

Д. И. ЭРИСТАВИ и О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

ДЕЙСТВИЕ УЛЬТРАКОРОТКИХ ВОЛН НА КОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

В 1932 г. опубликована весьма интересная работа А. А. Гринберга и Б. В. Птицына (1) «О термическом разложении аммиакатов двухвалентной платины», где авторы продолжают ряд работ Ф. Ефранма (2) и В. Бильца (3) над термической стойкостью различных аммиакатов. В результате ряда экспериментальных измерений А. А. Гринберг и Б. В. Птицын нашли, что изомеры состава $[Pt\ 2NH_3\ Cl_2]$ в зависимости от своего строения имеют различную термическую устойчивость (табл. 1). Это показывает, что энергетический уровень этих соединений различен.

Таблица 1

Ф о р м у л а	Температура начала разложения
$[Pt\ (NH_3)_2\ Cl_2]$ - цис	228°
$[Pt\ (NH_3)_2\ Cl_2]$ - транс	227°
$[Pt\ (NH_3)_2\ Br_2]$ - цис	214°
$[Pt\ (NH_3)_2\ Br_2]$ - транс	230°
$[Pt\ (NH_3)_2\ J_2]$ - цис	100°
$[Pt\ (NH_3)_2\ J_2]$ - транс	212°
$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	178°

Представлялось весьма заманчивым исследовать устойчивость этих же соединений под влиянием ультракоротких электромагнитных колебаний (УКВ). Была надежда осуществить переход от одного уровня энергии цис-изомера к другому — транс-изомера, или от димера, зеленой соли Магнуса, — к мономеру.

Кроме того, было весьма интересно проследить качественно действие этих УКВ на сложные молекулы комплексных соединений, так как до сих пор работ в этом направлении сделано не было. Можно было думать, что специфическое действие УКВ выразится в раскачивании внутрисферных заместителей комплекса и они будут, как было сказано выше, переходить из одной изомерной формы в другую. Другая возможность состояла в том, что комплексы, вследствие химического влияния на них УКВ, будут распадаться, отщепляя аммиак. Наконец, третья возможность состояла в том, что действие УКВ сводится лишь к нагреванию раствора и распад солей будет вызываться лишь термическим воздействием нагретого УКВ растворителя.

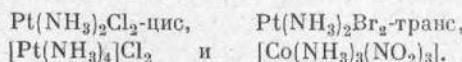
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования действия УКВ на комплексные соединения нами был смонтирован генератор по схеме Кутворда на одной лампе ГТ-5 (М-41).¹

Генератор питается от трехфазного выпрямителя кенотрона типа К-5 (3 шт.). Фильтра нет.

Самоиндукция генератора состоит из двух трубок $d=16$ мм и конденсаторного моста. Все цепи питания защищены дросселями. Дроссели из 2.5-мм проволоки по 11 витков. Диаметр дросселя 40 мм. Рабочий контур состоит из двух трубок, закороченных с одной стороны тепловым амперметром, а с другой — двумя дисками, представляющими собой конденсатор, в поле которого происходит облучение. Расстояние между дисками конденсатора можно изменять, что вызывает плавное изменение настройки. Связь между контуром и генератором постоянна. Волну мы измеряли Лейхеровой системой.

В качестве изучаемых объектов нами были взяты следующие комплексные соли:



Растворы этих солей приготавляли на дважды дистиллированной воде с удельной электропроводностью, равной $2.12 \cdot 10^{-6}$ обр. ом. За влиянием переменного электрического поля ультравысокой частоты на растворы этих солей следили по изменявшейся электропроводности. Опыты ставили следующим образом. В сосуд для измерения электропроводности по Аррениусу-Остwaldу наливали исследуемый раствор и определяли начальную электропроводность, затем крышку из эбонита, в котором установлены оба электрода, доставали из сосуда, сосуд сверху накрывали стеклянным колпачком и помещали в поле конденсатора для облучения. Облучение вели 1.5 часа, после облучения измеряли электропроводность.

Электропроводность измерялась при помощи обычной установки по Кольраушу, все измерения производились при 25° .

Опыты были проведены с частотами, соответствующими длинам волн от 2 до 10 м. Во время облучения нами было замечено, что раствор нагревался, а потому нами были проведены опыты для выяснения повышения температуры растворов этих солей в поле конденсатора при различных длинах волн. Эти опыты велись на контрольных пробах в том же сосуде. В табл. 1—б даются результаты исследования.

Сравнивая результаты всех опытов, мы видим, что с увеличением длины волны повышаются температура нагрева и соответствующая молярная электропроводность растворов; таким образом, наибольший эффект получается при длинных волнах. Однако изменение электропроводности растворов не является результатом одного лишь термического действия ультракоротких волн, а имеется также и другое, специфическое химическое воздействие. Это видно из результатов следующих опытов.

Растворы солей наливали в стеклянные пробирки с пришлифованными пробками и помещали на 1.5 часа в водяной терmostat; нагревали таким образом, чтобы изменение температуры во времени вполне соответствовало температурному изменению под действием ультракоротких волн. В табл. 7 приведены результаты одного из таких опытов.

В этих опытах ни в одном случае не обнаружили изменения электропроводности, выходящего за пределы точности измерения (точность 0.2%).

¹ У этого типа ламп (завод «Светлана») очень хорошая конструкция выводов из баллона, — анод и сетка выведены с противоположных сторон, что уменьшает начальную емкость контура генератора. Мощность генератора при форсированном режиме (до 2000 В на аноде) можно довести до 80—90 Вт, что на цоколеванных лампах получить невозможно, хотя это и сильно влияет на долговечность ламп.

Таким образом, тепловой нагрев водяного термостата не вызывает изменения в исследуемых растворах.

Таблица 2

[Pt(NH₃)₂Cl₂]-цис (0.0016M раствор)

№ опыта	Молярная электропроводность			Длина волн в метрах	Время облуч. в минутах	Temperatura, °C		
	до облуч.	после облуч.	разница			начальная	конечная	разница
1	83.12	85.00	1.88	2.8	90	13.1	18.6	5.5
2	83.12	85.15	2.03	2.8	90	13.1	18.6	5.5
3	83.12	90.62	7.50	6.0	90	13.0	44.0	31.0
4	83.12	90.54	7.42	6.0	90	13.0	44.0	31.0
5	83.12	125.62	42.50	8.8	90	12.6	56.1	43.5
6	83.12	125.70	42.58	8.8	90	12.6	56.1	43.5

Таблица 3

[Pt(NH₃)₂Br₂]-транс (0.002M раствор)

№ опыта	Молярная электропроводность			Длина волны в метрах	Время облуч. в минутах	Temperatura, °C		
	до облуч.	после облуч.	разница			начальная	конечная	разница
1	64.0	66.50	2.50	1.9	90	15.0	20.5	5.5
2	64.0	66.53	2.53	1.9	90	15.0	20.5	5.5
3	64.0	69.00	5.0	2.8	90	14.2	34.0	19.8
4	64.0	69.20	5.2	2.8	90	14.2	34.0	19.8
5	64.0	73.5	9.5	6.9	90	14.6	51.8	37.2
6	64.0	75.0	11.0	6.9	90	14.6	51.8	37.2
7	64.0	82.5	18.5	8.9	90	14.0	60.6	46.6
8	64.0	83.6	19.6	8.9	90	14.0	60.6	46.6

Таблица 4

[Pt(NH₃)₄]Cl₂ (0.006M раствор)

№ опыта	Молярная электропроводность			Длина волны в метрах	Время облуч. в минутах	Temperatura, °C		
	до облуч.	после облуч.	разница			начальная	конечная	разница
1	265.88	272.06	6.18	2.6	90	13.7	16.9	3.2
2	265.88	270.94	5.06	2.6	90	13.7	16.9	3.2
3	265.88	271.66	5.88	2.6	90	13.6	16.9	3.3
4	265.88	276.20	10.32	3.6	90	13.7	17.8	4.1
5	265.88	275.93	10.05	3.6	90	13.6	17.8	4.2
6	265.88	276.35	10.47	3.6	90	13.7	17.9	4.2
7	265.88	289.16	23.28	5.5	90	14.5	21.6	7.1
8	265.88	289.76	23.88	5.5	90	14.3	21.6	7.3
9	265.88	289.35	23.47	5.5	90	14.4	21.6	7.2

[Pt(NH₃)₄]Cl₂ (0.006M раствор)

Таблица 5

№ опыта	Молярная электропроводность			Длина волны в метрах	Время облуч. в минутах	Temperatura, °C		
	до облуч.	после облуч.	разница			начальная	конечная	разница
1	283.92	288.96	5.04	2.9	90	16.1	18.6	2.5
2	283.92	289.11	5.19	2.9	90	16.1	18.6	2.5
3	283.92	290.64	6.72	3.1	90	16.2	20.7	4.5
4	283.92	290.68	6.76	3.1	90	16.3	20.8	4.5
5	283.92	294.00	10.08	5.4	90	16.2	21.3	5.1
6	283.92	294.06	10.14	5.4	90	16.2	21.3	5.1
7	283.92	300.12	16.20	6.0	90	16.3	22.3	6.0
8	283.92	300.08	16.16	6.0	90	16.4	22.8	6.4
9	283.92	302.36	18.44	7.0	90	14.7	23.7	9.0
10	283.92	302.36	18.44	7.0	90	14.8	23.4	8.6
11	283.92	307.91	23.99	9.0	90	15.6	26.5	10.9
12	283.92	308.00	24.08	9.0	90	15.7	28.5	12.8

[Pt(NH₃)₄]Cl₂ (0.003M раствор)

Таблица 6

№ опыта	Молярная электропроводность			Длина волны в метрах	Время облучен. в минутах	Temperatura, °C		
	до облуч.	после облуч.	разница			начальная	конечная	разница
1	290.9	292.59	1.69	3.0	90	16.3	21.8	5.5
2	290.9	292.68	1.78	3.0	90	16.2	21.8	5.6
3	290.9	293.90	3.0	4.6	90	17.6	23.5	5.9
4	290.9	293.87	2.97	4.6	90	17.6	23.5	5.9
5	290.9	296.63	5.73	5.9	90	15.5	47.0	31.5
6	290.9	296.43	5.53	5.9	90	15.5	47.0	31.5
7	290.9	299.30	8.4	9.9	90	14.7	52.9	38.2
8	290.9	299.39	8.49	9.9	90	14.7	52.9	38.2

[Pt(NH₃)₄]Cl₂ — Опыт без облучения

Таблица 7

Концентр. в молях	Temperatura воды в термостате, °C						Молярная электропроводность	
	началь- ная	через 15 мин.	через 30 мин.	через 45 мин.	через 60 мин.	через 75 мин.	до	после
0.003	18.5	22.5	30.5	38.5	46.0	52.5	58.0	290.9
0.006	16.5	22.0	33.2	43.3	49.5	59.7	63.5	283.92
0.012	18.5	23.5	37.0	48.0	56.5	62.0	67.5	265.88
								265.35

Из табл. 2, 3, 4, 5 и 6 следует также, что изменение электропроводности облученных растворов имеет определенный ход, зависящий лишь от разложения солей. Реакций изомеризации замечено не было (реакция должна была идти без повышения электропроводности). Не происходило также и полимеризации с выпадением зеленой соли Магнуса. Соль первого осно-

вания Рейзе также разлагается, причем электропроводность раствора растет. Рост молекулярной электропроводности для всех трех изученных солей одинаков.

Нами были проведены опыты и такого порядка: исследуемый раствор $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ (0.012M) наливали в стеклянную пробирку; последняя вставлялась на корковой пробке в стеклянную муфту, через которую непрерывно протекала вода из водопровода (по принципу обратного холодильника). Диаметр муфты был немного больше, чем диаметр пробирки; этим достигалась маленькая толщина водяной прослойки. Исследуемый раствор с охлаждением помещали в поле конденсатора и облучали. Электропроводность исследуемых растворов увеличивалась от начальной на 8—10%.

Известно, что вокруг электрического осциллятора возникают электромагнитные волны. Передающая антenna является электрическим осциллятором: чем геометрическая длина антенны больше, тем пропорционально возрастает длина волны, испускаемая ей. Приемная антenna должна быть настроена на ту же волну, что и соответствующая ей передающая антenna. В том случае, когда период принимающей антенны в точности равен периоду передающей, то говорим, что они настроены в резонанс.

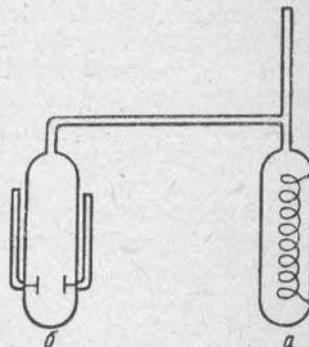
Известно также, что металлическая проволока поглощает ультракороткие волны, если размер ее равен примерно одной четверти длины ультракороткой волны. Нами были поставлены опыты в приборе, который указан на фиг. 1.

В части *a* была винная платиновая проволока длиною в 1 м. Из этой проволоки сделали однослоиную катушку; таким образом получили контур, настроенный на волну, излучаемую генератором, т. е. контур, колеблющийся с частотой облучения.

Опыты ставили следующим образом: 0.012M раствор $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ наливали в прибор с предварительно оттянутым открытым концом, который затем запаивался. Из части *a* прибора раствор переливался в часть *b*. Измеряли начальную электропроводность. Затем раствор переливали в часть *a* и оставляли стоять на 14 часов, затем опять измеряли электропроводность: последняя не изменялась. Убедившись в том, что платиновая однослоиная катушка не влияет на исследуемый раствор, переливали раствор в часть *a* для облучения в поле конденсатора ультракоротких волн; облучения вели 1.5 часа 2- и 4-метровыми волнами. Комбинированное действие ультракоротких волн и платиновой катушки не вызывало заметных изменений электропроводности раствора $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ (0.012M), тогда как без платиновой катушки ультракороткие волны действовали на раствор этой соли. Таким образом, платиновая катушка явилась своеобразным стабилизатором для раствора $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$, помещенного в поле ультракоротких волн.

В этом же приборе нами проведены опыты с раствором $[Co(NH_3)_4(NO_2)_3]$. При таком комбинированном действии облучения и платиновой катушки раствор изменял свою электропроводность от начальной на 20% в сторону увеличения, при этом раствор нагревался от начальной температуры на 6—7°.

Обсуждая результаты опытов без платинового соленоида, мы должны задать себе вопрос: возможен ли резонанс между ультракороткими волнами и облучаемыми растворами? На первый взгляд, этот вопрос можно решить отрицательно, исходя из тех соображений, что собственная частота движения



Фиг. 1.

молекул относится к значительно более высокому порядку величин, чем частота ультракоротковолнового поля. Но если мы вспомним, что частота собственных колебаний молекулярной системы определяется разностью энергий ее различных квантовых состояний и что различным возможным состояниям молекулы отвечают определенные уровни, или ступени энергии, то нужно признать, что резонанс возможен. Чем слабее электрические связи между составными частями комплексных солей, тем менее отличаются между собою уровни энергии, отвечающие возможным состояниям этого комплекса, и, следовательно, на тем более длинные волны может резонировать такая комплексная соль, так как собственные периоды комплекса будут определяться разностями его энергетических уровней.

Из нашего исследования вытекает, что действие ультракоротких волн зависит не только от действия развивающего ими тепла, но ультракороткие волны действуют и специфически.

Количественная сторона этого действия пока не изучалась, так как дозиметрия ультракоротких волн сопряжена с большими техническими трудностями.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано действие ультракоротких волн (λ от 2 до 10 м) на комплексные соли: $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ -цикло, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$ -транс, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ и $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$.

2. Найдено, что под действием ультракоротких волн происходит нагревание раствора и возрастание электропроводности этих солей.

3. Возрастание электропроводности и температуры нагрева этих солей при равных условиях тем больше, чем длиннее волна.

4. При воздействии конденсаторного поля генератора ультракоротких волн на раствор $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$, в котором находилась однослойная платиновая катушка, электропроводность этой соли увеличивается примерно на 20% от начальной; в случае соли $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ изменение электропроводности не выходит из пределов ошибок опыта.

5. Возрастание электропроводности исследуемых солей нельзя отнести только лишь за счет теплового воздействия ультракоротких волн; последние действуют также и специфически. Однако это действие ведет не к превращению одного изомера в другой или к другим внутримолекулярным перегруппировкам, а к разрушению комплекса, более интенсивному, чем при простом нагревании. Для выяснения степени специфического действия ультракоротких волн требуется постановка дальнейших экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гринберг А. А. и Птицын Б. В. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 9, 73 (1932).
2. Ephraim F. Ber. 48, 624 (1915); 50, 529 (1917); 50, 1088 (1917); 51, 644 (1918).
3. Billtz W. Z. anorg. Ch. 130, 93 (1923); W. Billtz u. H. G. Grimm, Z. anorg. Ch. 145, 63 (1925).

Поступило в редакцию
8 апреля 1938 г.