

## Tesis de Posgrado

# Estudio del sistema Cl6PtK2 + Br6PtK2 por métodos conductimétricos y roentgenográficos

Haitz, Carlos Rodolfo

1948

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in [digital.bl.fcen.uba.ar](http://digital.bl.fcen.uba.ar). It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

**Cita tipo APA:**

Haitz, Carlos Rodolfo. (1948). Estudio del sistema Cl6PtK2 + Br6PtK2 por métodos conductimétricos y roentgenográficos. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0549\\_Haitz.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0549_Haitz.pdf)

**Cita tipo Chicago:**

Haitz, Carlos Rodolfo. "Estudio del sistema Cl6PtK2 + Br6PtK2 por métodos conductimétricos y roentgenográficos". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1948. [http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_0549\\_Haitz.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0549_Haitz.pdf)

**EXACTAS** UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



**UBA**

Universidad de Buenos Aires



ESTUDIO DEL SISTEMA  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2 + \text{Br}_6\text{PtK}_2$   
POR METODOS CONDUCTIMETRICOS  
Y ROENTGENOGRAFICOS

por  
Carlos Rodolfo Haitz

Tesis presentada para optar al título de Doctor en Química en la Facultad de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales de la Universidad Nacional de Buenos Aires.

1948

*Fes* 549

A mis Padres

Expreso al Doctor Rodolfo H. Busch y al Ingeniero Ernesto E. Galloni mi profunda gratitud por la valiosa dirección del presente trabajo.

Al Doctor Alfredo S. Chiodin, mi agradecimiento sincero por haberme hecho posible el trabajo preparativo.

Agradezco cordialmente la eficaz ayuda prestada por el personal de las cátedras de Química Inorgánica y Físicoquímica y del Instituto de Física.

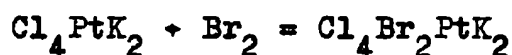
Buenos Aires, Setiembre de 1948.

## INTRODUCCION

En 1880, L. Pitkin (1) comunicó la existencia de una serie de clorobromoplatinatos de potasio,  $\text{Cl}_n\text{Br}_{(6-n)}\text{PtK}_2$  (con  $n =$  entero), formados por cristalización a partir de soluciones acuosas con contenidos definidos y diferentes de las sales potásicas de los ácidos cloro- y bromoplatínico.

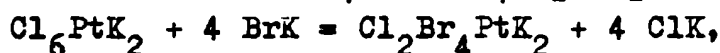
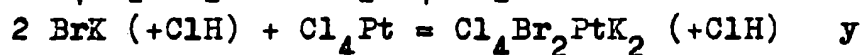
El autor de este trabajo afirmó que los productos así obtenidos no son mezclas, "puesto que un compuesto particular puede ser obtenido por diferentes modos de preparación y porque determinaciones de solubilidad dan valores constantes".

En 1927, R. Klement (2) obtuvo "tetraclorodibromoplatinato de potasio,  $\text{Cl}_4\text{Br}_2\text{PtK}_2$ ", por acción del bromo sobre el cloroplatinato de potasio:



A. Miolati (3) había recurrido anteriormente a este método de preparación.

Por otra parte, el otro de los "diferentes modos de preparación" a que alude L. Pitkin es el que asimismo le permitió obtener " $\text{Cl}_4\text{Br}_2\text{PtK}_2$ " y " $\text{Cl}_2\text{Br}_4\text{PtK}_2$ " mediante las reacciones:



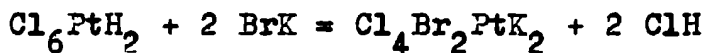
ésta última también empleada por L. Pigeon.(4)

A estas comunicaciones afirmativas de la existencia de clorobromoplatinatos de potasio  $\text{Cl}_n\text{Br}_{(6-n)}\text{PtK}_2$ , con  $n =$  entero, cabe agregar una comunicación de A. Miolati (3). En ella afirma que la conductividad iónica molar del " $\text{Cl}_4\text{Br}_2\text{PtK}_2$ " resulta apreciablemente mayor que la del  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2$  o la del  $\text{Br}_6\text{PtK}_2$ .

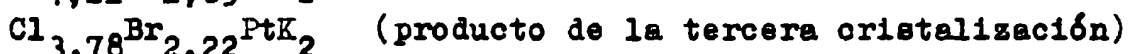
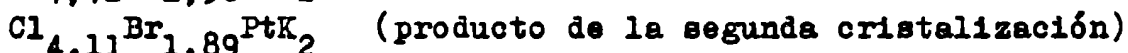
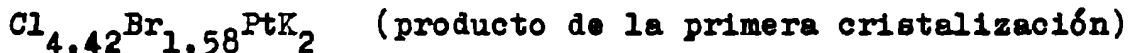
Por otra parte, C. H. Herty (5) sostiene, en 1896, que el hecho invocado por L. Pitkin, como demostrativo de la existencia de clorobromoplatinatos de potasio como especies químicas definidas (en su acepción más estricta) no puede aceptarse sin

la comprobación directa de la constancia de la relación Cl : Br. En efecto, las desviaciones del contenido en Pt, respecto del teórico son, según el mismo Pitkin, de hasta 1 %. No basta, pues, la sola determinación de Pt que hace Pitkin.

Los análisis de los sucesivos productos de cristalización obtenidos en la concentración de una solución de "Cl<sub>4</sub>Br<sub>2</sub>PtK<sub>2</sub>", p. ej., preparada según las indicaciones de Pitkin:



arrojaron resultados representables por las fórmulas:



y así ocurre también con los productos obtenidos a partir de otra composición.

Los resultados obtenidos por Herty lo llevaron, desde luego, a afirmar que la serie de sustancias preparadas por Pitkin son mezclas isomorfas y no verdaderas combinaciones químicas.

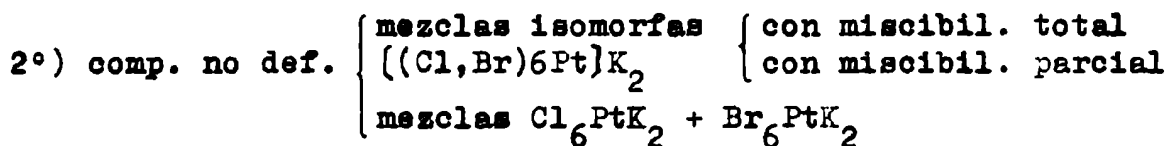
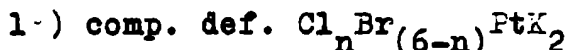
#### PROPOSITO

La finalidad del presente trabajo es la de decidir definitivamente los siguientes puntos:

1°) Si existen compuestos definidos Cl<sub>n</sub>Br<sub>(6-n)</sub>PtK<sub>2</sub> con n = entero, al estado cristalino, y iones [(Cl<sub>n</sub>Br<sub>(6-n)</sub>)Pt]<sup>±</sup>, de las mismas características, en solución acuosa;

2°) En el caso de que ello no ocurra, decidir si Cl<sub>6</sub>PtK<sub>2</sub> y Br<sub>6</sub>PtK<sub>2</sub> son o no miscibles parcialmente o en toda proporción, al estado sólido.

Las posibilidades son las siguientes:



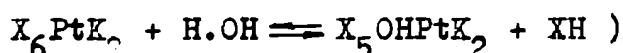
PARTE EXPERIMENTAL

FUNDAMENTOS

El problema fué encarado recurriendo, en primer término, a determinaciones conductimétricas de soluciones acuosas y después, al análisis roentgenográfico de diversas muestras cristalinas.

METODO CONDUCTIMETRICO

Puede imaginarse un experimento basado en la determinación de las sucesivas conductividades eléctricas  $\alpha$  de una solución que originalmente contiene  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2$  y  $\text{ClH}$  (como fuente de iones  $\text{H}^+$  para prevenir las hidrólisis del tipo



y a la cual se va agregando, en pequeñas porciones por vez, solución de  $\text{BrK}$  (p. ej. una solución de concentración empírica tal que 3 ó 6 ml de ella son estequiométricamente suficientes para producir la substitución de la totalidad del  $\text{Cl}$  del anión complejo de 100 ml de solución). Se obtendría así una sucesión de puntos en un gráfico  $\alpha/\text{ml}$  solución  $\text{BrK}$  agregados ó  $\alpha/\text{moles}$   $\text{BrK}$  agregados por cada mol de  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2$  inicialmente presente, que en el caso:

a) de que la reacción:  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2 + 6 \text{BrK} = \text{Br}_6\text{PtK}_2 + 6 \text{ClK}$  se realice en un solo paso, será una recta (si se desprecia la dilución producida por el agregado de 3 ó 6 ml de reactivo a 100 ml de solución inicial);

b) de que la reacción proceda en etapas, con la substitución mediante sucesivos átomos de  $\text{Br}$  provenientes del  $\text{BrK}$  agregado y la consiguiente formación de todos o algunos de los compuestos intermedios  $\text{Cl}_n\text{Br}_{(6-n)}\text{PtK}_2$  (o de los iones correspondientes), puede ser una línea quebrada con codos correspondientes a los compuestos formados; lo será en el caso de que éstos existan y de que la conductividad iónica del anión complejo no sea práctica-

mente aditiva respecto de los elementos y particularidades estructurales (éstas supuestas de valores constantes); los valores extraídos de la literatura (6) indican que el punto correspondiente al compuesto sobre cuya existencia se ha insistido más, el " $\text{Cl}_4\text{Br}_2\text{PtK}_2$ ", no quedará alineado con los extremos (ver gráfico N° 1);

c) de que las posibles reacciones sean tan lentas que en las condiciones experimentales no se verifiquen en un grado sensible, en cuyo caso resultará también una recta.

#### METODO ROENTGENOGRAFICO

Se basa en el análisis de muestras cristalinas preparadas con el residuo seco de soluciones que contienen cantidades variadas y conocidas de  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2$  y  $\text{Br}_6\text{PtK}_2$ . Las proporciones molares  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2 : \text{Br}_6\text{PtK}_2$  o sean las atómicas Cl : Br son las correspondientes a  $\text{Cl}_n\text{Br}_{(6-n)}\text{PtK}_2$  con  $\underline{n}$  = entero y también con  $\underline{n} \neq$  entero.

Se obtienen, a partir de ellas, una serie de diagramas Debye-Scherrer.

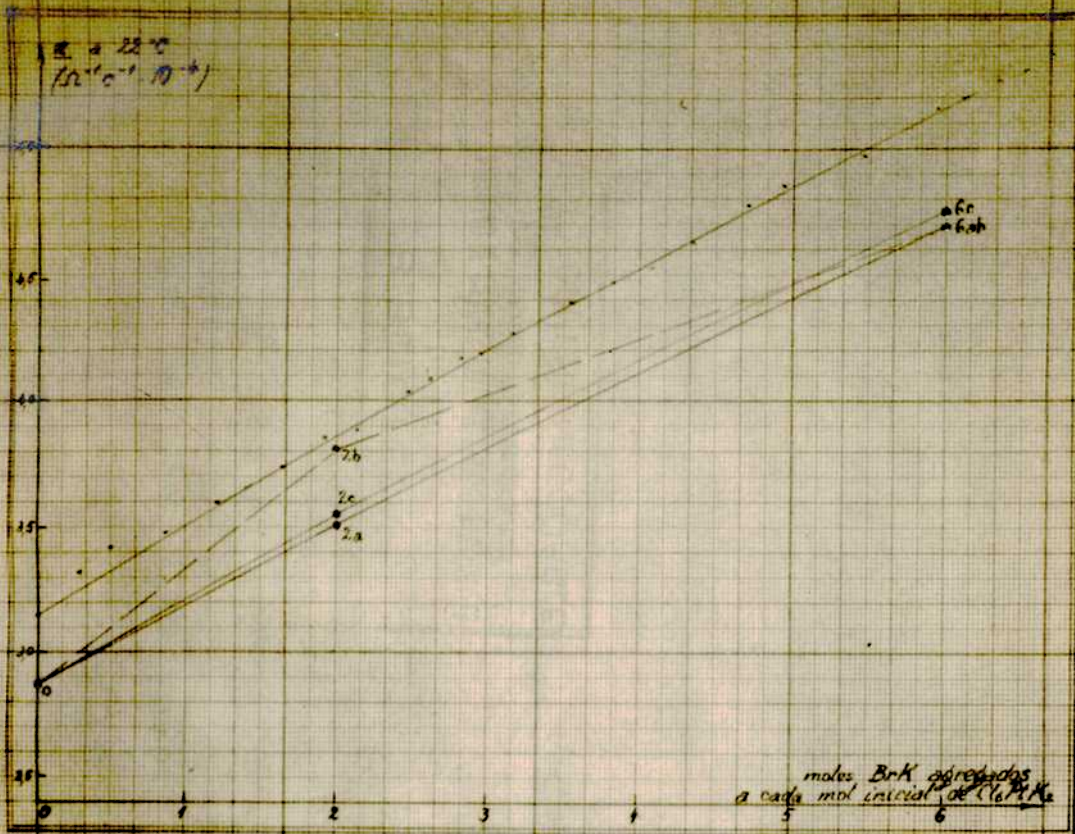
Con el fin de interpretar, cuali y cuantitativamente, los resultados experimentales a que puede arribarse, se consignan a continuación los posibles aspectos de los diagramas que cabe esperar a priori.

a) En el caso de la existencia de compuestos definidos  
 $(\text{Cl}_n\text{Br}_{(6-n)}\text{Pt})\text{K}_2$  con  $n =$  entero:

diagramas simples, probablemente correspondientes al mismo tipo de estructura de  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2$  ó de  $\text{Br}_6\text{PtK}_2$  (ver Nota 1) de líneas nítidas y de posición intermedia entre las correspondientes a dichas substancias, para las muestras en que la relación atómica Cl : Br es  $n : 6 - n$  con  $n =$  entero;

diagramas dobles, en que cada par de líneas vecinas, nítidas, corresponde a las respectivas líneas de los dos compuestos con  $\underline{n} =$  entero, vecinos, para las muestras en que no se cumplen





dichas relaciones atómicas.

b) En el caso de la existencia de mezclas isomorfas  
 $[(Cl, Br)_6Pt]K_2$ :

diagramas simples, correspondientes al mismo tipo de estructura de  $Cl_6PtK_2$ , de líneas más o menos nítidas (ver Nota 2) y de posición intermedia entre las correspondientes de  $Cl_6PtK_2$  y  $Br_6PtK_2$ , de acuerdo o no con ciertas leyes aditivas (ver Nota 3) para la constante  $a$ , para las muestras en que la miscibilidad es total;

eventualmente, diagramas dobles, análogos, en que cada par de líneas vecinas, nítidas, corresponde a las respectivas líneas de las dos soluciones saturadas, para las muestras en que la relación Cl : Br no permita una solubilidad recíproca total.

c) En el caso de inmiscibilidad total (mezclas simplemente mecánicas de  $Cl_6PtK_2$  y  $Br_6PtK_2$ ):

diagramas dobles, semejantes entre sí y coincidentes con las líneas correspondientes a  $Cl_6PtK_2$  y  $Br_6PtK_2$ , para todas las muestras.

Nota 1. Ambas sustancias cristalizan en el tipo  $II_1$ , del sistema cúbico, que corresponde al grupo espacial  $Oh^5$ . El cubo elemental es de caras centradas.

Los valores conocidos de la constante  $a$ , son los siguientes:

$$\underline{Cl_6PtK_2}: 9,7 \text{ U.A. (7)}$$

$$9,64 \text{ U.A. (8)}$$

$$9,725 \text{ U.A. (9)}$$

$$\underline{Br_6PtK_2}: 10,35 \pm 0,05 \text{ U.A. (10)}$$

Los datos de las correspondientes densidades (aprox.  $3,5 \text{ g/c}^3$  y  $4,6 \text{ g/c}^3$ ) permiten establecer que por cubo elemental hay 4 átomos de Pt, 8 de K y 24 de halógeno.

Para el " $Cl_4Br_2PtK_2$ " se consigna una densidad de  $3,826 \text{ g/c}^3$  (2).

Nota 2. En estos casos, en cada momento de la evaporación, la composición del sólido de fondo en equilibrio con la solu-

ción saturada difiere de la del sólido en solución. La del primero resulta más cercana a la del componente puro menos soluble.

Sin embargo, la difusión en los cristales puede reducir y anular esta inhomogeneidad.

Nota 3. Tratándose de cristales pertenecientes al sistema cúbico, la constante reticular  $a$  de los sucesivos compuestos intermedios puede cumplir la ley de H. Grimm y K. Herzfeld:

$$a^{n-1} = a_1 c_1^{n-1} + a_2 c_2^{n-1}$$

en que:  $a_1$  y  $a_2$  son las constantes  $a$  correspondientes, en este caso, a  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2$  y  $\text{Br}_6\text{PtK}_2$ , respectivamente;

$c_1$  y  $c_2$ , las fracciones molares correspondientes en la muestra analizada;

$n$  es un valor constante para cada sistema, de manera que para  $n = 2$ , resulta la ley de Vegard (11):

$$a = a_1 c_1 + a_2 c_2 .$$

Barth y Lunde (12) han encontrado que en algunos casos no se cumple estrictamente ni la regla de Vegard ni aún la fórmula de Herzfeld-Grimm.

H. Ott (13) ha discutido ampliamente y en forma general el aspecto de los diagramas de cristales mixtos y aleaciones.

## RESULTADOS

### METODO CONDUCTIMETRICO

Las líneas 0-2a-6ab, 0-2b-6ab y 0-2c-6c del gráfico N° 1 resultan, respectivamente, de cálculos basados en las hipótesis a), b) y c) desarrolladas en las pág. 3 y 4. Los cálculos fueron realizados teniendo en cuenta las concentraciones exactas de las soluciones empleadas y la variación de las conductividades iónicas molares  $\Lambda_m$  en función de las

diluciones. Para ello se construyó un gráfico, basado en datos provenientes de las fuentes bibliográficas que se indican más adelante (6).

Se realizaron las interpolaciones y extrapolaciones necesarias para referir los datos a las condiciones experimentales (diluciones y temperatura = 22 °C).

La curva superior en el gráfico N° 1 representa los valores experimentales obtenidos. Las correcciones de  $\alpha$ , no realizadas, para referirla a 22 °C no afectarían sensiblemente la curva obtenida, como pudo verificarse por cálculo a partir de datos experimentales obtenidos en ensayos auxiliares.

La experiencia se realizó del modo siguiente:

A 100,0 ml de solución M/4000 ( $f=1,004$ ) de  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2$  en  $\text{ClH}$  0,0005 M ( $f=1,087$ ) se agregó, gota a gota, solución de  $\text{BrK}$  0,05 M ( $f=1,004$ ). Simultáneamente se leían, en un aparato Philoscop, las resistencias que la solución resultante ofrecía al pasaje de la corriente en una célula electrolítica en que  $L/S = 0,303 \text{ c}^{-1}$  y se anotaban las temperaturas.

Todo el material volumétrico, soluciones e instrumentos de medida fueron previamente calibrados.

De acuerdo con las concentraciones de las soluciones empleadas, se deduce que cada 0,500 ml de solución de  $\text{BrK}$  agregada a 100,0 ml de solución de  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2$  corresponde al agregado de 1 mol de  $\text{BrK}$  por mol de  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2$  inicialmente presente.

A menos del error experimental (estimado en 1 a 2 % para valores aislados), la línea resultante representada es una recta (se hicieron las correcciones correspondientes a la dilución introducida por el agregado de solución de  $\text{BrK}$ ), en que los valores de  $\alpha$  resultaron mayores y aproximadamente proporcionales a los previstos.

Este resultado obliga a dirigir la atención a los siguientes inconvenientes y causas de error:

a) La posibilidad de que los valores hasta ahora determi-

nados de las conductividades molares de los complejos se hallen afectados por errores de importancia, p. ej. debidos a la hidrólisis;

b) La contaminación por el vidrio de los frascos, etc., que puede ser relativamente importante dadas las bajas conductividades que hubo de medir;

c) El largo tiempo necesario para que las reacciones esperadas lleguen a completarse o a alcanzar su equilibrio.

En vista de que no había ninguna seguridad de obtener resultados decisivos para la resolución del problema planteado, se pasó a realizar el trabajo experimental por el método roentgenográfico.

#### METODO ROENTGENOGRAFICO

##### Muestras cristalinas:

Se preparó  $\text{Cl}_5\text{PtK}_2$  por disolución de Pt metálico, purificado, en agua regia, expulsión de  $\text{NO}_3\text{H}$  con  $\text{ClH}$ , y precipitación con  $\text{ClK}$ . Se lavó con agua y alcohol etílico y se secó a baño maría con agua en ebullición.

El  $\text{Br}_6\text{PtK}_2$  fué preparado por ataque de Pt metálico, purificado, con bromo disuelto en ácido bromhídrico y precipitación con  $\text{BrK}$ . Se lo lavó y secó de la misma manera que el  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2$ .

Con cantidades pesadas de  $\text{Cl}_5\text{PtK}_2$  y  $\text{Br}_6\text{PtK}_2$  se prepararon muestras, por disolución total en agua caliente y evaporación a seco sobre baño maría en ebullición.

Las muestras para el análisis por rayos X son los productos de molienda, en mortero de ágata, de cada uno de los productos precedentes. Fueron introducidos, de modo de formar una masa compacta, en tubos de papel celofán, de alrededor de 1 mm de diámetro interno, fabricados de la manera corriente. Las composiciones de estas muestras, Nos. 1 a 13, son las siguientes:

<u>Muestra N°</u>	<u>Relación atómica Cl:Br</u>
1	6 : 0
2	5,49 : 0,51
3	5 : 1
4	4,72 : 1,28
5	4 : 2
6	3,63 : 2,37
7	3 : 3
8	2,54 : 3,46
9	2 : 4
10	1,50 : 4,50
11	1 : 5
12	0,61 : 5,39
13	0 : 6

Con en fin de observar si la molienda en común de una mezcla simplemente mecánica de  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2$  y  $\text{Br}_6\text{PtK}_2$  produce la difusión recíproca a la temperatura ambiente, tal como lo comunicó Vergard (11) para el sistema  $\text{ClK} - \text{BrK}$ , se preparó una muestra con estas características. Se la molió durante 10 minutos en mortero de ágata y se expuso durante 4 horas.

Diagramas Debye-Scherrer:

Los diagramas fueron obtenidos todos en una cámara "universal" de 5 cm de radio (1 cm sobre la película =  $5^\circ,733$  de semiabertura de cono o ángulo de Bragg).

El anticatodo era, en todos los casos, de Co y, en las oportunidades en que se lo empleó, el filtro fué de óxido de hierro, para impresionar con radiación  $K_\alpha$  ( $\lambda_{K_\alpha_1} = 1,78529$  U.A.).

Aún sin filtro, no hubo inconvenientes para la perfecta observación de las impresiones producidas por los máximos de interferencia debidos a esta radiación, en presencia de las de la  $K_\beta$  ( $\lambda_{K_\beta_1} = 1,61744$  U.A.)

Las coordenadas al centro, sobre las películas, fueron determinadas sobre los negativos, tomándose como valores los correspondientes al centro del trazo correspondiente a cada máximo.

No se introdujeron correcciones por diámetro del tubito de muestra, ni por contracción de la película.

Para determinar los valores exactos de las constantes reticu-

lares a de  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2$  y  $\text{Br}_6\text{PtK}_2$  se prepararon otras dos muestras con sendas mezclas de estas sustancias con  $\text{ClNa}$ .

En el cuadro que se inserta a continuación se dan algunos de los valores medidos sobre cada película y las características de la exposición (tiempo, tensión, intensidad y filtro):

Muestra N° 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13

Fracción atómica  
Cl / Cl + Br

Tiempo (hs)

Tensión (KV)

Intensidad (mA)

Filtro

6	5,49	5	4,72	4	3,63	3	2,54	2	1,50	1	0,61	0
6	6	6	6	4	6	4	4	4	4	4	4	5
32	32	32	32	28	28	28	28	28	28	28	28	28
7	7	7	7	10	10	10	10	10	10	10	10	10
si	si	si	si	si	no	no	no	no	no	no	no	no
1,68	1,67	1,65	1,88	2,67	1,63	2,77	2,90	3,05	3,05	3,05	3,05	3,05
2,68	2,68	2,67	3,27	3,10	2,63	3,06	3,20	3,19	3,18	3,17	3,15	3,14
3,17	3,15	3,13	3,27	3,25	2,80	3,37	3,71	3,33	3,33	3,30	3,28	3,29
3,82	3,81	3,78	3,77	3,75	3,74	4,06	4,15	4,03	4,01	3,99	3,98	3,97
4,18	4,17	4,15	4,13	4,11	4,09	4,15	4,57	4,13	4,12	4,11	4,09	4,08
4,29	4,28	4,25	4,22	4,20	4,19	4,57	6,25	6,25	6,23	6,20	6,17	6,15
4,73	4,71	4,68	4,67	4,63	4,62	6,70	6,93	6,89	6,87	6,84	6,81	6,77
6,51	6,48	6,46	6,40	6,40	6,34	7,02	7,29	7,29	7,26	7,22	7,18	7,15
6,95	6,90	6,85	6,84	6,81	6,76	7,33	7,56	7,53	7,50	7,46	7,42	7,38
7,20	7,16	7,11	7,09	7,05	7,00	8,59	8,76	8,76	8,50	8,43	8,41	8,37
7,63	7,58	7,54	7,49	7,47	7,40	9,24	9,48	9,41	9,36	9,30	9,25	9,19
7,89	7,83	7,77	7,76	7,71	7,65	9,55	9,81	9,49	9,44	9,41	9,34	9,26
8,95	8,90	8,86	9,00	9,00	8,69	10,04	10,04	10,04	9,75	9,69	9,64	9,57
9,22	9,17	9,10	9,41	9,41	8,94	10,52	10,52	10,52	9,98	9,94	9,90	9,80
9,66	9,60	9,54	9,50	9,50	9,33	e t c .	e t c .	e t c .	8,58	8,63	8,63	8,58
9,95	9,88	9,81	9,77	9,77	9,60	e t c .	e t c .	e t c .	9,02	9,06	9,02	8,97
10,04	9,96	9,87	9,84	9,84	9,68	e t c .	e t c .	e t c .	9,25	9,30	9,25	9,19
10,41	10,35	10,26	10,52	10,52	10,01	e t c .	e t c .	e t c .	9,44	9,41	9,34	9,26
10,70	10,61	10,52	10,52	10,52	10,01	e t c .	e t c .	e t c .	9,81	9,69	9,64	9,57
									10,04	9,94	9,90	9,80

(H s e) ortos el centro



Estos valores permiten calcular las semiaberturas  $\theta$  (en que  $\theta$  es igual al ángulo de Bragg correspondiente) de las superficies cónicas de máxima intensidad sucesivas.

Por tablas (14) se calculan ahora las distancias  $d$  entre planos de átomos:

Muestra No	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Radiación	$k_1 + k_2 + k_3$	h k l
	6	5,49	5	4,72	4	3,63	3	2,54	2	1,50	1	0,61	0			
	5,366	5,369	5,435	5,465		5,482		5,596		5,572		5,601	5,601	$\beta$	3	1 1 1
	3,370	3,370	3,381		3,401			3,497		4,848		4,875		$\alpha$	3	1 1 1
	2,863	2,879	2,898	2,925	2,925	2,925	2,942	2,956	2,976	2,976	2,995	2,865	2,875	$\beta$	4	2 2 0
			2,777	2,792	2,792	2,810	2,828	2,826	2,842	2,853	2,860	2,877	2,889	$\alpha$	8	2 2 0
	2,393	2,400	2,417	2,424	2,430	2,442	2,454		2,473	2,480	2,494	2,510	2,502	$\beta$	11	3 1 1
	2,198	2,203	2,214	2,223	2,228	2,243		2,259	2,275	2,285	2,297	2,302	2,311	$\alpha$	12	2 2 2
	2,145	2,149	2,164	2,174	2,193	2,193		2,213	2,223	2,228	2,233	2,243	2,249	$\alpha$	11	1 1 1
	1,958	1,966	1,978	1,982	1,994	2,001		2,022	2,026	2,026	2,043	2,051	2,061	$\alpha$	12	2 2 2
															16	4 0 0
															16	4 0 0
															19	3 3 1
															20	4 2 0
															24	4 2 2
	1,472	1,478	1,482	1,492	1,492	1,506		1,525	1,529	1,536	1,536	1,542	1,546	$\alpha$	43	5 3 3
	1,393	1,401	1,410	1,412	1,415	1,426	1,431	1,437	1,444	1,450	1,453	1,461	1,467	$\alpha$	44	6 2 2
	1,353	1,359	1,367	1,370	1,375	1,384		1,397	1,403	1,407	1,412	1,417	1,424	$\alpha$	48	4 4 4
	1,294	1,298	1,303	1,310	1,312	1,323		1,382	1,390	1,395	1,398	1,403	1,411	$\alpha$	51	5 1 1
	1,257	1,265	1,273	1,274	1,278	1,288	1,298	1,334	1,340	1,344	1,350	1,356	1,361	$\alpha$	52	6 4 0
								1,301	1,305	1,312	1,315	1,320	1,326	$\alpha$	56	6 4 2
															59	5 3 1
	1,144	1,148	1,152	1,168	1,168	1,168		1,178	1,183	1,188	1,195	1,198	1,202	$\alpha$	72	6 2 0
	1,120	1,124	1,130	1,145	1,145	1,145		1,156	1,161	1,166	1,170	1,174	1,179	$\alpha$	75	2 2 2
	1,080	1,089	1,094	1,103	1,103	1,111		1,118	1,125	1,131	1,134	1,137	1,142	$\alpha$	80	5 1 0
	1,064	1,069	1,074	1,097	1,103	1,089		1,099	1,104	1,108	1,113	1,117	1,122	$\alpha$	83	4 3 3
	1,058	1,063	1,069	1,072	1,083	1,083		1,093	1,098	1,102	1,104	1,110	1,117	$\alpha$	84	5 1 2
	1,034	1,038	1,044	1,060	1,060	1,060		1,074	1,078	1,082	1,082	1,091	1,093	$\alpha$	88	8 4 2
	1,017	1,022	1,028	1,067	1,067	1,067		1,058	1,062	1,065	1,065	1,067	1,072	$\alpha$	91	6 6 4

e t c .

e t c .

e t c .

Los sucesivos valores de  $h^2 + k^2 + l^2$  son tales que, multiplicadas las  $\underline{d}$  por sus correspondientes  $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$  reproducen, con la aproximación esperada de acuerdo con el hecho de no haberse efectuado las correcciones indicadas anteriormente, las sucesivas  $\underline{a}$ :

Muestra N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	Radiación	$\alpha^H +$	$\alpha^M +$	$\alpha^D$	h k l		
6 $\frac{Cl}{Cl + Br}$	9,24	9,30	9,41	9,47	9,53	3,63	3	2,54	2	1,50	1	0,61	0	$\beta$	3	3	3	1 1 1		
	9,53	9,53	9,56		9,56	9,70		9,80	9,70	9,89	9,91	9,92	9,60	$\alpha$	4	4	4	1 1 1		
	9,47	9,55	9,61	9,72	9,70	9,70	9,76	9,79	9,86	9,82	9,92	9,92	9,70	$\alpha$	11	12	11	2 2 0		
	9,54	9,56	9,64	9,66	9,71	9,73	9,78	9,81	9,86	9,88	9,96	9,99	9,95	$\beta$	12	12	12	3 1 1		
	9,58	9,60	9,65	9,69	9,75	9,78		9,85	9,92	9,96	10,01	10,03	9,97	$\alpha$	16	16	16	2 2 2		
	9,59	9,61	9,68	9,72	9,74	9,81		9,90	9,94	9,96	9,99	10,03	10,01	$\beta$	19	20	19	4 0 0		
	9,59	9,63	9,69	9,71	9,79	9,80		9,91	9,93	9,93	10,00	10,05	10,10	$\alpha$	24	24	24	4 0 0		
	9,66	9,69	9,72	9,78	9,78	9,88		e t c .					10,07	10,11	10,14	$\alpha$	43	43	43	5 3 3
	9,65	9,71	9,77	9,78	9,81	9,88	9,92	9,95	10,01	10,04	10,07	10,10	10,14	$\alpha$	44	44	44	6 2 2		
	9,66	9,71	9,76	9,79	9,82	9,88		9,97	10,02	10,05	10,08	10,12	10,16	$\alpha$	48	48	48	4 4 4		
	9,66	9,72	9,76	9,81	9,82	9,87		9,96	10,02	10,06	10,08	10,12	10,17	$\alpha$	51	51	51	{ 5 5 5 }		
	9,66	9,72	9,78	9,81	9,82	9,90		9,98	10,03	10,06	10,11	10,15	10,19	$\alpha$	52	52	52	6 4 4		
	9,65	9,72	9,78	9,78	9,82	9,90	9,97	9,99	10,02	10,08	10,10	10,14	10,19	$\alpha$	56	56	56	6 4 2		
	9,71	9,74	9,78			9,91		e t c .					10,14	10,17	10,19	$\alpha$	59	59	59	{ 5 5 5 }
	9,70	9,74	9,79			9,91		10,00	10,04	10,08	10,14	10,17	10,20	$\alpha$	72	72	72	6 2 2		
	9,72	9,74	9,78	9,81	9,88	9,93		10,01	10,06	10,10	10,14	10,17	10,21	$\alpha$	75	75	75	5 5 5		
	9,69	9,74	9,78	9,81	9,92	9,93		10,00	10,06	10,12	10,14	10,17	10,21	$\alpha$	80	80	80	8 4 0		
	9,70	9,74	9,78	9,81	9,92	9,93		10,01	10,06	10,10	10,14	10,17	10,21	$\alpha$	83	83	83	{ 8 8 8 }		
	9,70	9,74	9,80	9,82	9,93	9,93		10,02	10,06	10,10	10,12	10,17	10,23	$\alpha$	84	84	84	8 4 2		
	9,70	9,73				9,94		10,07	10,07	10,11	10,15	10,19	10,25	$\alpha$	88	88	88	6 6 4		
	9,70	9,75	9,78			9,94		10,09	10,09	10,13	10,16	10,18	10,23	$\alpha$	91	91	91	9 3 1		

9,24	9,30	9,41	9,47	9,53	9,69	9,60	3	1
9,53	9,53	9,57		9,70	9,65	9,70	3	1
		9,56		9,70	9,70	9,75	4	1
9,47	9,55	9,61	9,72	9,70	9,89		8	0
		9,62	9,70	9,73	9,91		11	1
9,54	9,56	9,64	9,71	9,73	9,82	9,96	12	2
9,58	9,60	9,65	9,75	9,78	9,92	9,99	12	1
9,59	9,61	9,68	9,74	9,81	9,85	10,07	12	2
9,59	9,63	9,69	9,71	9,80	9,90	10,06	16	0
					9,91	10,10	16	0
					e t c .		19	0
9,66	9,69	9,72	9,78	9,88	10,00	10,11	20	0
9,65	9,71	9,77	9,78	9,88	10,01	10,12	24	2
9,66	9,71	9,76	9,79	9,88	10,02	10,16	43	3
	9,70	9,76	9,81	9,87	10,02	10,17	44	2
9,66	9,72	9,76	9,81	9,90	10,03	10,17	48	4
9,65	9,72	9,78	9,78	9,90	10,06	10,17	51	1
				9,97	10,06	10,19	52	0
					10,08	10,19	56	4
					e t c .		59	2
9,71	9,74	9,78		9,91	10,00	10,14	72	0
9,70	9,74	9,79		9,91	10,01	10,17	75	2
9,72	9,74	9,78	9,81	9,93	10,06	10,21	80	5
9,69	9,74	9,78	9,81	9,92	10,06	10,21	83	0
9,70	9,74	9,80	9,82	9,93	10,01	10,23	84	1
9,70	9,73			9,94	10,06	10,25	88	2
9,70	9,75	9,78			10,07	10,23	91	4
					10,09	10,23		4
					e t c .			1

9,66	9,69	9,72	9,78	9,88	10,00	10,03	10,07	10,11	10,14	43	3
9,65	9,71	9,77	9,78	9,88	10,01	10,03	10,09	10,10	10,14	44	3
9,66	9,71	9,76	9,79	9,88	10,02	10,04	10,07	10,12	10,16	48	2
	9,70	9,76	9,81	9,87	10,02	10,05	10,08	10,12	10,17	51	4
9,66	9,72	9,76	9,81	9,90	10,03	10,06	10,08	10,12	10,17	52	1
9,65	9,72	9,78	9,78	9,90	10,03	10,06	10,11	10,15	10,19	56	0
				9,97	10,06	10,06	10,10	10,14	10,19	59	4
					10,08	10,08	10,10	10,14	10,19		2
					e t c .						3
9,71	9,74	9,78		9,91	10,00	10,08	10,14	10,17	10,20	72	0
9,70	9,74	9,79		9,91	10,01	10,08	10,14	10,17	10,21	75	2
9,72	9,74	9,78	9,81	9,93	10,06	10,10	10,14	10,17	10,21	80	5
9,69	9,74	9,78	9,81	9,92	10,06	10,10	10,14	10,17	10,21	83	0
9,70	9,74	9,80	9,82	9,93	10,01	10,10	10,12	10,17	10,23	84	1
9,70	9,73			9,94	10,06	10,10	10,12	10,17	10,23	88	2
9,70	9,75	9,78			10,07	10,11	10,15	10,19	10,25	91	4
					10,09	10,13	10,16	10,18	10,23		4
					e t c .						1

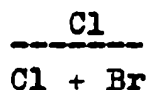
9,703	9,740	9,785	9,813	9,875	9,923	10,008	10,063	10,106	10,141	10,174	10,220
-------	-------	-------	-------	-------	-------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

Promedio de  
las a entre  
h + k + l  
72 y 91

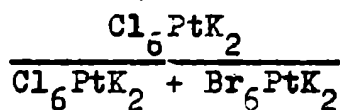
Como se ve, los valores de las a tienden, cada uno, a un límite para  $\theta = 90^\circ$ .

Se consignan, al pie del cuadro, las medias aritméticas de las a (sin corregir) de los planos de  $h^2 + k^2 + l^2$  de 72 a 91.

Una representación gráfica de las a (sin corregir) en función de las fracciones atómicas

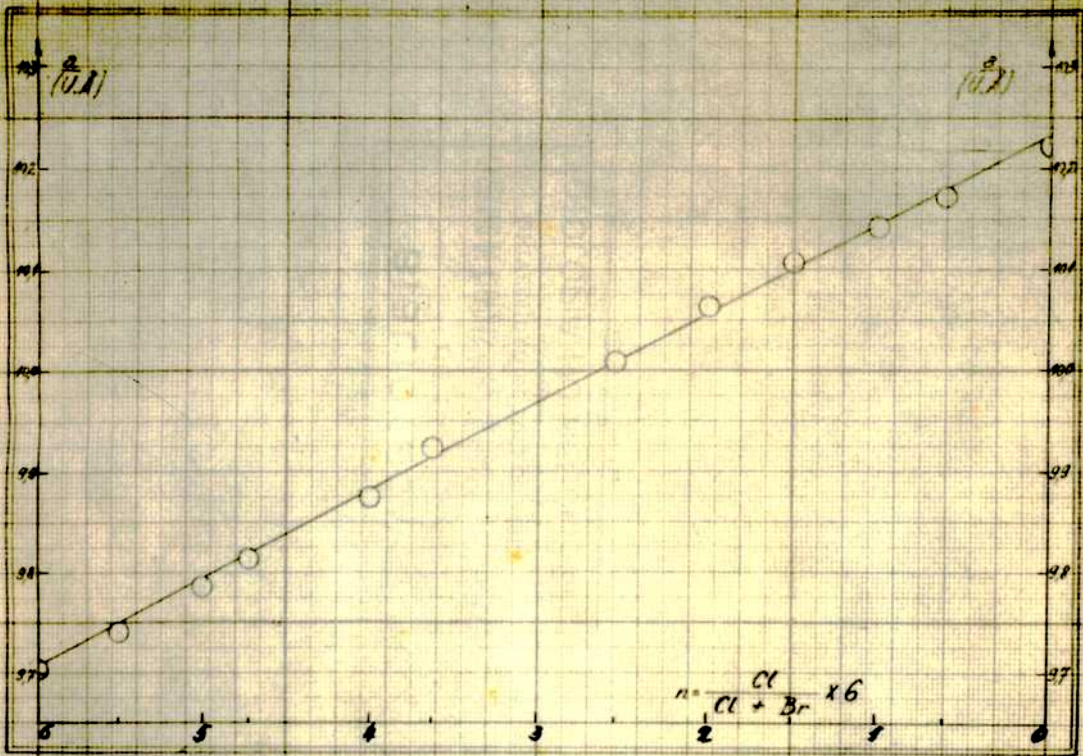


o sea de las molares



tiene el aspecto representado en el gráfico N° 2.

La última columna de cada uno de los cuadros anteriores da los símbolos de las caras cuyas distancias, entre cada dos planos sucesivos, es la correspondiente d consignada en el primero de ellos.



CONCLUSIONES

El sistema estudiado es una mezcla isomorfa.

No se observó zona de inmiscibilidad.

Se comprueba el cumplimiento de la ley de Vegard.

El ensayo realizado no permite observar una difusión recíproca entre cristales de  $\text{Cl}_6\text{PtK}_2$  y  $\text{Br}_6\text{PtK}_2$  por simple contacto a temperatura ambiente.

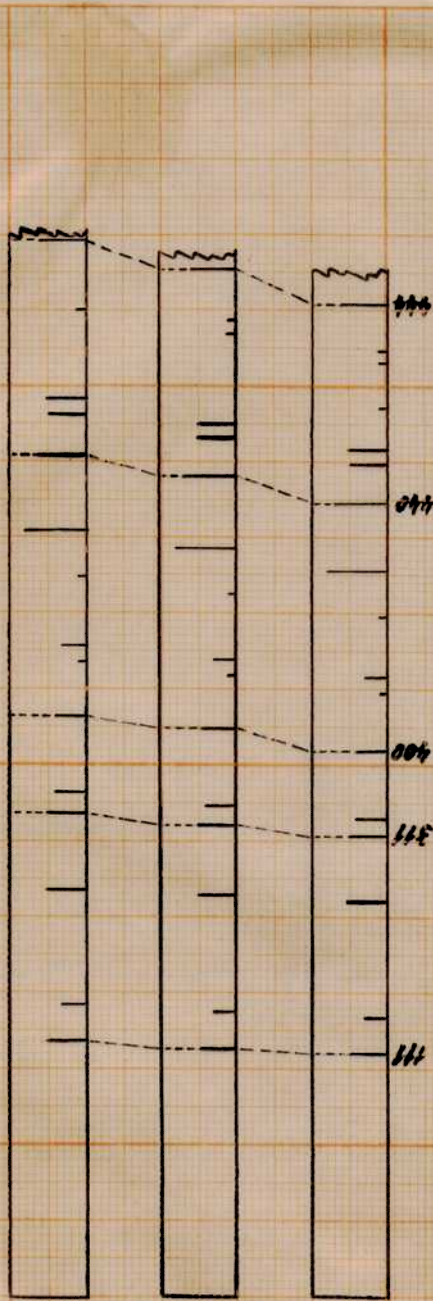
Las determinaciones de la constante reticular a dan los siguientes resultados:

$$a_{\text{Cl}_6\text{PtK}_2} = 9,74 \text{ U.A.}$$

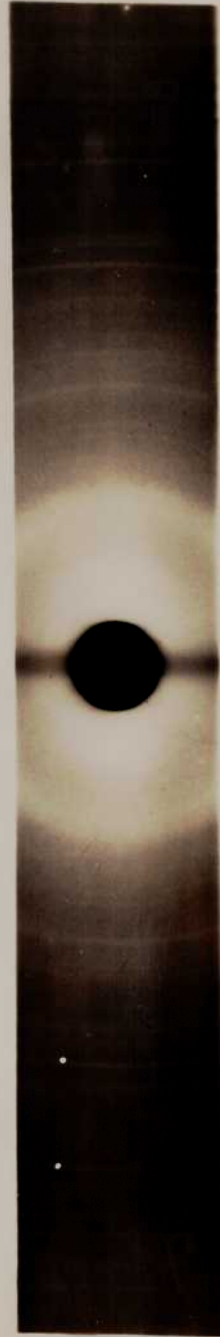
$$a_{\text{Br}_6\text{PtK}_2} = 10,27 \text{ U.A.}$$

*Carlos R. Healy*





Representación de la intensidad aproximada de las líneas observadas y de su posición (1 cm = 5 mm de coordenada al centro) en los diagramas de  $(\text{Cl}_6\text{Pt})_{\text{K}_2}$ ,  $(\text{Cl}_3, 63, \text{Br}_2, 37, \text{Pt})_{\text{K}_2}$  y  $(\text{Br}_6\text{Pt})_{\text{K}_2}$ , respectivamente.



444  
440  
400  
311  
111

Diagrama de  $(\text{Cl}_2, 54, \text{Br}_3, 46, \text{Pt})_{\text{K}_2}$

BIBLIOGRAFIA

- (1) L. Pitkin, J. Am. Chem. Soc., 1, 472, 1879;  
ibid. 2, 408, 1880.
- (2) R. Klement, Z. anorg. Chem., 164, 195, 1927.
- (3) A. Miolati, Atti Accad. Lincei, 5, II, 148, 1896;  
Z. anorg. Chem., 14, 243, 1897.
- (4) L. Pigeon, Ann. Chim. Phys., 2, 484, 1894.
- (5) C. H. Hertzy, Ber., 29, 411, 1896.
- (6) J. W. Mellor, A comprehensive treatise on inorganic and  
theoretical chemistry, Londres 1937, Tomo  
XVI.
- (7) A. J. Bijl y N. H. Kolkmeijer, Proc. Koninkl. Akad. We-  
tenschappen Amsterdam, 21, 405, 494, 510,  
1919.
- (8) P. Stoll, Z. anorg. Chem., 121, 310, 1922.
- (9) G. Engel, Naturwissenschaften, 21, 704, 1933;  
Centr. Mineral. Geol., 285, 1934;  
Z. Krist., 90, 341, 1935.
- (10) M. Mathieu, Compt. rend. 188, 1611-2, 1929.
- (11) L. Vegard y H. Schjelderup, Physik. Z., 18, 93, 1917;  
L. Vegard, Z. Physik, 5, 17, 393, 1921;  
L. Vegard y H. Dale, Z. Krist., 76, 148, 1928;  
A. Erdal, Z. Krist., 65, 69, 1927;  
L. Vegard y T. Hauge, Z. Physik, 43, 1, 1927.
- (12) T. Barth y G. Lunde, Z. physik. Chem., 122, 293, 1926.
- (13) H. Ott, en Handbuch der Experimentalphysik, Leipzig  
1928, Tomo VII, parte 2a, págs. 282 a 288.
- (14) General Electric XRD Unit Laboratory Handbook.