

## КРИСТАЛЛООПТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ СОЛЕЙ И МЕТАЛЛОВ

Г. В. Божий

В работах Н. С. Курнакова, как правило, всегда фигурировала кристаллография, и первые научные работы были по существу кристаллографическими<sup>1</sup>.

Особенное значение кристаллографические исследования получили после организации Института физико-химического анализа.

Уместно упомянуть о работах С. Ф. Жемчужного<sup>2</sup>, имеющих отношение к проблемам минералогии и петрографии, и совместную работу с Ф. Ю. Левинсон-Лессингом 1906 г. „Порфириовидное строение и эвтектика“. На примерах  $\text{AgCl} + \text{KCl}$ ,  $\text{BaCl}_2 + \text{NaCl}$ ,  $\text{KNO}_3 + \text{TlNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_3 + \text{TlNO}_3$ ,  $\text{KNO}_3 + \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  было доказано, что причиной образования вкрапленников является не кристаллизация в два приема, а явление физико-химического порядка — кристаллизация по эвтектической схеме: порфириовидные вкрапленники образуют тот компонент, который в данном сплаве находится в избытке против эвтектики.

Кристаллизацией солей соляных пар С. Ф. Жемчужный занимался и раньше: так, в 1902 г. была сделана совместно с Н. С. Курнаковым<sup>3</sup> работа по кристаллизации  $\text{LiCl}$  с  $\text{KCl}$ ,  $\text{RbCl}$ ,  $\text{NaCl}$ , далее  $\text{RbCl}$  с  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CsCl}$  и  $\text{CsCl}$  с  $\text{KCl}$  и  $\text{NaCl}$ .

С. Ф. Жемчужный совместно с П. И. Лебедевым напечатал „Обзор работ по термическому и микроскопическому анализу силикатов и солей, произведенных в лабораториях минералогии и общей химии С. Петербургского политехнического института в 1906—1912 гг.“ В этом обзоре изложены полученные результаты и методика произведенных работ и указаны возможные новые перспективы. Из последних работ этого направления Ф. Ю. Левинсон-Лессинг особенно отмечает работы С. Ф. Жемчужного над микроструктурой самородков платины и золота. При изучении самородков платины им констатирован меньший удельный вес самородка — 18,35, чем сплавленной платины — 20,02, что объясняется газовыми пузырьками в самородках. Но особенно характерна повышенная твердость у самородков платины.

Повышенная твердость свидетельствует о том, что самородкам платины должно быть приписано магматическое происхождение, а не гидрoхимическое выделение из растворов.

К сожалению, часть работ последнего времени осталась незаконченной ввиду смерти С. Ф. Жемчужного.

Сюда относятся опыты плавления полевых шпатов, где С. Ф. Жемчужным было констатировано превращение ортоклаза в изотропную модификацию до плавления, определенные эвтектики роговой обманки и плагиоклаза и др. Кроме работ С. Ф. Жемчужного, следует отметить работы О. Е. Звягинцева по металлам платиновой группы и Е. А. Роде по железным и марганцевым минералам и особенно работы по соляным месторождениям В. И. Николаева, С. З. Макарова, И. Н. Лепешкова, Д. И. Кузнецова, А. В. Николаева и др.

Из минералогических работ следует упомянуть работу И. В. Пуаре „Минералогический состав некоторых образцов соликамских солей“<sup>4</sup> и работу П. Г. Иванова „Опыт химического и петрографического исследования сакской лечебной грязи по слоям“<sup>5</sup>.

Для работ по кристаллографии были привлечены ряд лиц из Федоровского института в Ленинграде: О. М. Аншелес, Д. С. Белянкин, Г. Б. Бокий, А. К. Болдырев, А. М. Болдырева, Е. А. Воронова, М. Головков, В. В. Доливо-Добровольский, Н. Н. Падуров, В. Б. Татарский и др.

С 1934 г. кристаллограф был включен в штат сотрудников, а по новой структуре института предусмотрено выделение кристаллографической лаборатории.

За период существования института был выполнен целый ряд работ: Э. Х. Фрицман и О. М. Аншелес исследовали „кристаллографические и оптические свойства комплексных соединений палладия с органическими селенидами“<sup>6</sup>, желая найти связь между составом и кристаллическим строением.

Была изучена группа соединений  $(Pd_2R_2SeX_2)$ , где  $X = Cl, Br, J$ , а  $R = C_n H_{2n+1}$  при  $n$  от 1 до 5, и отмечены закономерные изменения кристаллических комплексов от замены хлора бромом и иодом.

И. С. Курнаков и И. А. Андреевский<sup>7</sup>, изучая производные хлористой платотетраминовой соли, получили ряд соединений в форме хорошо образованных кристаллов и измеренных А. М. Болдыревой.

Таблитчатые кристаллы двойной соли хлористых палладоди- и тетрамина  $PdCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot 4[PdCl_2 \cdot 4NH_3]$  оказались принадлежащими к тетрагональной сингонии  $c : a = 1,1353$  в формах  $\{001\}$ ,  $\{100\}$ ,  $\{111\}$  и  $\{112\}$ . Кристаллы двойной соли хлористых платоди- и тетрамина  $PtCl_2 \cdot 2NH_3 \cdot 4[(PtCl_2 \cdot 4NH_3)]$  тоже относятся к тетрагональной сингонии  $c : a = 1,1107$ .

Наблюдались формы  $\{111\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{001\}$  и  $\{100\}$ . Оптические константы таковы  $N_p = 1,658$ ;  $N_m = 1,666$ ,  $N_m - N_p = 0,008$ . Кристаллы хлористого платотерамина  $PtCl_2 \cdot 4NH_3 \cdot nH_2O$  ( $n$  около 1) тоже относятся к тетрагональной сингонии  $c : a = 0,5662$ .

При работах на Сакомском соляном промысле Н. С. Курнаковым было обращено внимание на кристаллы сернокислого магния в форме острых „копьевидных“ кристаллов, отличных от обычных форм ромбического эпсомита ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ). Предварительные измерения кристаллов прикладным гониометром, произведенные Н. С. Курнаковым, показали принадлежность этих кристаллов к моноклинной сингонии, что указывало на выделение иной, отличной от эпсомита, соли, хотя по анализу следовало считать соль семиводной. После детального гониометрического исследования В. В. Доливо-Добровольским была установлена принадлежность их к шестиводному гидрату сернокислого магния ( $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ). Гексагидрит является неустойчивым на воздухе соединением, длительное хранение его до изучения кристаллов затруднено, поэтому дальнейшие измерения В. В. Доливо-Добровольским производились на месте<sup>8</sup>.

Расхождение результатов кристаллографических исследований с данными химических анализов для копьевидных кристаллов сначала не было ясно. Только лишь дополнительные исследования, произведенные совместно Н. С. Курнаковым, В. И. Николаевым и В. В. Доливо-Добровольским в Саках летом 1928 г., позволили объяснить все неувязки между химией и кристаллографией. Все кристаллы оказались принадлежащими к шестиводной соли, причем повышенное содержание воды, указываемое анализом для копьевидных кристаллов, объяснилось посторонними включениями, содержащими различные соли. Кроме копьевидных кристаллов, природный гексагидрит кристаллизуется также в форме толстотаблитчатых кристаллов. Гониометрические измерения показали идентичность тех и других кристаллов. Кристаллы оказались принадлежащими к призматическому виду симметрии моноклинной сингонии. Элементы кристалла  $a : b : c = 1,4019 : 1 : 1,6945$ ;  $\beta = 98^\circ 14'$ . Оптические константы:  $N_m = 1,453$ ;  $N_g = 1,456$ ,  $N_p = 1,426$ ;  $2V = 38^\circ$ .

Наблюдения, сделанные В. В. Доливо-Добровольским, совместно с В. Б. Татарским по кристаллизации  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$  при разных температурах от  $75$  до  $18^\circ$  и разных степенях пересыщения, показали, что кристаллы, полученные при высокой температуре, имеют игольчатый вид, при понижении температуры утолщаются и становятся более изометрическими. При уменьшении степени пересыщения кристаллы получают более короткие по направлению  $\{001\}$ , на них развивались грани  $c = \{001\}$  и их формы становились более богатыми различными гранями.

В дальнейшем эти работы Н. С. Курнаковым развиваются, и совместно с В. Г. Кузнецовым изучены и другие метастабильные гидраты сернокислого магния<sup>9</sup>.

Г. Б. Бокий исследовал кристаллы полученных гидратов  $MgSO_4 \cdot 6H_2O$ ,  $MgSO_4 \cdot 5H_2O$  и  $MgSO_4 \cdot 4H_2O$ : кроме известных в природе устойчивых 7- и 1-водных гидратов, встречаются в природе в виде минералов эпсомита и кизерита. На рис. 1 изображены кристаллы всех гидратов сернокислого магния. Метастабильные гидраты на воздухе выветриваются и бы-

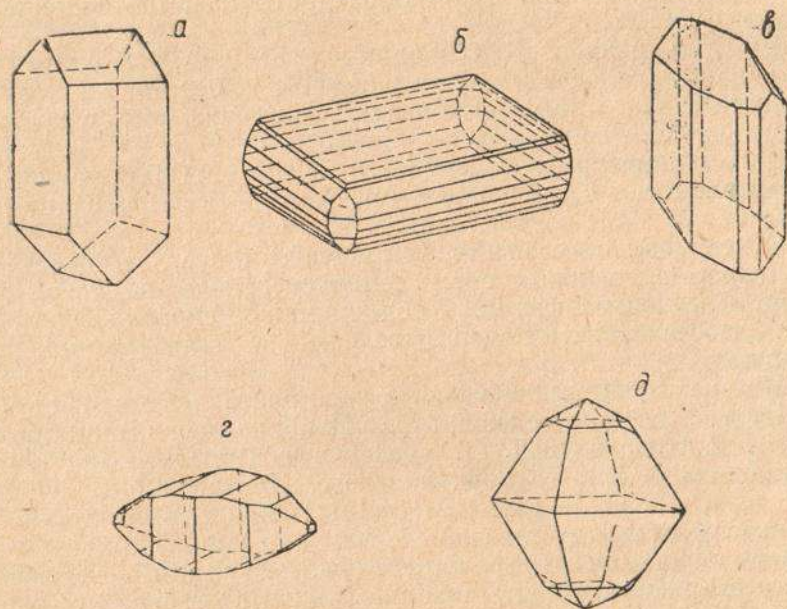


Рис. 1. Образцы кристаллов гидратов сернокислого магния

стро теряют прозрачность, поэтому химический анализ и давал часто дробные значения, которые с одинаковым правом можно было отнести к двум соседним гидратам, но по формуле кристаллов отличить один гидрат от другого не представляет никаких затруднений.

Выветривающиеся кристаллы измерить с большой точностью не удастся, в данном случае изменение числа молекул воды в кристаллогидрате настолько резко меняет его углы, что, измеряя их с точностью даже до  $1-2^\circ$ , никогда нельзя спутать соседних гидратов.

Е. А. Воронова исследовала кристаллы соли Вильма  $[RhCl_6](NH_4)_3 \cdot NH_4NO_3$ , полученные О. Е. Звягинцевым<sup>10</sup>.

Г. Б. Бокий и Э. Е. Буровая (неопубликованные данные)

в 1936 г. изучали кристаллы аналогичного состава, но с заменой Rh на Ir. Кристаллы были получены в отделе комплексных соединений ИОНХ Н. К. Пшенициным. Оказалось, что кристаллы имеют ту же симметрию и очень близкие константы. Исследования дают право отнести родивые и иридиевые кристаллы к одной изоморфной группе.

О. М. Аншелес изучал кристаллы  $(\text{NH}_4)_2[\text{Rh}(\text{NH}_3)\text{Cl}_5]$ , полученные В. В. Лебединским<sup>11</sup>.

Точно так же специальные измерения произведены в работах В. И. Николаева и Э. Е. Буровой, в которых Г. Б. Бокий<sup>12</sup> изучал кристаллогидраты железисто-синеродистого лития.

Н. С. Курнаков, Д. С. Белянкин и Ф. А. Котомин-Бударин при исследовании кристаллических боратов железа<sup>13</sup> получили ряд интересных результатов, связанных с вопросами окраски боратов.

Так, пентаферроборат закисного железа,  $5\text{FeO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$  черного цвета оказался совершенно непрозрачным для проходящего света.

Отмеченная способность поглощения кислорода боратов с непрерывным изменением химического состава твердых кристаллических фаз является причиной окраски боратов от слабозеленоватых через зеленые и темнозеленые до черных.

Интересны также наблюдения над кристаллизацией астраханита, изучением условий образования которого занимались В. И. Николаев и Д. И. Кузнецов в 1933 г.<sup>14</sup>, из озер Бекеш-сор и Малого Кордуванского. При этом были установлены 2 новые формы {321} и {014}. Природный материал не всегда был достаточно хорош для измерения. Чтобы иметь хорошо развитые кристаллы, зародыши естественного астраханита подвешивались на нитке в банку с озерной рапой и в раствор, отвечающий верхней части найденного астраханитового поля. Здесь они росли за счет испарения. На этих кристаллах наблюдались три новых простых формы {014}, {112} и {132}. Первая из них наблюдалась, как указывалось, и на кристаллах из Малого Кордуванского озера.

Измерения установили отсутствие разницы в величинах углов между искусственным и естественным астраханитами, но внешняя форма значительно варьирует.

Железный астраханит, измеренный Г. Б. Бокий<sup>15</sup>, оказался весьма близок по внешней форме к магнезиальному. В дальнейшем (1935—1936 г.) начались изучения кристаллических форм изоморфных с астраханитом, синтезированных Л. Г. Бергом в Соляном отделе ИОНХ. В группе  $\text{Na}_2\text{R}''(\text{SO}_4)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  может быть заменено Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, причем никелевый и кобальтовый астраханиты по-

лучены впервые, прочие уже описаны в литературе. Элементы кристалла кобальтового астраханита

$$a : b : c = 1,3516 : 1 : 0,6728; \beta = 100^\circ 32',$$

а никелевого

$$a : b : c = 1,3495 : 1 : 0,6746; \beta = 100^\circ 39'.$$

В 1932 г. Г. Б. Бокий начал изучение кристаллов твердых растворов  $\text{KН}_2\text{PO}_4 - \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ .

Весьма полезным оказалось применение кристаллографических методов исследования наряду с другими при установлении состава химических соединений, при изучении твердых растворов хромовых глазеритов, в работе С. З. Макарова и И. Г. Дружинина<sup>16</sup>.

С твердыми растворами пришлось также встретиться при исследовании металлических кристаллов. При измерении кристаллов ферромарганца Зестафонского завода (проба была взята в мае 1934 г.) оказалось, что углы главного пояса равны  $56^\circ 15'$  и  $67^\circ 30'$ . Эти данные совпадают с данными Спенсера<sup>17</sup>, химический же состав отличается очень сильно. В образцах, взятых Н. Н. Курнаковым, содержание  $\text{Mn} = 79,55\%$ , у Спенсера —  $33\%$ . Совпадение кристаллографических констант позволяет предполагать наличие твердых растворов в пределах приводимых концентраций марганца. В течение 1933—1935 гг. был измерен ряд кристаллов из образцов ферромарганцев и силикомарганцев Тифлисского и Зестафонского заводов (Грузия). Большинство образцов кристаллов состава  $(\text{FeMn})_2(\text{C}, \text{Si})$  показало развитие только гексагонального пояса.

В металлических системах, кроме того, изучались кристаллы графита (гексагональная сингония), которые были обнаружены в образцах ферромарганца Зестафонского завода в виде мягких чешуек. Кроме того, изучались образцы  $45\%$  ферросилиция Челябинского и Днепровского заводов. Кристаллы развиты в форме тригональных призм.

Из работ, ведущихся в настоящее время, следует указать на кристаллографические исследования твердых фаз в системе  $\text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5 - \text{H}_2\text{O}$ . Эти исследования тесно связаны с работами Л. Г. Берга и М. И. Равича. Наличие в этой системе устойчивых метастабильных состояний делает часто неверными предположения о кристаллизации той или иной фазы. Зная кристаллографические константы твердых фаз данной системы, можно всегда выбрать одну из них для того, чтобы под микроскопом в течение 1—2 мин. по этой константе определить состав фазы. Этот способ дал возможность уменьшить число химических анализов и сэкономить время у работников. Он также очень удобен для определения момента начала кристаллизации второй фазы.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зап. Минер. Об. **16**, 310 и 331. — 2. Изв. ИФХА **5**, (1931). —
3. ЖРФХО, **36**, (1904). ЖРФХО, **38** (1906). ЖРФХО, **39**, (1907). — 4. Изв. ИФХА, **4**, в. 2 (1930). — 5. Изв. ИФХА, **4**, в. 2 (1930). — 6. Изв. Ин-та по изуч. платины, **4**, (1926). — 7. Изв. Ин-та по изуч. платины, **7**, (1929). —
8. Зап. Рос. Мин. Об. **63**, № 1 (1929). — 9. Изв. ИФХА, **7**, (1935). — 10. Изв. Ин-та по изуч. платины **7** (1929). — 11. Изв. Ин-та по изуч. платины **11** (1931). — 12. Зап. Рос. Мин. Об., **61**, № 2 (1932). — 13. Изв. ИФХА, **6** (1933). — 14. Изв. ИФХА, **7** (1935). — 15. Труды Ломоносов. ин-та А. Н., серия кристаллогр., в. 6. — 16. Неопубликовано, подготовл. к печати. —
17. Min. Magaz. London, **13**, (1903), 13.