

С. И. ХОРУНЖЕВКОВ

ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ЭТИЛЕНДИАМИНТЕТРАХЛОРОПЛАТИНАДИПИРИДИНАТА $[\text{EnCl}_4\text{Pt}]\text{Py}_2$

Определение начальной электропроводности соли $\text{EnCl}_4\text{PtPy}_2$ представляло некоторые трудности, вследствие того, что растворение происходило очень медленно, длилось часами, происходило быстрое разложение соли; далее замечалась потеря веса нескольких десятых миллиграмм от выделения Py . Только в закрытом сосуде устанавливалось равновесие между выделенным Py , растворенном в воздухе сосуда, и солью, и при хранении около 1 г растворенной соли, в течение нескольких дней и даже недель, не замечалось изменения электропроводности, в пределах ошибок опытов.

Измерение молекулярной электропроводности производилось при 25° . Для ускорения растворения соль быстро перетиралась в агатовой ступке а для устранения ошибок от взвешивания и от потери Py , брались навески на большие количества воды — 250 и 500 куб. см. Вода перед растворением нагревалась до 25° ; выжидалось 5 минут для принятия раствором соли температуры термостата и затем производились измерения.

Нами получены для молекулярной электропроводности величины приведенные в таблице на стр. 74.

Все определения получены из отдельных разведений, кроме $v=8000$, для которого μ определено из разведения $v=4000$.

От измерения при $v=1000$ и 2000 пришлось отказаться, так как при взбалтывании в течение более 5 часов не удавалось растворить соль. Проводимость чистого Py $\mu_{10}=0.5 \cdot 10^{-7}$ * в обратных единицах Сименса, при $d_t=0.9854 - 0.0001 \cdot (t - 16.6)$

Константа диссоциации $k=1.3 \cdot 10^{-9}$ при $t^\circ=19^\circ \text{C}^{**}$

$$\left. \begin{array}{l} k=2.3 \cdot 10^{-9} \\ k=3.10^{-9} \\ k=2.4 \cdot 10^{-9} \end{array} \right\} \begin{array}{l} 1 \\ 2 \text{ ср. } k=2.6 \cdot 10^{-9} \\ 3 \text{ при } t^\circ=25^\circ \text{C} \end{array}$$

* Noyes u. Dupertius. Walden. Landolt-Börnsteins Tabelle, 1927, p. 641.

** Mizunani, ibid., p. 658.

1 Schimdt a. Gibsons. Journ. Amer. chem Soc., 36, 1914, 1630.

2 Constam a. Wite. Amer. chem. Journ., 29., 1903, № 1.

3 Coldschmidt u. Sacher, ibid. Ту же цифру дает Ostwald. Lehrb. 2, Ausg. 2, 676.

Величины электропроводности Ру в воде мы не нашли в немецких, французских, английских и русских справочниках. В технической

$V =$	4000	5000	8000	10000	20 000 cm^2	∞
Время от начала растворения	—	1 ч. 36 м.	—	2 ч. 47 м.	53 м.	—
μ в MhO	—	17.8	—	13.4	17.8	—
Время	3 ч. 48 м.	1 ч. 46 м.	—	2 ч. 51 м.	58 м.	—
μ в MhO	41.3	21.2	—	26.2	25	—
Время	3 ч. 58 м.	20 ч. 16 м.	4 ч. 40 м.	3 ч. 23 м.	60 м.	—
μ в MhO	44.0	50.5	56.3	41.7	31.6	—
Время	20 ч. 16 м.	36 ч. 6 м.	73 ч. 15 м.	23 ч. 14 м.	26 ч. 25 м.	—
μ в MhO	50.5	61.6—65	61.5—65	42.8	50.8	—
Время	—	—	102 ч.	73 ч.	27 ч. 31 м.	—
μ в MhO	—	—	136	92—83	52.6	—
Изменение $\Delta\mu$ в начале за 10 минут	—	3.4	—	21—19.5	23.6	—
$\text{C}_5\text{H}_5\text{NHOH}$	0.57	0.74	1.18	1.48	2.96	$\mu_\infty = 238.6$
$2\text{C}_5\text{H}_5\text{NHOH}$	1.14	1.48	2.36	2.96	5.92	$K = 2.6 \cdot 10^{-9}$

энциклопедии¹ против Ру стоит черта (для μ). Constam and Wite определяет электропроводность $\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{OHNC}_5\text{H}_5$ в воде.

$v = 128$	256	512	∞
$\mu = 64.04$	66.32	68.21	72.4

Отсюда для подвижности катиона РуН для $v = \infty$ при 25° получается $a' = 46.4$; Bredig дает для $a' = 44.1$, а Coldschmidt and Sacher $a' = 44.4$. Отсюда среднее 44.6.

Для аниона ОН указанные авторы берут 174, пересчитывая на 25° . Суммируя, для $\text{C}_5\text{H}_5\text{NHOH}$ авторы дают для $\mu_\infty = 230.1$.

Мы считаем, что при 25°C для подвижности ОН следует принять 194 и тогда для μ_∞ получим $44.6 + 194 = 238.6$. Приняв для среднего $k = 2.6 \cdot 10^{-9}$ по формуле $k = \frac{\mu_v^2}{v\mu_\infty(\mu_\infty - \mu_v)}$ определяем μ_v для наших разведений, помещенные в нашей таблице в последнем ряду, для РуНОН и для 2РуНОН .

Сравнивая эти числа молекулярных проводимостей с полученными нами, мы видим, что для нашей соли, $\text{EnCl}_4\text{PtRu}_2$, проводимость лежит значительно выше 2РуНОН , для соответствующих разведений; но ниже подвижности иона Ру — 44.1.

¹ См. примечание 1 на стр. 73.

Принимая во внимание медленное растворение соли, в течение часов, значительную изменяемость проводимости соли со временем, до 2 обратных омов в минуту, неизвестные условия диссоциации самой соли, которой константа по видимому лежит значительно выше, так как соль пахнет пиридином, мы признаем величину найденной проводимости соответствующей ионному составу исследуемого комплекса.

Таким образом измерение электропроводности доказывает правильность строения формулы $[\text{EtCl}_4\text{Pt}] \text{Py}_2$.

(Поступило в Редакцию 19 февраля 1933 г.).
