

М. М. ЯКШИН

О ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПОСТОЯННОЙ НЕКОТОРЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ

С помощью специально построенного диэлькометра (1) были произведены измерения диэлектрической постоянной (ДК или ϵ) ряда комплексных соединений при 25° и частоте 1000 килогерц. Определение ДК производилось с образцами веществ, истертыми в порошок и длительно находившимися в эксикаторе над фосфорным ангидридом.

Емкость жидкостного конденсатора с воздухом определялась перед каждым опытом. Воспроизводимые значения ее легко получались после удаления испытуемого вещества по окончании измерений в предыдущем опыте путем наполнения конденсатора на половину его вместимости чистым бензолом, сильного встряхивания при закрытой пробке и быстрого выбрасывания содержимого в стакан после открывания пробки. Подобная операция повторялась до полного удаления всех кристаллов испытуемого вещества из конденсатора. По достижении этого конденсатор высушивался в вакуум-эксикаторе и затем оставлялся на своем постоянном месте в диэлькометре с открытой пробкой. Еще лучше промыть конденсатор после удаления бензола гексаном и высушить. Не всегда подобным приемом удавалось добиться полного удаления кристаллов и приходилось разбирать жидкостной конденсатор для полной очистки. Естественно, после сборки электроемкость его несколько менялась; поэтому она определялась, как обычно, путем измерения с воздухом и бензолом. При измерении ДК твердого вещества жидкостной конденсатор после проверки его емкости с воздухом наполняется почти доверху одной из применявшихся органических жидкостей, высущенных и перегнанных, или их смесью и закрывается пробкой.

После того как диэлькометр хорошо прогрет, производят отсчеты на измерительных конденсаторах в момент нулевых биений с вынутым жидкостным конденсатором, помещают последний в диэлькометр и вновь отмечают показания измерительных конденсаторов в момент нулевых биений. Совершенно необходимо остановиться здесь на важном вопросе, касающемся нахождения нулевых биений. В нашем диэлькометре медленные биения исчезают не только тогда, когда измерительный гетеродин настроен на частоту в 1000 килогерц, т. е. когда разность частот гетеродина и обоих нормальных осцилляторов в точности равна 1000 герцам, но и тогда, когда эти разности будут находиться в целом кратном отношении, так как эти разности образуют тогда основной тон и одну из его гармоник. Поэтому при отыскании положения нулевых биений, вращая ручку измерительного конденсатора, мы встречаем исчезновение биений не один раз. Для того, чтобы решить вопрос, какое положение должно принять для отсчета, поступают следующим образом. Вращают ручку конденсатора до исчезновения в телефоне или репродукторе биений. Теперь поочередно выключают джеки нормальных осцилляторов. Если гетеродин имеет часто-

ту в 1000 килогерц, при таком попеременном выключении джеков высота тона не меняется; в противном случае мы слышим два разных тона при выключении джеков: один более низкий и другой на одну или несколько октав выше. Для отсчета должно быть взято только то положение конденсаторов, при котором частота гетеродина равна одному мегагерцу (1000 килогерц).

После этих предварительных операций приступают к определению ДК. Конденсатор опять вынимают из диэлькометра, устанавливают на подставку, открывают пробку и вносят в него кристаллы испытуемого вещества. Кристаллы вносятся в количестве, достаточном для заполнения ими цилиндрического щелевого пространства между вкладышем и телом конденсатора. После этого конденсатор доливается еще той же жидкостью до уровня несколько выше нижнего края горла. Теперь берут конденсатор в левую руку и быстро закрывают пробкой, держа его над широким стеклянным кристаллизатором, куда стекает избыток вытесненной жидкости. Нужно убедиться, что в конденсаторе не осталось пузырька воздуха, который в дальнейшем исказит измерения. В противном случае вынимают пробку, доливают жидкости и закрывают конденсатор вновь. При некотором навыке закрывание пробки без введения пузырька воздуха достигается обычно с одного раза. Плотно закрыв пришлифованную пробку, поворачивают конденсатор пробкой вниз и, укрепив его между указательным и средним пальцем и поддерживая пробку большим пальцем левой руки, слегка постукивают по его телу немногими согнутыми пальцами правой руки. При этом все кристаллы испытуемого вещества собираются около пробки. Установив теперь конденсатор в диэлькометре „пробкой вниз“¹ и выждав минут десять для установления температурного равновесия, проверяют положение нулевых биений. Если в конденсатор не попал воздух, если в щелевом пространстве не осталось кристаллов, если кристаллы химически не взаимодействуют с жидкостью, то показания измерительных конденсаторов остаются почти без изменения. После этого вынимают жидкостной конденсатор из термостата и, не открывая пробки, поворачивают его пробкой вверху. При этом кристаллы падают вниз. Однако заметная часть их располагается на горизонтальной кольцевой поверхности около основания стеклянной крышки. Для переведения их в щелевое пространство наклоняют конденсатор под углом в 45° и постукивают слегка по его телу пальцами, одновременно вращая его вокруг собственной оси. Задержавшиеся на выступе кристаллы обычно легко сползают вниз. Добившись этого, снова помещают конденсатор в диэлькометр, но на этот раз „пробкой вверх“ и ищут положение нулевых биений, компенсируя изменение емкости жидкостного конденсатора равным, но противоположным изменением емкости измерительных конденсаторов. Сделав отсчеты, решают вопрос, что больше, ДК жидкости или ДК кристаллов, и в зависимости от этого выбирают для приготовления смеси ту или иную жидкость. Мы пользовались смесями толуола, хлорбензола и ортонитротолуола. Для изменения состава смеси можно поступить так.

Вынутый из диэлькометра жидкостной конденсатор берут в левую руку так, что большой, указательный и средний пальцы придерживают его стеклянную крышку в трех местах, и вынимают правой рукой пробку. Затем переливают жидкость из конденсатора в эrlenmeyerовскую колбу с пришлифованной пробкой, стараясь оставить все кристаллы испытуемого вещества в конденсаторе. К перелитой в колбу Эрленмейера жидкости добавляется из бюретки порция „титрующей“ жидкости, содержимое колбы хорошо перемешивается и выливается в конденсатор до половины его

¹ Для закрепления конденсатора в этом положении можно его подпереть корковой пробкой соответствующей высоты.

Определение ДК [PyNH₃NO₂ClPt]

Таблица 1

Жидкостной конденсатор	Измерительные (эта- лонные) конденсаторы		Разность	Примечания
	\varTheta_2	\varTheta_1		
I. Воздух				
-	2400	2350		$2350 - 1486 = 864$ (a)
	2400	1486		
II. Бензол				
-	2400	2350		$2350 - 643 = 1707$ (b)
	2400	643		
III. Хлорбензол				
+	700	390		Внесены кристаллы
+	700	411		
+	700	610	199	$\Delta K_{tb} < \Delta K_{jk}$
+	700	727		Добавлен толуол
+	700	884		
+	700	916		Еще толуол
+	700	1035		
+	700	1154		"
+	700	1219		
+	700	1230		"
+	700	1279		
+	700	1321		"
+	700	1352		
+	700	1395		Добавлено кристаллов
+	700	1412		
+	700	1455		
+	700	1458		
+	700	1461		
+	700	1462		
Еще раз хорошо перемешано				
+	700	1461		
+	700	1462		
-	2400	2348	1	
	1700	887		$1754 + 887 = 2641$ (c)
		1754		
$\epsilon = 1 + \frac{2641 - 864}{1707 - 864} \times 1.274 = 3.686$				

вместимости. Закрыв пробку, хорошо встряхивают конденсатор и после осаждения кристаллов, открыв пробку, переливают жидкость обратно в колбу Эрленмейера. Такую промывку кристаллов повторяют несколько раз. Лишь после этого производят окончательное заполнение конденсатора, как описано выше, и помещают его в положение „пробкой вниз“ в диэлькометр. Выждав минут десять, производят замеры. Затем снова добавляют, как указано, порцию „титрующей“ жидкости до тех пор, пока при повороте конденсатора на 180° отсчет показаний измерительных конденсаторов в момент нулевых биений не будет меняться. Порции добавляемой второй жидкости, по мере приближения ДК измеряемого вещества к ДК жидкой смеси, постепенно делаются все меньше и меньше.

В качестве примера приведем полную запись измерений при определении ДК пиридиноамминонитрохлороплатины (табл. 1).

Сперва были определены в делениях шкалы измерительного конденсатора \mathcal{E}_1 электропроводность жидкостного конденсатора с большим вкладышем при диэлектрике воздухе и бензole, ДК которого $\epsilon = 2.2740$ при 25° . Затем в конденсатор, заполненный хлорбензолом, были внесены кристаллы

Таблица 2

Образец, №	Формула	Состав жидкой смеси	a	b	c	ϵ
1	$(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	785	1564	3386	5.25
	То же	То же	785	1568	3372	5.21
2	$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	"	785	1556	2809	4.34
3	$(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + o - \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	843	1653	4400	6.59
4	$(\text{NH}_3)_4\text{PtCl}_2\text{H}_2\text{O}$	То же	615	1152	4415	10.1
5	$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	"	620	1143	2434	5.42
6	$\text{NH}_3\text{ClC}_2\text{H}_4\text{ClPt}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	615	1136	1838	3.99
7	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + o - \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	623	1143	2806	6.35
8	$(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$	То же	611	1132	3198	7.33
9	$(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	615	1142	2184	4.79
10	$(\text{PyCl})_2\text{Pt}$	То же	612	1136	1770	3.77
11	$\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	"	612	1144	1631	3.44
12	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	"	435	710	1275	4.89
13	$\text{Hx}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	"	430	716	1720	5.25
14	$\text{NH}_3\text{PyCl}_2\text{Pt}$	"	435	710	1009	3.61
	То же	"	864	1705	2601	3.63
15	$\text{NH}_3\text{Py}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	"	864	1707	2328	3.21
16	$\text{NH}_3\text{PyNO}_2\text{ClPt}$	"	864	1707	2641	3.69
17	$(\text{N}_2\text{H}_4\text{Cl})_2\text{Pt}$	"	864	1707	3421	4.73
18	$(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{BrPt}$	"	877	1722	3152	4.43
19	$\text{NH}_4[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{Cl}_3]$	"	864	1707	3312	4.70
20	K_2PtCl_6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + o - \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	418	713	1732	6.68
21	$\text{NH}_4[\text{PtNH}_3\text{Cl}_3]$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + \text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	634	1179	2520	5.41
22	$\text{K}_2[\text{C}_4\text{H}_6(\text{PtCl}_3)_2]$	То же	611	1127	1920	4.23
23	K_2PtCl_4	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} + o - \text{NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3$	611	1127	3308	7.66

испытуемого вещества. Отсчеты показали, что при погружении кристаллов в рабочую часть конденсатора его емкость уменьшается, так как для достижения нулевых биений нужно компенсировать это уменьшение соответственным увеличением введенной емкости измерительных конденсаторов (от 411 до 610 делений). Поэтому ДК кристаллов меньше ДК хлорбензола. Далее постепенно добавлялся к хлорбензолу толуол, до тех пор пока после седьмой добавки не было достигнуто почти полное совпадение в значениях ДК для кристаллов и жидкой смеси. Так как первоначально внесенное количество кристаллов не покрывало конуса, то было еще добавлено кристаллов. После того как убедились, что и после повторного хорошего перемешивания равенство в ДК кристаллов и жидкости не нарушилось, жидкостной конденсатор был отключен, и проверено положение нулевых биений без него. Оно оказалось смещенным всего на два деления шкалы (2348 вместо 2350) за промежуток времени около 3 час.

По окончании измерений кристаллы удалялись из конденсатора, как описано в начале этого параграфа, а конденсатор очищался и сушился. Кристаллы отфильтровывались от жидкой смеси, промывались на фильтре бензолом и высушивались или в сушильном шкафу при 100—105°, или же при комнатной температуре.

В табл. 2 дана сводка опытных данных по определению ДК кристаллов ряда комплексных соединений платины при 25° и 1000 килогерцах.

Образцы № 6, 19, 21 и 22 получены от А. Д. Гельман, а № 10, 11, 13 и 17 от В. И. Горемыкина. Приношу названным лицам глубокую благодарность. Образцы остальных соединений были приготовлены мною.

Из табл. 2 можно сделать следующие выводы.

Выводы

1. Транссоединения имеют меньшую диэлектрическую постоянную, чем соответствующие циссоединения, как это вытекает из сопоставления величин ДК изомерных соединений, приведенного в табл. 3.

Таблица 3

Цисформа	ε	Трансформа	ε
$(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$	5.23	$(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	4.34
$(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	5.42	$(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$	4.88
$(\text{PyCl})_2\text{Pt}$	3.77	$\text{Py}_2\text{Cl}_2\text{Pt}$	3.44

2. Если сравнить ДК диамминонитрохлорида (4.79) и диамминонитробромида (4.43), то можно предварительно заключить, что увеличение поляризуемости заместителя координационного места сказывается уменьшением диэлектрической постоянной соединения.

3. Замена аминной части молекулы отражается на изменении ДК гораздо резче, чем замена кислотного остатка. Это положение иллюстрируется сопоставлением числовых значений в табл. 4.

4. На примере хлорида первого основания Рейзе прослежено влияние на ДК кристаллизационной воды. Из табл. 2 видно, что ДК гидратной формы равно 10.1, а ДК безводного комплекса — 6.59. Иными словами, при удалении кристаллизационной воды диэлектрическая постоянная уменьшается. В ряде работ по измерению ДК гидратов солей разными авторами отмечались обратные отношения.

Таблица 4

Разные амины				Разные кислотные остатки			
цисряд	ϵ	трансряд	ϵ	цисряд	ϵ	трансряд	ϵ
(NH ₃ Cl) ₂ Pt	5.23	(NH ₃) ₂ Cl ₂ Pt	4.34	(NH ₃ Cl) ₂ Pt	5.23	(NH ₃) ₂ Cl ₂ Pt	4.34
(PyCl) ₂ Pt	3.77	Py ₂ Cl ₂ Pt	3.44	(NH ₃ NO ₂) ₂ Pt	5.42	(NH ₃) ₂ (NO ₂) ₂ Pt	4.88
(N ₂ H ₄ Cl) ₂ Pt	4.73	Hx ₂ Cl ₂ Pt	5.25	—	—	(NH ₃) ₂ NO ₂ ClPt	4.79
—	—	NH ₃ PyCl ₂ Pt	3.62	—	—	(NH ₃) ₂ NO ₂ rPt	4.43
						NH ₃ PyCl ₂ Pt	3.62
						NH ₃ Py(NO ₂) ₂ Pt	3.21
						NH ₃ PyNO ₂ ClPt	3.69

Так, Эррера (2) дает следующие значения для ДК гидратов галогенидов лития и соответствующих безводных солей: LiBr — 13.1; LiBr + ca2H₂O — 7.9; LiJ — 11.03; LiJ + ca2H₂O — 8.6, т. е. удаление кристаллогидратной воды ведет к повышению диэлектрической постоянной. К тому же выводу приходят Буртон и Турнбуль (3), изучавшие влияние кристаллизационной воды при высоких частотах. Полученные ими значение диэлектрической постоянной приведены в табл. 5.

Таблица 5

Кристаллогидрат	ϵ	Кристаллогидрат	ϵ
MgSO ₄ ·7H ₂ O	6.20	MgSO ₄ ·1H ₂ O	7.36
CuSO ₄ ·5H ₂ O	6.55	CuSO ₄ ·1H ₂ O	10.1
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	6.00	Na ₂ B ₄ O ₇ ·2H ₂ O	7.44

С уменьшением содержания воды в кристаллогидрате мы наблюдаем увеличение ДК. Названные авторы показали также, что в изменении молекулярной поляризации вещества при изменении содержания гидратной воды наблюдается интересная правильность. Значения молекулярной поляризации приведены в табл. 6.

Таблица 6

Гидрат	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}$	Молекулярная поляризация		Разница, отнесенная к 1 мол. крист. воды	
		Дегидратированная соль	$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \frac{M}{\rho}$		
Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O	138	Na ₂ B ₄ O ₇ ·2H ₂ O	73	65	8.1
MgSO ₄ ·7H ₂ O	93	MgSO ₄ ·1H ₂ O	37	56	9.3
CuSO ₄ ·5H ₂ O	71	CuSO ₄ ·1H ₂ O	42	29	7.3
Na ₂ CO ₃ ·10H ₂ O	115	Na ₂ CO ₃	17	98	9.8
BaCl ₂ ·2H ₂ O	58	BaCl ₂	42	16	8.0

Из приведенных данных видно, что изменение молекулярной поляризации, отнесенное к 1 молю кристаллизационной воды, колеблется около 8 см³. Если подсчитать, исходя из значения ДК при 0° льда, данного Абeggом (4), молекулярную поляризацию льда, то оказывается, что эта

молекулярная поляризация равна 8.3 см^3 . Таким образом, при потере каждой грамм-молекулы кристаллизационной воды молекулярная поляризация вещества уменьшается приблизительно на величину молекулярной поляризации льда. Следовательно, в решетке рассмотренных кристаллоидратов молекулы воды находятся в состоянии, близком к их состоянию в решетке льда, что стоит в соответствии с современными воззрениями на строение гидратированных ионов, вытекающими из термодинамических данных по изучению растворов.

Однако наши результаты, полученные с $[(\text{NH}_3)_4 \text{ Pt}] \text{ Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, говорят об обратном — об уменьшении ДК с потерей воды. Рассчитывать молекулярную поляризацию для безводной соли автор не считал в данном случае целесообразным, так как при высушивании до постоянного веса хлорид первого основания Рейзе, как известно, вместе с водой частично теряет и аммиак. Полученное расхождение указывает на особый характер воды в тетрамминоплатохлориде и находится в соответствии с цеолитной природой воды в этом соединении, как это было показано акад. Курнаковым (5) и подтверждено структурой пространственной решетки [см. рентгенографическое исследование Кокса (6)].

Что касается величины молекулярной поляризации комплексных соединений платины, то обсуждению этого вопроса посвящена отдельная статья (7).

Поступило в редакцию 12 марта 1942 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Якшин. Изв. Сект. платины 18 (1945), 77—93.
2. J. Eggera. Z. Elektrochemie 36, 818—23 (1930).
3. E. F. Burton, Z. G. Tsigbwall. Proc. Roy. Soc. A 158, 182 (1937).
4. A b e g g. Ann. Phys. 65, 229 (1898).
5. Н. С. Курнаков, И. А. Андреевский. Изв. Инст. физ.-хим. анализа, 2, 483 (1924).
6. E. G. Cox. J. Chem. Soc. (London) 1932, 20 (1912).
7. М. М. Якшин. ДАН СССР, 32, № 8 (1941).