

О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ и Б. К. БРУНОВСКИЙ

ОБ ОСМИСТОМ ИРИДИИ

Статья 2

РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

Продолжая исследование осмистого иридия, начатое одним из нас, мы проделали рентгенографический анализ имевшихся образчиков.

Согласно Аминову и Фрагмен,¹ изученный ими осмистый иридий обладает гексагональной кристаллической решеткой наиболее плотного строения с параметрами $a = 2.90 \text{ \AA}$, $c = 4.60 \text{ \AA}$ и $c/a = 1.59$. Представлялось интересным проследить на нескольких образцах минерала, будут ли означенные параметры сохранять свое значение, а если нет, то в какой мере изменение их зависит от изменений в химическом составе.

Нами были исследованы образчики из месторождений находящихся в различных частях Урала: Невьянском, Сысертском (Полевском) и Миасском и один образец из Забайкалья. Результаты химического анализа этих образчиков приведены в предыдущей статье в табл. 3 под №№ 1а, 6, 7 и 8.

Все образчики состояли в главной своей массе из одинаковых блестящих пластинок и примесь зерен иного вида в них очень невелика. Поэтому мы предположили, что состав каждого из образчиков однороден и должен дать при исследовании по методу Дебая-Шерера резкие линии. Наше предположение на первом же снимке подтвердилось и, потому, мы все исследование повели по методу Дебая-Шерера.

По возможности мелко истолченный осмистый иридий насыпался в тонкую целлулоидную трубочку и последняя устанавливалась в камеру, изготовленную в Государственном Физико-техническом институте в Ленинграде.

Полученные рентгенограммы приведены на прилагаемой табл. 1, результаты оценки на-глаз интенсивности линий и вычисленные величины

¹ G. Aminov und G. Phragmén. Zeitschr. f. Krist., 56, 1921, 510—519.

параметров на табл. 1, 2, 3 и 4. Величины 2τ (расстояния между одноименными линиями рентгенограммы) исправлялись на толщину столбика (ρ) по формуле:

$$2\tau_0 = 2\tau - \rho(1 \pm \cos 2\vartheta).$$

Все образчики имели одну и ту же гексагональную кристаллическую решетку с наиболее плотным расположением атомов.

Таблица 1

Осмистый приди́й Невьянского района

№ линии	Интенс.	2 τ измер.	2 τ испр.	ϑ	Индексы	$\sin^2\vartheta$ набл.	$\sin^2\vartheta$ вычисл.
1	10	4.375	4.31	21.58°	(002)	0.185	0.182
2	4	4.575	4.51	22.58	(101)	0.147	0.148
3	3	6.005	4.945	29.76	(102)	0.247	0.247
4	3	7.13	7.08	35.44	(110)	0.338	0.345
5	8	8.00	7.95	39.80	(103)	0.410	0.412
6	3	8.67	8.63	43.2	(200)	0.468	0.460
7	5	9.34	9.30	46.55	(004)	0.527	0.528
8	4	10.59	10.56	52.85	(104) (113)	0.635	0.642
9	1	11.35	11.33	56.7	β (121)		
10	6	11.78	11.77	58.9	(203)	0.733	0.757
11	3	12.65	12.63	63.2	(120)	0.797	0.805
12	8	13.35	13.34	66.8	(121)	0.845	0.838

$$\sin^2\vartheta = 0.115(h^2 + kh + k^2) + 0.033l^2; \quad a = 2.620 \text{ \AA}; \quad c = 4.235 \text{ \AA}; \quad \frac{c}{a} = 1.617$$

Для сравнения наших данных для осмистого придия с теми же величинами чистого осмия нами были проделаны промеры рентгенограммы чистого осмия, полученного прокаливанием в водороде осмил-тетрамина. На табл. 5 приведены числовые данные для рентгенограммы осмия. Полученные результаты для величин параметров близки к величинам даваемым Bart und Lunde:¹

По Барт и Люнде	$a = 2.724$	$c = 4.314$	$c/a = 1.584$
Наши измерения	$a = 2.716$	$c = 4.331$	$c/a = 1.595$

¹ Zeitschr. f. phys. Chem., **121**, 1926, 73—102.

Таблица 2

Осмистый иридий Сысертского района

№ линии	Интенс.	2 г измер.	2 г испр.	ϑ	Индексы	$\sin^2 \vartheta$ набл.	$\sin^2 \vartheta$ вычисл.
1	6	4.28	4.22	21.08°	(002)	0.129	0.129
2	5	4.47	4.41	22.08	(101)	0.141	0.140
3	2	5.88	5.82	29.15	(102)	0.287	0.287
4	3	6.99	6.94	34.74	(110)	0.325	0.323
5	7	7.86	7.81	39.1	(103)	0.398	0.397
6	Двойная, очень диффузная						
7	4	9.20	9.16	45.85	(004)	0.515	0.515
8	4	10.42	10.39	52.0	(104)	0.621	0.622
9	1	10.63	10.60	53.05	β (121)		
10	1	11.15	11.13	55.7	β (114)		
11	4	11.62	11.60	58.07	(203)	0.720	0.720
12	6	12.44	12.42	62.15	(121)	0.782	0.785
13	7	13.12	13.11	65.6	(114)	0.829	0.837

$$\sin^2 \vartheta = 0.1075(h^2 + k^2 + l^2) + 0.0322l^2; \quad a = 2.710 \text{ \AA}; \quad c = 4.287 \text{ \AA}; \quad \frac{c}{a} = 1.582$$

Таблица 3

Осмистый иридий Миасского района

№ линии	Интенс.	2 г измер.	2 г испр.	ϑ	Индексы	$\sin^2 \vartheta$ набл.	$\sin^2 \vartheta$ вычисл.
1	4	4.26	4.20	21.03°	(002)	0.129	0.129
2	4	4.47	4.41	22.08	(101)	0.141	0.141
3	4	7.10	7.05	35.23	(110)	0.334	0.326
4	2	7.90	7.85	39.29	(103)	0.401	0.399
5	4	8.505	8.47	42.39	(112)	0.455	0.455
6	2	8.69	8.65	43.3	(201)	0.470	0.466
7	0	8.95	8.91	44.6		0.497	
8	0	9.23	9.19	46.0	(004)	0.517	0.517
9	0	9.71	9.68	48.45	(202)	0.560	0.563
10	0	10.50	10.47	52.4	(104)	0.628	0.625
11	0	10.76	10.73	53.7	β (121)		
12	0	11.23	11.21	56.1	β (114)		
13	3	11.675	11.64	58.25	(203)	0.723	0.725
14	5	12.54	12.52	62.65	(121)	0.789	0.792

$$\sin^2 \vartheta = 0.1035(h^2 + k^2 + l^2) + 0.0323l^2; \quad a = 2.697 \text{ \AA}; \quad c = 4.282 \text{ \AA}; \quad \frac{c}{a} = 1.588$$

Таблица 4

Осмистый иридий из Забайкалья

№ линии	Интенс.	2 г измер.	2 г испр.	θ	Индексы	Sin²θ набл.	Sin²θ вычисл.
1	3	3.89	3.82	18.9°	β(002)		
2	1	4.10	4.035	20.0	β(101)		
3	8	4.31	4.245	21.25	(002)	0.131	0.129
4	4	4.50	4.435	22.21	(101)	0.143	0.140
5	4	5.90	5.84	29.24	(102)	0.238	0.237
6	5	7.02	6.97	34.88	(110)	0.327	0.323
7	8	7.89	7.84	39.24	(103)	0.400	0.398
8	3	8.51	8.475	42.42	(112)	0.454	0.452
9	1	8.65	8.61	43.10	(201)	0.467	0.463
10	6	9.22	9.18	45.95	(004)	0.516	0.517
11	5	10.45	10.42	52.15	(104)	0.624	0.624
12	6	11.62	11.60	58.1	(203)	0.720	0.721
13	6	12.49	12.47	62.4	(121)	0.785	0.785
14	8	13.16	13.15	65.8	(114)	0.832	0.840

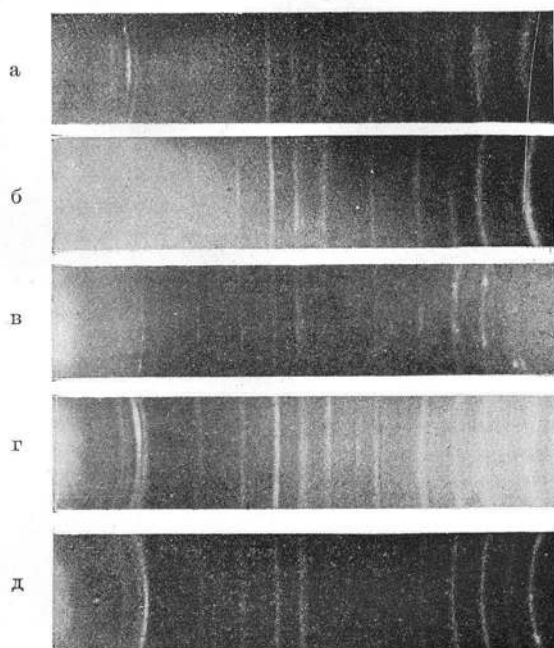
$$\sin^2 \theta = 0.1075 (h^2 + hk + k^2) + 0.0325 l^2, \quad a = 2.710 \text{ \AA}; \quad c = 4.282 \text{ \AA}; \quad \frac{c}{a} = 1.581$$

Таблица 5

Осмий

№ линии	Интенс.	2 г измер.	г испр.	θ	Индексы	Sin²θ набл.	Sin²θ вычисл.
1	4	4.29	4.22	21.33°	(002)	0.130	0.129
2	9	4.47	4.40	22.04	(101)	0.141	0.139
3	3	5.88	5.83	29.19	(102)	0.238	0.236
4	5	6.97	6.92	34.64	(110)	0.323	0.321
5	8	7.87	7.82	39.14	(103)	0.398	0.398
6	7	8.48	8.44	42.25	(112)	0.452	0.450
7	5	8.615	8.58	42.95	(201)	0.464	0.460
8	1	9.22	9.18	45.95	(004)	0.516	0.517
9	1	9.70	9.66	48.35	(202)	0.558	0.557
10	3	10.45	10.41	52.16	(104)	0.622	0.624
11	7	11.59	11.53	57.7	(203)	0.713	0.719
12	8	12.45	12.39	62.0	(121)	0.779	0.781
13	10	13.12	13.05	65.3	(114)	0.825	0.888
14	5	13.79	13.72	68.7	(122)	0.868	0.878
15	10	14.40	14.33	71.7	(105)	0.902	0.945
					(300)		
					(204)		

$$\sin^2 \theta = 0.1070 (h^2 + hk + k^2) + 0.0323 l^2; \quad a = 2.716 \text{ \AA}; \quad c = 4.331 \text{ \AA}; \quad \frac{c}{a} = 1.595$$



Рентгенограммы осмистого иридия по Дебай-Шерру: а—Невьянского района, б—Сысертского района, в—Миасского района, г—Забайкалья, д—осмия.

Сопоставляя полученные величины для кристаллических решеток различных образчиков осмистого иридия и химический состав их получаем результаты приведенные в табл. 6.

Таблица 6

Параметры кристаллических решеток осмистого иридия различного состава

Происхождение	Состав %		a	c	$\frac{c}{a}$
	Os + Ru	Ir + Pt + Rh			
Тагильский район ¹	Неизвестен	-	2.90	4.60	1.59
Невьянский "	44.3	50.9	2.620	4.235	1.617
Сысертский "	43.9	50.5	2.710	4.287	1.582
Миасский "	48.9	51.1	2.697	4.282	1.588
Забайкалье	64.3	31.9	2.710	4.282	1.581
Осмий	100	—	2.716	4.331	1.595

ВЫВОДЫ

Приведенный экспериментальный материал позволяет сделать следующие выводы.

1) Осмистый иридий различного происхождения и различного состава имеет ту же кристаллическую решетку, как и у чистого осмия.

2) Параметры кристаллических решеток осмистого иридия различного состава близки по величине к параметрам осмия; последние отклоняются от значения этих величин осмия вне определенной зависимости от состава. Отношение c/a для всех образцов осмистого иридия остается в общем постоянным.

3) В кристаллической решетке осмия часть атомов может замещаться атомами иридия (и платины), при чем характер решетки сохраняется прежний, даже при очень значительном содержании (51%) иридия (+ платина). Изменяется лишь величина параметров.

4) Указанные явления характерны для ряда твердых растворов, характеризующихся непрерывным изменением параметров кристаллической решетки, по мере увеличения содержания растворяющегося тела в растворителе.

Осмистый иридий мы должны рассматривать как твердый раствор иридия (+ платина) в осмии.

Считаем долгом выразить свою признательность за ряд ценных указаний и советов проф. А. В. Шубникову.

Кристаллографическая лаборатория
Минералогического института Академии Наук СССР.

¹ По данным Аминова и Фрагмен. Л. с.