34. Кристаллы l. аспарагина и ихъ структура.

Д. Н. Артемьева.

(Доложено 28 Ноября).

Лѣвый аспарагинъ $CO(NH^2).CH^2.CH(NH^2)COOH.H^2O$ кристаллизуется въ совершенно безцвѣтныхъ прозрачныхъ кристаллахъ съ алмазнымъ блескомъ. Несмотря на содержащуюся въ составѣ молекулы твердаго аспарагина воду, кристаллы этого соединенія почти не вывѣтриваются на воздухѣ, такъ что изслѣдованіе ихъ не представляетъ никакого затрудненія. Дѣйствительно, измѣренія кристалловъ l. аспарагина были произведены еще Miller'омъ [1]), который и далъ величины отношеній единичныхъ отрѣзковъ по кристаллографическимъ осямъ $a:b:c = 0{,}4737:1:0{,}8327$. Тѣ же величины по моимъ измѣреніямъ будутъ $a:b:c = 0{,}4723:1:0{,}8343$.

Какъ извѣстно, кристаллы l. аспарагина принадлежатъ къ ромбосфеноэдрическому классу ромбической сингоніи. Доказательствомъ именно такого вида симметріи кристалловъ является съ одной стороны развитіе {111} (по уст. Miller'a) въ видѣ сфеноэдра, а съ другой стороны фигуры вытравленія, полученныя и описанныя проф. С. П. Поповымъ [2]).

Я кристаллизовалъ обыкновенный продажный аспарагинъ изъ водныхъ растворовъ при комнатной температурѣ (около $+20°$C.). Лѣвое вращеніе плоскости поляризаціи раствора такого аспарагина было опредѣлено на поляриметрѣ.

При измѣреніи кристалловъ поясъ [0121] устанавливался горизонтально, т. е. ось пояса была параллельна горизонтальной (подвижной) оси универсальнаго гоніометра Е. С. Федорова (усовершенствованная К. К. Петерманомъ модель Фуэсса). За $0°$ для угла φ принималось положеніе сигнала отъ грани (1000). Такимъ образомъ, въ центрѣ проекціи на стереографической сѣткѣ должна бы была находиться никогда не наблюдавшаяся грань (0121).

Полная наблюдавшаяся комбинація въ такой проекціи изображена на лѣвой половинѣ прилагаемой діаграммы.

Результаты измѣреній сведены на слѣдующей таблицѣ:

[1]) Литературу см. P. Groth. Chemische Kristallogr. B. III. 1910. 278.

[2]) С. П. Поповъ.—О кристаллизаціи лѣваго аспарагина Bull. de Soc. des Natur. de Moscou 1897. Приложенія къ протоколамъ стр. 104 и литер. 107.

Таблица 1.

Измѣреніе 7 кристалловъ l. аспарагина.

Символы граней.	φ								ρ								Символы граней.
	Измѣренія.			Вычисленія.		Средняя точность отсчета.	k	n	Измѣренія.			Вычисленія.		Средняя точность отсчета.	k	n	
	Maximum.	Minimum.	Среднее.	Углы.	Δ				Maximum.	Minimum.	Среднее.	Углы.	Δ				
1000	—	—	0°00′	—	—	—	—	—	—	—	90°00′	—	—	—	—	—	1000
0101	—	—	90°00′	—	—	—	—	—	—	—	90°00′	—	—	—	—	—	0101
1101	59°17′	58°52′	59°04′	осн.	—	0°05′	5	19	—	—	90°00′	—	—	—	5	19	1101
2101	39°53′	39°38′	39°46′	39°50′	0°04′	0°05′	4	9	—	—	90°00′	—	—	—	—	—	2101
1110									36°35′	36°28′	36°34′	36°24′	0°10′	0°10′	5	9	1110
0110	—	—	90°00′	—	—	—	—	—	25°21′	25°14′	25°17′	осн.	—	0°05′	6	11	0110

За основные для вычисленій были приняты слѣдующіе углы:

$\angle$ (0121):(0110)=25°17′=ρ для грани (0110) съ вѣроятн. погр. 0°02′ и $\angle$ (1000):(1$\bar{1}$01)=59°4′=φ для грани (11$\bar{0}$1) съ вѣроятн. погр. 0°01′.

При вычисленіяхъ въ установкѣ кристалловъ произведено измѣненіе по детерминанту перехода: $\begin{vmatrix} 12\bar{1} \\ 100 \\ 001 \end{vmatrix}$, причемъ приняты символы граней съ тремя инедксами.

Вычисленныя при такой установкѣ геометрическія константы, будутъ a_1=0,47234 и a_4=0,56614.

Для большей ясности дальнѣйшаго изложенія привожу детерминанты перехода отъ установки Miller'а къ гипогексогональной установкѣ, принятой мною, и обратно.

D.tr. отъ уст. Miller'а къ гипогексаг. уст. $\begin{vmatrix} 0 & 0 & 2 \\ 1 & 1 & 0 \\ 2 & 0 & 0 \end{vmatrix}$

D.tr. отъ гипогекс. устан. къ уст. Miller'а $\begin{vmatrix} 0 & 0 & 1 \\ 0 & 2 & \bar{1} \\ 1 & 0 & 0 \end{vmatrix}$

Устан. Miller'а: {001}, {010}, {110}, {011}, {021}, {101} {102}, {11$\bar{1}$}, {307}, {053}, {087}.
Гипогекс. устан: {1000}, {010$\bar{1}$}, {0110}, {210$\bar{1}$}, {110$\bar{1}$},{2121}, {4121}, {1011}, {14.3.6.3}, {6.5.05}, {7.4.04}.

Рефлексы граней были довольно хорошаго достоинства по яркости сигналовъ, что не всегда можно сказать относительно ихъ ясности, такъ какъ почти всѣ грани кристалловъ l. аспарагина имѣютъ сильную склонность образовывать вициналоиды.

Грани {210$\bar{1}$} почти всегда обладаютъ штриховкой въ направленіи, параллельномъ [0121], что еще болѣе усложняетъ и ухудшаетъ рефлексы этихъ граней.

Очень часто наблюдается непрерывная яркая полоса между сигналами отъ граней {210$\bar{1}$} и {110$\bar{1}$}, Такія полосы, составленныя изъ отдѣльныхъ сигналовъ, получаются, повидимому, благодаря именно упомянутой штриховатости.

Возможно, что болѣе яркіе участки такихъ полосъ сигналовъ и принимались нѣкоторыми авторами [1]) за грани столь маловѣроятныхъ формъ, какъ {740$\bar{4}$} и {650$\bar{5}$}. Такое предположеніе тѣмъ болѣе возможно, что при кристаллизаціи шаровъ формы только что приведенныхъ символовъ ни разу не наблюдались.

Упоминаемой Grattarola формы {14.3.6.3} я также не наблюдалъ и ея появленіе въ виду сложности символа считаю очень страннымъ.

Возможно, что это была энигматическая грань, хотя на имѣвшихся у меня кристаллахъ (около 300 шт.) я ни разу не наблюдалъ появленія такого рода граней.

Плоскостями роста кристалловъ служили грани {1000}, {11$\bar{0}$1}, и {1011}, что совершенно совпадаетъ съ наблюденіяи С. П. Попова.

Для правильной установки было пересмотрѣно 100 кристалловъ. Результаты пересмотра и вычисленія вѣроятности правильной установки приведены въ слѣдующихъ таблицахъ:

1) Piutti, Grattarola и др.

Таблица 2.

Грани, наблюдавшіяся на 100 кристаллахъ l. аспарагина.

№ комбинаціи.	СИМВОЛЫ РАЗВИТЫХЪ ПАРЪ ГРАНЕЙ.	Число кристалловъ съ плоск. роста. (1000)	(11$\bar{0}$1)	(1110)	Сумма кристалловъ.	Сумма паръ граней.
1	(1000) (010$\bar{1}$) (0110) (0011) (110$\bar{1}$) ($\bar{1}$10$\bar{1}$) (1011) ($\bar{1}$0$\bar{1}$1) (210$\bar{1}$) ($\bar{2}$10$\bar{1}$)	12	14	10	36	36 . 10 = 360
2	(1000) — (0110) (0011) (110$\bar{1}$) ($\bar{1}$10$\bar{1}$) (1011) ($\bar{1}$0$\bar{1}$1) (210$\bar{1}$) ($\bar{2}$10$\bar{1}$)	36	14	4	54	54 . 9 = 486
3	(1000) — — — (110$\bar{1}$) ($\bar{1}$10$\bar{1}$) ($\bar{1}$0$\bar{1}$1) (10$\bar{1}$1) (210$\bar{1}$) ($\bar{2}$10$\bar{1}$)	8	—	—	8	8 . 7 = 56
4	(1000) — (0110) (0011) (110$\bar{1}$) ($\bar{1}$10$\bar{1}$) (1011) ($\bar{1}$0$\bar{1}$1) — —	2	—	—	2	2 . 7 = 14
n	100, 36, 92 . 92 . 100 . 100 . 100 . 100 . 98 . 98 .	58	28	14	100	Σ = 916

Таблица 3.

Плотности сѣтокъ граней кристалла l. аспарагина въ идеальномъ порядкѣ.

Символы граней.	Плотность сѣтки.	Число паръ граней въ формѣ.
1000	4,00	1
$0\bar{1}01$	1,40	1
0110	1,04	2
$1\bar{1}01$	1,02	2
1011	0,83	2 [1]
1110	0,83	2 [2]
$2\bar{1}01$	0,59	2 [3]
2110	0,53	2
2011	0,53	2
$02\bar{1}1$	0,43	2
$12\bar{1}1$	0,40	2
$\bar{1}112$	0,40	2
0121	0,31	1
2121	0,26	2
4121	0,15	2

[1]) J для 1 крист. съ 8 п. граней. — 11,18

[2]) J » 1 » » 9 » » — 11,77

[3]) J » 1 » » 10 » » — 12,36

Идеальная цѣна установки.

J для 36 крист. по 10 паръ граней — 12,36 . 36 = 444,96
J для 54 крист. по 9 паръ граней — 11,77 . 54 = 635,58
J для 10 крист. по 8 паръ граней — 11,18 . 10 = 111,80

$\Sigma J = 1192{,}34$

Вычисляя отсюда вѣроятность установки, получаемъ $W = \frac{\Sigma R}{\Sigma J} \mathrm{csa} = \frac{1106{,}16}{1192{,}34} \mathrm{cs}\ 9°26' = 0{,}92$.

Отклоненіе отъ полной достовѣрности 0,08.

Символъ комплекса $\overset{6}{63}\overset{}{}_{4°}$

Таблица 4.

Реальная цѣна установки.

Символы граней.	Плотности сѣтокъ d	Число паръ граней n	d . n
1000	4,00	100	400,00
$0\bar{1}01$	1,40	36	50,40
0110	1,04	92	95,68
0011	1,04	92	95,68
$1\bar{1}01$	1,02	100	102,00
$\bar{1}101$	1,02	100	102,00
$10\bar{1}1$	0,83	100	83,00
$\bar{1}011$	0,83	100	83,00
2101	0,59	98	47,20
$\bar{2}101$	0,59	98	47,20

$\Sigma R = 1106{,}16$

При изслѣдованіи кристалловъ l. аспарагина мною былъ примѣненъ методъ наращиванія шаровъ [1]). Примѣненіе этого метода не представляло никакихъ затрудненій, благодаря тому, что мнѣ удалось получить кристаллы до $1^1/_2$ cm. въ поперечномъ сѣченіи.

Шаръ, выточенный изъ кристалла l. аспарагина діаметромъ 5 m.m. наращивался въ вращающемся кристаллизаторѣ (водный насыщенный растворъ) при температурѣ около +20°C.

Передъ погруженіемъ въ насыщенный растворъ шаръ былъ тщательно обтертъ влажной фильтровальной бумажкой, чтобы получить возможно гладкую (какъ бы полированную) поверхность.

Этимъ обтираніемъ, которое я примѣняю всегда, кромѣ того, устраняется съ поверхности шара слой прилипающихъ къ нему во время шлифовки пылинокъ постороннихъ тѣлъ и кристаллическаго вещества.

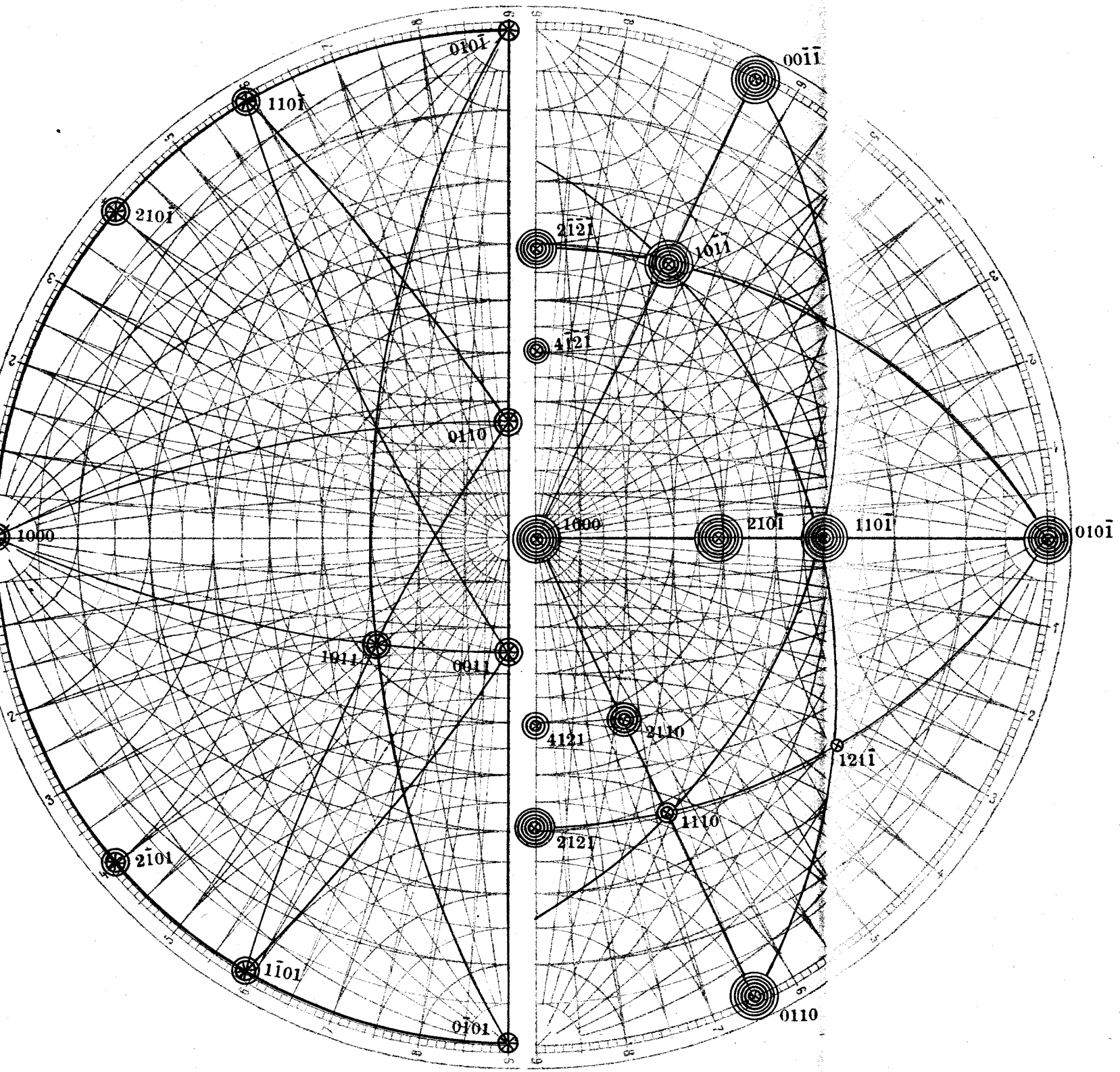
Это тѣмъ болѣе важно, что такія пылинки могутъ крайне неблагопріятно вліять на правильность оріентировки отлагающихся слоевъ кристаллизующагося соединенія.

Послѣ полуторачасового пребыванія въ насыщенномъ растворѣ шаръ аспарагина покрылся блестящими точками. Однако, измѣреніе такого шара было

[1]) D. N. Artemiew—Die Krystallisation der Kugeln u. s. w. Zeitschr. f. Krystallogr. B. XLVIII H. 4. 1910. s. 417.

L. Asparagin своб. крист.

L. Asparagin шаръ.



слишкомъ неточно вслѣдствіе крайней неясности и расплывчатости получавшихся сигналовъ.

Поэтому я и не привожу результатовъ этого измѣренія.

1. Послѣ $2^1/_2$ часовой кристаллизаціи поверхность шара покрылась уже блестящими пятнышками, расположенными на мѣстахъ слѣдующихъ граней: {1000}, {2101}, {1101}, {0101}, {0110}, {2121}, {4121}, {1110}, {1011}, {2110} (но не {2011}), {1211}, (но не {1112}).

Лучшіе рефлексы давали грани: {0110}, {2121}, {4121}, {1011}, {1101}.

2. Слѣдующая кристаллизація продолжалась $7^1/_2$ ч., такъ что измѣренія были произведены черезъ 10 часовъ послѣ начала кристаллизаціи.

Наблюдалось ясное улучшеніе сигналовъ граней пояса [0121] и полное исчезновеніе граней {1211} Кромѣ того, сигналы граней {1110} дѣлаются гораздо менѣе яркими и ясными. Въ поясѣ [0121] появляются безпрерывныя полосы между сигналами граней {1101} : {2101}.

3. Послѣ пятнадцатичасовой кристаллизаціи совершенно исчезаютъ грани {1110} и ухудшается достоинство сигналовъ {4121}. Между гранями {1101} и {2101} тянутся непрерывныя свѣтлыя полосы.

4. Теперь уже заранѣе можно было предсказать исчезновеніе при дальнѣйшей кристаллизаціи граней {4121}, что дѣйствительно и наблюдалось послѣ 27 часовой кристаллизаціи. Замѣчено также значительное ухудшеніе сигналовъ граней {2110} и уменьшеніе этихъ граней.

5. Послѣ 49 часовой кристаллизаціи исчезаютъ формы {2110} и замѣтно слабѣютъ рефлексы граней {2121}, которыя и должны, очевидно, исчезнуть при дальнѣйшемъ ростѣ кристалла.

Это настолько ясный выводъ изъ всѣхъ предыдущихъ наблюденій, что я рѣшилъ не продолжать дальше опытовъ, такъ какъ послѣдующая кристаллизація приводитъ къ обыкновенной полной комбинаціи, наблюдавшейся на свободно образующихся кристаллахъ l. аспарагина.

Результаты всѣхъ этихъ опытовъ для наглядности изображены на правой половинѣ прилагаемой діаграммы. Каждая грань отмѣчена на діаграммѣ крестикомъ съ рядомъ канцентрическихъ кружковъ. Каждый кружокъ отмѣчаетъ присутствіе грани при измѣреніи шара во время послѣдовательно прерываемой кристаллизаціи.

Порядокъ цифръ, помѣщенныхъ въ текстѣ, при описаніи, опытовъ, соотвѣтствуетъ радіусу кружка, такъ что результатъ слѣдующаго измѣренія отмѣченъ всегда кружкомъ большого радіуса сравнительно съ предыдущимъ.

На примѣрѣ аспарагина чрезвычайно рѣзко и отчетливо проявляется законность уменьшенія количества развитыхъ формъ по мѣрѣ роста кристаллическаго шара. Кромѣ того, при дальнѣйшей кристаллизаціи ни разу не наблюдалось появленія какихъ нибудь новыхъ формъ, не наблюдавшихся при предшествовавшей кристаллизаціи.

Изъ всѣхъ описанныхъ выше опытовъ ясно вытекаетъ возможность полученія гораздо большаго количества формъ при кристаллизаціи шара, сравнительно съ тѣмъ, которое мы наблюдаемъ при свободномъ ростѣ кристалловъ того же соединенія.

Въ самомъ дѣлѣ, несмотря на многочисленныя изслѣдованія аспарагина, никто и никогда не наблюдалъ формъ {2110}, {1110} и {1211}, хотя онѣ имѣютъ несравенно большее значеніе въ смыслѣ характеристики кристаллическаго комплекса, чѣмъ грани {7404}, {6505} и {14. 3. 6. 3}, а эти послѣднія формы могутъ только затемнить пониманіе структуры кристаллическаго вещества и затруднить выводъ правильной установки комплекса.