24. Кристаллизація нѣкоторыхъ органическихъ соединеній.

С. Е. Айвазова.

(доложено 9 апрѣля 1912 г.).

Приступая къ изложенію кристаллографическаго изслѣдованія нижеприведенныхъ органическихъ соединеній, необходимо выяснить—насколько эти изслѣдованія достовѣрны.

Всѣ вещества, за исключеніемъ кодеина, были переданы въ Минералогическій институтъ для изслѣдованія въ очень небольшомъ количествѣ, а нѣкоторыя въ количествѣ только 4—5 кристалликовъ, величина которыхъ была не болѣе одного m/m.

Собственно говоря, измѣреніе небольшихъ кристалликовъ на универсальномъ теодолитномъ гоніометрѣ не представляетъ никакого труда, если только сохранено условіе, общее при работѣ съ отражательнымъ гоніометромъ, т. е. кристаллы свѣже—выкристаллизованы. Если же качество кристалловъ среднее, а количество вещества очень незначительно, то нѣтъ возможности освѣжить ихъ путемъ новой кристаллизаціи, потому что очень легко потерять и то, что было до этого.

Между тѣмъ, обновленные новой кристаллизаціей, кристаллы вліяютъ во-первыхъ, на точность измѣренія т. е. на юстировку и отсчетъ, а во-вторыхъ могутъ имѣть болѣе или менѣе полный комплексъ граней съ чѣмъ связана структура и правильная установка комплекса (понижается цѣна установки, на которую мы опираемся при попыткахъ правильной установки). Помимо изложеннаго, небольшое количество кристалловъ лишаетъ возможности примѣнить статистическій методъ путемъ пересмотра (ста и болѣе) кристалловъ.

Изъ всего изложеннаго можно заключить, что достовѣрность изслѣдованія безусловно нѣсколько понижена.

Всѣ изслѣдованныя вещества, исключая кодеинъ, были получены въ лабораторіи проф. Л. А. Чугаева его учениками и переданы Минералогическому Институту для кристаллографическаго изслѣдованія.

Измѣренія были произведены на универсальномъ теодолитномъ гоніометрѣ проф. Е. С. Федорова, модель R. Fuess въ Берлинѣ, усовершенствованная мех. К. К. Петерманомъ въ Петербургѣ.

Опредѣленіе плотностей сѣтокъ граней производилось помощью таблицъ прилагаемыхъ къ статьѣ—„опредѣленіе плотностей сѣтокъ кристаллическихъ граней безъ помощи построеній“.—В. И. Соколова и Д. Н. Артемьева [1]).

Въ настоящей статьѣ прежняя система вычисленій замѣнена новой, предложенной Е. С. Федоровымъ. Всякому пользовавшемуся кристаллографической литературой, хотя бы и исправленной, какъ напримѣръ, химическая кристаллографія П. Грота—извѣстно какъ противорѣчія, а часто и полная запутанность данныхъ лишаютъ возможности составить діаграмму, а слѣдовательно и воспользоваться тѣмъ трудомъ, который былъ затраченъ авторомъ на изслѣдованіе. Авторъ этой статьи самъ неоднократно убѣждался въ этомъ, несмотря на то небольшое количество литературы, которая побывала у него въ рукахъ. Такая полная безпомощность возстановить кристаллическій комплексъ и вызвала созданіе новой системы вычисленій при помощи биполярныхъ координатъ по которымъ, при малѣйшихъ недоразумѣніяхъ въ данныхъ углахъ, можно возстановить дѣйствительность.

Всѣ символы комплексовъ приведены съ точностью до минуты, потому что графическій методъ вывода симв. комплекса замѣненъ методомъ вычисленія, а въ нѣкоторыхъ случаяхъ необходимо было примѣненіе формулъ изъ тетрагонометріи, [2]) предложенной Е. С. Федоровымъ.

---

[1]) Записки Горн. Инст. т. II стр. 333.

[2]) См. въ этомъ же томѣ Записокъ Горнаго Института.

Кодеинъ.

Кодеинъ—$C_{17}H_{17}NO(OH)(OCH_3)+H_2O$ кристаллизуется изъ водныхъ растворовъ при комнатной температурѣ ($t=+20°C$) въ видѣ прозрачныхъ безцвѣтныхъ кристалловъ, принадлежащихъ къ ромбобипирамидальному классу ромбической сингоніи кубическаго типа.

Измѣренія кристалловъ этого соединенія были произведены Миллеромъ [1]), Кеферштейномъ [2]) Senarmont [3]), Grailich [4]), Коппомъ [5]) и въ послѣднее время K. Heydrich'омъ [6]).

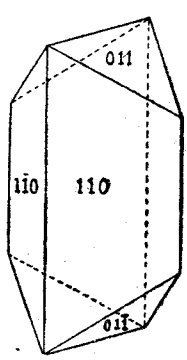
Благодаря тому, что при комнатной температурѣ кодеинъ очень трудно и въ незначительномъ количествѣ растворимъ въ водѣ (при повышеніи температуры растворимость его сильно повышается), онъ кристаллизуется прекрасно и всегда въ постоянной комбинаціи.

Кристаллизуя кодеинъ при высокой температурѣ въ почти выпарившемся растворѣ, мнѣ удалось получить кристаллы въ періодъ ихъ развитія съ крайне сложнымъ призматическимъ поясомъ.

Необходимо отмѣтить, что несмотря на высокое достоинство кристалловъ, рефлексы граней, большею частью, хотя и ярки, но состоятъ изъ нѣсколькихъ сигналовъ, иногда расположенныхъ не симметрично.

Кромѣ равномѣрно развитыхъ кристалловъ, встрѣчались также пластинчатые по плоскости (110).

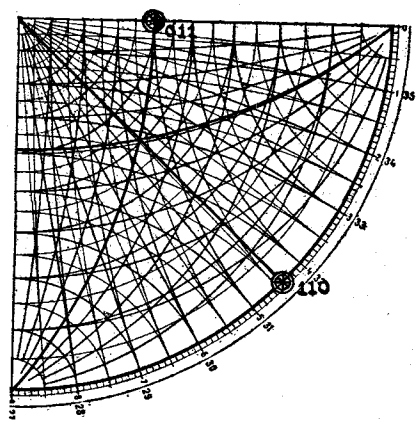
См. фиг. 1 и діагр. 1.



Фиг. 1.

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 1851 **77**. s. 381.
[2]) Chem. Jahresberichte 1856. s. 547 и Pogg. Ann. d. Phys. 1856. **99** s. 292.
[3]) Chem. Jahresberichte. 1857. s. 416.
[4]) Grailich.—Kryst. Opt. Unters.—s. 187 Wien u Olmütz 1858.
[5]) Kopp.—Krystallographie. s. 279.
[6]) K. Heydrich—Zeitchr. f. kryst. (Groth) 1911 **48** s. 270.

Измѣрено было всего 5 кристалловъ; всѣ они юстировались по поясу (001).



Діагр. 1.

Таблица результатовъ измѣреній.

φ — уголъ поворота около горизонтальной (подвижной) оси гоніометра.

ρ — уголъ поворота около вертикальной (неподвижной) оси гоніометра.

Символы граней.	φ			ρ		
	Min.	Max.	Сред.	Min.	Max.	Сред.
110	43°48′	43°55′	43°52′	—	—	90°00′
011	—	—	0°00′	39°24′	40°19′	39°52′

Формы, входящія въ комбинацію кристалла, слѣдующія: D {110} {011}.

Для вычисленія координатъ приняты слѣдующія обозначенія:

$$a=(110);\ b=(1\bar{1}0);\ c=(001);\ d=(101).$$

Основныя константы:

$$(ab)=92°16';\ a=b;\ |ac|=90°00';\ |ad|=\left(\frac{\pi}{2}-x\right)=$$
$$=59°56'.$$

Координаты граней:

Симв. гр.	110	011
110	0°00′	120°03′
$1\bar{1}0$	92°16′	59°56′

Символъ комплекса.

Несмотря на развитіе полнаго комплекса граней додэкаэдрической структуры, принята октаэдрическая, такъ какъ при одной и той же (почти) цѣнѣ установки уголъ отклоненія призмы равенъ 2°, тогда какъ въ случаѣ додэкаэдрической структуры уголъ равенъ 10°.

Такимъ образомъ символъ комплекса выразится

$$\begin{matrix} 4o \\ 49°10' \\ 1°08' \end{matrix}$$

Цѣна установки вычислена на основаніи нижеприведенной таблицы плотностей сѣтокъ граней:

Символы граней.	Число паръ граней въ R случаѣ.	Число паръ граней въ J случаѣ.	D	R	J
110	2	2	2,82	5,64	5,64
101	—	2	2,37	—	4,74
011	2	—	2,35	4,70	—

$\Sigma R = 10{,}34$; $\Sigma J = 10{,}38$.

$W = \frac{10{,}34}{10{,}38}\, cs\, 2°16' = 0{,}98$; отклоненіе отъ полной достовѣрности — 0,02.

Фигуръ вытравленія наблюдать не удалось; спайность по плоскости (001) не совершенная.

Диметилселенид-дихлорпалладій.

Диметилселенид-дихлорпалладій — $2[(CH_3)_2Se]PdCl_2$ полученъ Э. Х. Фрицманомъ; кристаллизованъ изъ раствора въ хлороформѣ и въ количествѣ 6 кристалликовъ переданъ въ Минералогическій Институтъ для кристаллографическаго изслѣдованія.

Несмотря на такое минимальное количество вещества, такъ какъ величина кристалловъ незначительная, измѣренія можно считать достаточно точными, потому что кристаллы были сравнительно хорошаго достоинства.

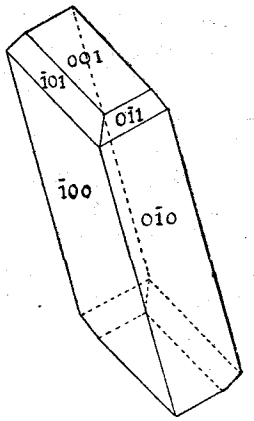
Кристаллы темно-вишневаго цвѣта, принадлежатъ къ пинакоидальному классу триклинной сингоніи кубическаго типа.

Очень трудно назвать плоскость роста, потому что въ кристаллахъ уцѣлѣли вершины только съ одной стороны; повидимому одна изъ косыхъ граней (противоположной не уцѣлѣвшей вершины) т. е. $(00\bar{1})$ $(10\bar{1})$ $(01\bar{1})$ и была плоскостью роста.

Кристаллы въ большинствѣ случаевъ пластинчаты по грани (100). См. фиг. 2 и діаграмму 2.

Рефлексы граней были ярки и представляли одиночный сигналъ.

Юстировались кристаллы по поясу [001].



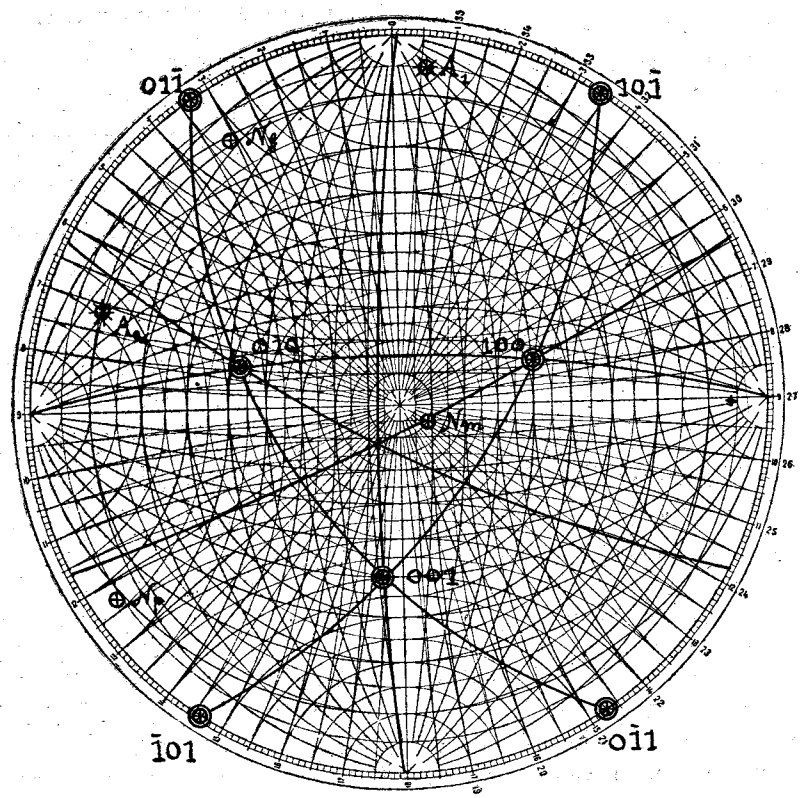
Фиг. 2.

Таблица результатовъ измѣреній.

φ — уголъ поворота около горизонтальной (подвижной) оси гоніометра.

ρ — уголъ поворота около вертикальной (неподвижной) оси гоніометра.

Символы граней.	φ			ρ		
	Min.	Max.	Сред.	Min.	Max.	Сред.
100	2°48′	3°12′	3°01′	—	—	90°00′
010	—	—	90°	—	—	90°00′
001	52°58′	53°29′	53°14′	24°22′	24°37′	24°30′
$0\bar{1}1$	291°46′	292°24′	292°05′	35°23′	35°43′	35°36′
$\bar{1}01$	154°11′	155°16′	154°44′	36°18′	36°33′	36°27′



Діагр. 2.

Формы, входящія въ наблюдавшуюся комбинацію:

H {100}; {010}; {001}; D {0$\bar{1}$1}; {$\bar{1}$01}.

Для вычисленій были приняты слѣдующія обозначенія:

$a = (010)$; $b = (100)$; $c = (001)$; $d = (1\bar{1}\bar{1})$.

Основныя константы:

$(ab) = 86°58$; $|ac| = 74°45'$; $|bc| = 70°43'$; $|ad| = 123°45'$; $|bd| = 124°07'$.

Координаты:

Символы граней.	010	100	001	0$\bar{1}$1	$\bar{1}$01
010	0°00′	86°58′	74°45′	74°45′	123°45′
100	86°58′	0°00′	70°43′	124°07′	70°43′

Присутствіе гексаэдрическихъ граней полностью, даетъ право выражать символъ комплекса такъ:

$$3h; +13°14'; 5°24'$$
$$47°31'; +83°26'$$
$$-2°56'$$

Это подтверждается цѣной установки вычисленной на основаніи нижеприведенныхъ плотностей свѣтокъ граней.

Символы граней.	Число паръ граней въ R случаѣ.	Число паръ граней въ J случаѣ.	D	R	J
100	1	1	2,26	2,26	2,26
010	1	1	1,80	1,80	1,80
001	1	1	1,66	1,66	1,66
011	1	1	1,14	1,14	1,14
10$\bar{1}$	1	—	1,05	1,05	—
$\bar{1}$10	—	1	1,23	—	1,23

$\Sigma R = 7,91$; $\Sigma J = 8,09$

$W = \frac{7,96}{8,09} cs\ 13°14'\ cs\ 5°24'\ cs\ 5°52' = 0,95$; отклоненіе отъ полной достовѣрности = 0,05.

Фигуръ вытравленія не наблюдалось.

Весьма совершенная спайность по плоскости (100).

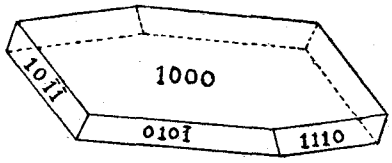
Въ оптическомъ отношеніи кристаллы диметилселенид-дихлорпалладія-положительны. Уголъ оптическихъ осей $2V = +74°$. Кристаллы обладаютъ сильнымъ плеохроизмомъ, причемъ въ довольно тонкихъ кристаллахъ наблюдалось.

по оси Ng — красный цвѣтъ,
по оси Np — свѣтло-желтый,
и по оси Nm — оранжевый.

Положенія оптическихъ осей и осей эллипсоида показаны на діаграммѣ.

Диметилселенид-дихлорплатина.

Диметилселенид-дихлорплатина — $2[(CH_3)_2Se)]. Cl_2Pt$ полученъ Э. Х. Фрицманомъ. Кристаллизованъ изъ раствора въ хлороформѣ въ видѣ гексагональныхъ табличекъ см. фиг. 3 желтаго цвѣта, которыя принадлежатъ ромбо-призматическому классу моноклинной сингоніи гипогексагональнаго типа.



Фиг. 3.

Несмотря на довольно совершенное образованіе кристалловъ рефлексы граней давали только симметрично расположенные сигналы; такое несовершенство рефлексовъ не имѣетъ, какъ видно изъ таблицы результатовъ, большого значенія на точность измѣренія.

Всего было измѣрено 6 кристалловъ. Юстировались они различно, но преобладающимъ образомъ по поясу [0121].

Таблица результатовъ измѣреній.

φ — уголъ поворота около горизонтальной (подвижной) оси гоніометра.

ρ — уголъ поворота около вертикальной (неподвижной) оси гоніометра.

Символы граней.	φ			ρ		
	Min.	Max.	Сред.	Min.	Max.	Сред.
1000	78°07′	78°10′	78°09′	—	—	90°00′
1110	32°32′	32°59′	32°45′	36°46′	37°00′	36°52′
$0\bar{1}01$	—	—	0°00′	—	—	90°00′

Формы, входящія въ наблюдавшуюся комбинацію: H {1000}, {$0\bar{1}01$}; D {1110} см. діаграмму 3 (лѣвая половина).

Для вычисленія координатъ приняты слѣдующія обозначенія:

$a = (0\bar{1}01)$ $b = (1000)$ $c = (0121)$ $d = (10\bar{1}\bar{1})$.

Основныя константы:

$ab = 78°09'$ $|ac| = 90°00'$ $|ad| = 67°55'$ $|bc| = 90°00'$
$|bd| = 61°54'$

Координаты граней:

Символы граней.	$0\bar{1}01$	1000	$10\bar{1}\bar{1}$
$0\bar{1}01$	0°00′	78°09′	67°55′
1000	78°09′	0°00′	61°54′

На принадлежность комплекса къ гексагаиалоиднымъ кристалламъ указываетъ существующая весьма совершенная спайность по плоскости (1000).

Символъ комплекса: $6; -11°51'$ $71°25'$ $+1°23'$.

Цѣна установки вычислена на основаніи нижеприведенныхъ плотностей сѣтокъ граней:

Символы граней.	Число паръ граней въ R случаѣ.	Число паръ граней въ J случаѣ.	D	R	J
1000	1	1	3,82	3,82	3,82
1110	2	—	0,42	0,84	—
$0\bar{1}01$	1	1	0,53	0,53	0,53
0110	—	2	0,53	—	1,06

$\Sigma R = 5,19$; $\Sigma J = 5,41$.

$W = \frac{5{,}19}{5{,}41}\, cs\ 11°51'\ cs\ 2°46' = 0{,}94$; отклоненіе отъ полной достовѣрности=0,06.

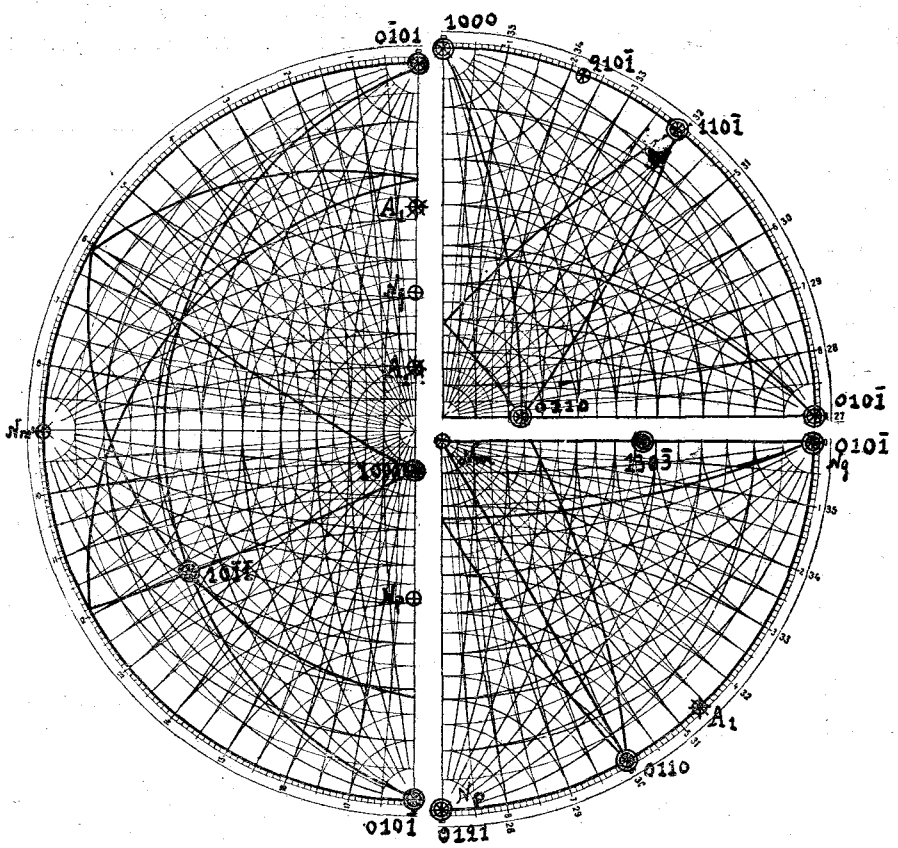
Фигуръ вытравленія не наблюдалось. Спайность весьма совершенная по—(1000).

Въ оптическомъ отношеніи $2[(CH_3)_2Se]Cl_2Pt$ положителенъ. Уголъ оптическихъ осей $2V = +42°$.

Ось Nm совпадаетъ съ двойной осью симметріи [0121]; ось Np образуетъ съ гранью (1000) уголъ въ 37° по направленію къ грани $(01\bar{0}\bar{1})$.

Положенія оптическихъ осей и осей эллипсоида представлены на діаграммѣ 3 (лѣвая половина).

$Ng - Nd$ около 0,12.

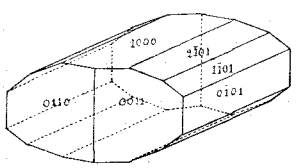


Діагр. 3.

Оксалил-виноградно-кислый диэтиловый эфиръ.

Соединеніе $CO \cdot O \cdot C_2H_5$
$CH \cdot O \cdot CO$
$CH \cdot O \cdot CO$
$CO \cdot O \cdot C_2H_5$, которое можетъ быть названо оксалил-виноградно-кислый диэтиловый эфиръ, получено А. А. Глѣбко; кристаллизованъ изъ ацетона. Безцвѣтные, прозрачные кристаллы принадлежатъ ромбо-бипирамидальному классу ромбической сингоніи гипогексагональнаго типа. См. фиг. 4.

Кромѣ нижеприведенныхъ двухъ косыхъ граней (0110), (0011) наблюдалась третья—затрудняюсь сказать грань, потому что настолько деформированную плоскость ограниченія трудно назвать гранью;



Фиг. 4.

видъ ея напоминаетъ раковистый изломъ. Рефлексовъ такія грани не давали.

На діаграмму онѣ не нанесены, потому что нельзя

было опредѣлить ихъ сферическія координаты, кромѣ этого онѣ присутствовали только въ двухъ случаяхъ и не встрѣчались на очень крупныхъ, до $12^m/_m$., хорошо образованныхъ кристаллахъ. (См. діагр. 3 правая верхняя четверть).

Всего было измѣрено 6 кристалловъ и юстировались они по поясу [0121].

Таблица результатовъ измѣреній.

φ — уголъ поворота около горизонтальной (подвижной) оси гоніометра.

ρ — уголъ поворота около вертикальной (неподвижной) оси гоніометра.

Символы граней.	φ			ρ		
	Min.	Max.	Сред.	Min.	Max.	Сред.
1000	—	—	0°00′	—	—	90°90′
0110	—	—	90°00′	23°40′	23°56′	23°45
$01\bar{0}1$	—	—	90°00′	—	—	90°00′
$1\bar{1}01$	39°13′	39°28′	39°16′	—	—	90°00′
$2\bar{1}01$	22°08′	22°25′	22°16′	—	—	90°00′

Формы, входящія въ наблюдавшуюся комбинацію:

H {1000}, {$01\bar{0}1$}, {0110}; D {$1\bar{1}01$}, {$2\bar{1}01$}.

При вычисленіи координатъ были приняты обозначенія:

$a = (0110)$; $b = (0011)$; $c = (1000)$; $d = (1121)$.

Основныя константы

$(ab) = 47°30'$; $a = b$; $|ac| = 90°00'$; $|dd| = 53°12'$.

Координаты:

Символы граней.	1000	$01\bar{0}1$	0011	$1\bar{1}01$	$2\bar{1}01$
0110	90°00′	66°15′	47°30′	53°12′	69°29′
0011	90°00′	113°45′	0°00′	126°48′	110°30′

Символъ комплекса принятъ: $\frac{45°28'}{+6°15'}$.

Несмотря на то, что цѣна тетрагоналоидной установки при условіи додэкаэдрической структуры равна 0,94, а въ случаѣ принятой установки = = 0,89 преимущество за послѣдней, потому что поясъ [1000] наблюденъ въ количествѣ 100%, между тѣмъ какъ грань (2101) въ поясѣ [0121] только въ количествѣ 50%; тогда какъ эта грань въ первой установкѣ является структурной гранью.

Для вычисленія цѣны установки приняты слѣдующія плотности сѣтокъ граней:

Символы граней.	Число паръ граней въ R случаѣ.	Число паръ граней въ J случаѣ.	D	R	J
$01\bar{0}1$	1	1	1,53	1,53	1,53
1000	1	1	1,00	1,00	1,00
0110	1	1	1,00	1,00	1,00
0011	1	1	1,00	1,00	1,00
$1\bar{1}01$	2	2	0,60	1,20	1,20
1110	—	2	0,50	—	1,00
$2\bar{1}01$	2	—	0.21	0,42	—

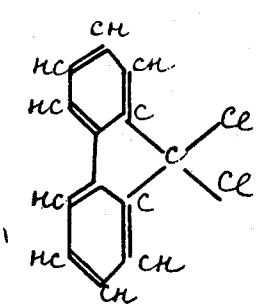
$\Sigma R = 6{,}15$; $\Sigma J = 6{,}73$; $W = \frac{6{,}15}{6{,}73}\ cs\ 12°30' = 0{,}89$ —

— отклоненіе отъ полной достовѣрности = 0,11.

Фигуръ вытравленія не наблюдалось; спайность, несовершенная по плоскости $(0\bar{1}01)$.

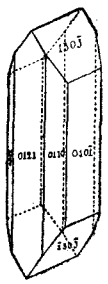
Дихлорфлуоренонъ.

Дихлорфлуоренонъ полученъ покойнымъ студ. Петерб. Унив. С. П. Цвѣтковымъ. Кристаллизованъ изъ раствора въ CH_3OH. Его химич. формула:



Незначительное количество вещества не дало возможности произвести новой кристаллизаціи.

Кристаллы дихлорфлуоренона, — желтаго цвѣта, принадлежатъ къ ромбо-бипирамидальному классу ромбической сингоніи гипогексагональнаго типа— см. фиг. 5.



Фиг. 5.

Юстировались кристаллы по поясу [1000], — грани котораго давали вполнѣ удовлетворительные рефлексы, чего нельзя сказать о косыхъ граняхъ сильно деформированныхъ, вѣроятно вслѣдствіе того, что онѣ служили плоскостями роста. Кромѣ отмѣченныхъ косыхъ граней въ одномъ случаѣ наблюдалось подобіе грани на ребрахъ $(130\bar{3}) : (0110)$, но не только рефлекса, но даже слабаго отраженія въ лупу не было видно.

Таблица результатовъ измѣреній.

φ — уголъ поворота около горизонтальной (подвижной) оси гоніометра.

ρ — уголъ поворота около вертикальной (неподвижной) оси гоніометра.

Символы граней.	φ			ρ		
	Min.	Max.	Сред.	Min.	Max.	Сред.
$01\bar{0}1$	—	—	0°00′	—	—	90°00′
0110	59°49′	60°04′	59°59′	—	—	90°00′
0121	—	—	90°00′	—	—	90°00′
$130\bar{3}$	—	—	0°00′	56°40′	57°40′	57°13′

Формы, входящія въ наблюдавшуюся комбинацію:

H $\{01\bar{0}1\}$, $\{0110\}$; D $\{0121\}$; Aa $\{130\bar{3}\}$.

Для вычисленія координатъ приняты слѣдующія обозначенія:

$$a = (0110);\ b = (0011);\ c = (1000);\ d = (1\bar{1}01).$$

Результаты: $ab = 60°02'$, $a = b$, $|ac| = 90°00'$
$|ad| = 65°51'$.

Для грани $(130\bar{3})$ получаемъ: $tg\,57°13' \cdot cs\,30°01' =$
$= tg\,53°21' \cdot \left(\frac{\pi}{2} - 36°38'\right)$.

Для грани $(11\bar{0}\bar{1}) = f$ имѣемъ: $tg\,|bf| = 3tg\,36°38' =$
$= tg\,65°51'$.

Координаты:

Символы граней.	$01\bar{0}1$	0110	0121	$130\bar{3}$
0110	59°59′	0°00′	30°01′	143°21′
0011	120°01′	60°02′	30°01′	36°28′

При выводѣ символа комплекса, въ данномъ случаѣ, необходимо единичный отрѣзокъ по [1000] увеличить втрое; такъ какъ не сдѣлавъ этого, цѣна установки получается меньше, чѣмъ приведенная ниже.

При дальнѣйшемъ увеличеніи отрѣзка, цѣна установки опять становится меньше.

Въ связи съ этимъ увеличеніемъ отрѣзка эллипсоидъ сингонія становится сильно отрицательнымъ.

Символъ комплекса $\frac{6}{27°22'}$ выражается $\frac{}{-0°01'}$ призматической структурой и полнымъ совпаденіемъ угла призмы съ идеальнымъ.

Полное совпаденіе угла призмы указываетъ на близость этихъ кристалловъ къ гексагональнымъ и только оптическое изслѣдованіе указываетъ принадлежность ихъ къ ромбической сингоніи.

Цѣна установки вычислена на основаніи нижеприведенныхъ плотностей сѣтокъ граней.

Символы граней.	Число паръ граней въ R случаѣ.	Число паръ граней въ J случаѣ.	D	R	J
$01\bar{0}1$	1	1	3,69	3,69	3,69
0110	2	2	3,69	7,38	7,38
0121	1	3	1,19	1,19	3,57
$130\bar{3}$	2	—	0,30	0,60	—

$\Sigma R = 12{,}76$; $\Sigma J = 14{,}64$.

$W = \frac{12{,}76}{14{,}64} \cdot cs\, 0°02' = 0{,}88$; отклоненіе отъ полной достовѣрности $= 0{,}12$.

Отчетливыхъ фигуръ вытравленія не наблюдалось.

Не ясныя спайности по $(130\bar{3})$ и (0121).

Въ оптическомъ отношеніи дихлорфлуоренонъ двуосенъ и отрицателенъ; уголъ оптическихъ осей $2U = -88°$, величина двупреломленія $Ng - Np$ около 0,15.

Ясный плеохроизмъ:

по Ng и Nm — лимонно-желтый,

по Np — блѣдно-желтый даже въ тонкихъ пластинкахъ.

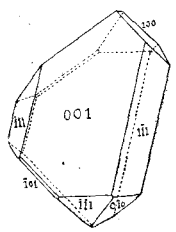
Положеніе осей эллипсоида: Ng совпадаетъ съ $-[010\bar{1}]$, Nm съ $-[1000]$ и Np съ $-[0121]$, какъ показано на діаграммѣ 3 (правая нижняя четверть).

Абіэтиновая и изосильвиновая кислоты.

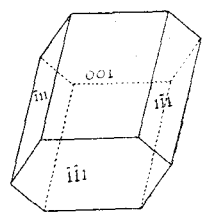
Здѣсь соединено описаніе кристалловъ двухъ соединеній, въ виду ихъ полнаго тождества.

Именно: $C_{20}H_{30}O_2$ — абіэтиновая кислота, получена Ѳ. Ѳ. Кошелевымъ, изъ Pinus Abies продуктъ изомеризаціи отъ HCl изъ Pinus Abies) и $C_{41}H_{60}O_5$ т. пл. 165° $[\alpha]_d = -88°$, получена, студентомъ П. Я. Теару, обработкой HCl изъ Pinus silvestris.

Изосильвиновая кислота была передана въ Минералогическій Институтъ въ видѣ хорошо образованныхъ кристалловъ только одной комбинаціи — абіэтиновая кислота въ двухъ комбинаціяхъ, причемъ кристаллы съ болѣе развитой комбинаціей (см. фиг. 6) были плохи — кристаллизованы изъ раствора въ $CH_3 \cdot OH$, а менѣе развитой комбинаціи (см. фиг. 7) были лучше и кристаллизованы изъ раствора въ $C_2H_5 \cdot OH$.



Фиг. 6.



Фиг. 7.

Несмотря на такую зависимость вида кристалла отъ растворителя, удалось путемъ новой кристаллизаціи только изъ разствора въ $CH_3 \cdot OH$ — получить и ту и другую комбинацію.

Кристаллизація велась, ($t = +20°C$), при постоянномъ токѣ CO_2 (абіэтиновая кислота на воздухѣ довольно быстро окисляется).

Первые кристаллы, получившіеся въ кристаллизаторѣ были съ менѣе полной комбинаціей, конечные кристаллы съ болѣе полной комбинаціей (присутствуютъ, за исключеніемъ (001), структурныя грани). Впослѣдствіе изъ почти выпарившагося раствора образовались кристаллы въ періодъ ихъ развитія, именно такіе, какіе были переданы въ Минералогическій Институтъ.

Послѣдовательное развитіе кристалла можно прослѣдить только примѣнивъ методъ Д. Н. Артемьева[1]) — „кристаллизація шаровъ".

Кристаллы безцвѣтны и прозрачны, принадлежатъ моноклинной сингоніи кубическаго типа.

Наблюденіе болѣе полной комбинаціи позволяетъ заключить о принадлежности кристалловъ къ гемипризматическому осевому виду симметріи.

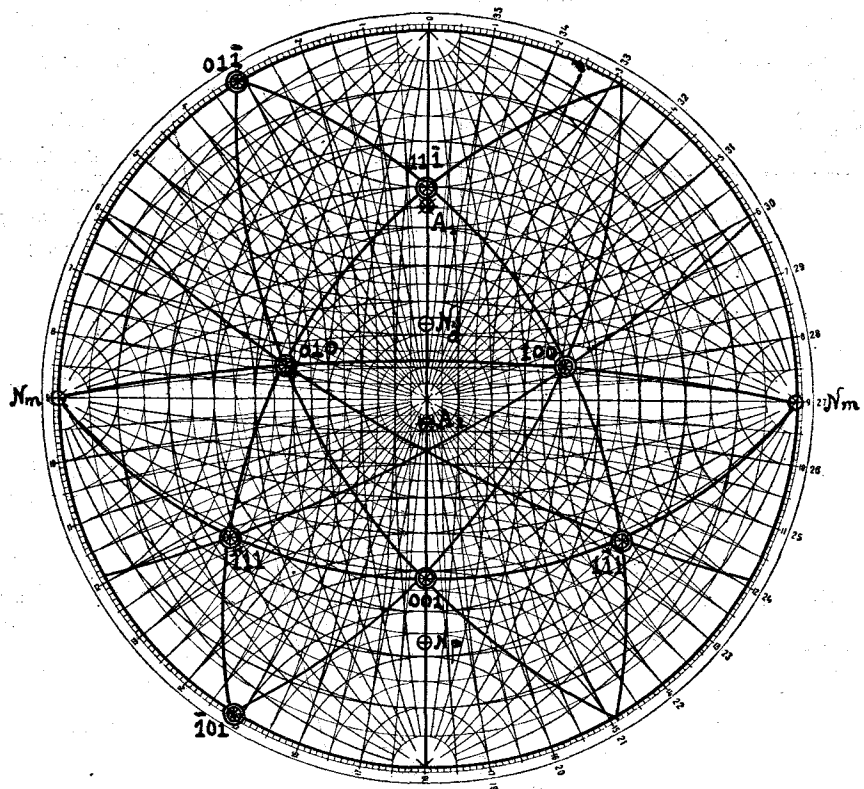
Кристаллы всегда пластинчаты по плоскости (001), которая въ то же время служитъ плоскостью роста.

Всего измѣрено 11 кристалловъ; рефлексы граней давали, часто, хотя и яркіе, но не одиночные и не симметрично расположенные сигналы.

Юстировались по поясу [110].

---

[1]) D. N. Artemiew. Die Krystallisation der Kugeln als besondere Methode der krystallographichen Forschung. Zeitsch. f. Kryst. usw, XLVIII B. H. 4.



Діагр. 4.

Таблица результатовъ измѣреній.

φ — уголъ поворота около горизонтальной (подвижной оси гоніометра.

ρ — уголъ поворота около вертикальной (неподвижной) оси гоніометра.

Символы граней.	φ			ρ		
	Min.	Max.	Сред.	Min.	Max.	Сред.
100	26°19″	26°30′	26°25′	47°41′	47°50′	47°46′
001	—	—	90°00′	—	—	90°00′
$\bar{1}11$	42°13′	42°21′	42°16′	—	—	90°00′
$0\bar{1}1$	232°00′	233°45′	232°49′	58°49′	58°52′	58°50′
$11\bar{1}$	—	—	270°00′	22°14′	22°35′	22°24′

Формы, входящія въ наблюдавшуюся комбинацію:
H {100}, {010}, {001}; D $\{0\bar{1}1\}$, $\{\bar{1}01\}$; O $\{\bar{1}11\}$, $\{1\bar{1}\bar{1}\}$, $\{11\bar{1}\}$.

При вычисленіи были приняты слѣдующія обозначенія:

$$a=(1\bar{1}1)\,;\ b=(\bar{1}11)\ ;\ c=(11\bar{1});\ d=(\bar{1}11).$$

Основныя константы.

$$(ab)=95^0 28';\ a=b;\ |ac|=106^0 45';\ |ad|=44^0 16'.$$

Координаты:

Символы граней.	$\bar{1}1\bar{1}$	001	$0\bar{1}1$	100	010
$\bar{1}11$	106°45′	47°44′	106°45′	106°45′	44°16′
$1\bar{1}\bar{1}$	106°45′	47°44′	148°44′	44°16′	106°45′

Развитіе октаэдрическихъ граней въ менѣе полной комбинаціи указываетъ на додэкаэдрическую структуру.

$$\text{Символъ комплекса}\quad \begin{matrix} 3d\,; +16^\circ 42' \\ 45^\circ 58' \\ -0^\circ 58' \end{matrix}$$

Цѣна установки вычислена на основаніи слѣдующихъ плотностей сѣтокъ граней:

Символы граней.	Число паръ граней въ R случаѣ.	Число паръ граней въ J случаѣ.	D	R	J
$1\bar{1}\bar{1}$	1	1	4,00	4,00	4,00
$\bar{1}11$	2	2	2,64	5,28	5,28
100	2	2	2,14	4,28	4,28
111	—	1	1,64	—	1,64
001	1	1	1,54	1,54	1,54
$01\bar{1}$	1	1	0,31	0,31	—

$\Sigma R = 15{,}41$; $\Sigma J = 16{,}74$.

$W = \frac{15{,}41}{16{,}74}\ cs16^0 42\ cs1^0 56' = 0{,}88$, отклоненіе отъ полной достовѣрности $= 0{,}12$.

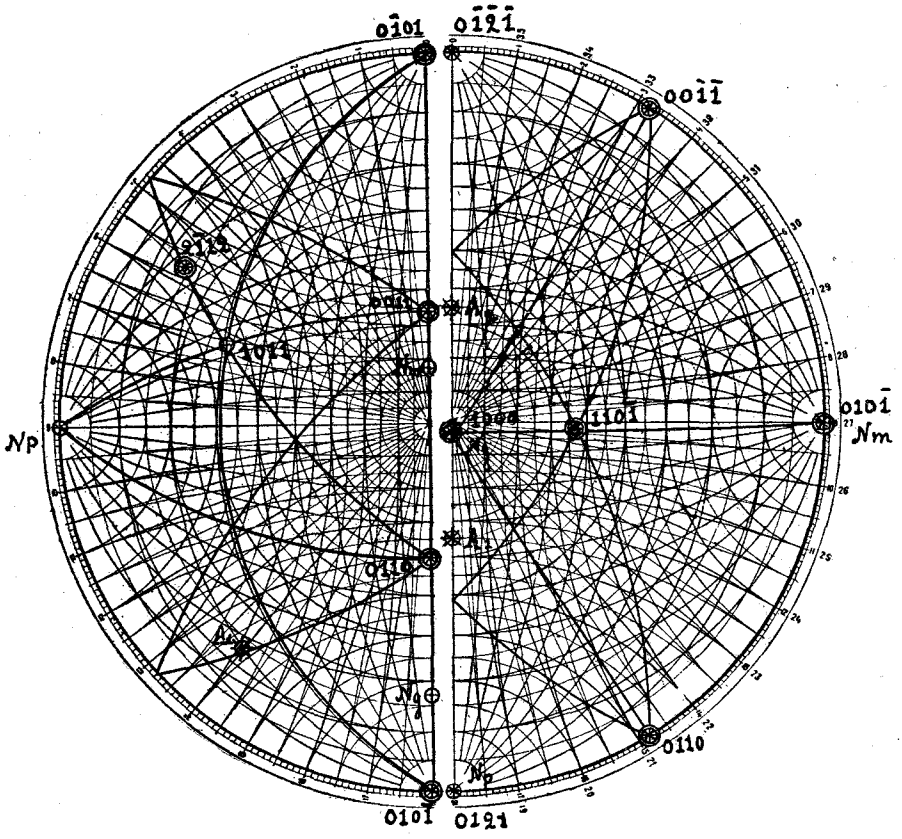
Фигуръ вытравленія наблюдать не удалось. Спайность не совершенная по $\{11\bar{1}\}$.

Кристаллы, какъ абіэтиновой, такъ и изосильвиновой кислоты обладаютъ совершенно одинаковыми оптическими свойствами. Они оптически отрицательны. Уголъ оптическихъ осей $2V = -62^\circ$; $Ng - Np$ около 0,16. Положеніе оптическаго эллипсоида (Френеля) представлено на діаграммѣ 4. Ось Nm совпадаетъ съ осью симметріи кристалловъ. Ось Np образуетъ уголъ 15^0 съ перпендикуляромъ къ грани (001).

Метиловый эфиръ холестеринксантогеновой кислоты.

Метиловый эфиръ холестеринксантогеновой кислоты $C_{27}H_{45}O \cdot CSSCH_3$ — полученъ В. А. Ѳоминымъ.

Кристаллизацію этого соединенія лучше производить изъ раствора смѣси C_2H_5OH и $C_2H_5O \cdot C_2H_5$, потому что растворимость его въ спиртѣ гораздо меньше, чѣмъ въ эфирѣ.



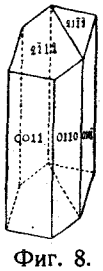
Діагр. 5.

При кристаллизаціи было замѣчено неблагопріятное вліяніе слишкомъ сильной растворимости вещества на кристаллизацію. Дѣйствительно—изъ толуола, въ которомъ изслѣдуемое соединеніе растворяется очень сильно и быстро, получались всегда гораздо болѣе плохіе кристаллы, чѣмъ примѣняя смѣсь спирта и эфира.

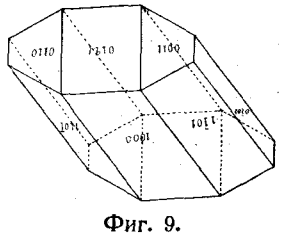
Температура кристаллизаціи $t = +20°C$.

Кристаллы безцвѣтны и прозрачны; часто очень длинны и тонки, а потому крайне хрупки, что неудобно при обращеніи съ ними. Вытянуты по оси [1000]. Плоскость роста $(2\bar{1}12)$. Кристаллы принадлежатъ къ ромбо-призматическому классу моноклинной сингоніи гипогексагональнаго типа.

Объясненіемъ несогласія діаграммы съ чертежомъ кристалла [на діаграмму 5, лѣвая половина, нанесены грани $(2\bar{1}12)$ и (1011), тогда какъ на чертежѣ показана только $(2\bar{1}12)$] служитъ слѣдующее: измѣрено было всего 11 кристалловъ, въ числѣ которыхъ только 2 кристалла имѣютъ грань (1011) т. е. въ количествѣ 18%, между тѣмъ какъ грань $(2\bar{1}12)$ встрѣчается въ количествѣ 100%; ссылаясь на такое явленіе, я счелъ необходимымъ показать дѣйствительный болѣе постоянный (82%) видъ кристалла (см. фиг. 8). Грань (1011) нанесена и принята на діаграммѣ—какъ грань, повышающая цѣну установки, а также какъ комплексіальная, къ тому же обладающая хорошимъ рефлексомъ.



Фиг. 8.



Фиг. 9.

Вообще рефлексы граней обладали яркими и одиночными сигналами. Юстировались кристаллы по поясу [1000].

Таблица результатовъ измѣреній.

φ — уголъ поворота около горизонтальной (подвижной) оси гоніометра.

ρ — уголъ поворота около вертикальной (неподвижной) оси гоніометра.

Символы граней.	φ			ρ		
	Min.	Max.	Сред.	Min.	Max.	Сред.
$0\bar{1}0\bar{1}$	—	—	0°00′	—	—	90°00′
0110	49°38′	49°52′	49°47′	—	—	90°00′
0011	124°07′	124°27′	124°47′	—	—	90°00′
$0\bar{1}01$	—	—	180°00′	—	—	90°00′
1011	124°29	124°32′	124°30′	35°36′	35°53′	35°45′
$2\bar{1}12$	155°36	156°09′	155°44′	35°36′	35°51′	35°44′

Формы, входящія въ наблюдавшуюся комбинацію:

H $\{0101\}$, $\{0110\}$, $\{0011\}$, $\{0\bar{1}01\}$; D $\{1011\}$; C $\{2\bar{1}12\}$

При вычисленіи были приняты слѣдующія обозначенія:

$a = (0\bar{1}01)$; $b = (0110)$; $c = (1000)$; $d = (1011)$.

Результаты:

$$(ab) = 130°13'; |ac| = 90°00'; |ad| = 59°15';$$
$$|bc| = 90°00'; |bd| = 55°15'.$$

Координаты:

Символы граней.	$0\bar{1}01$	0110	0011	1011	$2\bar{1}12$
$0\bar{1}01$	0°00′	130°13′	55°51′	59°15′	73°26′
0110	130°13′	0°00′	74°11′	55°15′	55°15′

Символъ комплекса $6;4°47'$ $36°15'$ $-7°18'$

Для вычисленія цѣны установки приняты слѣдующія плотности:

Символы граней.	Число паръ граней въ R случаѣ.	Число паръ граней въ J случаѣ.	D	R	J
0011	1	1	1,89	1,89	1,89
0110	1	1	1,89	1,89	1,89
$01\bar{0}1$	1	1	1,23	1,23	1,23
1000	—	1	1,00	—	1,00
0121	—	1	0,70	—	0,70
1011	2	2	0,66	1,32	1,32
$2\bar{1}12$	2	—	0,16	0,32	—

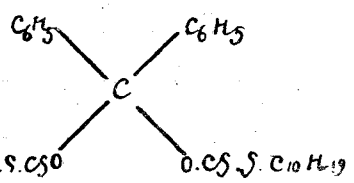
$\Sigma R = 6{,}65$; $\Sigma J = 8{,}03$.

$W = \frac{6{,}65}{8{,}03}\, cs4^0 47' cs14^0 36' = 0{,}80$, отклоненіе отъ полной достовѣрности $= 0{,}20$.

Ни фигуръ вытравленія, ни спайности не наблюдалось.

Метиловый эфиръ холестеринксантогеновой кислоты въ оптическомъ отношеніи положителенъ — $2V = +78°$. Ось Np — совпадаетъ съ двойной осью симметріи кристаллическаго комплекса. Ng образуетъ уголъ 17° съ перпендикуляромъ къ грани $(01\bar{0}1)$ по направленію къ перпендикуляру (0110). Положенія осей показаны на діаграммѣ (5).

Дименгил-дифенил-диксантогенидъ.



Дименгил-дифенил-диксантогенидъ $C_{10}H_{19}S.CS.O.CS.S.C_{10}H_{19}$

полученъ покойнымъ студентомъ С. П. Цвѣтковымъ; кристаллизованъ изъ раствора въ толуолѣ. Въ Минералогическій Институтъ было передано очень небольшое количество кристалловъ, не отличавшихся хорошимъ достоинствомъ. Кристаллы, блѣдно-желтаго цвѣта,—принадлежитъ ромбопризматическому классу моноклинной сингоніи гипогексагональнаго типа.

Рефлексы граней неясны и сигналы не одиночны.

Всего измѣрено 6 кристалловъ: юстировались они по поясу [1000].

См. фиг. 9.

Таблица результатовъ измѣреній.

φ—уголъ поворота около горизонтальной (подвижной) оси гоніометра.

ρ—уголъ поворота около вертикальной (неподвижной) оси гоніометра.

Символы граней.	φ			ρ		
	Min.	Max.	Сред.	Min.	Max.	Сред.
$01\bar{0}1$	—	—	0°00′	—	—	90°00′
0110	57°12′	58°48′	58°12′	—	—	90°00′
0121	—	—	90°00′	—	—	990°0′
$11\bar{0}1$	5°05′	5°37′	52°1′	30°02′	37°45′	36°34′
1000	—	—	90°00′	3°12′	3°55′	3°19′

Формы, входящія въ наблюдавшуюся комбинацію:

H {1000}, $\{01\bar{0}1\}$, {0110}; D $\{11\bar{0}1\}$, {0121}.

Для вычисленій были приняты слѣдующія обозначенія:

$a = (0110)$; $b = (0011)$; $c = (1000)$; $d = (1\bar{1}2\bar{1})$.

Результаты:

$(ab) = 63^0 36'$; $a = b$; $|ac| = 87^0 54'$; $|ad| = 120^0 36'$.

Координаты:

Символы граней.	$01\bar{0}1$	0110	0121	1000	$11\bar{0}1$
0110	58°12′	0°00′	31°48′	87°54′	120°36′
0011	121°48′	63°36′	31°48′	87°54′	56°24′

Символъ комплекса: $6; +4^0 47'$ / $35^0 38'$ / $-1^0 48'$

Цѣна установки вычислена на основаніи слѣдующихъ плотностей сѣтокъ граней:

Символы граней.	Число паръ граней въ R случаѣ.	Число паръ граней въ J случаѣ.	D	R	J
1000	1	1	3,99	3,99	3,99
$1\bar{1}01$	2	2	2,56	5,12	5,12
$01\bar{0}1$	1	1	7,04	7,04	7,04
0110	1	1	7,04	7,04	7,04
0011	1	1	7,04	7,04	7,04
0121	1	1	2,80	2,80	2,80

$\Sigma R = 33{,}03 : \Sigma J = 33{,}03.$

$W = \frac{33{,}03}{33{,}03} \cdot cs4^0 47' cs3^0 36' = 0{,}99$—отклоненіе отъ полной достовѣрности $= 0{,}01$.

Ни спайности, ни фигуръ вытравленія не наблюдалось.

Въ оптическомъ отношеніи кристаллы диментилдифенил-диксатогенида положительны. Уголъ оптическихъ осей $2V = +70°$. Кристаллы обладаютъ сильною дисперсіей осей — по оси A_1 болѣе сильная чѣмъ по A_2. Характеръ дисперсіи указываетъ на моноклинность кристалловъ. Положеніе оптическихъ осей и осей эллипсоида показаны на діаграммѣ — см. діаграмму 5—(правая половина).

Въ заключеніе приношу свою искреннюю благодарность пр. Е. С. Федорову и Д. Н. Артемьеву за ихъ содѣйствіе въ моей работѣ и за тѣ указанія съ ихъ стороны, которыми я пользовался.