12. Начало примѣненія кристаллохимическаго анализа.

Е. С. Федорова.

(Доложено 11 октября 1910 г.).

Въ виду того, что въ настоящее время таблицы для этого анализа составлены, можно было начать примѣненіе этой научной дисциплины.

Всего составлено 5 таблицъ, а именно всѣ тетрагоналоидныя кристаллы раздѣлены на 3 таблицы по структурамъ (гексаэдрической, додекаэдрической и октаэдрической), и кромѣ того по одной таблицѣ для кристалловъ гипогексагональнаго типа и тригоналоидныхъ (для послѣднихъструктуры отмѣчены только для идеальныхъ кристалловъ въ виду ихъ значительнаго скопленія).

На всѣхъ таблицахъ выдѣлены въ особую графу идеальные кристаллы, и для нихъ именно мы имѣемъ наиболѣе густое расположеніе точекъ, почему, имѣя еще въ виду неизбѣжныя неточности въ графически полученныхъ константахъ, для такихъ кристалловъ въ особенности придется сравнивать наибольшій рядъ кристалловъ [1]).

Особо выдѣлены кристаллы кубической сингоніи (уже практически не поддающіеся этому анализу), а также кристаллы, для которыхъ нельзя было удовлетворительно составить символъ комплекса, главнымъ образомъ за отсутствіемъ наблюденія достаточнаго числа формъ, но отчасти вслѣдствіе большихъ погрѣшностей въ угловыхъ величинахъ, приводимыхъ авторами, что приводило къ противорѣчіямъ въ числахъ при составленіи діаграммъ; наконецъ сюда попали и такіе случаи (ихъ сравнительно очень мало), когда эти числа противорѣчили закону приближенія комплексовъ къ идеальнымъ, на основаніи котораго составлены сами таблицы. Какъ исключительные, такіе комплексы вызываютъ сомнѣніе.

Діаграммъ тетрагоналоидныхъ составлено свыше 2800, гипогексагональныхъ свыше 1800, тригоналоидныхъ около 600 веществъ. Кристалловъ кубической сингоніи выдѣлено свыше 250, а неопредѣленныхъ свыше 500. Принимая въ среднемъ на каждую діаграмму два изоморфа, увидимъ, что таблицы относятся больше, чѣмъ къ 10.000 разныхъ веществъ.

Первое и сразу удачное примѣненіе этого метода анализа сдѣлано 25 сентября 1910 года [1]). Для испытанія взятъ замѣчательный по своей величинѣ и совершенству образованія кристаллъ, найденный А. Э. Купфферомъ (безъ всякой этикетки въ техническомъ отдѣлѣ музеѣ Горнаго Института и очевидно относящійся къ лабораторнымъ кристалламъ.

Въ виду громадности его величины измѣреніе произведено на прикасательномъ универсальномъ гоніометрѣ [2]) (Д. Н. Артемьевымъ), и оно дало результаты до $^1/_2$ градуса согласные съ извѣстными измѣреніями, приведенными въ Chemische Krystallographie Грота на стр. 423 II тома для 6 воднаго сульфата никеля. Въ виду того, что и комбинація, наблюденная на имѣвшемся кристаллѣ вполнѣ совпала съ полною комбинаціею того же источника и по согласію другихъ свойствъ, можно было установить внѣ всякаго сомнѣнія, что вещество этого кристалла и есть означенный водный сульфатъ.

По своему замѣчательному совершенству образованія кристаллъ этотъ можетъ составить украшеніе нашей кристаллографической коллекціи въ музеѣ. Онъ опредѣленъ по символу комплекса $70^{0\,4d}$, то есть пришлось воспользоваться таблицей тетрагоналоидныхъ кристалловъ додекаэдрической структуры.

---

[1]) Теперь для нихъ составлены особыя таблицы по вычисленіямъ.

[1]) Собственно первое примѣненіе было сдѣлано въ 1905 году, когда была составлена таблица для гипогексагональныхъ кристалловъ, охватывающая около 800 веществъ и когда мои коллеги—профессора химіи Московскаго Сельско-хозяйственнаго Института любезно доставили мнѣ рядъ веществъ, отмѣченныхъ въ таблицахъ, для опредѣленія, тогда всѣ безъ исключенія вещества были опредѣлены правильно. Но понятно, что таблица, охватывающая всего нѣсколько сотъ веществъ, не имѣла еще настоящаго практическаго значенія для кристаллохимическаго анализа и, была лишь пробною для испытанія надежности метода. Впрочемъ, еще раньше (1902) въ „Критическомъ пересмотрѣ формъ кристалловъ минеральнаго царства“ даны таблицы опредѣленія спеціально для минераловъ.

[2]) Описанномъ и изображенномъ на стр. 331 II тома этихъ записокъ.

Въ ближайшее время предстоитъ систематическое испытаніе этого метода, причемъ имѣется въ виду сдѣлать попытку опредѣленія нѣсколькихъ десятковъ неизвѣстныхъ кристалловъ, чтобы на опытѣ опредѣлить величину производительности вновь вводимаго метода, такъ какъ трудно разсчитывать, что безошибочное опредѣленіе вещества послѣдуетъ во всѣхъ случаяхъ. Достаточно отмѣтить то обстоятельство, что при неоднократныхъ пересмотрахъ таблицъ всякій разъ въ нихъ находились тѣ или другія погрѣшности. Но главный ихъ недостатокъ въ теперешнемъ видѣ состоитъ въ томъ, что въ очень многихъ случаяхъ нельзя было вывести изъ описаній авторовъ, какія формы принадлежатъ къ числу важнѣйшихъ и наиболѣе постоянныхъ, и какія являются рѣдкими или даже случайными. Ошибки, происходящія отъ недостаточной оцѣнки послѣдняго обстоятельства, и нужно отнести къ слабымъ сторонамъ самого метода. Всякія же ошибки другого рода и особенно ошибки въ цифрахъ должны быть выдѣлены особо, такъ какъ онѣ составляютъ недостатокъ составленныхъ таблицъ, но не относятся къ недостаткамъ метода.

Въ отношеніи распредѣленія полученнаго матеріала нельзя не признать его чрезвычайно благопріятнымъ для примѣненія метода. Конечно, наиболѣе благопріятнымъ для этого метода было бы распредѣленіе вполнѣ равномѣрное. На дѣлѣ же замѣчаются опредѣленные максимумы густоты точекъ на таблицахъ, а именно: 1) для идеальныхъ кристалловъ, а 2) для извѣстныхъ среднихъ величинъ главныхъ чиселъ символовъ комплекса съ усложненіями, о которыхъ уже было упомянуто въ замѣткѣ „О составленіи таблицъ для кристаллохимическаго анализа“ [1]). Но все-таки распредѣленіе плотности отъ этихъ максимальныхъ мѣстъ довольно равномѣрно понижается въ другихъ направленіяхъ, сходя на нѣтъ къ извѣстнымъ крайнимъ числамъ.

Но уже по теоріи вѣроятности можно предвидѣть, что во взятомъ матеріалѣ, могущемъ разсматриваться какъ совершенно случайный, должны быть и случайныя мѣста большаго сгущенія и разрѣженія точекъ. И именно вещества, относящіяся къ первымъ мѣстамъ, потребуютъ большей обстоятельности въ пользованіи таблицами.

Наконецъ та же теорія предвидитъ возможность извѣстнаго числа случайныхъ совпаденій, то есть существованія весьма различнаго химическаго состава вещества съ одинаковымъ или почти одинаковымъ символомъ комплекса.

При этомъ не приходится и упоминать объ идеальныхъ кристаллахъ, такъ какъ число веществъ, къ нимъ относящихся, абсолютно превышаетъ число мѣстъ, занимаемыхъ ихъ фигуративными точками въ таблицахъ; здѣсь совпаденія по существу неизбѣжны. Можно привести примѣры идеальныхъ кристалловъ, со скопленіемъ до 5—6 веществъ подъ однимъ и тѣмъ же символомъ комплекса. Напримѣръ, такое скопленіе изъ 4 веществъ мы имѣемъ въ гипогексагональ-

$$6$$

ныхъ кристаллахъ подъ символомъ 40 или тетрагональныхъ кристаллахъ въ количествѣ даже 8 ве-

$$4d$$

ществъ подъ символомъ 54.

Но такія совпаденія, впрочемъ очень рѣдко выходящія изъ предѣловъ двухъ веществъ, мы имѣемъ и для кристалловъ не идеальныхъ.

Можно даже сказать, что мѣста такихъ совпаденій (то есть выдѣленіе веществъ, имѣющихъ, если не одинаковое, то по крайней мѣрѣ геометрически подобное расположеніе кристаллическихъ частицъ) вызываютъ особенный научный интересъ, такъ какъ несомнѣнно, что эта гомоморфность имѣетъ глубокую причину въ сходствахъ въ распредѣленіи силъ, дѣйствующихъ въ частицѣ. Прежде всего такой гомоморфизмъ имѣетъ мѣсто въ настоящихъ изоморфахъ, почему, ради упрощенія таблицъ, вообще вещества изоморфныя на таблицахъ не выдѣлялись особо, а соединялись вмѣстѣ и являются представленными однимъ или иногда двумя представителями.

Но присутствіе такихъ гомоморфовъ мало затрудняетъ пользованіе составленными таблицами, такъ какъ вообще, кромѣ символа комплекса, мы имѣемъ рядъ другихъ отличительныхъ и непосредственно констатируемыхъ признаковъ; на первомъ планѣ различіе въ комбинаціяхъ и даже въ порядкѣ расположенія важнѣйшихъ формъ, что конечно связано съ уменьшеніемъ для многихъ веществъ въ величинѣ вѣроятности установки.

Но, отмѣчая нѣкоторые такіе пункты совпаденія, я съ самаго начала наткнулся на такіе случаи, которые заставляютъ усомниться въ вѣрности данныхъ химиками результатовъ анализа.

Выведя изъ опыта заключеніе (о чемъ рѣчь будетъ ниже), что для всякихъ двухъ гомоморфныхъ веществъ замѣчается существенное различіе въ важнѣйшихъ комбинаціяхъ и порядкѣ развитія формъ, я былъ изумленъ, когда увидѣлъ, что въ одномъ случаѣ существенно различныя по составу вещества оказались не только гомоморфными, но и съ одинаковыми комбинаціями и одинаковымъ развитіемъ формъ. Если бы не было дано ихъ химическаго со-

[1]) Записки Г. И. II 259.

става, я призналъ бы ихъ химическими тождественными. По литературнымъ же даннымъ оказались не тождественными, а лишь весьма близкими по химическому составу такія два вещества, значущіяся въ таблицѣ гипогексагональныхъ кристалловъ подъ символами $\frac{6;-7.}{+2.}$ и $\frac{6;-7.}{+3}$; ничтожное различіе въ нижнемъ числѣ во всякомъ случаѣ не выходитъ изъ предѣловъ погрѣшности наблюденій и графическаго составленія діаграммъ.

Таблица формъ для нихъ оказалась такою:

для перваго: 1000 $01\bar{0}1$ 1110 1011 $21\bar{0}1$ 3110 $30\bar{1}1$

„ второго: 1000 — 1110 1011 2101 3110 $30\bar{1}1$.

Для перваго вещества форма $\{01\bar{0}1\}$ стоитъ на одномъ изъ послѣднихъ мѣстъ (что подтверждается и изображеніемъ на приведенномъ рисункѣ).

Для меня почти не возникаетъ сомнѣнія въ тождествѣ, въ частности въ изоморфизмѣ, этихъ двухъ веществъ. На дѣлѣ по В. Фрезеніусу [1]) первое вещество имѣетъ составъ $Na_2H_2P_2O_6 + 6H_2O$, а второе по Зальцеру [2]) имѣетъ составъ $NaH_3P_2O_6 + 4H_2O$.

Если бы признать оба анализа правильными, то вмѣстѣ съ тѣмъ пришлось бы сдѣлать заключеніе, что двѣ столь различныя соли одной и той же кислоты изоморфны, заключеніе, кажущееся весьма парадоксальнымъ. Рекомендую этотъ случай особому вниманію химиковъ.

По сообщенію, сдѣланному мнѣ П. П. Веймарномъ, есть основаніе думать, что въ этомъ случаѣ дѣйствительно одному и тому же веществу ошибочно приданы двѣ формулы.

Бываютъ случаи, когда авторъ кристаллоизмѣренія, получивъ отъ химика рядъ веществъ, при описаніи какъ-нибудь смѣшаетъ этикетки. Понятно, что такіе случаи могутъ открыться лишь при повторномъ описаніи тѣхъ же веществъ, а кристаллохимическій анализъ укажетъ, какія именно вещества описаны подъ неправильнымъ названіемъ.

Такой случай встрѣтился у меня съ веществомъ метилъ-гуанидинъ-хлораураторъ $CNH \cdot NH_2 \cdot NH(CH_3) \cdot HCl \cdot AuCl_3$, которое было описано Нефвиллемъ [3]) подъ названіемъ диціандіамидъ, но затѣмъ подъ названіемъ метилъ-ураминъ-аурумъ-хлоридъ оказалось еще раньше описаннымъ Гаусгоферомъ [1]); въ послѣднемъ лишь прибавлено нѣсколько второстепенныхъ формъ.

Символъ комплекса этого вещества $\frac{4o}{35.}$.

По Гаусгоферу комбинація {110}, {120}, {010}, {100}, {101} и (054?).

По Нефвиллю комбинація {110}, {101}, {100} то есть только проще, и притомъ представленная главнѣйшими формами.

Вещества, скопившіяся въ таблицахъ подъ общимъ символомъ $\frac{4d}{54.}$, слѣдующія: 1) силиковольфрамовая кислота $W_{12}Si_{40}H_431H_2O$ [2]), 2) соли $4WO_3, Na_20.10H_2O$; $4WO_3, Mn0,10H_2O$; $4WO_3, Cd0,10H_2O$ [3]), 3) силикомолибденовая кислота $SiO_2 \cdot 12MoO_3 \cdot 2H_2O + 38H_2O$ [4]), 4) кислоты $B_2W_9O_{32}H_422H_2O$ и $SiO_2Mo_{12}O_{36}2H_2O + 31H_2O$ [5]), 5) минералъ браунитъ, имѣющій, какъ извѣстно, составъ Mn_2O_3, 6) минералъ хіолитъ, имѣющій составъ $3AlF_35NaF$, 7) минералъ халькопиритъ (мѣдный колчеданъ), имѣющій составъ FeS_2Cu и наконецъ 8) соль состава $Sb_2O_7Na_2H_2 \cdot 6H_2O$ [6]).

Обращаясь къ комбинаціямъ, весьма естественно ожидать, что во всѣхъ этихъ веществахъ первенствующую роль играетъ форма {111}; иначе ихъ и нельзя было-бы отнести къ додекаэдрической структурѣ. Но за этой главною формою начинаются различія. Напр. въ веществѣ 2) никакихъ другихъ формъ вообще наблюдено не было, въ веществахъ 1) и 4) вторую роль играетъ форма {001} и затѣмъ {100}, въ веществѣ 3), наоборотъ, первую роль играетъ {100}, а затѣмъ {001}, въ веществѣ 5) кромѣ главной формы, наблюдена только {101}, въ веществѣ 6), дающемъ, вообще довольно неотчетливые кристаллы, наблюдаются довольно сложныя формы, которыя трудно обобщить, наконецъ въ веществахъ 8) и особенно 7) наблюдаются разнообразныя комбинаціи, особенно въ послѣднемъ (которое, кромѣ того, характеризуется проявленіемъ скаленоэдрическаго вида симметріи), и притомъ болѣе часто встрѣчается форма {201}, тогда какъ въ 8) эта форма вовсе не наблюдалась.

---

[1]) Zeitschrift für Krystallographie III, 608. Анализъ тоже сдѣланъ Зальцеромъ.

[2]) Pharm. Zeitung 1881, № 2 и № 9. Кристаллы описаны Гаусгоферомъ въ Zeits. für Kryst. VI, 119.

[3]) Вещество получено Бамбергеромъ и Зебергеромъ (Ber. d. deutschen chem. Ges. 1891, 24, 902), а кристаллы описаны въ Zeitsch. f. Krystallogr. XXIII, 317.

[1]) Вещество получено Татариновымъ (въ Мюнхенѣ), а кристаллы описаны въ Zeitschr. f. Krystallogr. III, 76, также Гротъ Chemische Krystallogr. III, 570.

[2]) Вырубовъ. Bull. Soc. franç. d. minér. 1896, XIX, 219, реф. Zeit. Kryst. XXIX, 659.

[3]) Вырубовъ. Тамъ-же 1892, XV, 63, реф. Z. Kr., XXIII, 488.

[4]) Копо. Ann. Chim. Phys, 1906 (8), VII, 118. реф. Z. Kr. XLV. 272.

[5]) Д. Клейнъ. Тамъ-же 1883 (5), XXVIII, 350 и Копо. тамъ-же 1906 (8), VII, 127, реф. въ Chemische Krystallographie Грота I, 130.

[6]) Chem. Krystallogr. II, 791.

Если же обратимъ вниманіе на внѣшность, на плотность и другія свойства этихъ веществъ, то найдемъ самое крайнее разнообразіе, начиная отъ непрозрачнаго почти чернаго браунита и золотого халькопирита до водянопрозрачнаго хіолита.

Но этотъ случай все-таки представляетъ исключеніе, такъ какъ въ немъ мы имѣемъ настоящіе псевдокубическіе тетрагональные кристаллы, и именно кубическіе и близкіе къ нимъ по обильной представленности почти не поддаются кристаллохимическому анализу. И все-таки всѣ эти вещества при должной внимательности мы довольно рѣзко отличимъ другъ отъ друга.

Теперь перейдемъ къ другому скопленію веществъ съ общимъ символомъ комплекса 40^{6}.

Сюда принадлежитъ: 1) кислая соль состава HAg_2PO_4 [1]), 2) органическая соль состава $(C_4H_9N_3O_2)SO_4H_2 2H_2O$ (сульфатъ сукцинамида α) [2]), 3) минералъ бенитоитъ состава $BaTiSi_3O_9$ [3]), 4) минералы группы апатита.

Во всѣхъ этихъ минералахъ главную роль играютъ формы {0110}, {1110} и {1000}, но затѣмъ идетъ различіе, а именно: въ веществѣ 1) представлена еще форма {1220}, въ веществахъ 2) и 4) {1121} конечно не всегда), а въ веществѣ 3) еще формы {0121}, {2011} и {1242}. Этотъ случай особенно интересенъ тѣмъ, что послѣднее вещество, какъ извѣстно проявляетъ гексагонально-бипирамидальный, а вещество 3) дитригонально-бипирамидальный видъ симметріи.

Теперь приведемъ нѣсколько примѣровъ совпаденія, которыя (согласно съ теоріей вѣроятности) почти исключительно представлены попарно.

Подъ символомъ комплекса $70^{6;-7}_{-4}$ значатся 1) валеріановокислый бруцинъ [4]) съ комбинаціей 1000, 0101̄, 0110, 1011 и 2121 и 2) α іононнатріумъдисульфитъ [5]) съ комбинаціей 1000, 1110, 1011, 1̄101, 2101̄. Различіе комбинацій бросается въ глаза.

Подъ символомъ комплекса $66^{3d;+6}_{-2}$ значится 1) метилъ-сукцинимидъ строенія [1])

$$\begin{matrix} CH_2-CO \\ | \qquad >NCH_3 \\ CH_2-CO \end{matrix}$$

съ комбинаціей {111}, {1̄11}, {11̄1}; и 2) пропилъ-изопропиламинъ-хлороплатинатъ [2]) строенія $PtCl_6(NH_2 \cdot C_3H_7 \cdot iC_3H_7)_2$ съ комбинаціей {111}. {100}. {1̄11} · {011} · {3̄11} · {201} · {111} · {001}.

Подъ символомъ камплекса 37^{6}_{+5} значатся 1) α Бромъ камферъ-сульфатъ-ангидрамидъ съ комбинаціей [3]) {1000}, {0101̄}, {0110}, {1202̄}, {1121} и 2) Динитро (1,3)—дибромъ—($2_1$4)—бензолъ съ комбинаціей [4]) {0101̄}, {0110}, {1101̄} {1121}, {2101̄}, {0341̄}.

Подъ весьма близкими символами значатся вещества 1) инозитъ $28^{4h;+1/2}_{0}$ съ комбинаціей [5]): {010}, {110}, {210}, {100}, {101̄}, {111}, {301̄}; и 2) двойная соль состава $(NO_3)_{10}\ Na_4\ La_2\ 3H_2O$ съ символомъ комплекса $29^{4h;-1/2}_{0}$ и комбинаціей [6]) {010}, {100}, {001}, {210}, {011}, {101}.

Подъ общимъ символомъ $38^{6;-14}_{+1}$, значатся вещества: 1) α—пропилъ β—этилъ-хинолинъ-нитратъ состава $C_{14}H_{17}N_1NO_3H + H_2O$ съ комбинаціей {0101̄}, {0110}, {1000}, {1̄101} [7]).

и 2) холестенонъ съ комбинаціей {1000}, {0101̄}, {0110}, {1̄101}, {1101̄}, {1202̄}.

Подъ общимъ символомъ комплекса $46^{4h}_{3.}$ значатся вещества: 1) нѣкоторое нитрозопроизводное аминенъ-нитро-анилина состава $C_{11}H_{15}N_3O_2$ съ комбинаціей [8]) {100}, {010}, {110}, {011}, {111} и 2) ми-

---

[1]) Жоли. Compt. rend. 1866 CIII 36. Реф. Zeit. Kryst. XIII 644.

[2]) Букка. Mem. d. Accadem. d. Linc. 1887 III. Реф. Zeit. Kryst. XIV 522.

[3]) Роджерсъ. Science 1908 XXVIII 616 и Палахъ. Zeit. Kryst. XLVI 379 и 386. Также Лоудербакъ. University of California Publications 1907 V 149.

[4]) Фокъ. Zeit. Kryst. XXX 639. Составъ $C_{23}H_{26}N_2O_4 \cdot C_3H_{10}O_2 + 3H_2O$.

[5]) С Ершовъ. Bul. de la soc. min. franç. 1904 XXVII 189. Реф. Zeit. Kryst. XLII 286. Составъ $C_{13}H_{21}O \cdot SO_3Na\,1/2H_2O$.

[1]) Фокъ. Zeit. Kryst. XVII 376.

[2]) Ries. Zeit. Kryst. XXXIX 58. Раньше описалъ Le Bel въ Compt. rend. 1897 CXXV 351. Ср. Chem. Kryst. I 152, гдѣ это вещество значится въ новой химической номенклатурѣ.

[3]) Armstrong u. Lowry. Journ. Chem. Soc. 1909 XVIII 1411. Реф. Zeii. Kryst. XXXIX 87.

[4]) Artini. Rendiconti R. Istituto Lombardo di Science 1905 (2) XXXVIII 831. Реф. Zeit. Kryst. XLIII 427.

[5]) Этому веществу посчастливилось по числу авторовъ, измѣрявшихъ и описывавшихъ его кристаллы. Послѣднимъ былъ Вырубовъ (Bull. Soc. fr. min. 1902 XXV 165). Реф. Zeit. Kryst. XXXIX 315.

[6]) Вырубовъ въ Bull. de la Soc. franç. de miner 1907 XXX 299. Реф. Zeit. Kryst. XLVI 504.

[7]) Haushofer. Zeit. Kryst. XI 149.

[8]) Krantz. Zeit. Kryst. XIV 461,

нералъ гутчинсонитъ состава $(AsS_2)_4Pb(Tl, Ag)_2$ съ комбинаціей {140}, {120}, {110}, {100}, {010}, {101}, {201}, {301}, {322}, {111} [1]).

Можно въ видѣ исключенія привести примѣръ и трехъ весьма близко по формѣ совпадающихъ веществъ, хотя бы и разнаго вида сингоніи, напр. подъ общимъ символомъ комплекса $\overset{6}{37}\cdot_{-1}$ ромбической сингоніи значатся вещества:

1) двойная соль состава $CdNH_4Cl_3$ съ комбинаціей $\{0101\}$, {0110}, $\{1101\}$, $\{0321\}$ [2]).

2) пятибромистый фосфоръ PBr_5 съ комбинаціей на первомъ планѣ $\{0101\}$, {0110}, $\{1110\}$ и на второмъ планѣ {0121}, {2121}, {1000}, $\{4101\}$ [3]).

Но есть вещество, кристаллы котораго хотя и моноклинной сингоніи, но по символу комплексы чрезвычайно близки къ предъидущимъ. Это вещество—этилъ-фенилъ-сульфонъ.

Ему принадлежитъ символъ комплекса $\overset{6;0}{37}_{-1}$ а его комбинація: {1000}, {0110}, $\{01\bar{1}\}$, {1110}, {1011}, $\{11\bar{3}\bar{2}\}$, $\{2\bar{1}2\bar{1}\}$ [4]).

Но если такого рода совпаденія въ числахъ символа комплекса не представляютъ исключительной рѣдкости и вполнѣ понятны при громадномъ количествѣ накопившагося матеріала и при незначительномъ числѣ совмѣстно совпадающихъ геометрическихъ константъ, то казались бы уже совершенно невѣроятными совпаденія чиселъ, относящихся къ триклиннымъ кристалламъ, особенно если принять во вниманіе сравнительно очень рѣдкую разсѣянность фигуративныхъ точекъ этихъ кристалловъ. Вѣдь для такихъ точекъ нужно совмѣстное совпаденіе пяти, или по крайней мѣрѣ четырехъ чиселъ, входящихъ въ составъ символа комплекса.

Однако на таблицахъ встрѣчены такіе и крайне маловѣроятные случаи.

Прежде всего сюда слѣдуетъ отнести два вещества:

1) Дипиридинъ-цинкхлоридъ состава $ZnCl_2 \cdot 2C_5H_6NCl$ [5]). Символъ комплекса $\overset{6+11\cdot 1}{64}\cdot_{-1}$; ? и комбинація 1000, 0110, 1011, $1\bar{1}01$, $010\bar{1}$.

2) Дибромюръ ангеликовой кислоты состава $C_9H_8Br_2O_2$ [1]). Символъ комплекса $\overset{6+11.\ 0}{64}\cdot_{-1}$; ? то есть разница лишь въ одномъ числѣ и почти не выходитъ изъ предѣловъ погрѣшности. Однако комбинація существенно иная, а именно: 1000, 1011, 1110, $1\bar{1}\bar{1}0$, $121\bar{1}$.

Во всякомъ случаѣ, второе изъ веществъ, какъ непосредственно усматривается изъ символа, могло бы въ самомъ тѣсномъ смыслѣ слова называться псевдомоноклиннымъ.

И вотъ интересно отмѣтить существованіе третьяго вещества, настоящаго моноклиннаго, коего символъ комплекса непосредственно примыкаетъ къ предъидущимъ, а именно $\overset{6+11}{64}_{-1}$.

Вещество это есть стронціевый платотіоціанатъ состава $(NCS)_6PtSr$ [2]) и комбинаціи 1000, $010\bar{1}$, 0110, 1011, 0121, замѣтно различной отъ комбинацій обоихъ предъидущихъ случаевъ.

Всякія такія сходства въ комплексѣ конечно не случайны и зависятъ отъ одинаковыхъ равнодѣйствующихъ силъ, дѣйствующихъ въ молекулахъ. Но, сколько я понимаю, химическая механика находится еще въ столь первобытной стадіи своего развитія, что едва ли въ настоящее время можетъ и возникать вопросъ объ этихъ равнодѣйствующихъ силахъ.

Удастся ли спеціалистамъ химикамъ усмотрѣть близость хотя бы въ смыслѣ химическаго строенія молекулы, покажетъ будущее?

Полагаю, что приведенныхъ примѣровъ достаточно, чтобы показать, что близкое совпаденіе нѣсколькихъ веществъ по символу комплекса еще не ставитъ препятствія къ опредѣленію ихъ по методу кристаллохимическаго анализа, хотя и увеличиваетъ обстоятельность въ примѣненіи метода. Впрочемъ, вообще нужно имѣть въ виду, что символы комплекса служатъ лишь приближенными выраженіями формы кристалловъ даннаго вещества, и по таблицамъ приходится искать иногда въ предѣлахъ удаленія отъ данныхъ чиселъ до двухъ градусовъ, а иногда и больше, а въ такомъ районѣ совпаденія встрѣчаются уже чаще.

Съ теоретической точки зрѣнія кристаллохимическій анализъ имѣетъ особенную важность въ области минералогическихъ наукъ въ распознаваніи

---

[1]) Smith. Сост. по Chem. Krystal. II 765.
[2]) Johnsen. Neues Jahrb. 1903 II 93. Реф. Zeit. Kryst. XLI 527.
[3]) Nordenskiöld. Bihang K. Vet. Akad. Förh. Stockholm 1874 II. Реф. въ Chemis. Krystal. I 231.
[4]) A. Fock. Zeit. Kryst. VII 46.
[5]) O. Hugo. Centralblatt f. Mineral. usw. 1905. Вещество получено F. Hünseler. Zeitschrift. f. anorg. Chem. 1905. *46* 361. Рефератъ въ Zeits. Kr. XLIV 309.

[1]) A. Fock. Zeits. Kryst. XXI 236. Получено Wislicenus'омъ и описано въ An. d. Chem. *272* 47.
[2]) Grailich. Krystallogr. opt. Untersuchungen. Wien. 1858. 126. Реф. Chem. Kryst. II. 17.

первоначальнаго состава минераловъ псевдоморфозъ. Однако практически кругъ этихъ примѣненій ограничивается въ значительной мѣрѣ тѣмъ извращеніемъ формы, которая является при процессѣ псевдоморфизаціи. Но, какъ извѣстно, есть рядъ случаевъ, когда форма первоначальнаго минерала сохраняется въ превосходномъ видѣ; иногда даже сохраняется зеркальный блескъ граней. Въ такихъ случаяхъ едва ли можетъ существовать методъ, который съ большею убѣдительностью могъ бы служить для открытія первоначальнаго минерала, такъ какъ этотъ методъ устраняетъ ту субъективность, съ которою связано угадываніе первоначальнаго минерала по формѣ, и въ точности отмѣчаетъ возможныя предположенія, если только не прямо и безповоротно рѣшаетъ поставленный вопросъ.

Примѣръ такого опредѣленія псевдоморфозы по атакамиту приведенъ въ нижеслѣдующемъ краткомъ сообщеніи, гдѣ приведены основанія, по которымъ опредѣленіе можетъ считаться стоящимъ внѣ всякихъ сомнѣній.

Изъ остальныхъ разсмотрѣнныхъ случаевъ особеннаго вниманія заслуживаетъ почти совершенная одинаковость какъ въ величинѣ угловъ, такъ и въ комбинаціи, между двумя органическими веществами весьма сложнаго состава и совершенно различнаго строенія, но все-таки не очень различающихся между собою по эмпирическому составу.

Вещества эти 1) дибензоилъ-триметилпиперазинъ [1]) и 2) дибензилиденъ-N-метилгранатонинъ [2]).

Символъ комплекса, общій обоимъ веществамъ, есть $\begin{matrix}6\\71\\-1\end{matrix}$, а комбинаціи выведены слѣдующія:

для 1) 1000, $01\bar{0}1$, 1110, $41\bar{0}1$,

для 2) 1000, $01\bar{0}1$, 1110, $41\bar{0}1$, 2121.

Особенная для второго вещества форма {2121} отмѣчена Боерисомъ какъ всегда второстепенная (вмѣстѣ съ $41\bar{0}1$).

Несомнѣнное различіе этихъ двухъ веществъ вытекаетъ уже изъ того, что первое мутно и безцвѣтно, а второе прозрачно и интенсивно-желтаго цвѣта, какъ сѣра.

Тѣмъ не менѣе въ эмпирическомъ составѣ замѣчается нѣкоторая близость. Для перваго составъ $C_{21}H_{24}N_2O_2$, а для второго $C_{23}H_{23}NO$.

Во всякомъ случаѣ интересны совпаденія, когда при примѣненіи кристаллохимическаго анализа два вещества не могутъ быть отличены другъ отъ друга по геометрическимъ свойствамъ, а пожалуй только по цвѣту.

Прибавлю, что тѣмъ же символомъ комплекса отмѣчены и кристаллы фотосантониновой кислоты состава $C_{15}H_{20}O_4 + H_2O$, но они представляютъ существенно иную комбинацію [1]): 1000, 0110, 0121, 1110, $21\bar{0}1$, $41\bar{0}1$, 2121.

На составленныхъ мною таблицахъ еще вообще не отмѣчались районы распространенія завѣдомо изоморфныхъ рядовъ. Пока это сдѣлано только для идеальныхъ кристалловъ, для которыхъ произведено точное до минуты вычисленіе главнаго числа символа комплекса. И вотъ любопытно отмѣтить, что случается, что не только два вещества получаютъ одинъ и тотъ же символъ комплекса, но что два изоморфные ряда получаютъ одни и тѣ же предѣлы чиселъ.

Это имѣетъ мѣсто напр. съ одной стороны для веществъ группы вульфенита и шеелита, съ другой для солей метаіодной кислоты.

И тѣ и другія кристаллизуются въ додекаэдрической структурѣ и принадлежатъ тетрагональной сингоніи. Чтобы видѣть близость этихъ рядовъ, я сопоставляю ихъ параллельно и въ естественной послѣдовательности главныхъ чиселъ комплекса.

$J_2O_8(NH_4)_2$ . . .	65°4	WO_4Ca	65°10 (шеелитъ)
$J_2O_8\ Li_2$	65°14	M_oO_4Ca	65°26 (почелитъ)
$J_2O_8\ K_2$	65°32	WO_4Sr	65°35 „
$J_2O_8\ Rb_2$	65°35	WO_4Pb	65°37 (штольцитъ)
$J_2O_8\ Na_2$	66°2	M_oO_4Sr	65°48 „
$J_2O_8\ Ag_2$	66°25	M_oO_4Pb	66°13 (вульфенитъ)
$RuO_4\ K$	66°36	WO_4Ba	66°28 „

Въ концѣ перваго столбца прибавлена еще каліева соль рутеновой кислоты, очевидно принадлежащая къ тому же изоморфному ряду.

Но если мы сравнимъ по химической формулѣ оба ряда, то едва ли сходство въ углахъ признаемъ за случайное явленіе, такъ какъ стоитъ только формулы перваго ряда раздѣлить на два, чтобы получить полную одинаковость формулъ перваго и второго столбцовъ. Въ частности, для рутеніата и прямо принимается эта упрощенная формула.

Это явленіе относится очевидно къ тому же разряду, что и изоморфизмъ между натровою селитрою и кальцитомъ и другими, уже немалочисленными, случаями этого рода.

Но рядомъ мы имѣемъ вещество параксилорцина [2]), имѣющее составъ $C_6H_2(CH_3)_2(OH_2)$ 1:4:3:5 и слѣдовательно почти ничего общаго не представляющее съ предъидущими, и въ то же время имѣю-

[1]) A. Fock. Тамъ же XXXII 96.
[2]) Boeris. Atti delle Società Italiana di Scienze Naturali in Milano 1905 XLIV 11. Реф. Zeit. Kryst. XLIII 488.

[1]) Strüver. Zeit. Kryst. II 615.
[2]) A. Fock. Zeitschr. f. Krystallogr. XIV 60.

щее символъ комплекса $\overset{4d}{66°33}$ т. е. по геометрическимъ свойствамъ почти минута въ минуту совпадающее съ рутеніатомъ калія.

Еще понятнѣе совпаденіе комплексовъ обыкновенной простой кровяной соли то есть $K_4Fe(CN)_6 3aq$ и соли тетраметилстибонія той же кислоты, хотя и съ большимъ содержаніемъ воды, а именно: $[Sb(CH_3)_4]_4Fe(CN)_6 12aq$ [2]). Символъ комплекса для обѣихъ $\overset{4d;0}{68.}$, а комбинація обѣихъ существенно та же: {001}, {111}, $\{\bar{1}11\}$, но въ первой отмѣчены еще формы {100}, {010} и {101}.

Въ заключеніе о первыхъ результатахъ испытанія метода на практикѣ.

Съ этою цѣлью я обратился къ нѣкоторымъ русскимъ и заграничнымъ коллегамъ съ просьбою прислать подъ №№ вещества для опредѣленія, а равно кристаллическія пластинки какъ матеріалъ для составленія оптическихъ таблицъ опредѣленія въ будущемъ.

Были присланы проф. Н. С. Курнаковымъ одно вещество, проф. Чугаевымъ—одно вещество, проф. Гротомъ изъ Мюнхена (получено 25 ноября) 28 веществъ и проф. Баркеромъ 29 (получено 15 декабря) изъ Оксфорда (часть выслана также проф. Дюпаркомъ изъ Женевы, но большая часть ожидается въ ближайшее время). Кромѣ того, А. Э. Купффероmъ найденъ чудно образованный и очень крупный кристаллъ въ техническомъ отдѣленіи музея Горнаго Института.

Первое опредѣленіе было сдѣлано на послѣднемъ кристаллѣ 25 сентября 1910 г. Оно оказалось $NiSO_4 6aq$ съ полною комбинаціей {001}, {100}, {111}, {101}, {112}, {113}, {203}. Для опредѣленія потребовалось полчаса. Вещество отъ Н. С. Курнакова оказалось $FeSb_2$ не только съ полною комбинаціею {110}, {011} (приведенною г. Искюлемъ), но еще съ узкою притупляющею формою {010}, (измѣреніе произведено Д. Н. Артемьевымъ).

Вещество отъ проф. Чугаева оказалось: 1. фенилъ 2. этилъ 3. лѣв. борнилъ-имидоксантидъ (измѣреніе и опредѣленіе произведено Д. Н. Артемьевымъ).

Изъ веществъ проф. Грота №№ 1, 2, 3, 5, 9 оказались пластинками, не дающими данныхъ для опредѣленія. Очень плохими оказались кристаллы №№ 6, 11, 21, 22, 23 и 25. Можетъ быть нѣкоторыя изъ нихъ и можно было бы опредѣлить, но въ большинствѣ было положено по одному кристаллу, а потому не оказалось достаточно данныхъ для составленія таблицы съ отмѣткою важнѣйшихъ формъ. Нечего опредѣлять оказалось и въ весьма изящныхъ кристаллахъ № 15, такъ какъ кромѣ трехъ великолѣпныхъ и точно взаимно перпендикулярныхъ граней, остальная ихъ поверхность оказалась сферическою, чудные кристаллы № 12 тетрагональной сингоніи не могли быть опредѣлены, такъ какъ оказались псевдокубическими въ самомъ тѣсномъ смыслѣ слова (уголъ 001 : 111 = 54°36), а потому не помѣщены въ таблицахъ. Всѣ остальные опредѣлены и провѣрены, а именно оказались:

№ 4 дитіонатъ кальція $S_2O_6Ca 4aq$.
№ 7 двойной сульфатъ K и Li—SO_4KLi.
№ 8 малатъ аммонія $C_2H_3(OH)(CO_2)_2(NH_4)H$.
№ 10 сложное комплексное соединеніе $2C_4H_4O_6(SbO)K.NO_3Na.aq$.
№ 13 хлористый барій $BaCl_2 2aq$.
№ 14 двойной сульфатъ $Mg(NH_4)_2(SO_4)_2 6aq$.
№ 16 сульфатъ аммонія $(NH_4)_2SO_4$.
№ 17 двойной сульфатъ $MgK(SO_4)_2 6aq$.
№ 18 дитіонатъ натрія $Na_2S_2O_6 2aq$.
№ 19 оксалатъ аммонія $(NH_4)_2C_2O_4 aq$.
№ 20 хлористоводородный глюкозаминъ $COH \cdot (CH \cdot OH)_4CH_2NH_2 + HCl$.
№ 24 кверцитъ $C_6H_7(OH)_5$.
№ 26 дитіонатъ таллія $Tl_2S_2O_6$.
№ 27 тростниковый сахаръ $C_{12}H_{22}O_{11}$.
№ 28 сульфатъ калія K_2SO_4.

Хотя, при изслѣдованіи коллекціи проф. Баркера и по его сообщенію оказалось, что часть даже не можетъ быть опредѣлена, такъ какъ его матеріалъ описанъ въ новыхъ англійскихъ журналахъ, еще не попавшихъ въ тѣ изданія, откуда систематически черпался матеріалъ для таблицъ (№№ 1—6), однако ясно опредѣлены слѣдующія вещества:

№ 7 метилъ-трифенилъ-пирролонъ $C_{23}H_{19}NO$.
№ 8 дибензоилъ-циннаменъ-имидъ $C_{22}M_{17}NO$.
№ 9 пропилъ-трифенилъ-пирролонъ $C_{25}H_{23}NO$.
№ 11 этилъ-трифенилъ-пирролонъ $C_{24}H_{21}NO$.
№ 12 трифенилъ-пирролонъ $C_{22}H_{17}NO$.
№ 13 нитратъ рубидія состава $RbNO_3$ [1]).
№ 14 нитратъ натрія $NaNO_3$.
№ 15 хромовые квасцы Cr. $K(SO_4)_2$ 12 aq.
№ 16 двойной сульфатъ $Mg(NH_4)_2(SO_4)_2$ 6 aq.
№ 17 дибромъ-инозитъ-тетра-ацетатъ $C_6H_6Br_2(O \cdot COCH_3)_4$.

[2]) Первая первоначально была описана Дюфе и приведена въ Chem. Krystal. I 325, а вторая описана Фокомъ въ Zeits. f. Krystallogr. XXV 347.

[1]) До химической пробы былъ опредѣленъ $LiClO_4 3aq$. Но химическая проба ясно указала нитратъ рубидія, проявляющій ту же комбинацію и отличіе въ углахъ не свыше 7 минутъ.

№ 18 αα-хлоробромистая камфара $C_{10}H_{14}ClBrO$.
№ 19 пер-іодатъ натрія $NaJO_4$.
№ 20 паранитрофенолъ (стабильн. разн.)

$$C_6H_4{}^{1}(OH){}^{4}NO_2.$$

№ 21 сульфатъ калія (или изоморфъ) K_2SO_4.
№ 23 хлоратъ калія $KClO_4$.
№ 24 сульфатъ мѣди $CaSO_4$ 5 aq.
№ 25 ортофосфатъ калія KH_2PO_4.
№ 27 пер-іодатъ натрія $Na_2J_2O_8$ 6 aq.
№ 28 ангидритъ бромокамфарной кислоты

$$(C_8H_{13}Br)<\begin{matrix}CO\\CO\end{matrix}>O.$$

Не удалось опредѣлить № 29. Причина этой неудачи не выяснена [1]), такъ какъ отвѣта еще не получено. № 10 нельзя вообще опредѣлить, такъ какъ въ игольчатыхъ кристаллахъ кромѣ граней одного (псевдотетрагональнаго) пояса наблюдалась всего одна единственная концевая грань. Такимъ образомъ безъ видимой причины осталось неопредѣленнымъ только вещество № 22.

Какъ и нужно было ожидать для кристаллохимическаго метода, при опредѣленіи не играетъ никакой роли сложность химическаго состава, разнообразіе въ этомъ отношеніи, какъ видно изъ таблички, такое, какого только можно желать.

Выражая глубочайшую благодарность всѣмъ лицамъ, оказавшимъ такое разнообразное содѣйствіе въ этомъ, какъ я полагаю, въ высшей степени важномъ для будущаго развитія химической техники дѣла, я полагаю, что и эти первые результаты достаточно ясно свидѣтельствуютъ объ успѣшности метода. Пока вѣдь еще таблицы составлены на скоро и въ черновомъ видѣ, не провѣрены какъ слѣдуетъ и не приспособлены къ легчайшему и скорѣйшему опредѣленію.

Уже производя описанныя здѣсь опредѣленія, я увидѣлъ возможность во многихъ отношеніяхъ усовершенствовать эти таблицы, а во всякомъ случаѣ ихъ нужно провѣрить и исправить почти съ начала до конца, такъ какъ частичная провѣрка для одной тысячи веществъ показала, что въ таблицахъ въ теперешнемъ видѣ около 5% ошибокъ.

Уже послѣ набора предъидущаго проф. Баркеръ извѣстилъ, что не опредѣленное мною вещество № 22 есть паранитрофенолъ, лабильная разность. Но сравненіе описанія этой разности съ діаграммами, полученными мною изъ двухъ измѣреній, не показало ни малѣйшаго сходства ни въ углахъ, ни въ комбинаціяхъ. Къ сожалѣнію, это недоразумѣніе можетъ разъясниться лишь позже.

Неопредѣленное вещество № 29 оказалось лѣв. изо-камфарною кислотою и значится въ моихъ таблицахъ подъ символомъ $67^{0}8'_{0}^{4d}$; по измѣренію же данъ символъ $66°_{0}^{4d}$; кристаллы конечно плохіе, но все-таки неопредѣленіе ихъ я отношу къ простой своей оплошности; для плохихъ кристалловъ приходится идентифицировать болѣе длинный рядъ веществъ. Отчасти же я находился подъ внушеніемъ неполноты результатовъ измѣренія, такъ какъ не имѣлъ ни одного свободно-образованнаго (очень мелкаго, во всякомъ случаѣ меньшаго, чѣмъ булавочная головка) кристаллика, а только осколки, которые пришлось выскребать изъ звѣздчатыхъ сростковъ.

[1]) *Во всякомъ случаѣ, въ № 29 мы имѣемъ не изолированные кристаллы, а густо сросшіяся звѣздчатыя группы, изъ которыхъ индивиды отдѣляются съ значительными поврежденіями; № 26 по сообщенію пр. Баркера въ источникахъ, по которымъ составлены таблицы, не имѣется. Изоморфъ № 21 по сообщенію г. Баркера оказалось соль Rb, а изоморфъ № 18 оказался дибромистая камфара.*