28. Кристаллизація кобальти-нитро-акво-диметилгліоксимина.

Д. Н. Артемьевъ и В. М. Ломбергъ.

(Доложено 4 мая 1909 г.).

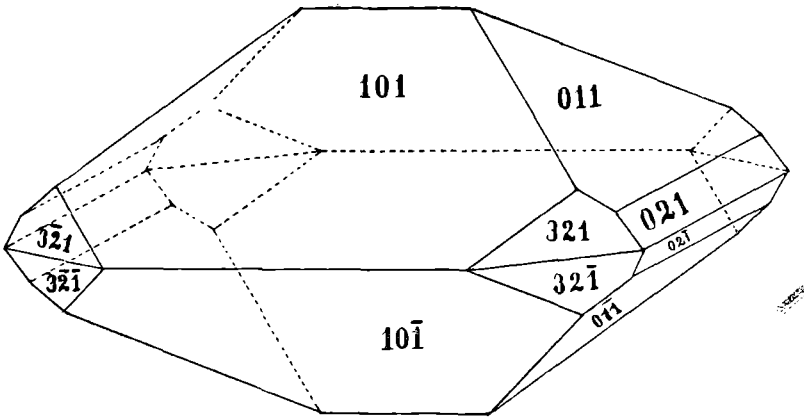
Кобальти-нитро-акво-диметилгліоксиминъ $Co\,NO_2\,D_2\,H_2\,.\,H_2O = Co\,(NO_2)\,.\,2\begin{pmatrix} CH_3 - C = NO \\ | \\ CH_3 - C = NOH \end{pmatrix}\,H_2O$

былъ впервые полученъ Л. А. Чугаевымъ, который и передалъ его въ Минералогическій Институтъ (Горнаго Института) для кристаллографическаго изслѣдованія. Изъ растворовъ въ водѣ съ 5% содержаніемъ уксусной кислоты вышеназванное соединеніе выдѣляется (при $t = +20^0C.$) въ видѣ интензивно-окрашенныхъ темно-краснаго цвѣта кристалловъ, принадлежащихъ, повидимому, къ ромбобипирамидальному классу ромбической сингоніи кубическаго типа. Изъ одного и того же раствора и при одинаковыхъ условіяхъ кристаллизаціи выдѣляются или тонко-игольчатые кристаллы, съ довольно хорошо образованными гранями и съ плоскостью роста {101}, вытянутые по оси [010], или зернистые кристаллы (фиг. 1) хотя и болѣе крупные, сравнительно съ игольчатыми, но образованные гораздо хуже послѣднихъ. Благодаря этому измѣрялись только игольчатые кристаллы. Иногда наблюдались сростки, которые, однако, не имѣли характера двойниковъ. Спайности обнаружить не удалось. При измѣреніи (на универс. гоніометрѣ Е. С. Федорова) кристаллы юстировались по поясу [010], такъ что центральной гранью должна была бы быть отсутствовавшая грань (010). Рефлексы граней были довольно хороши; однако, точность отсчета сильно понижалась вслѣдствіе образованія вициналоидовъ. Вициналыныя плоскости располагались очень неправильно, такъ что часто было трудно рѣшить, который изъ наблюдавшихся рефлексовъ дѣйствительно принадлежалъ измѣряемой грани. Вообще, увѣренность въ отсчетѣ была не болѣе 10′ Прилагаемая таблица (Табл. I) даетъ результаты измѣреній. На діаграммѣ въ центрѣ помѣщена грань (001); такимъ образомъ φ и ρ таблицы не соотвѣтствуютъ угламъ діаграммы (фиг. 2.).

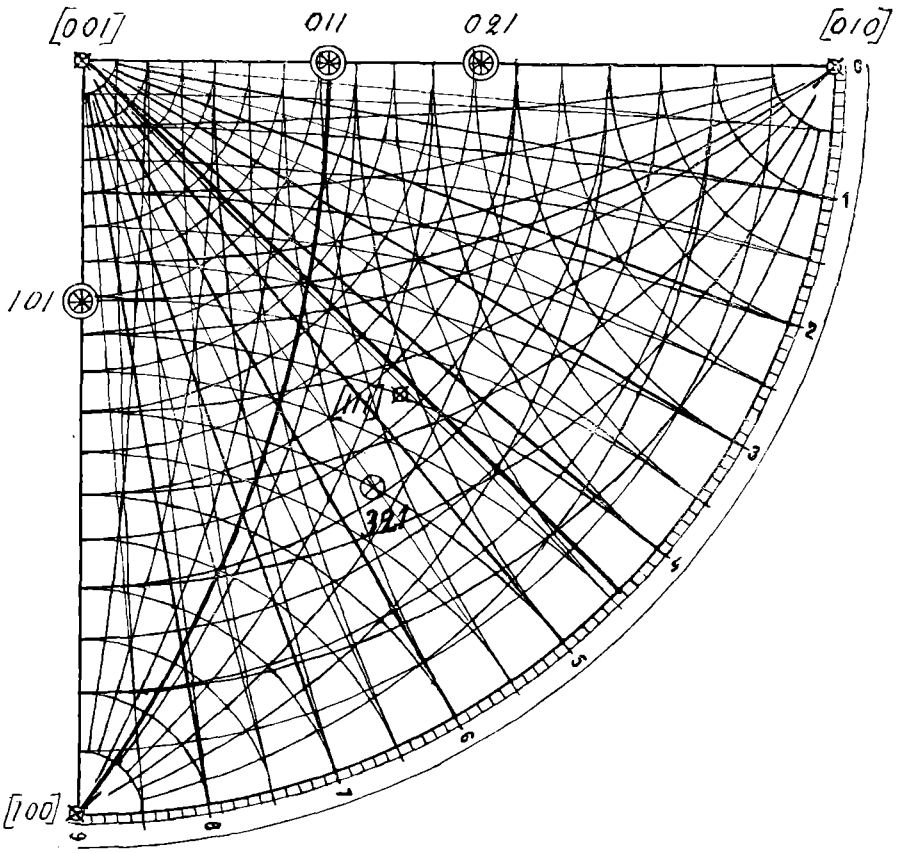
Таблица I.

Таблица измѣреній кристалловъ кабальти-нитро-акво-диметилгліоксимина.
Юстировка для (010): $\varphi = \%$ и $\rho = 0^0 0'$

Символы граней.	φ								ρ							Символы граней.
	Измѣренія.			Вычисленія.		Средняя точность отсчета.	k	n	Измѣренія.			Вычисленія.		Средняя точность отсчета.	k	n	
	Minim.	Maxim.	Среднее.		△				Minim.	Maxim.	Среднее.		△				
101	35°24′	36°07′	35°34′	осн.		0°10′	12	45			90°00′	90°00′			—	—	101
011			0°00′	0°00′			—	—	53°15′	53°43′	53°34′	осн.		0°10′	6	9	011
021			0°00′	0°00′			—	—	32°29′	32°59′	32°48′	34°06′	--1°18′	1°30′	4	4	021
321	65°49′	65°49′	65°49′	65°01′	0°48′	1°00′	1	1	57°17′	57°17′	57°17′	58°09′	--0°52′	1°00′	1	1	321


101
011
021
321
02$\bar{1}$
32$\bar{1}$
$\bar{3}$21
3$\bar{2}\bar{1}$
10$\bar{1}$
0$\bar{1}$1

Фиг


[001]
011
021
[010]
101
[111]
321
[100]
0
1
2
3
4
5
6
7
8
9

Фиг.

Для вычисленій за основные были приняты слѣдующіе углы:

(101) : ($\bar{1}$01) = 71°08′ со средн. погр. = 0°01′2; вѣр. средн. погр. = 0°00′8.

(011) : (011) = 107°08′ со средн. погр. = 0°03′ вѣр. средн. погр. = 0°02′

При вычисленіи геометрическихъ константъ, установка кристалловъ, данная на діаграммѣ, была измѣнена по детерминанту трансформаціи: $\begin{vmatrix} 300 \\ 002 \\ 010 \end{vmatrix}$

Вычисленныя при такой установкѣ, геометрическія константы: $a_1 = 1{,}453$ и $a_4 = 0{,}677$. Символъ комплекса: $\overset{4\,(0)}{46} + {}^1/_2$

Для правильной установки было пересмотрѣно 102 кристалла. Всѣ пересмотрѣнные кристаллы по развитымъ на нихъ формамъ можно раздѣлить на 6 группъ. Результаты пересмотра приведены на таблицѣ II.

Таблица II.

Таблица паръ граней, наблюдавшихся на 102 кристаллахъ кобальти-нитро-акво-диметилгліоксимина [1])

№№ Комбинацій.	Символы формъ.				Число кристалловъ n.	Общее число паръ гр. на 1 крист.	Плотность сѣтокъ всѣхъ граней одного крист. p.	Сумма плотностей сѣтокъ $n.\,p$.
I	{011},	{101},	{321},	{021}	14	10	7,56	105,84
II	{011},	{101},	{321},		6	8	7,20	43,20
III		{101},	{321},	{021}		8	4,12	4,12
IV	{011},	{101},		{021}	58	6	6,44	373,52
V	{011},	{101},	—	—	20	4	6,08	121,60
VI	—	{101},		{021}	3	4	3,00	9,00
Число паръ граней въ формѣ.	2	2	4	2	$\Sigma\, R_o = 657{,}28$. Плотн. сѣтокъ при октаэдр. структурѣ.			

На основаніи пересмотра были произведены вычисленія вѣроятностей установокъ.

1. Установка, согласно діаграммѣ:

Символы граней:		{110}	{011}	{101}	{100}	{010}	{211}	{321}	{021}
Число паръ граней въ формѣ:		2	2	2	1	1	4	4	2
Плотности сѣтокъ при октаэдрической структурѣ.	J_0	2,0;	1,72;	1,32;	1,0;	1,0;	0,6;	—	—
	R_0	—;	1,72;	1,32;	—;	—;	—;	0,28;	0,18

[1]) Плотности сѣтокъ граней вычислены графически на основаніи принциповъ, изложенныхъ въ статьѣ Е. С. Федорова «Изображеніе структуры кристалла векторіальными кругами»— Зап. Г. И. т. I стр. 279—294.

J_0 для одного кристалла.	съ 10 пар. гран	13,28	для 14 крист.		185,92
	съ 8	12,08	7		84,56
	съ 6	10,08	58	=	584,64
	съ 4	7,44	20	„	148,80
				ΣJ_0 =	1003,92

$$\frac{\Sigma R_0}{\Sigma J_0} = \frac{657{,}92}{1003{,}28} = 0{,}655.$$

2. Установка по детерминанту трансформаціи: $\begin{vmatrix} 110 \\ \bar{1}10 \\ 001 \end{vmatrix}$ (для перехода отъ установки, данной на діаграммѣ).

Символы граней:		{100},	{111},	{111},	{221}	
Число паръ граней въ формѣ:		2	2	2	2	
Плотности сѣтокъ при додекаэдрической структурѣ.	Jd	3,54;	2,56;	2,48;	—	Σ Jd = 17,16
	Rd		2,56;	2,48	0,28	Σ Rd = 10,64

$$\frac{\Sigma \text{ Jd}}{\Sigma \text{ Rd}} = \frac{10{,}64}{17{,}16} = 0{,}62$$

Такимъ образомъ, несмотря на то, что вѣроятность установки въ послѣднемъ случаѣ повышена, вслѣдствіе исключенія граней $\{\bar{5}11\}$ (при первой установкѣ {321}), мы все-таки получаемъ большее отклоненіе отъ достовѣрности, сравнительно съ первой установкой. Всѣ другія установки даютъ еще худшіе результаты. Вообще, даже для лучшей установки $Co\,NO_2 . D_2\,H_2 . H_2O$, уклоненіе отъ достовѣрности больше 0,34, а такое уклоненіе является уже настолько значительнымъ, что въ сущности нельзя поручиться за правильность и этой установки.