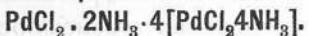


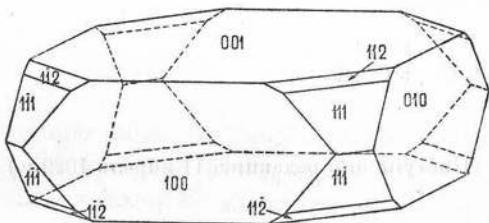
Исследование кристаллов диамминовых и тетрамминовых дихлоридов палладия и платины.

А. М. Болдырева¹.

I. Двойная соль хлористых палладоди- и тетраммина



А. К. Болдырев передал мне для исследования кристаллы, полученные им от Н. С. Курнакова. Кристаллов было три: в 2,3 и 3,5 мм в поперечнике; они были толстотаблитчатые (фиг. 1) желтого цвета, тетрагонального облика, с прекрасными



Фиг. 1.

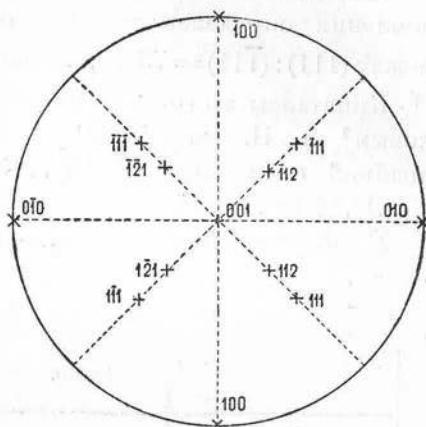
блестящими гранями. Плоскостью роста служила грань (001). Первоначальная задача сводилась к определению вещества. Поэтому, измерив только один кристалл на гoniометре Федорова, установив его тетрагональность и вычислив среднее полярное расстояние для наиболее развитых косых граней (111)=58°08' и для вторых по величине (112)=39°12' (последний угол установлен лишь по отсвету), я результаты измерений передала А. К. Болдыреву, который, пользуясь своим карточным определителем², установил, что они принадлежат Diammin-palladiumdichlorid'у. Позднее Н. С. Курнаков, решивший заново произвести химический анализ этого вещества, предложил

¹ Деложено Федоровскому институту 26 января 1929 г.

² А. К. Болдырев. Принципы нового метода кристаллографического диагноза вещества. Зап. Мин. Общ., 52, 1925.

расширить его кристаллографическое исследование. Я измерила еще два кристалла и окончательный результат даю на фиг. 1 и на диаграмме (фиг. 2).

Указанные формы наблюдались на всех измеренных кристаллах. Наиболее развита грань (001), затем следует (100), (111) и (112). Кристаллу придана Федоровская установка. В табл. 1 приведены наблюденные и вычисленные полярные расстояния для наиболее важных (для определения вещества) граней (111) и (112).



Фиг. 2.

ТАБЛИЦА 1.

Наблюденные ρ_{111}	Категория сигналов	Наблюденные ρ_{112}	Категория сигналов
58°07'	II	39°12'	V
58 07	I	39 12	V
58 07	I	39 12	V
58 11	II	39 12	V
58 2	II	38 30	V
58 2	I	38 30	V
58 2	II	38 10	V
58 2	III	38 55	V
58 5	II	39 45	V
58 6	I	39 45	V
58 6	I	40 50	V
58 6	II	40 50	V
Среднее наблюд.	58 5	39 02	
Среднее вычисл.	58 5	38 45	

I Категория — одно яркое пятно,

II " — несколько ярких пятен,

III " — яркое пятно неправильной формы,

IV " — расплывчатое пятно,

V " — отсвет.

Оптические исследования, произведенные Федоровским методом, показали, что кристалл одноосный, отрицательный.

Помощью иммерсионного метода средний показатель преломления определен = 1,68. Спайность не подмечена. Угол между (111) : (111) = $73^{\circ}46'$; отношение $\frac{c}{a} = 1,1353$.

Кристаллы этого же вещества ранее описаны Б. Я. Бурдаковым¹ и Н. Dufet². Б. Я. Бурдаков приписывает этой двойной соли состав $PdCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot 4(PdCl_2 \cdot 4NH_3)$, а Dufet — $PdCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot H_2O$ ³.

В таблице 2 привожу сравнение результатов всех исследований.

ТАБЛИЦА 2.

	Dufet	Бурдаков	Болдырева
(111) : (111) с : а	$73^{\circ}44'$ 1,60845	$73^{\circ}34'$ 1,1258	$73^{\circ}46'$ 1,1353

Расхождение чисел, определяющих отношение с : а, объясняется тем, что у меня и Бурдакова кристаллу придана Федоровская установка; у Н. Dufet же иная: он грани (111) приписал символ (101).

II. Двойная соль хлористых платоди- и тетраммина $PtCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot 4(PtCl_2 \cdot 4NH_3)$.

Из первой порции кристаллов этого вещества, формула которого может быть представлена и в таком виде: $PtCl_2 \cdot mNH_3$ (где $m = 3,6$), впервые полученных Н. С. Курнаковым и И. А. Андреевским и переданных мне для кристаллографического исследования, измерить можно было только один кристалл около 2 мм длиною и один, как можно было думать с первого взгляда, двойник в 2 и 2,5 мм. По измерению оказалось, что принятый мною за двойник кристалл есть случайный сросток, причем мне удалось установить, что первый индивид может быть совмещен со вторым четырьмя способами, ввиду тетраго-

¹ Журнал Русск. Хим. Общ., 41, 758, 1909; 42, 780, 1910.

² Bulletin de la Société française de minéralogie, XVIII, 1895.

³ Бобинин, впервые получивший эту соль, придал ей неправильный состав $PdCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot H_2O$ (Jahresberichte über die Fortschritte der Chemie, 276, 1866).

нального облика кристалла: во-первых, поворотом вокруг направления [1.2.1] на 76° ; во-вторых, поворотом вокруг направления с символом [2.0.8.3] на 136° ; в-третьих,—вокруг направления [2.1.3] на 216° (или на 144° в обратную сторону); в-четвертых,—вокруг [1.3.1.8] на 278° (или на 82° в обратную сторону).

Кристаллы медово-желтого цвета, вытянуты перпендикулярно к четверной оси (фиг. 3), с гранями хотя и блестящими, но дающими сигналы лишь

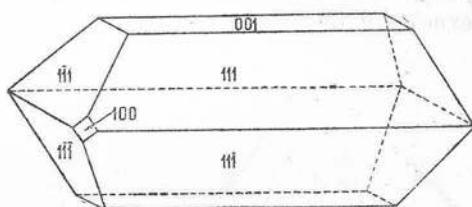
III и IV категорий.

На всех кристаллах наблюдалась всегда грань (111), грань (001) на одном отсутствует, а грань (<110) замечена только на одном из индивидов упомянутого выше „псевдо - двойника“.

Кристаллу придана Федоровская установка. Среднее (арифметическое) расстояние для (111) = $57^\circ 10'$. (Колебания для средних $\frac{+1'}{-1'}$, для отдельных же наблюдений $\frac{+1^\circ 58'}{-1^\circ 06'}$).

В таблице 3 привожу данные измерений.

ТАБЛИЦА 3.



Фиг. 3.

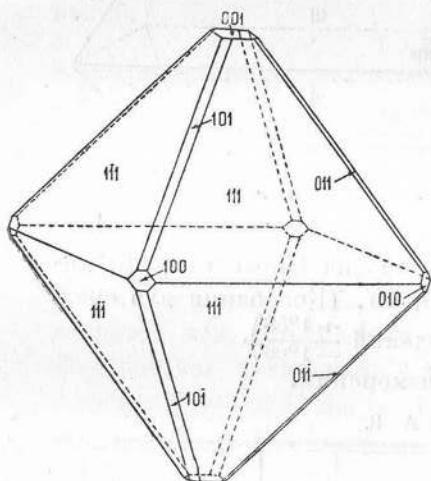
№ кристаллов	Категория сигналов	Наблюден- ные φ_{111}	Величина границы	Среднее для каждого кристалла
1	IV	57°48'	< >	$57^\circ 10'$
	III	56 23		
	I	57 19		
2 (Сросток) первый индивид	IV	58 02	>	57 09
	IV	57 00	>	
	IV	56 26		
второй индивид ¹	IV	56 52	>	57 11
	III	59 08	>	
	IV	56 04		
	IV	56 39		

¹ Во втором индивиде φ_{111} вычислено из сферических треугольников, т. к. он получил случайную ориентировку при правильной ориентировке первого индивида.

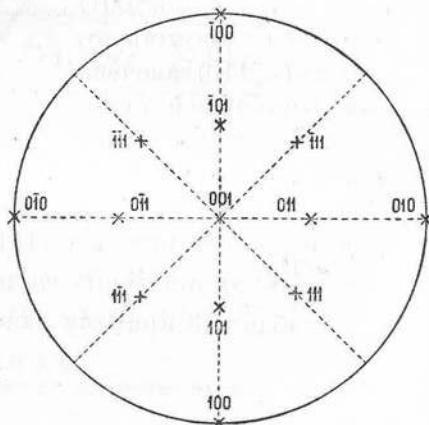
Среднее (арифметическое) из трех кристаллов = $57^{\circ}10'$.

Вторая порция переданных мне кристаллов этого же вещества оказалась более удачной.

Во-первых, все сигналы у (111) были или I, или II категории, а значит точность измерения была гораздо выше, а во-вторых, у них наблюдалась более богатая комбинация форм (фиг. 4), а именно, добавилась дипирамида (011) в виде узеньких гранек, притупляющих полярные ребра грани (111), а также всюду присутствовали (100) и (001). Все кристаллы вытянуты по четвертой оси симметрии.



Фиг. 4.



Фиг. 5.

В диаграмме (фиг. 5) привожу результаты измерений; в таблице 4 — данные измерений.

Наконец, кристаллы третьей порции дали такие результаты: среднее полярное расстояние грани (111) = $57^{\circ}20'$. У них кроме (111) присутствует еще (100). Сигналы плохие: IV и III категории. Они также вытянуты по четвертой оси (фиг. 1 предыдущей статьи, стр. 163).

Так как измерения, содержащиеся в 4 таблице, отличаются самой большой точностью, то я и принимаю окончательно $\rho_{111}=57^{\circ}31'$ (где $\Delta=\frac{+8'}{-2'}$ для средних и $\Delta=\frac{+7'}{-9'}$ для отдельных наблюдений; большие отклонения для 2-х граней кристалла 3-го отношу за счет погрешности юстировки) и $\rho_{011}=48^{\circ}08'$

ТАБЛИЦА 4.

№№ кристаллов	3 1			4			5 1			Среднее из 3 кристаллов
		Кат. сигн.	Велич. гр.		Кат. сигн.	Велич. гр.		Кат. сигн.	Велич. гр.	
Наблюденное по- лярное расстоя- ние ρ для (111)	57°80'	I	>	57°80'	I	>	57°38'	I		
	58 08	I	>	57 80	I	>	57 26	II		
	57 88	I	>	57 85	I	>	57 22	II	>	
	56 59	I	>	57 80	I	>	57 85	II		
Средн. арифм. . .	57 84			57 81			57 29			57°81'
Наблюденное по- лярное расстоя- ние ρ для (011).	48 44	III	<	48 18	IV	<<	48 07	IV	<<	
	48 48	III	<	47 56	IV	<<	48 87	IV	<<	
	47 40	IV	<<	47 56	V	<<	47 57	IV	<<	
				48 18	V	<<	48 14	IV	<<	
Средн. арифм. . .	48 04			48 07			48 14			48 08

(где $\Delta = \frac{+6'}{-4'}$ для средних и $\Delta = \frac{+36'}{-11'}$ для отдельных наблюдений),
а отсюда $\frac{c}{a} = 1,1107$.

Оптические исследования, произведенные иммерсионным методом, показали, что кристаллы одноосные, отрицательные, обладают сильной дисперсией. В белом свете показатели преломления такие:

$$\left. \begin{array}{l} N_p = 1,658 \\ N_m = 1,666 \end{array} \right\} \text{откуда } N_m - N_p = 0,008.$$

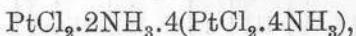
III. Кристаллы хлористого платотетраммина $PtCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot nH_2O$ ($n=$ ок. 1).

Одновременно с третьей порцией кристаллов двойной соли $PtCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot 4(PtCl_2 \cdot 4NH_3)$ Н. С. Курнаков передал мне еще 4 кристалла, три из которых по комбинации форм и цвету были

1 У 3-го и 5-го кристаллов ρ_{sp} вычислены из сферич. треугольников ввиду случайной ориентировки.

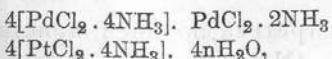
очень схожи с ними, а четвертый, окрашенный в густой красновато-желтый цвет, был похож на индивиды „псевдо-двойника“.

К измерению пригодными оказались только два; у остальных сильно оплывшие, закругленные грани. Первый измеренный мною из этих кристаллов длиною, в 20 мм, был буровато-желтый, но в середине обломанного конца его (фиг. 2 предыдущей статьи, стр. 166) был виден почти водянопрозрачный, несколько мутный, с едва заметной желтизной кристалл, на котором и отложилось буровато-желтое вещество. У него хорошо развита призма, есть также и пирамида (точнее дипирамида) (111)¹, для которой $\rho = 38^\circ 49' \left(\begin{array}{c} +6' \\ -5' \end{array} \right)$ [у $\text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 4(\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3)$ $\rho_{111} = 57^\circ 31'$]; тогда я справилась по определителю А. К. Болдырева² и установила, что этот кристалл, так похожий по цвету и комбинации форм на только что описанные мною кристаллы



принадлежал не этому веществу, а хлористому платотетраммину ($\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot \text{aq}$). Сигналы он давал лишь III и IV категорий. Второй же измеренный кристалл был длиною в 5 мм, окрашен в густой красновато-желтый цвет, по форме такой же, как индивиды вышеописанного „псевдо-двойника“, т. е. вытянутый перпендикулярно к четвертной оси симметрии (фиг. 3) и давал сигналы лишь III, IV и V категорий. У него наблюдалась призма и дипирамида с полярным расстоянием $38^\circ 43'$ ³. Поэтому среднее полярное расстояние для (111) я принимаю рав-

¹ Границы (111), ввиду возможной морфотропии хлористого платотетраммина и двойной соли палладоди- и тетраммина, можно было бы придать и символ (112), потому что у платотетраммина $\rho_{111} = 38^\circ 41'$, а у палладоди- и тетраммина $\rho_{112} = 38^\circ 45$, тогда у этих морфотропных веществ грани с одинаковыми углами будут иметь и одинаковые символы. Морфотропными веществами, по Гроту, называются такие, у которых в составе сохраняется постоянной некоторая группа атомов, при изменении добавочных групп атомов, играющих подчиненную роль в кристаллической структуре этих веществ. Если мы сравним обе химические формулы упомянутых выше солей, написанные в таком виде:



то увидим, что группы, заключенные в прямые скобки, аналогичны (Pd первого вещества, во втором замещен его аналогом Pt), а добавочные — различны; отсюда и предположение о возможной морфотропии этих веществ.

² См. стр. 170.

³ Найдено из сферических треугольников.

ным $38^{\circ}41'$ ($\frac{+6'}{-5'}$ для отдельных наблюдений), откуда $c:a=0,5662$.

Эти кристаллы были уже раньше описаны Sella¹. У него $\rho_{111}=38^{\circ}31'$, а отношение $a:c=1:1,5623$, что является ошибочным, т. к. даже при $\rho_{111}=38^{\circ}31'$ отношение $a:c=1,7778$, или обратное отношение $c:a=0,5623$. У всех кристаллов наблюдается несовершенная спайность по призме. Я измерила еще один из буровато-желтых оплывших кристаллов, с округленными гранями, но, ввиду неточности измерения, данных здесь не привожу.

Оптические исследования, как первых двух хорошо образованных, так и одного из последних округленных кристаллов показали, что все они одиночные, отрицательные, обладают сильной дисперсией. Поэтому пришлось показатели преломления определять в синем свете². Для определения показателей я отколола по призме буровато-желтое вещество от водянопропрачного в первом измеренном кристалле и измеряла иммерсионным методом показатели преломления у каждого отдельно; затем также измеряла показатели преломления красновато-желтого кристалла и буровато-желтых оплывших кристаллов, и результаты получила для всех этих веществ одинаковой величины:

Показатели преломления в синем свете

$1,605 < N_p < 1,610$

$1,610 < N_m < 1,6136$

т. е. удалось установить, что, независимо от окраски кристаллов хлористого платотетраммина,

$$N_p = 1,607 (\pm 0,003)$$
$$N_m = 1,612 (\pm 0,002).$$

Откуда имеем $N_m - N_p = 0,005$. Для белого света получены те же показатели.

¹ Цитирую по P. Groth (Chemische Krystallographie, 1-er Teil, S. 258).

² Для получения более или менее монохроматического света применялось синее стекло.

Резюме.

Исследованы мною кристаллы диамминовых и тетрамминовых дихлоридов палладия и платины, полученные Н. С. Курнаковым. Измерению на теодолитном гониометре Федорова подвергнуты 3 кристалла $4[\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3] \cdot \text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$; 8 кристаллов $4[\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3] \cdot \text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ и 2 кристалла $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где n около единицы). Все они оказались тетрагональными, одноосными, отрицательными. Результаты исследования привожу в нижеследующей таблице:

Вещество	ρ_{111}	ρ_{011}	ρ_{112}	$c:a$	$2V$	N_m	N_p	$N_m - N_p$
1) $4[\text{PdCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3] \cdot \text{PdCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	58°05'	—	88°45'	1,1353	— O	1,68	—	—
2) $4[\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3] \cdot \text{PtCl}_2 \cdot 2\text{NH}_3$	57 81	48°14'	—	1,1107	— O	1,666	1,658	0,008
3) $\text{PtCl}_2 \cdot 4\text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (где n около единицы)	38 41	—	—	0,5662	— O	1,612	1,607	0,005

Из этой таблицы видно, что близость химических составов веществ влечет и близость их кристаллических форм.

(Поступило в редакцию 11 апреля 1929 г.).