20. Кристаллографическое и оптическое изслѣдованіе камфероксима $C_{10}\ H_{16}\ NHO$.

Г. Г. Келль.

(Доложено 23 апрѣля 1912 г.).

I. Предварительныя замѣчанія.

Приготовленіе вещества для изслѣдованія велось подъ руководствомъ Н. С. Курнакова; обработка данныхъ гоніометрическаго измѣренія подъ руководствомъ Д. Н. Артемьева.

Изслѣдованы право и лѣво-вращающія чистыя разности камфероксима и ихъ смѣси; между послѣдними находится инактивная разность, не вращающая плоскость поляризаціи.

Каждая изъ нижеприведенныхъ величинъ есть среднее изъ 10 отдѣльныхъ измѣреній.

Во всемъ дальнѣйшемъ введены обозначенія.

$d-k-o$—правый камфероксимъ

$l-k-o$—лѣвый „

10%, 20%, 25%, 30%, 40%, 75% — $k-o$ — смѣси d и $l-k-o$, причемъ %% указываютъ содержаніе $l-k-o$.

$i-k-o$ (или 50%)—инактивный камфероксимъ или рацемическій.

Символы граней вездѣ даны въ правильной установкѣ.

Впервые d и $l-k-o$ были измѣрены Muthmann-омъ въ 1889 г., $i-k-o$ — Pope въ 1899 г.

Помѣщаю литературу:

Muthmann. Zeitschr. f. Kryst. **15**,402, 1889 г.

Pope. Zeitschr. f. Kryst. **31**,126, 1899 г.

Beckmann. Ann. d. Chemie **250**,357, 1889 г.

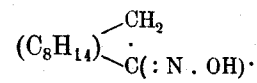
Ertschikowsky Bull. Soc. phys. Chim. russe **28**,137.

Forster. Journ. Chem. Soc. London. **71**,1048, 1897 г.

Adriani Zeitschr. f. phys. Chem. **36**,168, 1901 г. **33**,453.

P. Groth Chem. Kryst. III, 676,696 (сводка).

P. Groth даетъ структурныя формулы, какъ для d и $l-k-o$, такъ и для $i-k-o$, въ слѣдующемъ видѣ:



II. Приготовленіе.

Приготовленіе d и $l-k-o$ изъ соотвѣтствующей камфары велъ по способу Angeli и Rimini [1]) Нагрѣвалъ нѣкоторое время легко и затѣмъ кипятилъ 4 часа смѣсь изъ 1 час. камфары ($C_{10}\ H_{16}\ O$), 0,5—хлористоводороднаго гидроксиламина ($NH_4\ OCl$), 3—этиловаго спирта ($C_2\ H_5\ OH$), 0,7— ѣдкаго натра ($Na\ HO$) въ палочкахъ.

Затѣмъ отгонялъ спиртъ, отдѣлялъ полученный $k-o$ водою и наконецъ многократной перекристаллизаціей (5 — 8) изъ спирта получалъ окончательный продуктъ. Для того, чтобы убѣдиться, что имѣю дѣло съ чистымъ $k-o$, измѣрялъ удѣльное вращеніе плоскости поляризаціи [2]). Для полученія $i-k-o$ смѣшивалъ равныя количества d и $l-k-o$ или же приготавливалъ инактивную камфару и затѣмъ уже изъ нея вышеописаннымъ способомъ—$i-k-o$. Инактивную камфару получалъ [3]) изъ правой нагрѣваніемъ (до 80—85°C въ продолженіи

---

[1]) Angeli и Rimini Gazzetta Chimica Italiana **26** (2), 35.

[2]) Подробнѣе объ этомъ ниже.

[3]) По способу Debierne Comptes rendus **128**, 1113 1889 г.

15 часовъ) смѣси толуольнаго раствора ея съ большимъ количествомъ $AlCl_3$. Толуолъ предварительно былъ очищенъ перегонкой съ $AlCl_3$), Разложеніемъ получившейся черной смѣси водою, послѣдовавшей затѣмъ перегонкой съ водянымъ паромъ и перекристаллизаціей изъ спирта отдѣлялъ чистый продуктъ отъ маслообразныхъ примѣсей. Отсутствіе слѣдовъ вращенія плоскости поляризаціи доказала, что рацемизація прошла полностью.

Замѣчу здѣсь, что $i-k$ — омы, полученые разными способами, ничѣмъ не отличались по развитію кристаллическихъ формъ другъ отъ друга.

Взявъ соотвѣтствующія количества d и $l-k-o$ или d и $i-k-o$, получалъ смѣси 10%, 20%, и т. д.

Отсутствіе въ продажѣ l-камфары заставило прибѣгнуть ко второму способу полученія $i-k-o$ и смѣсей. Эта же причина не позволила полно изслѣдовать вторую половину смѣсей отъ 50% до 100%.

Небольшое количество имѣвшейся въ моемъ распоряженіи l — камфары дала возможность получить $l-k-o$ и 75%. Эта послѣдняя смѣсь была нужна для опытной провѣрки теоретически вѣрнаго предположенія о симметричности двухъ половинъ ряда смѣсей между d и $l-k-o$. Въ виду такой симметріи, опускаю измѣренія 75% смѣси, соотвѣтствующей 25%.

III. Кристаллизація.

Всѣ измѣренные кристаллы получены кристаллизаціей при обыкновенной комнатной температурѣ (до 20°C) изъ раствора веществъ—въ этиловомъ спиртѣ. Можно было различать три вида кристалловъ. Первый для чистыхъ разностей d и $l-k-o$, второй для смѣсей 10% и 20%, третій для 25%, 30%, 40% и $i-k-o$.

Кристаллы d и $l-k-o$ (фиг. 1) представляются въ видѣ моноклинныхъ толстыхъ пластинокъ по {100}; слѣдующія по развитію грани {110}, {011}, {101} и наконецъ {001}, которая часто совсѣмъ отсутствовала. Иногда пластинка утолщалась настолько, что кристаллы получали болѣе или менѣе равномѣрное развитіе по всѣмъ направленіямъ. Отличить $d-k-o$ отъ $l-k-o$ по внѣшнему виду и тѣмъ болѣе по діаграммѣ измѣреній нельзя. Только въ полно образованныхъ хорошихъ кристаллахъ можно было наблюдать энантіоморфизмъ d и $l-k-o$, какъ это видно на фиг. 1., которая изображаетъ $d-k-o$. Здѣсь сильнѣе развита плоскость (011) по сравненію съ равнозначной ей $(0\bar{1}1)$.

Въ 10% и 20% — $k-o$ обликъ кристалла мѣняется; плоскость роста чистыхъ разностей $k-o$ {100} отсутствуетъ, грани {110} получаютъ наибольшее развитіе. (Фиг. 2). Кристаллы приближаются къ тетрагональной призмѣ, (001) также, какъ въ первомъ типѣ часто отсутствуетъ.

Чистыя разности $k-o$ и смѣси 10% и 20% давали довольно хорошіе кристаллы, вполнѣ пригодныя для точныхъ измѣреній.

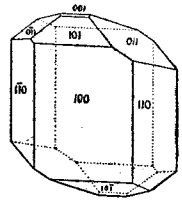
Несравненно хуже образованными [1]) получались кристаллы $i-k-o$ и остальныхъ смѣсей. Общій обликъ ихъ даетъ фиг. 3; очень тонкая пластинка съ сильно развитой парой граней роста. Остальныя грани менѣе развиты, грани роста были образованы хуже другихъ и рѣдко давали одинъ сигналъ; почти всегда, благодаря развитію вициналоидовъ сигналы представляли рядъ яркихъ точекъ.

По первому впечатлѣнію пластинки $i-\varkappa-o$ нужно отнести къ триклинной сингоніи, но появленіе маленькихъ граней $(\bar{1}11)$, (101), (100), $(\bar{1}\bar{1}1)$, (фиг. 3) и уголъ между гранями (110): $(\bar{1}10)$, близкій къ прямому, дали возможность сблизить кристаллы $i-k-o$ и смѣсей 25%, 30%, 40% съ чистыми разностями d и $l-k-o$. Фиг. 4 даетъ видъ пластинки $i-k-o$ въ установкѣ, соотвѣтствующей установкѣ d и $l-k-o$.

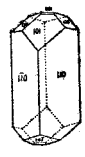
Въ то время какъ плоскостью роста d и $l-k-o$ служитъ (100), для $i-\varkappa-o$ она будетъ $(\bar{1}01)$.

Моноклинная сингонія и гемипризматическій осевой видъ симметріи кристалловъ выясняется вполнѣ отчетливо.

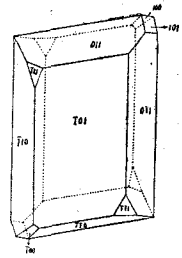
Фиг. 1.



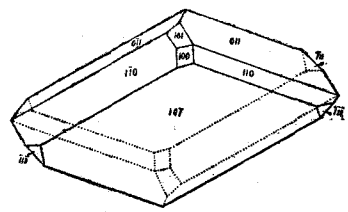
Фиг. 2.



Фиг. 3.



Фиг. 4.



[1]) Ниже въ таблицахъ измѣреній средняя ошибка численно указываетъ на лучшее или худшее образованіе кристалла.

IV. Измѣренія и вычисленія.

Всѣ измѣренія произведены на теодолитномъ гоніометрѣ Федорова.

A. d и *l — к — o*. Кристаллы были юстированы по призматическому вертикальному поясу. Благодаря относительно хорошо развитымъ гранямъ, юстировать можно было скоро и точно. Но сигналы отъ каждой изъ трехъ паръ граней призматическаго пояса по яркости и правильности образованія сильно различались. Обыкновенно сигналы представлялись такъ Отъ граней {100} они были едва ли не самые яркіе, но благодаря вициналоидамъ большею частью представляли нѣсколько (до 8) отдѣльныхъ правильныхъ кружковъ. Визировать приходилось на геометрическій центръ ихъ. Одна пара граней {110} давала лучшіе сигналы, уступающіе первымъ по яркости, но превосходящіе ихъ по правильности образованія. Кружокъ съ рѣзкими ограниченіями или свѣтлое небольшое пятно безъ добавочныхъ всегда характеризовали эти грани. Другая пара {110} по отчетливости сигналовъ далеко уступала первой. Иногда еле замѣтное расплывчатое пятно нужно было принимать за основной сигналъ для юстировки. Отсюда ясно видна настоятельная необходимость для обработки результатовъ измѣренія заносить самымъ тщательнымъ образомъ, какъ степень яркости сигнала, такъ его рисунокъ и положеніе относительно окулярнаго креста.

Такіе столь разнообразные сигналы, конечно, вносили ошибку въ юстировку, и, благодаря этому, средняя ошибка измѣренія получалась большая, чѣмъ слѣдовало ожидать, по отчетливо образованнымъ кристалламъ.

Эта же причина разнообразія степени совершенства сигналовъ одного и того же кристалла вносила нѣкоторое усложненіе въ „увязку" діаграммы измѣренія. Пара параллельныхъ граней призматическаго пояса никогда не давала 180°. Большая или меньшая ошибка зависѣла, конечно, отъ совершенства грани. Понятно также, что разныя пары граней, имѣя не одинаково совершенные сигналы, давали различныя отклоненія отъ 180°. Благодаря всему этому при увязкѣ ошибокъ нельзя было слѣдовать одному правилу, а приходилось въ каждомъ отдѣльномъ случаѣ сообразоваться со степенью совершенства сигнала и положеніемъ его относительно окулярнаго креста. Для граней призматическаго пояса былъ принятъ слѣдующій порядокъ. Пара лучшихъ параллельныхъ граней, давшая наименьшее отлоненіе отъ 180° и болѣе совершенные сигналы, принималась за основную. Отклоненіе отъ 180° увязывалась между ними и затѣмъ отъ полученнаго діаметра по даннымъ измѣренія аналитически опредѣлялись углы до остальныхъ граней пояса; отъ одного конца діаметра по часовой стрѣлки до 180°, тоже отъ другого, но въ обратную сторону. Шесть граней пояса давали 4 отсчета. Присутствіе плоскости симметріи позволяло брать попарно среднее изъ нихъ и такимъ образомъ получалось φ для (110) въ итогѣ, какъ среднее изъ 4 отсчетовъ, причемъ φ для (100) принималось за 90°. Для всѣхъ граней пояса [010], несмотря на нѣкоторое отклоненіе ихъ отъ діаметра 90° — 270°, было взято $\varphi = 90°$ или 270°; ρ для нихъ бралась непосредственно изъ измѣренія. Для косыхъ граней {011} φ опредѣлялось, какъ среднее изъ двухъ величинъ, полученныхъ относительно того же основного діаметра; ρ — среднее изъ двухъ отсчетовъ.

При вычисленіи за основные углы были приняты слѣдующіе.

Грань.	Углы.	Средняя вѣроятн. погрѣшн. измѣр.
(110)	$\varphi = 44°45'$	0°01',89
(011)	$\varphi = 15°47'$	0°03',60
(011)	$\rho = 32°16'$	0°03',10

Данныя измѣреній *d* и *l — k — o* сведены въ табл. I.

I. Таблица измѣреній и вычисленій кристалловъ d и l — k — o.

Символы граней.	φ — вертик. лимб.			ρ — гориз. лимб.		
	Измѣреніе средн.	Средняя вѣроятная ошибка.	Вычисл.	Измѣреніе средн.	Средняя вѣроятная ошибка.	Вычисл.
110	44°45′	1′,89	44°45′	90°0′	—	90°0′
011	15°47′	3′,60	15°47′	32°16′	3′,1	15°47′
101	90°0′	—	90°0′	37°48′	3′,24	37°45′
$\bar{1}01$	270°0′	—	270°0′	23°15′	3′,01	23°15′
001	90°0′	—	90°0′	9°55′	5′,40	9°45′
111	не набл.	—	51°52′	—	—	44°32′

Вычисленія произведены по формулѣ:

$$\frac{Sn\varphi}{Cs\rho} = \frac{a_1 p_1 + a_3 p_3}{a_4 p_2}$$
$$ctg\rho = \frac{}{p_3}$$

B. 10%, 20% — *k* — *o*. Измѣреніе 10% — *k* — *o* производилъ при юстировкѣ по поясу граней (110), (011) и ($\bar{1}01$) или ($\bar{1}01$), (0$\bar{1}$1) и ($\bar{1}01$), ибо призматическій вертикальный поясъ заключалъ только 2 пары граней. Перечисливъ [1]) затѣмъ φ и ρ для новой установки, соотвѣтствующей установкѣ чистыхъ разностей, получимъ таблицу, тождественную I.

Воспользовавшись тѣмъ, что 2 пары граней призматическаго пояса взаимно перпендикулярны, располагая ихъ параллельно юстирнымъ винтомъ, можно было легко юстировать по нимъ съ точностью не меньшей, чѣмъ по тремъ непараллельнымъ гранямъ одного пояса. Такъ измѣрялъ 20% — *k* — *o* и избѣжалъ благодаря этому перечисленія. Таблица измѣренія и вычисленія получилась также тождественная I.

При вычисленіи 10% и 20% — *k* — *o* воспользовался тѣми же углами φ и ρ граней (110) и (011) средняя вѣроятная ошибка измѣренія колебалась отъ 3′,0 до 4′,0.

C. *i* — 40%, 30% — *k* — *o*. Измѣреніе этихъ смѣсей было несравненно труднѣе предыдущихъ. Очень тонкія хрупкія пластинки съ маленькими боковыми гранями давали такіе плохіе сигналы, что часто только при продолжительномъ напряженіи зрѣнія можно было уловить расплывчатое пятно; отсюда понятна также трудность установленія его на нити окулярнаго креста. Сигналы граней роста всегда состояли изъ большого числа отдѣльныхъ свѣтлыхъ точекъ съ разстояніемъ между крайними, иногда превышающемъ 2°. Благодаря этимъ неблагопріятнымъ условіямъ, нельзя было ожидать большой точности измѣреній.

Кристаллы были юстированы по поясу (110), (011) и ($\bar{1}01$) или равнозначному ему ($\bar{1}10$), (0$\bar{1}$1) и ($\bar{1}01$). При увязкѣ діаграммы слѣдовалъ тому же порядку какъ для *d* и *l* — *k* — *o*. Полученныя послѣ увязки φ и ρ были перечислены посредствомъ формулъ сферической тригонометріи, чтобы получить установку, удобную для вычисленія геометрическихъ константъ.

[1]) О перечисленіи подробнѣе ниже при *i* — *k* — *o*.

Сначала діаграмма измѣреній поворотами была графически приведена къ новой установкѣ, а затѣмъ рѣшеніемъ ряда сферическихъ треугольниковъ были найдены искомыя φ и ρ. Необходимыя для рѣшенія стороны и углы были найдены въ треугольникахъ по даннымъ измѣренія еще до поворотовъ діаграммы.

Въ нижеприведенной таблицѣ II сопоставлены данныя измѣреній и вычисленій вмѣстѣ съ погрѣшностями измѣреній.

II. Таблица измѣреній и вычисленій кристалловъ i — k — o.

Символы граней.	φ				ρ				Символы граней.
	Измѣреніе средн.	Средняя вѣроятная ошибка.	Перечисленіе въ новой устан.	Вычисленіе.	Измѣреніе средн.	Средняя вѣроятная ошибка.	Перечисленіе въ новой устан.	Вычисленіе.	
110	244°48′	4′,6	44°36′	44°36′	26°28′	5′,5	90°0′	90°0′	110
011	104°42′	3,′2	5°35′	5°35′	39°31′	2′,82	37°34′	37°34′	011
101	—	—	—	90°0′	—	—	—	39°49′	101
$\bar{1}01$	90°0′	—	270°0′	270°0′	90°0′	—	34°24′	34°21′	$\bar{1}01$
001	—	—	—	90°0′	—	—	—	4°18′	001
111	—	—	—	47°17′	—	—	—	48°35′	111
$\bar{1}11$	116°30′	15′,0	—	—	70°30′	14′,0	—	—	$\bar{1}11$

Pope [1]) принимаетъ ($\bar{1}01$) за (001) и соотвѣтственно съ этимъ даетъ всю установку.

При вычисленіи, какъ и прежде, за основныя были приняты грани (110) и (011).

Для 30% и 40% — k — o отдѣльно было продѣлано тоже самое, что и для i — k — o. Но для этихъ смѣсей результаты получились менѣе удовлетворительныя, ибо кристаллы были еще хуже образованы. Таблицъ измѣренія здѣсь не привожу. Онѣ немногимъ отличаются отъ таблицы II. Отклоненіе отъ угловъ i — k — o не превышаетъ 30′. Средняя ошибка измѣренія колеблется отъ 10′ до 15′.

Таблица III, вычисленныхъ геометрическихъ константъ, для сравненія дополнена данными 30% и 40% k — o.

[1]) Pope. Zeitscr. f. Krys. 31, 126 (1899).

III. Таблица геометрическихъ константъ.

Кристаллы.	Геометрическія константы.		
	a_1	a_3	a_4
d и l — k — o .	0,60230	0,17173	0,60756
10%	0,60393	0,16780	0,60782
20%	0,60109	0,16779	0,60777
30%	0,76706	0,07782	0,77740
40%	0,75506	0,07323	0,76523
i (50%)	0,75861	0,07520	0,76920

Всматриваясь въ приведенныя таблицы, можно замѣтить тождество кристаллографическихъ формъ d, $10^0/_0$, $20^0/_0$ ($80^0/_0$, $90^0/_0$), $l-k-o$ съ одной стороны и $30^0/_0$, $40^0/_0$, i, ($60^0/_0$ $70^0/_0$) $-k-o$ съ другой. Гдѣ то между $20^0/_0$ и $30^0/_0$ происходитъ скачекъ. Чтобы сблизить эти предѣлы было измѣрено нѣсколько кристалловъ $25^0/_0-k-o$. Они оказались вполнѣ тождественными съ $i-k-o$.

Принимая расхожденія въ углахъ въ предѣлахъ каждой изъ намѣченныхъ группъ зависящими отъ неточности измѣренія, можно установить, какъ средніе [1]) изъ вычисленныхъ, слѣдующія величины, опредѣляющія кристаллическія формы этихъ группъ. Таблица IV.

Приложенная діаграмма даетъ графическое представленіе этой таблицы. Здѣсь же нанесены оси оптическаго эллипсоида.

Обозначенія діаграммы:

⊛ грани появляющіяся $75^0/_0-100^0/_0$
⊕ „ „ 50 „ — 75 „
⊕ „ „ 25 „ — 50 „
○ „ „ 0 „ — 25 „
× „ не наблюдавшіяся.

Ng, Nm, Np, A_1, A_2 — оси элипсоида и оптическія оси.

[1]) Для d и l, $10^0/_0$, $20^0/_0-k-o$ взяты не средніе, а числа d и $l-k-o$; имъ отдано предпочтеніе, какъ болѣе точнымъ и полученнымъ изъ 30 измѣненій чистыхъ разностей $k-o$.

Таблица IV.

Группы. / Символы граней.	I. d, $10^0/_0$, $20^0/_0$, $80^0/_0$, $90^0/_0$, $l-k-o$.		II. $30^0/_0$, $40^0/_0$, i ($50^0/_0$), $60^0/_0$, $70^0/_0-k-o$.		Группы. / Символы граней.
	φ	ρ	φ	ρ	
100	90°0′	90°0′	90°0′	90°0′	100
110	44°45′	90°0′	44°36′	90°0′	110
101	90°0′	37°48′	90°0′	39°33′	101
011	15°47′	32°16′	5°35′	37°42′	011
$\bar{1}01$	270°0′	23°15′	270°0′	34°24′	$\bar{1}01$
001	90°0′	9°45′	90°0′	4°19′	001
111	51°52′	44°32′	47°27′	48°37′	111

V. Биполярныя координаты граней.

По предложенію Е. С. Федорова привожу здѣсь биполярныя координаты граней обоихъ кристаллическихъ комплексовъ, вычисленныя имъ по зональной системѣ.

При этомъ вычисленіи за полюсы биполярныхъ координатъ были приняты полюсы граней $a=(110)$ и $b=(1\bar{1}0)$, причемъ вслѣдствіе симметріи $a=b$, а за двѣ другія основныя грани приняты $c=(001)$ и $d=(101)$. Вычисленіе $|ac|$ и $|ad|$ производилось по простой формулѣ для прямоугольныхъ сферическихъ треугольниковъ, а именно $tg\mathrm{B}\,.\,\mathrm{S}nc=tgb$, гдѣ B, c, b есть уголъ и стороны треугольника ABC съ обозначеніями: вершина (100) чрезъ A, (110) чрезъ B и (001) чрезъ C. Всѣ добавочныя вычисленія производились по основной зональной формулѣ

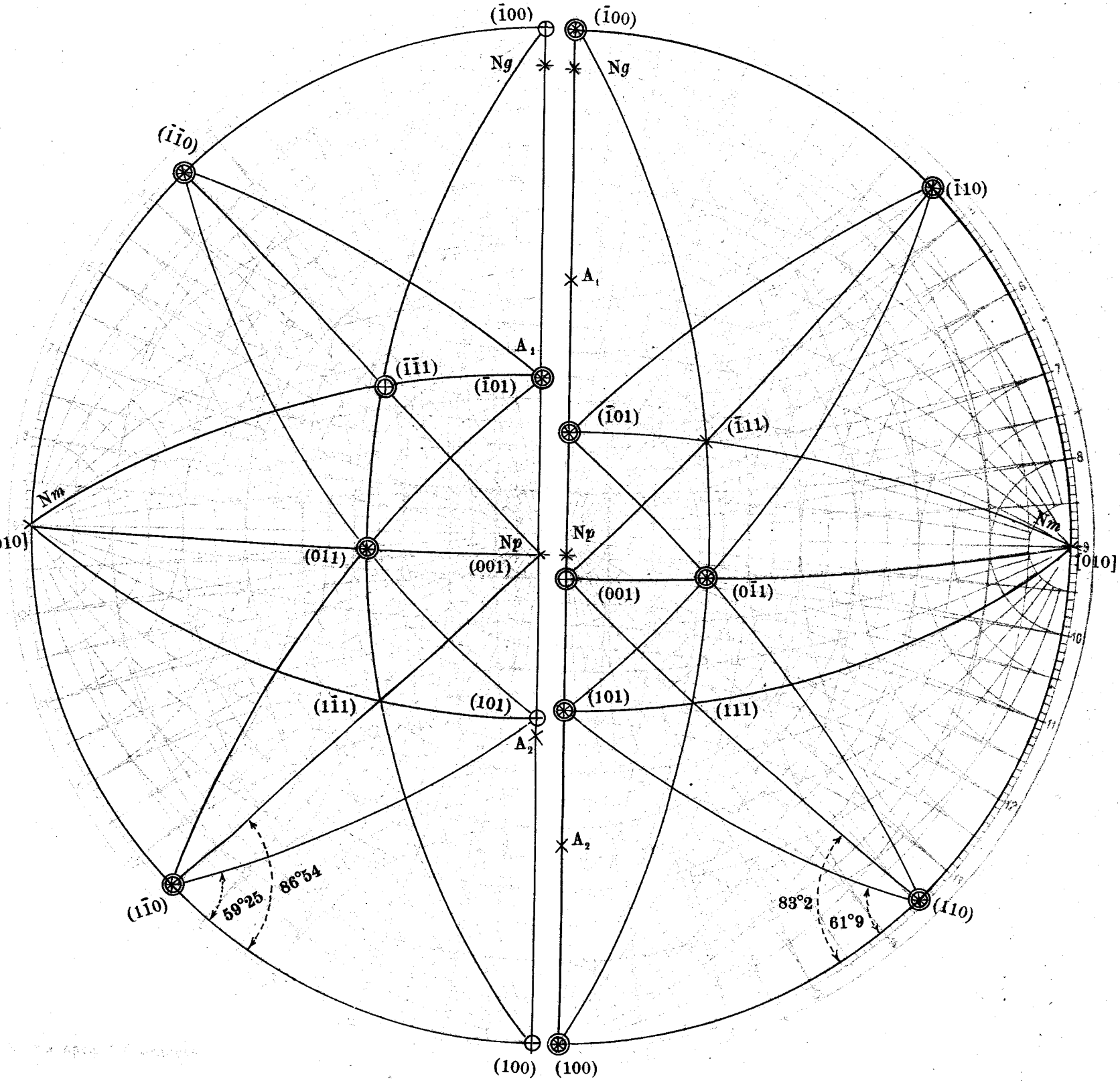
$$n\ \mathrm{cotg}\,|mn| = (n-m)\ \mathrm{cotg}\,|01| + m\ \mathrm{cotg}\,|11|\ ^1).$$

Такимъ образомъ получены двѣ слѣдующія таблицы.

[1]) Е. С. Федоровъ Сокр. курсъ крист. стр. 252.

30%, 40%, i — (50%), 60%, 70% — k — o.

d, 10%, 20%, 80%, 90%, l — k — o.



Sc. 4(0); + 4°20′
46°59
0°24

Sc. 4(0); + 9°45
40°38
0°15

Таблица биполярныхъ координатъ для d, 10%, 20%, 80%, 90%, l — k — o.

Грани. / Полюсъ.	(110)	(100)	$(\bar{1}01)$	(011)	(101)	(001)	$(\bar{1}11)$	(111)
(110)	0°0′	45°15′	107°3′	107°3′	61°9′	83°2′	126°22′	83°2′
$(\bar{1}\bar{1}0)$	90°30′	45°15′	107°3′	61°9′	61°9′	83°2′	83°2′	45°51′

Таблица биполярныхъ координатъ для 30%, 40%, i (50%), 60%, 70% — k — o.

Грани. / Полюсъ.	(110)	(100)	$(\bar{1}01)$	(011)	(101)	$(\bar{1}11)$
(110)	0°0′	45°24′	115°47′	115°47′	59°25′	134°26′
$(\bar{1}\bar{1}0)$	90°48′	45°24′	115°47′	59°25′	59°25′	86°54′

VI. Установка.

Опредѣленіе правильной установки, структуры и символовъ кристаллическаго комплекса дѣлалъ на основаніи принциповъ, данныхъ Е. С. Федоровымъ и придерживался порядка, установленнаго имъ для аналогичныхъ изслѣдованій.

Въ принятой установкѣ символы комплекса, полученные вычисленіемъ [1]), а не графически, выражаются:

I. *d*, *l*, 10%, 20% — *k* — *o* . . . Sc 4(0); + 9°45′ 40°38′ 0°15′

II. 30%, 40%, *i* — *k* — *o* . . . . Sc 4(0); + 4°20′ 46°59′ 0°24′

Обѣ группы веществъ [1]) октаэдрической структуры тетрагональнаго ряда кубическаго типа. Но кристаллы II группы болѣе приближаются къ тетрагональнымъ, чѣмъ I, на что указываетъ величина моноклиннаго сдвига: 9°45′ и 4°20′.

Полная наблюдавшаяся комбинація можетъ быть выражена для различныхъ типовъ развитія такъ:

d и *l* — *k* — *o* — H : {100}, {001};

D : {110}, {101}, {011}.

10% и 20% — *k* — *o* — H : {001}; D : {110}, {101}, {011}.

30%, 40% и *i* — *k* — *o* — H : {100}; D : {110}, {101}, {011}; O : {111}, $\{\bar{1}11\}$, $\{\bar{1}\bar{1}1\}$.

[1]) Условно называю ихъ различными веществами, хотя въ сущности мы имѣемъ дѣло съ однимъ и тѣмъ же веществомъ C_{10} H_{16} NHO.

[1]) По новымъ формуламъ Е. С. Федорова. Эти Записки Т. IV.

V. Таблица пересмотра 50 кристалловъ d и l — k — o — и вычисленіе реальной цѣны установки.

Число кристалловъ.		30	20	Сумма паръ граней s	Пропор. квадраты плотностей r	$R = s \cdot r$		
Символы граней.	110	1	1	50	5,68	284,00	110	Символы граней.
	$\bar{1}10$	1	1	50	5,68	284,00	$\bar{1}10$	
	$\bar{1}01$	1	1	50	3,40	170,00	$\bar{1}01$	
	011	1	1	50	2,88	144,00	011	
	$0\bar{1}1$	1	1	50	2,88	144,00	$0\bar{1}1$	
	100	1	1	50	2,77	138,50	100	
	010	—	—	0	2,75	0,00	010	
	101	1	1	50	2,52	126,00	101	
	001	1	—	30	0,97	29,10	001	
Число граней.		8	7	—	$\Sigma R = 1319{,}64$			

Опредѣлимъ вѣроятность установки.

Для вычисленія ΣJ имѣемъ таблицу:

n	J	k	Jnk
7	26.04	20	520.80
8	27.56	30	826.80
		$\Sigma J = 1347.60$	

гдѣ n число паръ граней въ идеальномъ порядкѣ по плотностямъ сѣтокъ, J — идеальная цѣна установки для одного кристалла съ n парами граней, k — число кристалловъ, Jnk — идеальная цѣна установки для k кристалловъ съ n парами граней [1]).

Найдя

$$\frac{\Sigma R}{\Sigma J} = \frac{1319.60}{1347.60} = 0{,}97$$

будемъ имѣть вѣроятность установки d и $l — k — o$.

$$W = 0{,}97 \cos 10°0' \cos 0°15'.$$

Для нахожденія отклоненія отъ полной достовѣрности сдѣлаемъ умноженіе на косинусы. Вычтя результатъ изъ единицы, получимъ отклоненіе отъ достовѣрности

$$\Delta = 0{,}04.$$

Для 10% и 20% — $\kappa — o$ имѣемъ другое развитіе кристаллическихъ формъ. Грани {100} изъ 50 случаевъ встрѣтились 3 раза, а {001} — 8 разъ.

Вычисливъ, какъ и прежде, вѣроятность установки для нихъ, получимъ

$$W = 0{,}98 \cos 10°0' \cos 0°15'.$$

Отклоненіе отъ достовѣрности

$$\Delta = 0{,}03.$$

Для повѣрки опредѣленія структуры было подсчитано отклоненіе отъ полной достовѣрности при гексаэдрической и додекаэдрической структуры. Оно оказалось равнымъ 0,21 т. е. въ 7 разъ больше чѣмъ при октаэдрической структурѣ. Такой же результатъ полученъ для d и $l — \kappa — o$.

Такъ какъ развитіе кристаллическихъ формъ совершенно одинаково для 30%, 40% и $i — \kappa — o$, то нижеприведенныя вѣроятности установки относятся ко всѣмъ этимъ разностямъ.

Въ виду менѣе яснаго характера октаэдрической структуры сравнительно съ первой группой веществъ, помѣщаю вычисленіе для всѣхъ трехъ структуръ: гексаэдрической, додекаэдрической и октаэдрической

[1]) При составленіи таблицъ образцомъ служила статья Д. Н. Артемьева. Зап. Горн. Инст. т. III, в. 1.

VI. Таблица пересмотра 50 кристалловъ i — k — o и вычисленіе реальной цѣны установки.

Символы граней.	Число кристалловъ					Сумма паръ граней n	r — пропорц. квадр. плотн. сѣтки.					
							Гексаедр.		Додекаедр.		Октаедр.	
	15	5	5	10	15		r	$R'=n\,.\,r$	r	$R''=n\,.\,r$	r	$R'''=n\,.\,r$
100	1	1	—	—	—	20	2,77	55,40	2,77	55,40	2,77	55,40
010	—	—	—	—	—	0	2,75	0,00	2,75	0,00	2,75	0,00
001	—	—	—	—	—	0	0,97	0,00	0,97	0,00	0,97	0,00
110	1	1	1	1	—	35	1,42	49,70	1,42	49,70	5,68	198,80
$\bar{1}10$	1	1	1	1	1	50	1,42	71,00	1,42	71,00	5,68	284,00
$\bar{1}01$	1	1	1	1	1	50	0,85	42,50	0,85	42,50	3,40	170,00
101	1	—	—	—	—	15	0,63	9,45	0,63	9,45	2,52	37,80
011	1	1	1	1	1	50	0,72	36,00	0,72	36,00	2,88	144,00
$0\bar{1}1$	1	1	1	1	1	50	0,72	36,00	0,72	36,00	2,88	144,00
111	—	—	—	—	—	0	0,44	0,00	1,76	0,00	0,44	0,00
$\bar{1}11$	—	—	—	—	—	0	0,44	0,00	1,76	0,00	0,44	0,00
$1\bar{1}1$	1	1	1	—	—	25	0,48	12,00	1,92	48,00	0,48	12,00
$\bar{1}\bar{1}1$	1	1	1	—	—	25	0,48	12,00	1,92	48,00	0,48	12,00
Число паръ граней.	9	8	7	5	4		$\Sigma R' = 324{,}05$		$\Sigma R'' = 396{,}05$		$\Sigma R''' = 1058{,}00$	

Вычислимъ идеальную цѣну установки ΣJ для тѣхъ же структуръ.

Для этого составимъ табличку подобную той, которую имѣли для аналогичнаго случая d и l — κ — o.

Обозначенія тѣ же.

VII. Таблица вычисленія идеальной цѣны установки 50 кристалловъ i — k — o.

k	n	Гексаедр.		Додекаедр.		Октаедр.	
		J	Jnk	J	Jnk	J	Jnk
15	4	8,36	125,40	9,36	140,00	17,64	264,60
10	5	9,33	93,30	11,12	111,20	20,52	205,20
5	7	10,90	54,50	14,30	71,50	26,04	130,20
5	8	11,62	58,10	15,72	78,60	28,56	142,80
15	9	12,25	183,75	16,69	250,35	29,53	437,95
		$\Sigma J' = 515{,}05$		$\Sigma J'' = 652{,}05$		$\Sigma J''' = 1180{,}75$	

Имѣемъ:

$$\frac{\Sigma R'}{\Sigma J'} = \frac{324.05}{515.05} = 0{,}63\,;\quad \frac{\Sigma R''}{\Sigma J''} = \frac{396.05}{665.05} = 0{,}64\,;\quad \frac{\Sigma R'''}{\Sigma J'''} = \frac{1058.00}{1180.75} = 0{,}90.$$

Выясняется съ несомнѣнностью структура октаэдрическая и вѣроятность установки будетъ:

$$W = 0{,}90\cos 4°24'\cos 0°24'$$

Опредѣляя, какъ прежде, отклоненіе отъ полной достовѣрности, получимъ:

$$\Delta = 0{,}11.$$

VII. Оптическое изслѣдованіе.

a. Опредѣленіе константъ. Для опредѣленія оптическихъ константъ и оріентировки эллипсоида пользовался универсальнымъ методомъ. Но микроскопическіе препараты для такого изслѣдованія были недостаточно хороши, чтобы можно было получать вполнѣ надежныя цифровыя значенія. Высокое двупреломленіе дѣлало необходимымъ для чувствительныхъ наблюденій имѣть очень тонкіе препараты. Чтобы получить большую увѣренность въ точности полученныхъ универсальнымъ методомъ констант, счелъ нелишнимъ провѣрить нѣкоторыя изъ величинъ въ сходящемся свѣтѣ. Результаты очень мало отличались.

Довольно удовлетворительные препараты для параллельнаго свѣта получалъ кристаллизаціей изъ капли насыщеннаго спиртового раствора, помѣщенной на предметное стекло; чтобы, вслѣдствіе хорошаго смачиванія спиртомъ стекла, растворъ не стекалъ, по краямъ укрѣплялъ тоненькій бортикъ изъ парафина. Послѣ того какъ весь растворъ испарялся, клалъ препаратъ обычнымъ способомъ на столикъ микроскопа и зажималъ въ глицеринѣ сегментомъ

Въ итогѣ измѣреній имѣемъ табличку.

VIII. Таблица оптическихъ константъ.

Кристаллы.	$Ng-Np$	Погрѣшность.	$Nm-Np$	$2v$	Погрѣшность.
d, l, 10%, 20% — *k* — *o* . . .	0,060	0,003	0,017	+64[1])	0°15′
i, 40°, 30% — *k* — *o*	0,076	0,003	0,030	−77	1°30′

Полученныя данныя не исправлены на показатель преломленія. Нужно замѣтить, что сильная коническая рефракція не вносила неточности въ опредѣленіе 2V. При совмѣщеніи оптической оси съ осью микроскопа препаратъ былъ освѣщенъ до бѣлаго цвѣта. Наклоны около оси Y для отысканія A опредѣлялись обычнымъ способомъ по наибольшей темнотѣ (столикъ повернуть на 45° изъ основного положенія) и способомъ А. К. Болдырева[2])
по наибольшему просвѣтленію (столикъ въ основномъ положеніи). Разница между двумя отсчетами не превышала 1°. Среднія же величины наклоновъ изъ 4 отсчетовъ, полученныя разными способами, всегда совпадали.

Кристаллы совершенно прозрачны, безъ плеохраизма, безъ спайности.

Интересна оріентировка оптическаго эллипсоида. (См. діагр.) Nm совпадаетъ съ [010], плоскость оптическихъ осей есть (010) — какъ, конечно, и слѣдовало ожидать. Интересъ же заключается въ томъ, что, несмотря на различіе кристаллическихъ формъ, различіе въ величинахъ 2V и $Ng - Np$ для *d* и *l* — *k* — *o* съ одной стороны и *i* — *к* — *o* съ другой, равнозначныя оси эллипсоида, оказались совпадающими. Причемъ Np совпала кромѣ того съ перпендикуляромъ къ (001) для *i* — *к* — *o*, что указываетъ на большую близость кристалловъ къ ромбическимъ. Ось Np образуетъ всего 4°19 съ [001]. Соотвѣтственно этому Ng отклоняется отъ [100] на такую же величину. Аналогичныя отклоненія для *d* и *l* — *к* — *o* уже достигаютъ 9°45′. Одна изъ оптическихъ осей для *i* — *к* — *o* совпала съ перпендикуляромъ къ $(\bar{1}01)$.

Такимъ образомъ видимъ, что съ переходомъ вещества отъ оптически активнаго т. е. вращающаго плоскость поляризаціи къ инактивному (рацемиче-

[1]) Точнѣе въ сходящемся свѣтѣ опредѣлено 63°34′.
[2]) Зап. Горн. Инст. I, 1, 26.

скому) произошла какая то перегруппировка и даже измѣненіе основныхъ параллелоедровъ, вмѣстѣ съ тѣмъ деформація эллипсоида, но главныя направленія послѣдняго N*g*, N*m*, N*p* не получили смѣщенія.

Подробныя изученія въ этомъ направленіи другихъ активныхъ веществъ въ связи съ соотвѣтствующими инактивными могутъ дать, мнѣ кажется, нѣкоторый новый матеріалъ для расширенія представленія о структурѣ тѣлъ вращающихъ плоскость поляризаціи и о природѣ этого явленія [1]).

При измѣреніи 2V въ сходящемся свѣтѣ наблюдалось одно явленіе, оставшееся необъясненнымъ. Каждая изъ оптическихъ осей при совмѣщеніи съ вертикальной осью микроскопа представлялась не какъ обычно въ видѣ ряда концентрическихъ цвѣтныхъ колецъ съ темной гиперболой, а въ видѣ двухъ системъ колецъ фиг. 5. Разстояніе между

Фиг. 5.



центрами колецъ приблизительно равнялось 4°, причемъ оно чувствительно не измѣнялось съ толщиной препарата. Между тѣмъ толщина разсматриваемыхъ пластинокъ колебалась отъ $0{,}25^m/_m$ до $1^m/_m$. Это явленіе наблюдалось какъ для чистыхъ разностей *к — о* такъ и для ихъ смѣсей.

b) *Измѣреніе вращенія плоскости поляризаціи.* Какъ было упомянуто выше для полученія большей увѣренности въ точности состава изслѣдованныхъ смѣсей, предварительно для каждой изъ разности было опредѣлено удѣльное вращеніе плоскости поляризаціи въ спиртовомъ растворѣ. Опредѣленіе дѣлалъ на полутѣневомъ поляриметрѣ въ условіяхъ анологичныхъ измѣреніямъ Beckmann-а [2]) Растворялъ 4 gr. вещества въ 20 gr. абсолютнаго спирта (Aethyl Alcohol absol.) такъ что на 1 вѣсовую часть вещества приходилось 5 частей спирта (всего 6 частей) наблюденіе производилъ при 19,°5C. Удѣльное вращеніе (α) опредѣлялъ по формулѣ

$$(\alpha) = \frac{100\alpha}{l(p)d}, \text{ гдѣ}$$

α — непосредственно измѣренный уголъ (среднее изъ нѣсколькихъ отсчетовъ).

l — длина трубки съ растворомъ въ дециметрахъ,

(p) — концентрація раствора,

d — удѣльный вѣсъ.

Удѣльный вѣсъ при измѣненіи концентраціи оставался неизмѣннымъ во второмъ десятичномъ знакѣ. Для $d — k — o$ $d = 0{,}824$ при 19°,5C., опредѣлено на вѣсахъ Roberwhal'я.

Имѣемъ $l = 20$ сант. $(p) = \frac{100}{6}$.

Вычисленія дали слѣдующую таблицу.

Удѣльное вращеніе.	Вращеніе влѣво.						i	Вращеніе вправо.
	d	10%	20%	25%	30%	40%	(80%)	l
(α)	42,25	33,92	24,75	20,31	16,12	7,94	0,00	42,42

Приведенныя цифры нѣсколько отличаются отъ величинъ, пропорціональныхъ компонентамъ смѣси. Это несогласіе нужно отнести на счетъ неточности опредѣленій.

У Beckmann'а для $d — k — o$ абсолютное значеніе $(\alpha) = 42{,}40$, для $l — k — o$ $(\alpha) = 42{,}51$.

Возможно предположеніе, что смѣси d и $l — k — o$, давая въ растворѣ удѣльное вращеніе, отвѣчающее теоретическому, при кристаллизаціи распадались на компоненты или давали какое-нибудь опредѣленное соединеніе, случайно совпавшее по своимъ формамъ

[1]) Можно отмѣтить, что въ изслѣдованномъ случаѣ инактивное соединеніе получено было двумя способами: дѣйствіемъ сильнаго химическаго реагента $Al\,Cl_3$ при высокой температурѣ и простымъ смѣшеніемъ d и l — разностей.

[2]) Beckmann Ann. de Chem. 250, 357. 1889.

съ однимъ изъ компонентовъ. Какъ въ томъ такъ и въ другомъ случаѣ измѣрялись бы кристаллы не отвѣчающіе данному составу, опредѣляемому величиной (α). Самый вѣрный и точный путь для выясненія этого предположенія былъ слѣдующій. Для каждой смѣси нужно было измѣрить большое число кристалловъ по вѣсу въ суммѣ на 4 gr., и затѣмъ снова провѣрить на удѣльное вращеніе. Но при очень мелкихъ кристаллахъ и незначительномъ удѣльномъ вѣсѣ вещества ихъ пришлось-бы измѣрять тысячами. Поэтому поступилъ иначе.

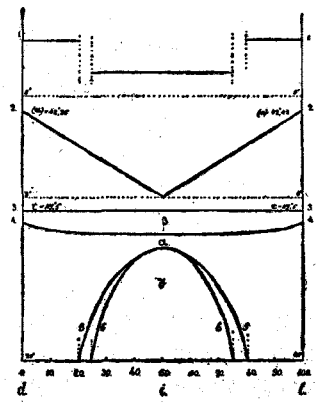
Уже выше замѣчено, что для уменьшенія предѣла между 20% и 30%, въ которомъ происходитъ разрывъ кристаллографическихъ свойствъ вещества, было произведено измѣреніе кристалловъ 25% смѣси, показавшее, что мы имѣемъ дѣло съ формами i — — k — o. Вотъ этими то кристаллами я и воспользовался, чтобы не отдавать предпочтенія ни одной изъ изслѣдованныхъ смѣсей. Имѣя раньше дѣло съ большимъ количествомъ кристалловъ типа i — k — — o, я легко могъ уловить отклоненіе отъ него для 25% — k — o. Ни въ одномъ изъ кристалловъ этого отклоненія не было. Самый отборъ производилъ въ три пріема. Вначалѣ, когда раствора было еще много, затѣмъ при незначительномъ количествѣ его и наконецъ при отсутствіи. Послѣ послѣдняго пріема въ чашкѣ оставалось незначительная часть взятаго вещества, такъ что въ итогѣ вѣроятность случайнаго отбора кристалловъ одного типа, когда въ чашкѣ имѣлся другой, равна нулю.

Измѣреніе удѣльнаго вещества дало $(\alpha) = 20{,}31$. Это доказываетъ, безъ сомнѣнія, что дѣйствительный составъ измѣренныхъ кристалловъ смѣсей отвѣчаетъ фиксированному величиной (α)%-ному содержанію компонентовъ.

VIII. Нѣкоторыя общія соображенія.

Разсматривая полученные результаты совмѣстно съ данными изслѣдованія смѣсей d и l — k — o термическимъ способомъ [1]), получимъ интересное сопоставленіе. Схематически оно изображено на фиг. 6. Ось абсцисъ выражаетъ составъ смѣсей d и l k — — o. Первая (1) кривая изображаетъ кристаллографическія свойства, причемъ ординатами служатъ величины моноклиннаго сдвига. Между ординатами 20, 25 и соотвѣтственно 75 и 80 происходитъ разрывъ кристаллографическихъ свойствъ. Вторая кривая (2) даетъ вращательную способность смѣсей въ растворѣ; полученныя измѣреніемъ величины удѣльнаго вращенія (α) позволяютъ начертить ее въ видѣ двухъ прямыхъ съ точкой пересѣченія по ординатѣ 50% смѣси. Слѣдующія кривыя даютъ температуры: плавленія (3), раскристаллизаціи (4) и перекристаллизаціи (5 и 6) въ твердой фазѣ. Онѣ опредѣляютъ три фазы или три модификаціи β, α и γ. При обыкновенной температурѣ (до 20°C) устойчивой модификаціей является α для смѣсей отъ 0 до 20 и отъ 80 до 100, γ — для смѣсей отъ 25 до 75.

Фиг. № 6.



Между двумя кривыми 5 и 6 заключена не изслѣдованная площадь, въ предѣлахъ которой совершается переходъ изъ одной модификаціи въ другую. Вигдеровичъ даетъ границу перехода модификаціи α въ γ въ видѣ одной кривой, причемъ она прослѣжена имъ между ординатами 30 и 70.

Но перекристаллизація въ твердомъ состояніи не можетъ происходить внезапно при одной температурѣ, значитъ границей перехода одной модификаціи въ другую не можетъ служить одна кривая. Эта граница должна выражаться нѣкоторой площадью, заключенной между двумя близкими кривыми. Пока не измѣрены кристаллы смѣсей отъ 20% до 25%, до тѣхъ поръ площадь будетъ заключена между проведенными кривыми (5 и 6). Въ дѣйствительности онѣ болѣе близки другъ къ другу. Въ max., отвѣчающему i — k — o онѣ должны совпадать и затѣмъ удаляясь отъ средней ординаты итти почти параллельными. Разсматривая діаграмму

[1]) Adriani. Zeitchr. phys. Chem. **33**. 453 и неопубликованная еще работа А. А. Вигдеровича. Термическій и микрографическій способы изслѣдованія въ примѣненіи къ камфероксиму и другимъ органическимъ веществамъ.

(фиг. 6), видно, что при приближеніи ординатъ къ 0 и 100 температура перехода модификацій понижается. Можно поэтому думать, что существуетъ такая температура, при которой устойчивой модификаціей для всѣхъ смѣсей явится ι и что при ней мы будемъ имѣть изоморфный рядъ между d и l — — k — o безъ разрыва кристаллографическихъ свойствъ, т. е. невозможны уже будутъ кристаллы типа d и l — k — o, а только i — k — o съ

Символомъ комплекса 4(0); + 4°20′
46°59′
0°24′.

Послѣднее возможно въ томъ предположеніи, что съ пониженіемъ температуры не создадутся благопріятныя условія для существованія новой устойчивой модификаціи.