38. Кристаллизація 1—фенил. 2—парахлорфенил. 3-фенхил—имидоксантида.

К. В. Толстопятова.

(Доложено 13 февраля).

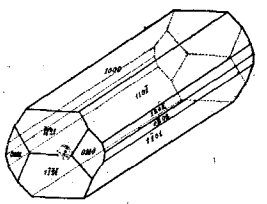
1—фенил—2—парахлорфенил—3—фенхил-имидоксантидъ, составъ котораго выражается формулою:

$C_6H_5—C=N—C_6H_4Cl$ или $C_6H_5—CS—N—C_6H_4Cl$

$S—SCOC_{10}H_{17}$ $SCOC_{10}H_{17}$

былъ впервые полученъ Л. А. Чугаевымъ. Кристаллы этого соединенія получены при обыкновенной температурѣ изъ раствора въ смѣси уксуснаго эфира со спиртомъ (2:1) или сѣрнаго эфира со спиртомъ (1:1). Въ обоихъ случаяхъ образуются кристаллы густого малиново-краснаго цвѣта, при чемъ въ первомъ случаѣ развитіе граней болѣе совершенное, и рефлексы при измѣреніи на гоніометрѣ значительно лучше чѣмъ во второмъ.

Видъ кристалловъ игольчатый (см. фиг. 1), въ нѣкоторыхъ случаяхъ съ равномѣрно развитыми гранями вертикальнаго пояса, въ другихъ съ нѣсколько



Фиг. 1.

пластинчатой гранью, отмѣченной символомъ (1000). Эта грань является плоскостью роста кристалла и плоскостью довольно совершенной спайности.

Таблица граней, наблюдавшихся въ 50-ти кристаллахъ 1-фенилъ-2-парахлорфенил-3-фенхил-имидоксантида.

№ комбинаціи.	Индексы развитыхъ (паръ) граней.	Число кристалловъ.	Сумма паръ гравей.	J		R	
				№ 1	№ 2	№ 1	№ 2
№ 1	$(\bar{1}000)$, $(11\bar{2}1)$, $(1\bar{1}01)$, $(11\bar{2}1)$, $(\bar{1}12\bar{1})$, $(01\bar{1}0)$, $(00\bar{1}1)$, $(12\bar{0}2)$, $(\bar{1}202$	42	378	5873,28	599,34	4867,80	510,72
№ 2	(1000), $(11\bar{2}1)$, $(1\bar{1}01)$, $(11\bar{2}1)$, $(\bar{1}12\bar{1})$, $(01\bar{1}0)$, $(00\bar{1}1)$, — —	1	7	136,36	13,44	111,68	11,28
№ 3	(1000), $(11\bar{2}1)$, $(1\bar{1}01)$, — — $(01\bar{1}0)$, $(00\bar{1}1)$, $(12\bar{0}2)$, $(\bar{1}202)$	6	42	818,16	80,64	653,64	66,72
№ 4	(1000), $(11\bar{2}1)$, $(1\bar{1}01)$, — — $(01\bar{1}0)$, $(00\bar{1}1)$, — —	1	5	122,12	10,90	104,72	10,24
	50 · 50 · 50 · 43 · 43 · 50 · 50 · 48 · 48	50	432	$\Sigma J=6949,92$	$\Sigma J=704,32$	$\Sigma R=5737,84$	$\Sigma R=598,96$

Гоніометрическое изслѣдованіе. Для измѣренія кристаллы юстировались по наиболѣе развитому поясу, обозначенному на прилагаемой діаграммѣ символомъ [0121].

Измѣрено всего 17 кристалловъ, изъ которыхъ для вычисленія координатъ φ и ρ взято шесть.

Достоинство сигналовъ въ кристаллахъ, взятыхъ для вычисленій, иногда (1—3 сигнала на одинъ кристаллъ) позволяютъ быть увѣреннымъ въ отсчетѣ до 1′; въ большинствѣ случаевъ точность отсчета 5—15′, хотя попадаются грани съ вытянутыми на протяженіи 1° и даже 2° сигналами; такіе отсчеты или совсѣмъ не принимались въ расчетъ, или бралось среднее изъ двухъ крайнихъ кружковъ сигнала.

Въ среднемъ точность отсчета можно принять 5′—10′. Результаты измѣреній нанесены на правой половинѣ прилагаемой діаграммы. Изъ (фиг. 2) діаграммы ясна принадлежность кристалловъ изслѣдуемаго соединенія къ ромбобипирамидальному виду симметріи ромбической сингоніи. Величины φ и ρ приведены въ таблицѣ измѣреній (см. дальше).

Для упрощенія вычисленій геометрическихъ кон-

стантъ символамъ граней на діаграммѣ приданы слѣдующія значенія: $(1000)-(010)$, $(11\bar{0}1)-(110)$, $(1121)-(011)$, $(01\bar{1}0)-(101)$ и грани $(12\bar{0}2)-(210)$. Переходъ отъ этихъ символовъ къ символамъ правильной установки легко произвести съ помощью детерминтнта $\begin{vmatrix}010\\101\\002\end{vmatrix}$, а обратный съ помощью детерминанта $\begin{vmatrix}02\bar{1}\\200\\001\end{vmatrix}$. За основные углы приняты (110): : (010) $= 55°1' = \varphi$ для грани (110) и (001):(011)$=$ $20°58' = \rho$ для грани 011. Изъ уравненій проективности для ромбической сингоніи получены слѣдующія значенія для геометрическихъ константъ: $a_1 = 0{,}54760$ и $a_4 = 0{,}38321$.

Таблица измѣреній 6 кристалловъ 1—фенил—2—парахлорфенил—3—фенхил-имидоксантида.

Символъ грани въ правильной установкѣ.	Символъ грани въ установкѣ для вычисл.	φ						k	n	ρ						k	n
		Измѣренія.			Средняя погрѣшность.	Вычисленія.				Измѣренія.			Средняя погрѣшность.	Вычисленія.			
		max.	min.	Среднее.			Δ			max.	min.	Среднее.			Δ		
1000	010	—	—	0°00	0°05		—	6	16	90°	89°55	89 58	0°01	—	—	6	6
1121	011									21° 6	20°37	20 58	0°02	основн.	—	5	10
0110	101	90°20′	89°36	89°57	0°05	основн. 90°	—3	5	10	29°26	28 29	28 52	0 05	28°42	+10	5	10
$1\bar{1}01$	110	55°34′	54°24	55° 1	0°03	основн.	—	6	20	90° 6	90	90	0 0 20	основн.	—	6	20
$12\bar{0}2$	210	70°52′	70°13	70°35	0°03	70°43	—8	6	16	90° 2	90	90	0 0 15	90°	0	6	16

Правильная установка кристалловъ.

При рѣшеніи вопроса о правильной установкѣ кристалловъ изслѣдуемаго вещества является несомнѣннымъ принадлежность ихъ къ гипогексагональному типу и лишь остается выбрать либо установку, при которой произведены измѣренія (поясъ [0121] вертикаленъ), либо установку, приведенную на прилагаемой діаграммѣ. Въ случаѣ правильности первой установки (установка № 1), символъ комплекса будетъ: $\overset{6}{18.}\overset{}{}_{-5}$; принявъ за правильную установку, изображенную на діаграммѣ (установка № 2), получимъ символъ комплекса: $\overset{6}{56.}\overset{}{}_{+1}$

Для опредѣленія цѣны каждой изъ двухъ установокъ было просмотрѣно 50 кристалловъ 1—фенил—2 парахлорфенил—3—фенхил-имидоксантида; встрѣчающіяся грани перечислены въ прилагаемой таблицѣ; тамъ же помѣщены и величины реальной и идеальной цѣны разбираемыхъ установокъ.

Вѣроятность установки вычислена по формулѣ: $W = \frac{\Sigma R}{\Sigma j} \cos\alpha$, гдѣ α есть отклоненіе угла призмы отъ 60°.

Для установки № 1 $W = 0{,}813$, а для установки № 2—$W = 0{,}850$, что рѣшаетъ вопросъ о правильности установки въ пользу установки № 2, изображенной на прилагаемой діаграммѣ.

Оптическое изслѣдованіе.

Оптическимъ изслѣдованіемъ кристалловъ 1—фенил—2—парахлорфенил—3—фенхил-имидоксантида на универсальномъ столикѣ Е. С. Федорова установлено слѣдующее расположеніе осей оптическаго эллипсоида: плоскость NgNp совпадаетъ съ плоскостью спайности (1000), Np совпадаетъ съ направленіемъ вытянутости кристалла, т. е. [0121]. Это положеніе отмѣчено на діаграммѣ. Кристаллы оптически положительны и уголъ оптическихъ осей 2v $+84°$. Наблюдается рѣзкій плеохроизмъ: по оси Ng окраска густая, малиново-красная, по Np кристаллы почти безцвѣтны, со слабымъ желтоватымъ оттѣнкомъ, по Nm окраска желтовато-сѣрая. Показатель преломленія опредѣленъ не былъ, такъ что поправка на показатель преломленія при опредѣленіи 2v не введена.

Точку плавленія 1 — фенилъ — 2 — парахлорфенил—3—фенхил-имидоксантида установить не удалось.