѣ приблизительно до температуры кипѣнія; затѣмъ горячій растворъ отфильтровывался и охлаждался при комнатной температурѣ (около $+ 20°$ C).

При такихъ условіяхъ кристаллизаціи выдѣляются кристаллы темно-краснаго цвѣта, вытянутые (иногда сильно) по оси [010]. Между ними изрѣдка попадались также пластинчатые кристаллы по гранямъ {101} и почти правильно образованные (зернистые). Плоскостями роста являются при этомъ грани {101}.

Изъ насыщеннаго раствора безъ предварительнаго нагрѣванія выдѣляются почти правильно образованные или лишь слегка вытянутые по {010 кристаллы. При медленной и болѣе продолжительной кристаллизаціи иногда появляются кристаллы съ особыми (энигматическими) гранями [1]). Эти грани налюдались также какъ плоскости роста, причемъ въ такомъ случаѣ всегда замѣчается сильное прилипаніе кристалловъ ко дну сосуда [2]).

При гоніометрическомъ изслѣдованіи (на универсальномъ гоніометрѣ Е. С. Федорова) обнаружилась принадлежность кристалловъ этого вещества къ ромбической сингоніи. Всего было измѣрено 24 кристалла, которые всегда юстировались по поясу {010}, причемъ грани {011}, {110} и {101} давали въ большинствѣ случаевъ очень яркіе и ясные рефлексы, такъ что средняя точность отсчета была не менѣе 5′ Правда, иногда точность отсчета сильно понижалась образованіемъ вицинэлоидовъ, которые появлялись главнымъ образомъ на граняхъ {101}.

Грани {101}, {011} и {110} развиваются на всѣхъ кристаллахъ и обыкновенно образованы очень хорошо. Грани {012} были наблюдаемы всего 4 раза и то не въ полномъ развитіи, а грани {102} — 3 раза.

Результаты измѣреній приведены на слѣдующей таблицѣ:

---

1) Л. А. Чугаевъ. — „Изслѣдованіе въ области комплексныхъ соединеній“. Труды лаб. орган. и общ. химіи И. М. Т. У вып. II. Москва 1906 г. стр. 89.

2) Д. Артемьеву.

1) См. ниже статью: Д. И. Артемьевъ—„Энигматическія грани нѣкоторыхъ кристалловъ“.

2) Такое прилипаніе кристалловъ ко дну сосуда наблюдалось также А. А. Кашинскимъ при кристаллизаціи каліевыхъ квасцовъ въ случаѣ ихъ роста на граняхъ куба. Такое явленіе, повидимому, имѣетъ мѣсто при ростѣ кристалловъ на граняхъ сложныхъ символовъ (съ меньшею плотностью сѣтки).

Таблица измѣреній кристалловъ кобальти-амин-хлоро-диметил-гліоксимина.

Индексы.	φ Измѣренія. Mesures. Minimum.	Maximum.	Среднее. Med.	Вычисленія. Calc.	△	Средняя точность отсчета.	Индексы.	ρ Измѣренія. Mesures. Minimum.	Maximum.	Среднее med.	Вычисленія. Calc.	△	Средняя точность отсчета.	k	n
011	}	—	0°00′	0°00′		0°02′	011	51°35′	51°41′	51°39′	51°39′	0°00′	0°02′	6	10
012							012			32°10′	32°16′	—0°06′	0°05′	1	1
110	44°24′	44°42′	44°34′	Осн.		0°01′	110	}	—	90°00′	90°00′		0°01′	9	15
120	—	—	26°00′	26°13′	—0°13′	1°00	120							1	1
101	—		90°00′	90°00′		0°01′	101	51°06′	51°23′	51°14′	Осн.		0°01′	14	50
[001]	—						[001]		—	0°00′	0°00′			—	—
011	}	—	0°00′	0°00′		0°02′	011	38°19′	38°25′	38°21′	38°21′	0°00′	0°02′	6	10
012							012		—	57°50′	57°44′	+0°06′	0°05′	1	1
110	}	—	90°00′	90°00′		0°01′	110	44°24′	44°42′	44°34′	Осн.		0°01′	9	15
120							120			26°00′	26°13′	—0°13′	1°00′	1	1
101	51°06′	51°23′	51°14′	Осн.		0°01′	101			90°00′	90°00′			14	50
[010]		—					[010]			0°00′	0°00′			—	—

Для вычисленій за основные были приняты слѣдующіе углы:

(001) : (101) = α = 51°14′ = ρ для (101) — средн. погрѣшн. 0°01′, вѣр. ср. п. 0°00′,7

(010) : (110) = β = 44°34′ = φ для (110) — средн. погр. 0°01′,5; вѣр. ср. п. 0°01′

Для того, чтобы при вычисленіи геометрическихъ константъ можно было прямо воспользоваться данными измѣреній, принято измѣненіе въ символахъ граней по детерминанту трансформаціи $\begin{vmatrix} 100 \\ 001 \\ 010 \end{vmatrix}$

При такой перемѣнѣ символовъ граней вычислены:

$a_1 = 0{,}98502$ и $a_4 = 0{,}7910$.

Для правильной установки было пересмотрѣно 160 кристалловъ $Co\,NH_3\,ClD_2\,H_2$

Изъ нихъ: 121 кристаллъ съ комбинаціей {101}, {011}, {110} — плоск. роста {101}.

4 кристалла съ комбинаціей {101}, {011}, {110}, {012} — пл. р. {101}.

3 кристалла съ комбинаціей {101}, {011}, {110}, {102}, — пл. р. {101}.

13 кристалловъ съ комбинаціей {101}, {011}, {110} + энигм. гр.—пл. р. {101}.

19 кристалловъ съ комбинаціей {101}, {011}, {110} — пл. роста энигм. гр.

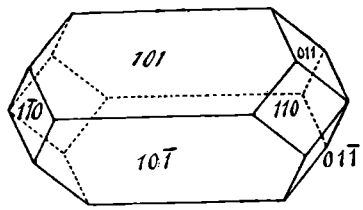
Такимъ образомъ въ расчетъ вошли только грани {101}, {011} и {110} съ плотностями сѣтокъ: (принимая плотность сѣтки {001} = 1 и предполагая октаэдрическую структуру) {101} — плотн. сѣтки = = 1,50; {011} — 1,50; {110} — 1,23.

Отклоненіе отъ достовѣрности = 0, такъ какъ $R = I$.

Цѣна установки — $W = cs^2 0°52'$. Символъ комплекса $\begin{matrix} 4o \\ 60 \\ +1/2 \end{matrix}$

По гранямъ {101} наблюдалась совершенная спайность.

Отчетливыхъ фигуръ вытравленія получить не удалось.



Для выясненія класса симметріи кристалловъ $Co\,NH_3\,ClD_2\,H_2$ былъ примѣненъ методъ кристаллизаціи полушара, вырѣзаннаго изъ изслѣдуемаго вещества діаметромъ 5 mm. съ діаметр. плоскостью (101). Этимъ путемъ удалось выяснить принадлежность кристалловъ къ ромбо-сфеноэдрическому классу ромбической сингоніи. Полная наблюдавшаяся при кристаллизаціи шара комбинація выразится символами: H — {001}, $D\begin{Bmatrix}\{110\}\\\{\bar{1}01\}\\\{011\}\end{Bmatrix}$, O — {111}, $C\begin{Bmatrix}\{\bar{1}21\}\\\{\bar{2}11\}\end{Bmatrix}$

Оптическое изслѣдованіе кристалловъ было произведено на универсальномъ столикѣ Е. С. Федорова.

Кристаллы кобальти-амин-хлоро-диметил-гліоксимина оптически отрицательны и обнаруживаютъ довольно значительный плеохроизмъ; по оси Ng эллипсоида Френеля цвѣтъ кристалла (около 0,1 mm толщины) зеленовато-блѣдножелтый, по оси Np— красновато-желтый, а по оси Nm промежуточный.

Ось Ng совпадаетъ съ [001]; Np—съ [010] и Nm—съ [100].

Оптическія оси совпадаютъ съ перпендикулярами къ гранямъ (011) и $(0\bar{1}1)$. Уголъ между оптическими осями $2v$ — 77°

Кобальти – амин-хлоро-диметилглоксиминъ

