

И. И. ЧЕРНЯЕВ И М. М. ЯКШИН

О СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ГИДРАТАЦИИ ДИАМИНОВ  
ДВУХВАЛЕНТНОЙ ПЛАТИНЫ\*

Водные растворы комплексных соединений в ряде случаев не сохраняют постоянное значение молекулярной электропроводности, отвечающее при данных разбавлении и температуре строению растворенного сложного вещества, а наоборот, показывают постепенное изменение первоначального, нормального в отношении пределов, установленных А. Вернером и Миолати, значения в сторону его повышения или понижения.

Повышение значения молекулярной проводимости часто обуславливается миграцией из внутренней сферы комплекса отрицательно заряженных ионов под действием молекул растворителя, с образованием соответствующих аквасолей. Эта реакция, однако, отнюдь не единственная, ведущая к увеличению электропроводности раствора. Таким образом, в тех случаях, когда увеличение электропроводности происходит вследствие какой-либо одной из указанных реакций и не осложнено никакими побочными процессами, можно по изменению молекулярной электропроводности судить о скорости соответствующей реакции.

И. И. Черняев и С. И. Хоруженков (1), измерившие электропроводность растворов большого числа комплексных соединений платины, в начале исследования надеялись, определяя изменяемость молекулярной электропроводности  $\mu$  с течением времени, получить возможность, хотя бы не очень точно, оценить подвижность внутрисферных заместителей. Очень скоро, однако, пришлось отказаться от этой мысли. Возрастание  $\mu$  со временем  $\frac{\Delta\mu}{\Delta t}$  при измерении в сосуде для электропроводности в термостате при  $25^\circ$ , как правило, гораздо, а иногда несравнимо выше, чем при стоянии в колбе при комнатной температуре. Пестроту получаемых результатов авторы объясняют частично тем, что изменяемость  $\mu$ , повидимому, сильно повышается при нагревании, частично же тем, что она в сильной степени зависит от адсорбции комплекса на электродах. Ими же было показано, что при производстве измерений в сосудах с различными электродами можно получить совершенно разный ход изменяемости  $\mu$  со временем.

Непосредственным поводом к включению явлений адсорбции на электродах в число факторов, могущих влиять на изменение электропроводности растворов комплексных соединений, послужила работа И. И. Жукова и О. П. Шипулиной (2) об адсорбции комплексных соединений платины из их водных растворов активированным березовым углем. Полученный этими исследователями опытный материал приводит их к следующим выводам:

1.  $[\text{PtCl}_6]^-$ -ион при адсорбции углем из двухнормального раствора разрушается.

\* Доложено Сектору платины 20 февраля 1938 г.

2.  $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  даже при высоких концентрациях не адсорбируется сколько-нибудь заметно.

3. Адсорбируемость обусловлена не столько изомерией, сколько электрической конфигурацией комплекса, т. е. относительным расположением кислых и нейтральных заместителей.

4. Между адсорбируемостью и растворимостью комплекса не наблюдается видимого соответствия.

5. При одинаковой концентрации растворов неэлектролиты адсорбируются сильнее электролитов.

Эти результаты находятся в соответствии с ранее полученными Б. В. Некрасовым (3) данными в отношении адсорбции углем комплексов кобальта. Здесь также при адсорбции комплекс разрушается,  $\text{Co}^{++}$ -ион восстанавливается в  $\text{Co}^{+}$ -ион (комплексный), изомерные комплексы дают неодинаковую величину адсорбции, и неэлектролиты адсорбируются больше электролитов.

Что касается адсорбционных свойств платинированных платиновых электродов, то их изучение было начато работой А. Фрумкина и А. Донде (4), показавшими, что платиновая чернь может адсорбировать щелочь из нейтрального соляного раствора в водородной атмосфере. Ими же показано, что эта гидролитическая адсорбция зависит от рода газа, которым насыщалась платиновая чернь. Работая с 0.2 N раствором сульфата натрия, указанные авторы нашли, что в водородной атмосфере платиновая чернь адсорбировала щелочь в значительном количестве, и раствор делался сильно кислым. Платина промывалась водой для электропроводности при токе водорода до тех пор, пока реакция далее не менялась. Затем та же самая платиновая чернь обрабатывалась соответственно раствором соли или водой, но в атмосфере кислорода. При этих условиях щелочь освобождалась, и ее количество было приблизительно эквивалентно количеству кислоты, первоначально найденной в водородной атмосфере; при этом отдавалось всегда щелочи несколько меньше, чем образовывалось кислоты.

А. Фрумкину и А. Донде не удалось показать, что раствор  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  при соприкосновении с платиновой чернью приобретает щелочную реакцию при пропускании кислорода: в действительности, и при этих условиях реакция раствора становилась слабокислой.

В связи с этим небезинтересно отметить исследования С. В. Пенникова (5), доказавшего, что при приготовлении платинового гидрозоля по способу Бредига образуется в небольшом количестве гексагидроксоплатиновая кислота  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ , которая и является причиной устойчивости золя.

Большая работа по исследованию адсорбционных свойств платинированного платинового электрода была проделана И. М. Кольтгофом и Т. Камеда (6). Этим исследователям, однако, не удалось воспроизвести результаты, полученные А. Фрумкиным и А. Донде с крупнозернистой платиновой чернью. Видоизменяв условия опыта и взяв в качестве активной поверхности платиновую пластинку размером  $3.5 \times 2.5$  см, свернутую в цилиндр и вмонтированную в пирексовый сосуд (имеющий форму электролитного сосуда для потенциометрических измерений), названные авторы произвели ряд не только качественных наблюдений, но и точных количественных измерений адсорбционных свойств этой пластиинки. Последняя предварительно покрывалась (за три раза) черным слоем платины путем осторожного электролиза в ванне с платинохлористово-водородной кислотой, затем промывалась водой для электропроводности ( $\chi_{25^\circ} = 1 \cdot 10^{-6}$ ) в воздухе, а под конец — в водороде до тех пор, пока реакция воды не становилась более неизменной. Качественные опыты с растворами  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  показали, что эти растворы —

при пропускании сквозь электродный сосуд водорода — становятся более или менее кислыми по метилоранжу. Если же удалить из сосуда раствор, сохраняя в нем водородную атмосферу, и, наполнив сосуд водой, пропускать через нее кислород, то наблюдается появление щелочной реакции по тимолблau и в большинстве случаев по тимолфталеину.

Замечательно, что после продолжительного промывания в кислороде вода в электродном сосуде всегда делается очень слабокислой ( $\text{pH} = 5.4-5.6$ ), вода же для электропроводности после промывания с тем же самым газом в пирексовой склянке в отсутствии платины имеет  $\text{pH}$  около 6.8. Вероятно, и здесь образовывались следы  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ .

Специальными опытами было установлено, что адсорбционное равновесие при пропускании как водорода, так и кислорода достигается в 10 мин.

Результаты количественных опытов приводятся в табл. 1.

Таблица 1

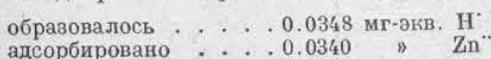
Адсорбция различных растворов платинированной платиной в атмосфере водорода и кислорода

| Исследуемый раствор            | Пошло мл 0.01 N NaOH на титрование 25 мл раствора и промывных вод из электродного сосуда в атмосфере водорода | Пошло мл 0.01 N HCl на титрование промывных вод из электродного сосуда в атмосфере кислорода |
|--------------------------------|---|--|
| 0.1 N KCl                      | 0.32  | 0.33   |
| 0.05 M $\text{K}_2\text{SO}_4$ | 0.40  | 0.30   |
| 0.1 N NaCl                     | 0.37  | 0.36   |
| 0.05 M $\text{CaCl}_2$         | 0.29  | 0.24   |

Полученные данные были хорошо воспроизводимы. Как видно из них, адсорбированные платинированной платиной в водородной атмосфере ионы щелочных и щелочноземельных атомов почти полностью освобождались в атмосфере кислорода.

Еще более тщательно были поставлены опыты с растворами  $\text{ZnSO}_4$  различных концентраций. В водородной атмосфере картина адсорбции была подобна описанной в предыдущих опытах: после пропускания водорода растворы в электродном сосуде становились гораздо более кислыми, чем были до обработки их водородом. Однако после промывания электрода в водороде и обработки его кислородом вода приобретала лишь очень слабую щелочную реакцию и содержала лишь следы цинка: адсорбированный цинк давал с кислородом нерастворимую в воде окись. При обработке электрода 0.1 N HCl в токе кислорода цинк полностью переходил с электрода в раствор.

Работая с 0.01 M  $\text{ZnSO}_4$ , авторы показали, что количество появляющееся в растворе  $\text{H}^+$ -иона, определенное титрованием с метилротом и применением первоначального соляного раствора в качестве свидетеля, в точности эквивалентно количеству адсорбированного электродом  $\text{Zn}^{++}$ -иона, определенному весовым путем в виде разности в содержании цинка в растворе до и после адсорбции. При 0.05 M  $\text{ZnSO}_4$  в водородной атмосфере



Наиболее вероятное объяснение всех отмеченных фактов, повидимому, таково. В водородной атмосфере вокруг платиновых частиц образуется двойной электрический слой: металл заряжается отрицательно и окружается со стороны жидкости положительно заряженными  $\text{H}^+$ -ионами.

Адсорбция катиона соли из раствора состоит в том, что некоторое количество этих катионов выталкивает из двойного слоя эквивалентное количество  $\text{H}^+$ -ионов. Таким образом, адсорбированные ионы входят в состав двойного электрического слоя,  $\text{H}^+$ -ионы обуславливают соответствующую кислотность соляного раствора. При удалении водорода из окружающей среды электрод разряжается, а ионы двойного слоя трансформируются в молекулярный водород и в атомы соответствующего металла. При пропускании кислорода металл окисляется в окись; дальнейший ход процесса зависит от отношения образовавшегося окисла к воде.

Эти же авторы изучили отношение растворов  $\text{HCl}$  к платинированному электроду. Они работали с  $0.01 N$ ,  $0.002 N$ ,  $0.001 N$  и  $0.0005 N$   $\text{HCl}$  и установили, что в водородной атмосфере нет даже следов адсорбции кислоты. В кислородной же атмосфере имеет место эквивалентная адсорбция  $\text{H}^+$  и  $\text{Cl}^-$ -ионов. Для иллюстрации величины адсорбции приводим полученные авторами результаты с 35 мл раствора (табл. 2).

Таблица 2  
Адсорбция  $\text{HCl}$  платинированной платиной  
в кислороде

| Концентрация $\text{HCl}$ ( $N$ ) |          | Количество адсорбированной $\text{HCl}$ |          |
|-----------------------------------|----------|---|----------|
| начальная                         | конечная | миллимоли                               | проценты |
| 0.00978                           | 0.00946  | 10.2                                    | 3.2      |
|                                   | 0.00951  | 9.5                                     | 2.7      |
|                                   | 0.00950  | 9.7                                     | 2.8      |
|                                   | 0.00468  | 7.7                                     | 4.4      |
| 0.00490                           | 0.00081  | 3.9                                     | 12       |
| 0.00092                           | 0.00039  | 3.7                                     | 22       |
| 0.00050                           |          |   |          |

Столь же сильно адсорбируется едкий натр в водородной атмосфере. Максимум адсорбции наблюдается при конечной концентрации раствора около  $0.0007 N$   $\text{NaOH}$ .

Результаты исследования приведены в табл. 3.

Таблица 3  
Адсорбция  $\text{NaOH}$  платинированной платиной  
в водороде

| Начальная концентрация $\text{NaOH}$ (в $N$ ) | Объем взятого раствора | Конечная концентрация | Количество адсорбированного $\text{NaOH}$ (миллимоли) |
|---|------------------------|-----------------------|---|
| 0.00992                                       | 35                     | 0.00986               | 2.1   |
| 0.00978                                       | 20                     | 0.00963               | 3.0   |
| 0.0049  | 35                     | 0.00482               | 4.1   |
| 0.0010  | 35                     | 0.00086               | 4.8   |
| 0.0010  | 20                     | 0.00072               | 5.4   |
| 0.0008  | 35                     | 0.00066               | 5.3   |
| 0.0005  | 35                     | 0.00037               | 4.8   |
| 0.0002  | 35                     | 0.00011               | 3.6   |
| —   | —                      | 0.00012               | 3.4   |
| 0.00012                                       | 35                     | 0.00005               | 2.5   |
| 0.00017                                       | 20                     | 0.00002               | 2.7   |

При одновременном наличии в растворе хлористого натрия адсорбция едкого натра возрастает, причем в присутствии больших количеств

$\text{NaCl}(3N)$  максимум на изотерме адсорбции  $\text{NaOH}$  исчезает [подробности см. (6)].

В кислородной атмосфере платинированный платиновый электрод явно поглощает едкий натр из раствора. Но это не настоящая адсорбция, так как количество исчезающего из раствора основания тем больше, чем дольше пропускается кислород. Это видно из табл. 4.

Таблица 4  
Кажущаяся адсорбция  $\text{NaOH}$  платинированной Pt  
в кислороде

|   |       |       |       |       |        |
|---|-------|-------|-------|-------|--------|
| Концентрация основания ( $N$ ) . . . . .                  | 0.01  | 0.001 | 0.001 | 0.001 | 0.0001 |
| Продолжительность пропускания кислорода в часах . . . . . | $1/6$ | $1/6$ | 3.5   | 24    | $1/6$  |
| Убыто $\text{NaOH}$ из раствора (миллимоли) . . . . .     | 2.8   | 1.8   | 3.2   | 4.4   | 0.36   |

Такое ненормальное поведение может быть объяснено реакцией между платиновой чернью и кислородом: образующаяся сильная  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$  нейтрализует часть основания в растворе. Чем больше пропускается кислорода, тем больше образуется кислоты, и тем больше нейтрализуется основание. Правильность этой интерпретации доказывается специальными опытами.

В согласии с этой точкой зрения находятся полученные нами ненормальные значения молекулярной электропроводности растворов  $\text{NaOH}$  при измерении ее с платинированными платиновыми электродами при  $25^\circ\text{C}$  (табл. 5).

Таблица 5  
Молекулярная электропроводность ( $\mu_v$ )  $\text{NaOH}$  при различных разбавлениях ( $v$ )

| $v$ л/моль . . . . .                                 | 500   | 1000  | 2000  | 4000  | 8000 | $\chi_{\text{H}_2\text{O}}^{25^\circ}$ |
|--|-------|-------|-------|-------|------|--|
| $\mu_v^{25^\circ} \Omega^{-1} \text{см}^2$ . . . . . | 244.1 | 194.3 | 179.1 | 143.2 | 134  | $3.75 \cdot 10^{-6}$                   |

По мере разбавления раствора молекулярная проводимость, вместо нормального роста, показывает падение. Причину этого падения мы видим отчасти в образовании за счет растворенного кислорода гексагидроксоплатиновой кислоты и замены  $\text{OH}^-$ -иона  $[\text{Pt}(\text{OH})_6]^{2-}$ -ионом с меньшей подвижностью.

Интересно, что такую же картину падения дают и растворы хлорида, платедихлорамидотриамина  $3\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$ , полученного И. И. Черняевым (табл. 6). Электропроводность этих растворов сильно возрастала со временем.

Таблица 6  
Молекулярная электропроводность  $3\text{NH}_3\text{NH}_2\text{Cl}_2\text{PtCl}$   
при различных разбавлениях

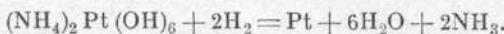
| $v$ л/моль . . . . .                                 | 500 | 1000 | 2000 | 4000 | 8000 | 16 000 |
|--|-----|------|------|------|------|--------|
| $\mu_v^{25^\circ} \Omega^{-1} \text{см}^2$ . . . . . | 124 | 113  | 86   | 77   | 70   | 61     |
| $\mu_v^{25^\circ}$ спустя 24 часа                    | —   | —    | 282  | 260  | 248  | 140    |

Рост  $\mu$  с течением времени, понятно, объясняется реакцией присоединения воды и отщеплением  $\text{OH}^-$ -иона, тогда как падение  $\mu$  по мере разбавления растворов — заменой  $\text{OH}^-$ -иона  $\text{Pt}(\text{OH})_6^{2-}$ -ионом, образующимся, как и в случае с  $\text{NaOH}$ , из металла электрода и растворенного кислорода, так как лишь первый раствор был приготовлен из навески, а остальные получались разбавлением этого исходного раствора.

Наконец, особый интерес для нашей темы в цитируемой работе Кольтгофа и Камеды имеет изучение поведения растворов хлористого аммония. По аналогии с растворами  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$  и др. следовало ожидать, что платинированный электрод в водородной атмосфере будет адсорбировать  $\text{NH}_4^+$ -ион. Работая с  $1N$ ,  $0.1N$  и  $0.005N$  растворами  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , авторы нашли, что в водороде реакция делается, хотя и весьма слабо, более кислою (колориметрическое измерение  $\text{pH}$ ), но разница в кислотности против первоначальных растворов была настолько незначительна, что определить ее титрованием было невозможно. Наоборот, растворы  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , обработанные кислородом в электродном сосуде, делались явно кислыми, причем образовывалось тем больше кислоты, чем дольше пропускался около электрода кислород. Наблюденные факты объясняются также образованием  $\text{H}_2\text{Pt}(\text{OH})_6$ , слабо растворимой в воде и остающейся в большей своей части на поверхности электрода. Эта кислота реагирует с  $\text{NH}_4^+$ -ионом, образуя нерастворимую аммонийную соль:



Раствор делается кислым, и  $\text{HN}_3^-$ -ион из него удаляется. Если это действительно так, то нужно ожидать, что после промывания электрода водой в кислородной атмосфере вода получит щелочную реакцию, если продолжать промывание в атмосфере водорода, потому что платиновая кислота будет восстанавливаться:



В действительности было найдено следующее: первое промывание в водороде дало кислую реакцию; затем, если снова наполнить сосуд водой, реакция делается сильно щелочной (посредством неслеровского реактива легко было обнаружить присутствие значительных количеств аммиака). Появление кислой реакции при первом промывании находится в соответствии с тем обстоятельством, что, как показали те же авторы, сильные кислоты адсорбируются платинированной платиной в атмосфере кислорода и не адсорбируются в атмосфере водорода. Лишь затем идет восстановление аммонийной соли и выделение аммиака.

Дальнейшее изучение адсорбционных свойств платинированного электрода было предпринято группой советских исследователей. А. Шлыгин, А. Фрумкин и В. Медведовский (7) определяли адсорбцию электролита платинированным платиновым электродом, меняя потенциал электрода, насыщенного водородом, подводя к нему осторожно кислород. Не вдаваясь в подробности этого исследования, отметим лишь, что авторы определяли во всех случаях лишь изменение концентрации  $\text{H}^+$ - и  $\text{OH}^-$ -ионов в растворе. Эффекты адсорбции были слишком малы, чтобы можно было проследить адсорбцию нейтральных солей.

Цитированные работы дают полное основание сделать вывод, что адсорбция на электродах из растворов нейтральных солей не должна заметно влиять на величину их электропроводности.

Акад. Н. С. Курнаков (8) более 40 лет тому назад указывал, что:

«Комплексы сложной соли проявляют известную степень устойчивости не только в твердом, но и в растворенном состоянии, причем реакции как присоединения, так и отнятия воды протекают более или менее медленно и становятся доступными наблюдению. Поэтому ближайшее исследование

дование названных превращений представляет большой интерес для изучения динамики растворенного вещества».

Эти превращения представляют интерес и поныне; несмотря на обилие работ, проблема динамики превращений растворенного вещества остается актуальной проблемой общей химии. В частности, для комплексных соединений особый интерес приобретает этот вопрос в связи с предложенной Б. В. Некрасовым (9) теорией изомеризации комплексных соединений, где необходимость изучения гидролиза комплексных соединений отмечена особо. Нам кажется, что метод измерений электропроводности, по крайней мере в частных случаях, вполне может быть применен для изучения поведения вещества в растворе.

Поэтому возникает необходимость проверки того, насколько явления адсорбции на электродах изменяют величину электропроводности раствора нейтральной соли.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом для выяснения поставленного вопроса наиболее удобно взять такое вещество, изменение электропроводности которого вызывалось бы реакцией, в отношении которой не возникало бы никаких сомнений, причем эта реакция, сверх того, не осложнялась бы, по возможности, никакими побочными процессами. Подобной реакцией, по нашему мнению, является гидратация платодиаминов [ср. (10)], например



#### БИСАМИНОХЛОРПЛАТИНА



Первые разведочные опыты были поставлены с растворами соли Пейроне. Сосуды, служившие для приготовления растворов, промывались весьма тщательно водой для электропроводности до тех пор, пока проба промывной воды, взятая в сосуд с электродами, не показывала заметной разницы с водой для электропроводности, служившей для промывания. Сами электродные сосуды промывались водой для электропроводности до тех пор, пока налитая в них порция воды не меняла значения удельной электропроводности после выдерживания в термостате в течение 10—15 мин. и после 2—3-кратного пропускания через сосуд тока.

Аппаратура и методика определения электропроводности в основном ничем не отличались от описанных в цитированной выше работе И. И. Черняева и С. И. Хорунженкова (1).

Навески соли для приготовления растворов определенной концентрации брались из препарата, приготовленного одним из нас (И. И. Черняевым) с особой заботой о его чистоте. Соль перекристаллизовывалась из воды, содержащей HCl, затем из воды, содержащей NH<sub>3</sub>, и, наконец, снова из воды, содержащей HCl, для очищения ее от полимеров. Рассчитанная навеска переносилась из боксы в промытую мерную колбу, которая затем доливалась до метки водой; удельная электропроводность последней была перед этим только что измерена. Раствор в колбе возможно быстро тщательно перемешивался, а затем им после 5—6-кратного ополаскивания сосуда с электродами наполнялся этот последний. Перед наполнением сосуда исследуемым раствором производилось испытание его на чистоту (см. выше). Исследуемым раствором наполнялись два сосуда одинаковой емкости (10 мл): один с платиновыми гладкими электродами, а другой — с такими же платинированными; размеры электродов 2.25 × 1.0 см.

Наполненные сосуды и мерная колба с исследуемым раствором помещались в термостат, где в течение всего опыта поддерживалась постоянная температура с точностью до  $0.05^{\circ}\text{C}$ . Электропроводность раствора измерялась через каждые 5 мин. по секундомеру, поочередно то в одном, то в другом сосуде.

Результаты, полученные нами для растворов соли Пейроне при  $25^{\circ}\text{C}$ , приводятся в табл. 7.

Таблица 7  
Молекулярная электропроводность водных растворов соли  
Пейроне

$$[(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}]; \quad M = 300.21; \quad t^{\circ} = 25^{\circ}\text{C}; \\ \times \frac{25^{\circ}}{\text{H}_2\text{O}} = 1.767 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$$

| $v = 2000 \text{ л/моль}$ |         |         |            | $v = 4000 \text{ л/моль}$ |         |         |            |
|---------------------------|---------|---------|------------|---------------------------|---------|---------|------------|
| сосуд 1                   |         | сосуд 3 |            | сосуд 1                   |         | сосуд 3 |            |
| мин.                      | $\mu_v$ | мин.    | $\mu_v$    | мин.                      | $\mu_v$ | мин.    | $\mu_v$    |
| 20                        | 2.81    | 25      | 3.79       | 20                        | 2.16    | 25      | 3.05       |
| 30                        | 5.22    | 35      | 5.63       | 30                        | 3.36    | 35      | 5.06       |
| 40                        | 6.95    | 45      | 7.71       | 40                        | 6.67    | 45      | 6.48       |
| 50                        | 9.16    | 55      | 9.54       | 50                        | 8.49    | 55      | 8.38       |
| 60                        | 11.13   | 65      | 11.59      | 60                        | 10.45   | 65      | 10.41      |
| 70                        | 13.36   | 75      | 13.55      | 70                        | 12.99   | 75      | 11.79      |
| 80                        | 14.77   | 85      | 15.67      | 80                        | 15.05   | 85      | 13.86      |
| 90                        | 17.43   | 95      | 17.04      | 90                        | 17.66   | 95      | 16.49      |
| 100                       | 19.32   | 105     | 18.95      | 100                       | 20.40   | 105     | 18.59      |
| 110                       | 20.82   | 115     | 20.99      | 110                       | 21.83   | 115     | 20.04      |
| 120                       | 22.94   | 210     | 37.61      | 120                       | 24.05   | 265     | 47.47      |
| 205                       | 38.57   | 215     | 39.11      | 260                       | 52.80   | 270     | 48.62      |
|                           |         |         | (из колбы) |                           |         |         |            |
| 1200                      | 104.30  | 1207    | 101.99     | 290                       | 57.82   | 285     | 51.46      |
| 2660                      | 124.53  | 2655    | 116.66     | 1450                      | 147.1   | 1460    | 133.53     |
|                           |         | 2665    | 118.17     |                           |         | 1500    | 135.57     |
|                           |         |         | (из колбы) |                           |         | 1505    | 140.5      |
|                           |         |         |            |                           |         |         | (из колбы) |

В первой колонке таблицы приводится число минут, протекших с момента внесения навески в воду до соответствующего измерения электропроводности раствора; во второй колонке — последовательные значения молекулярной электропроводности  $\mu_v$ , выраженные в  $\Omega^{-1} \text{ см}^2$ . Цифры первой и второй колонок относятся к раствору, помещенному в сосуд 1 с платинированными электродами. Третья и четвертая колонки содержат подобные же значения, но для раствора, помещенного в сосуд 3 с гладкими платиновыми электродами. Эти четыре колонки относятся к раствору 1 : 2000  $M$ . Остальные четыре колонки показывают изменение молекулярной электропроводности раствора 1 : 4000  $M$ . Значения цифр после сказанного ясны из таблицы. Оба раствора приготовлены из отдельных навесок соли.

Полученные данные схематически нанесены на график (фиг. 1).

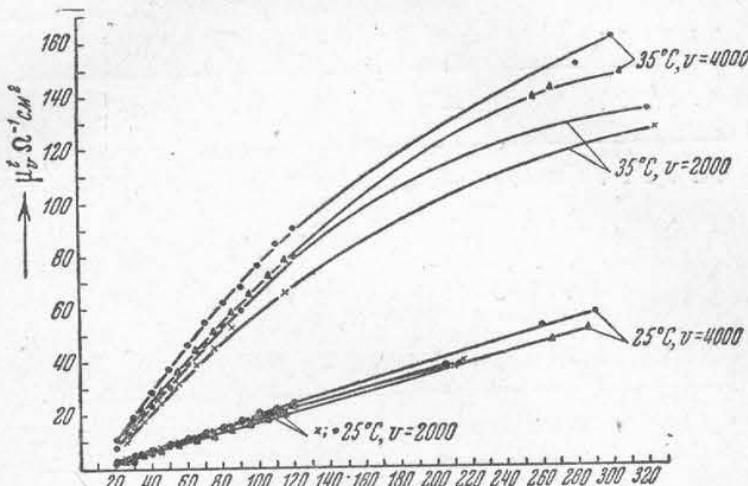
Из сопоставления цифр и анализа диаграммы можно сделать следующие выводы:

1. Изменение  $\mu_v$  с течением времени в сосуде с гладкими электродами идет медленнее, чем в сосуде с платинированными электродами, при одном и том же разбавлении.

2. Кривая изменения  $\mu_v$  для разбавления 1 : 4000 должна бы идти выше кривой для разбавления 1 : 2000. В действительности, для сосуда 1 значения  $\mu_v$  для менее концентрированного раствора с начала опыта и до 70-й минуты лежат ниже соответствующих значений для более концентрированного раствора. Лишь начиная с 80-й минуты, кривая более слабого раствора идет выше кривой более концентрированного раствора.

3. В сосуде 3 с гладкими электродами это отставание кривой для  $v=4000$  сравнительно с кривой для  $v=2000$  еще не выравнялось и к 115-й минуте.

4. Продолжения полученных кривых в сторону начала опыта пересекут ось абсцисс не в начале координат, как бы то следовало для растворов



Фиг. 1. Молекулярная электропроводность водных растворов соли Пейроне при 25 и 35° С.

ров неэлектролитов. Последнее обстоятельство объясняется тем, что для возможно быстрого растворения соли необходимо сильное встряхивание раствора, а в это время он не находится при температуре термостата, что ведет к некоторому снижению всех кривых. Кроме того, не остаются без влияния и явления адсорбции на электродах.

При  $v=2000$ , раствор из сосуда 3 по истечении 2655 мин. от начала опыта и после замера  $\mu_v=116.66$  был вылит и заменен свежим раствором из стеклянной колбы. На 2666-й минуте была определена электропроводность этого раствора  $\mu_v=118.17$ . При сопоставлении этой цифры с  $\mu_3^{2655}=116.66$  и  $\mu_1^{2660}=124.53$ , оказывается, что она довольно точно ложится на кривую  $\mu_v$  для сосуда 3 и не укладывается на кривую для сосуда 1.

То же самое было проделано с раствором  $v=4000$  на 265-й минуте после начала опыта. Первоначальный раствор после замера электропроводности  $\mu_3^{265}=47.47$  был вылит из сосуда 3 и заменен свежей порцией раствора из стеклянной колбы.  $\mu_3^{270}$  этого раствора оказалось равным 48.62, что близко к кривой сосуда 3 и не подходит к кривой сосуда 1. По истечении 1500 мин. от начала опыта раствор в сосуде 3 показал  $\mu_v^{1500}=135.57$ . Сейчас же после замера раствор был вылит из сосуда и последний наполнен свежей порцией из колбы.  $\mu_v^{1505}=140.5$ , тогда как в сосуде 1  $\mu_v^{1450}=147.1$ .

Полученные нами значения  $\mu_v$  для растворов соли Пейроне согласуются с данными Дрю с сотрудниками (11) (табл. 8).

Таблица 8

Сопоставление данных авторов с данными Дрю для электропроводности растворов соли Пейроне

| $t$ в мин.     | 66    | 193  | 1397  | Разбавление | Кем измерено                      |
|----------------|-------|------|-------|-------------|-----------------------------------|
| $\mu_{1234}^t$ | 14.4  | 36.8 | 86.0  | $v = 1234$  | Дрю                               |
| $t$ в мин.     | 65    | 210  | 1207  |             | И. И. Черняев<br>и<br>М. М. Якшин |
| $\mu_{2000}^t$ | 11.6  | 37.6 | 102.0 | $v = 2000$  |                                   |
| $t$ в мин.     | 65    | —    | 1460  |             | И. И. Черняев<br>и<br>М. М. Якшин |
| $\mu_{4000}^t$ | 10.41 | —    | 133.5 | $v = 4000$  |                                   |

Таблица 9

Электропроводность растворов соли Пейроне

$[(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}]$ ;  $M = 300.21$ ;  $t^\circ = 35^\circ\text{C}$ ;

$$\times \frac{35^\circ}{\text{H}_2\text{O}} = 2.861 \cdot 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ см}^{-1}$$

| $v = 2000$ л/моль |         |         |                      | $v = 4000$ л/моль |         |         |                      |
|-------------------|---------|---------|----------------------|-------------------|---------|---------|----------------------|
| сосуд 1           |         | сосуд 3 |                      | сосуд 1           |         | сосуд 3 |                      |
| мин.              | $\mu_v$ | мин.    | $\mu_v$              | мин.              | $\mu_v$ | мин.    | $\mu_v$              |
| 20                | 7.79    | 25      | 10.68                | 20                | 10.93   | 25      | 14.16                |
| 30                | 15.71   | 35      | 17.77                | 30                | 19.10   | 35      | 20.71                |
| 40                | 23.61   | 45      | 25.15                | 40                | 28.68   | 45      | 28.18                |
| 50                | 30.88   | 55      | 32.06                | 50                | 37.60   | 55      | 36.57                |
| 60                | 39.00   | 65      | 39.65                | 60                | 46.03   | 65      | 44.24                |
| 70                | 45.92   | 75      | 45.47                | 70                | 54.78   | 75      | 51.57                |
| 80                | 53.17   | 85      | 53.04                | 80                | 61.92   | 85      | 58.29                |
| 90                | 59.18   | 95      | —                    | 90                | 68.82   | 95      | 65.38                |
| 100               | —       | 105     | —                    | 100               | 76.14   | 105     | 72.71                |
| 110               | —       | 115     | 69.85                | 110               | 83.94   | 115     | 78.51                |
| 120               | 78.82   | —       | —                    | 120               | 90.14   | —       | —                    |
|                   | —       | —       | —                    | 260               | 151.81  | 255     | 139.70               |
| 320               | 135.06  | 325     | 127.78               | 300               | 161.3   | 265     | 143.02               |
|                   | —       | —       | —                    | —                 | —       | 305     | 149.36               |
|                   | —       | 330     | 130.61<br>(из колбы) | —                 | —       | 310     | 155.85<br>(из колбы) |
| 1435              | 170.3   | 1440    | 187.03(?)            | 1.360             | 213.2   | 1365    | 189.64               |
|                   | —       | 1445    | 152.29<br>(из колбы) | 1.620             | 220.06  | 1370    | 189.64<br>(из колбы) |
| 1730              | 173.54  | 1450    | 152.29               | 1710              | 220.06  | 1615    | 192.4                |
| 2725              | 178.53  | 2740    | 152.29               | 2820              | 232.10  | 1620    | 193.3<br>(из колбы)  |
|                   | —       | —       | —                    | 3010              | 234.2   | 2805    | 192.4                |

Ненормальное понижение молекулярной электропроводности с разбавлением на 65—66-й минуте, вероятно, объясняется адсорбцией, сильно

сказывающейся при малых значениях электропроводности и совершенно незаметной при больших значениях  $\mu_v^t$ , приобретенных растворами в дальнейшем.

Желая проследить влияние температуры на изменение электропроводности, мы поставили серию опытов с растворами соли Пейроне при 35°C.

Полученные результаты приведены в табл. 9.

Эти данные также нанесены на график (фиг. 1).

Сравнивая ход кривых изменения  $\mu_v$  во времени при 35°C с таковым при 25° С, можно отметить следующее:

1. Кривые для значений  $\mu_v$ , полученных в сосуде 3 (с гладкими электродами), также лежат ниже соответствующих кривых для сосуда 1 с платинированными электродами.

2. Обе кривые для  $v = 4000$  идут выше кривых для  $v = 2000$ . Причину этого гораздо более правильного взаимного положения кривых, чем для кривых при 25°, мы видим в том, что при увеличившихся абсолютных значениях  $\mu$ , для всех моментов времени понижение кривых, вызываемое явлениями адсорбции, оказывается гораздо менее.

3. Экстраполируя кривые в сторону начала координат, мы видим, что они пересекают ось времени также вправо от начала координат. Здесь период растворения оказывается еще резче.

Раствор 1 : 2000 M после замера  $\mu_{2000}^{325}$  на 326-й минуте был слит из сосуда 3 и заменен свежей порцией из мерной колбы. На 331-й минуте этот раствор дал  $\mu_{2000}^{330} = 130.61$ . То же самое было сделано после истечения 1440-й минуты. Здесь близкого совпадения значений не получилось. Замер, сделанный на 2741-й минуте, дал то же значение для  $\mu_v$ , что и на 1446-й минуте, т. е. дальнейшего заметного роста молекулярной электропроводности уже не наблюдалось.

Подобные же манипуляции были проделаны и с раствором 1 : 4000 M. Полученные результаты сопоставлены в табл. 10.

Таким образом, и здесь значения  $\mu_v^t$ , полученные при замере электропроводности раствора, находящегося в мерной колбе, достаточно близко совпадают со значениями  $\mu_v^t$  раствора той же концентрации, но находящегося в сосуде с гладкими платиновыми электродами, и не совпадают со значениями  $\mu_v^t$  этого же раствора, находящегося в сосуде с платинированными электродами.

Соль Пейроне при тех концентрациях растворов, с которыми мы работали, при комнатной температуре растворяется относительно медленно. Не желая вносить добавочных осложнений, мы старались переводить всю плавку в раствор, не повышая температуру раствора выше температуры опыта. И здесь мы натолкнулись на другое затруднение: было очень трудно получить в параллельных опытах хорошо сходящиеся значения  $\mu_v^t$ , особенно в первые моменты измерений. При малых абсолютных значениях молекулярной электропроводности этой соли сравнительно небольшие уклонения в значениях двух параллельных опытов для одних и тех же моментов времени дают громадное относительное расхождение. Избежать же этих уклонений, обусловливаемых неодинаковой длитель-

Таблица 10  
 $v = 4000$  л/моль; сосуд 3

| Первоначальная порция |           | Свежая порция из колбы |           |
|-----------------------|-----------|------------------------|-----------|
| мин.                  | $\mu_v^t$ | мин.                   | $\mu_v^t$ |
| 305                   | 149.36    | 310                    | 155.85    |
| 1365                  | 189.64    | 1370                   | 189.64    |
| 1615                  | 192.40    | 1620                   | 193.30    |
| 2805                  | 192.40    | —                      | —         |

ностью периода растворения, неодинаковой крупностью кристаллов, различиями в температуре воздуха помещения, неизбежными ошибками при взвешивании (особенно малых навесок) и отмеривании объемов, неточностей в определении собственной электропроводности воды и пр., очень трудно. С течением времени, по мере роста абсолютных значений, эти отклонения начинают сказываться гораздо менее.

Для иллюстрации приводим некоторые данные из ряда проделанных опытов по сравнению значений  $\mu_v^t$  в сосуде с гладкими платиновыми электродами и в мерной колбе (табл. 11).

Таблица 11

Влияние характера электродов на значения электропроводности

$$v = 2000; t^\circ = 25^\circ$$

$$\mu_{2000}^{2930} = 117.37$$

Проба раствора взята из колбы, стоявшей вне термостата, при температуре комнатного воздуха

$$v = 4000; t^\circ = 25^\circ$$

Замер в сосуде с гладкими электродами:  $\mu_{4000}^{1540} = 130.1$   
Свежая порция раствора из колбы:  $\mu_{4000}^{1545} = 126.8$

Пробы раствора из другой навески:

Замер в сосуде с гладкими электродами:  $\mu_{4000}^{1545} = 131.8$   
Свежая порция раствора из колбы:  $\mu_{4000}^{1565} = 128.9$

$$v = 4000; t^\circ = 35^\circ$$

Замер в сосуде с гладкими электродами:  $\mu_{4000}^{190} = 115.5$   
Свежая порция раствора из колбы:  $\mu_{4000}^{193} = 120.7$

Все приведенные данные, хотя и не совпадают, но достаточно точно согласуются с подробными протокольными записями приведенных выше опытов.

Таким образом, можно считать установленными следующие положения:

1. Полученные данные подтверждают ранее сделанные наблюдения о зависимости изменения величины молекулярной электропроводности во времени как от температуры, так и от характера поверхности электродов.

2. Подтверждается также указание, сделанное Вернером и Миолати (12), о том, что в водном растворе соли Пейроне наступает равновесие, которое, вероятно, зависит от количества воды. По Вернеру и Миолати, при разбавлении  $v = 1000$  и  $25^\circ$  примерно на 180—190-й минуте достигается значение  $\mu_{1000} = 21.87$ , которое при дальнейшем стоянии более не изменяется. Мы не ставили опыта с раствором такой концентрации, но при  $v = 2000$ ,  $v = 4000$  и  $25^\circ$  мы не наблюдали достижения максимального значения  $\mu$  не только на 180—200-й минуте, но и на исходе вторых суток. Однако при  $35^\circ$  при обоих указанных разбавлениях достигалось максимальное значение  $\mu_{\max}$ , именно  $\mu_{\max}^{2000} = 152$  на 1445-й минуте (через сутки) и  $\mu_{\max}^{4000} = 192—193$  на 1615-й минуте (несколько больше суток).

3. Доказана ничтожная роль адсорбционных процессов на поверхности гладких платиновых электродов и практически полное тождество

значений  $\mu_v^t$ , полученных при стоянии раствора в сосуде с гладкими платиновыми электродами, с соответственными значениями  $\mu$  раствора, хранившегося в отсутствии электродов, но при тех же температурных условиях.

4. Последнее дает основание принять кривые изменения  $\mu_v$  во времени, полученные с гладкими платиновыми электродами, за кривые скорости гидратации диаминов.

Разрешив этот основной методологический вопрос и проверив на опытах с солью Пейроне принятую методику работы, мы приступили к изучению поведения в водном растворе платодиаминов, отличающихся друг от друга как кислыми, так и нейтральными заместителями координационных мест, а также в некоторых случаях и строением. Большая часть испытанных веществ была синтезирована В. И. Горемыкиным, причем многие из них вообще синтезированы впервые. Считаем своим приятным долгом выразить В. И. Горемыкину сердечную благодарность за предоставление материала для настоящей работы.

### ДИАМИНОДИХЛОРОПЛАТИНА $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$

Определения электропроводности сделаны только при  $25^\circ$  и при разбавлениях  $v_1 = 2000$  и  $v_2 = 4000$ . Полученные результаты приведены в табл. 12.

По литературным источникам определение молекулярной электропроводности этого соединения производили Вернер и Миолати (loc. cit.) и Эмиль Петерсен (13).

Первые из названных исследователей натолкнулись на экспериментальное затруднение, заключающееся в необыкновенно медленном растворении этой соли в воде. Для получения растворов  $0,002 M$  и  $0,001 M$  необходимо было длительное нагревание. Поэтому невозможно было определить начальное значение электропроводности. Вернер и Миолати дают для разбавления  $v = 500$  значение электропроводности хлорида 2-го основания Рейзе  $\mu_{500} = 22.61$  и  $\mu_{1000} = 22.42$ . Эмиль Петерсен же для разбавления  $v = 1000$  наблюдал следующие изменения  $\mu_{1000}$  во времени при  $25^\circ \text{C}$ :

|                        |     |     |     |      |      |
|------------------------|-----|-----|-----|------|------|
| $t$ (мин.) . . . . .   | 0   | 15  | 25  | 45   | 90   |
| $\mu_{1000}$ . . . . . | 5.4 | 8.6 | 9.2 | 12.8 | 20.8 |

Таблица 12  
Молекулярная электропроводность растворов  
 $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$

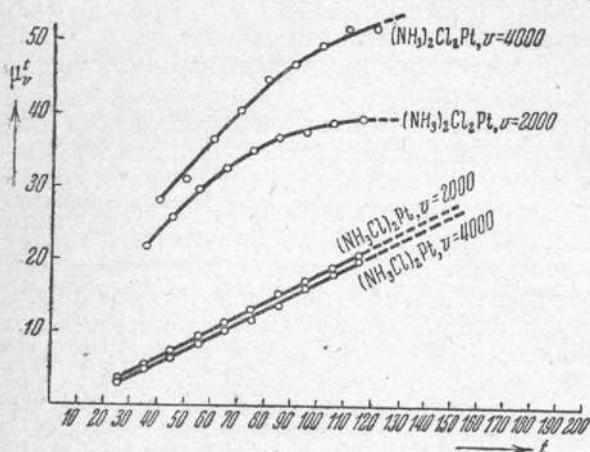
| $v = 2000 \text{ л/моль}$ |           | $v = 4000 \text{ л/моль}$ |           |
|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
| мин.                      | $\mu_v^t$ | мин.                      | $\mu_v^t$ |
| 35                        | 21.90     | 40                        | 28.38     |
| 45                        | 23.04 (?) | 50                        | 31.16     |
| 55                        | 29.88     | 60                        | 36.76     |
| 65                        | 32.78     | 70                        | 40.58     |
| 75                        | 35.14     | 80                        | 44.84     |
| 85                        | 36.80     | 90                        | 47.10     |
| 95                        | 37.69     | 100                       | 49.47     |
| 105                       | 38.95     | 110                       | 51.96     |
| 115                       | 39.45     | 120                       | 51.96     |

Помимо этих старых наблюдений, приведем еще сравнительно недавние измерения электропроводности этой же соли, сделанные Дрю с сотрудниками (14):

|                        |      |      |      |      |      |
|------------------------|------|------|------|------|------|
| $t$ (мин.) . . . . .   | 0    | 62   | 131  | 174  | 2752 |
| $\mu_{2866}$ . . . . . | 17.0 | 21.0 | 26.1 | 32.7 | 89.8 |
| $\mu_{1234}$ . . . . . | 7.5  | 9.0  | 11.2 | 14.1 | 38.7 |

Если сравнить эти данные с полученными нами, то, несмотря на то, что отсчет времени нами велся несколько иначе (от момента внесения соли в воду), наши цифры образуют с цифрами Петерсена правильные ряды и не вполне согласуются с данными Дрю.

Для сравнения хода изменения электропроводности во времени у цис- и транс-изомеров полученные данные нанесены на один и тот же график (фиг. 2). В случае цис-соединения мы имеем для изменения  $\mu_t$  во времени



Фиг. 2. Молекулярная электропроводность водных растворов  $[(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}]$  и  $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$  при  $25^\circ\text{C}$ .

т. е. когда хлорид 2-го основания Рейзе полностью перейдет в соответствующие моноаквосоединения  $[(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{OClPt}]$ . Так как это соединение не выделено, то неизвестна и его молекулярная электропроводность. Нужно думать, что она будет близка к значению  $\mu$  для триамина Клеве, полученного одним из нас [И. И. Черняевым (15)]. Электропроводность растворов этого соединения была замерена нами; результаты приводятся в табл. 13.

Медленный рост  $\mu$  во времени, очевидно, объясняется вымыванием второго внутрисферного хлор-иона с образованием диаквосоединения.

Исходя из полученных значений электропроводности триамина, примем условно молекулярную электропроводность моноаквосоединения при разбавлении 1 : 4000

и температуре  $25^\circ$  равной  $\mu_{4000}^{25^\circ} = 115 \Omega^{-1} \text{ см}^2$ . Тогда для нашей мономолекулярной реакции по известному методу можно вычислить константу скорости (табл. 14).

Как видно из данных последней колонки, значение для константы скорости получается порядка  $K = 5 \cdot 10^{-3}$ .

Чтобы составить себе понятие о том, как сильно отразится на константе скорости та ошибка, которую мы допускаем, беря вместо значения молекулярной электропроводности моноаквосоединения значение этой величины для триамина, было проделано подобное же вычисление, если принять  $\mu = 130$ , а не 115. Приводим эти вычисления в сокращенном виде (табл. 15).

до 120-й минуты почти прямую линию, в то время как ход этой же кривой для транс-изомера дает основание рассматривать реакцию его гидратации, как реакцию первого порядка.<sup>1</sup> Насколько отвечает полученная кривая уравнению псевдомономолекулярной реакции, показывает следующий расчет.

Для вычисления константы скорости реакции нужно знать окончательное значение молекулярной электропроводности, которое получится, когда процесс протечет нацело,

Таблица 13  
Молекулярная электропроводность растворов  $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$  при  $25^\circ\text{C}$

| $v = 500 \text{ л/моль}$ | $v = 1000 \text{ л/моль}$ |         |            |         |
|--------------------------|---------------------------|---------|------------|---------|
|                          | $t$ (мин.)                | $\mu_t$ | $t$ (мин.) | $\mu_t$ |
|                          | 7                         | 113.3   | 5          | 114.7   |
|                          | 60                        | 122.6   | 60         | 130.4   |
|                          | 1440                      | 123.6   | 1440       | 133.7   |

\* Ср. близкую по теме к настоящей статье работу Ф. И. Гаррика (14).

Таблица 14

Константа скорости для хлорида 2-го основания Рейзе, вычисленная из значений электропроводности

| $t$        | $\mu_t$ | $\mu - \mu_t$ | $\lg \frac{\mu - \mu_0}{\mu - \mu_t}$ | $\ln \frac{\mu - \mu_0}{\mu - \mu_t}$ | $\frac{1}{t - t_0} \ln \frac{\mu - \mu_0}{\mu - \mu_t} = K$ |
|------------|---------|---------------|---------------------------------------|---------------------------------------|---|
| $t_0 = 40$ | 28.38   | 86.62         | —                                     | —                                     | —   |
| 50         | 31.16   | 83.84         | 0.01417                               | 0.032630                              | 0.00326   |
| 60         | 36.76   | 78.24         | 0.04419                               | 0.101750                              | 0.00508   |
| 70         | 40.58   | 74.42         | 0.06593                               | 0.151809                              | 0.00506   |
| 80         | 44.84   | 70.16         | 0.09159                               | 0.210844                              | 0.00527   |
| 90         | 47.10   | 67.90         | 0.10575                               | 0.243498                              | 0.00487   |
| 100        | 49.47   | 65.53         | 0.12118                               | 0.279027                              | 0.00460   |
| 110        | 51.96   | 63.04         | 0.13800                               | 0.317760                              | 0.00454   |
| 120        | 54.96   | 63.04         | 0.13800                               | 0.317760                              | 0.00397   |

Здесь для  $K$  мы получаем значение  $K = 4 \cdot 10^{-3}$ . Таким образом, порядок значения константы скорости гидратации для хлорида 2-го основания Рейзе можно считать установленным.

Что касается соли Пейроне, то и в этом случае близкий к прямолинейному ход кривой имеет место лишь до известного предела. В самом деле, для  $v = 2000$  при  $25^\circ$  на 1207-й минуте получено значение  $\mu = 101.99$ , тогда как при прямолинейности кривой гидратации должно бы получиться  $\mu_{1207} = 226$ , и  $\mu_{2655}$  должно бы равняться 500.1 вместо фактически полученного 116.7. В табл. 16 сопоставлены для различных условий фактически найденные значения молекулярной электропроводности растворов соли Пейроне с теми, которые получились бы в случае прямолинейного хода кривой гидратации этого соединения.

Таблица 15  
Значения константы скорости гидратации хлорида 2-го основания Рейзе

| $t$        | $\mu - \mu_t$ | $\ln \frac{\mu - \mu_0}{\mu - \mu_t}$ | $K$     |
|------------|---------------|---------------------------------------|---------|
| $t_0 = 40$ | 101.62        | —                                     | —       |
| 50         | 98.84         | 0.027746                              | 0.00277 |
| 60         | 93.24         | 0.086070                              | 0.00430 |
| 70         | 89.42         | 0.127908                              | 0.00426 |
| 80         | 85.16         | 0.176700                              | 0.00441 |
| 90         | 82.90         | 0.203618                              | 0.00407 |
| 100        | 80.53         | 0.232606                              | 0.00387 |
| 110        | 78.04         | 0.264018                              | 0.00371 |

Таблица 16

| Темп-ра    | $v$ (л/моль) | $t$ (мин.) | $\mu$ найд. | $\mu$ выч. |
|------------|--------------|------------|-------------|------------|
| $25^\circ$ | 2000         | 1207       | 101.99      | 226.0      |
|            |              | 2655       | 116.66      | 500.1      |
| $25^\circ$ | 4000         | 265        | 47.47       | 49.2       |
|            |              | 4460       | 133.50      | 276.7      |

Таким образом, кривые гидратации здесь также асимптотически приближаются к направлению оси времени, т. е. процесс стремится к состоянию равновесия.

ДИАМИНОДИОДОПЛАТИНА  $[(\text{NH}_3)_2\text{J}_2\text{Pt}]$ 

Электропроводность растворов обоих изомеров измерялась К. А. Иенсеном (10) в 1936 г. Оба соединения оказались очень трудно растворимыми в воде. Поэтому мы не повторяли этих измерений, а перешли к изучению изменения электропроводности гораздо более растворимых соединений, содержащих гидроксиламин и синтезированных В. И. Горемыкиным.

ДИГИДРОСИЛАМИНОДИХЛОРПЛАТИНА  $[\text{Hx}_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ 

Молекулярная электропроводность водных растворов этого соединения при  $25^\circ$  и при различных разбавлениях показана в табл. 17.

Таблица 17

Молекулярная электропроводность водных растворов

| $v = 500$ л/моль | $v = 1000$ л/моль |             | $v = 2000$ л/моль |              | $v = 4000$ л/моль |              |      |              |
|------------------|-------------------|-------------|-------------------|--------------|-------------------|--------------|------|--------------|
|                  | мин.              | $\mu_{500}$ | мин.              | $\mu_{1000}$ | мин.              | $\mu_{2000}$ | мин. | $\mu_{4000}$ |
| 10               | 8.45              | 15          | 12.3              | 41.5         | 40                | 19.0         | 45   | 27.5         |
| 20               | 18.2              | 25          | 29.0              | —            | 20                | 34.7         | 25   | 49.9         |
| 30               | 29.8              | 35          | —                 | —            | 30                | 41.9         | 35   | 62.5         |
| 40               | 30.25             | 45          | 41.5              | —            | 40                | 47.1         | 45   | 71.6         |
| 50               | 38.6              | 55          | 46.4              | —            | 50                | 52.2         | 55   | 78.5         |
| 60               | 41.2              | 65          | 50.49             | —            | 60                | 55.0         | 65   | 83.9         |
| 70               | —                 | 75          | —                 | —            | 70                | 60.0         | 75   | 89.8         |
| 80               | —                 | 85          | 57.0              | —            | 80                | 62.7         | 85   | 93.9         |
| 90               | 45.9              | 95          | 59.6              | —            | 90                | 65.4         | 95   | 98.3         |
| 100              | 46.9              | —           | —                 | —            | 100               | —            | —    | —            |
| 110              | —                 | —           | —                 | —            | 110               | —            | 115  | 105.2        |
| 120              | —                 | —           | —                 | —            | 120               | 72.9         | —    | —            |

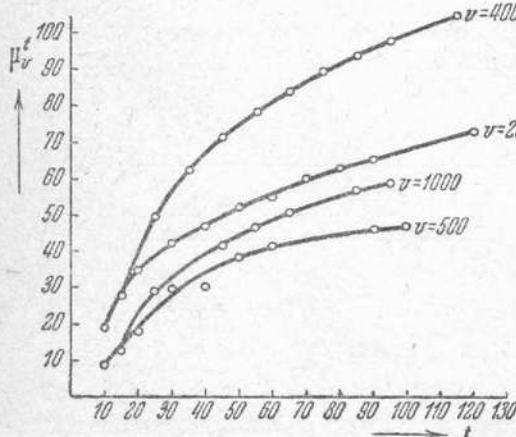
Данные этой таблицы нанесены на график (фиг. 3). Из рассмотрения графика легко вывести, что:

1. Скорость реакции гидратации этого комплексного соединения возрастает по мере разбавления раствора.

2. Характер кривых позволяет предполагать, что в этом случае мы имеем псевдомономолекулярную реакцию.

3. Вычислить константу скорости, к сожалению, нельзя, так как не известно не только соответствующееmonoаквопроизводное, но и отвечающий ему триамиин.

Через 23 часа раствор с разведением  $v = 500$  л/моль показал молекулярную электропроводность  $\mu_{500}^{23} = 76.9$ , раствор  $v = 1000$  л/моль дал значение  $\mu_{1000}^{23} = 111.4 \Omega^{-1} \text{ см}^2$ . Растворы



Фиг. 3. Молекулярная электропроводность водных растворов  $[\text{Hx}_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$  при  $25^\circ\text{C}$ .

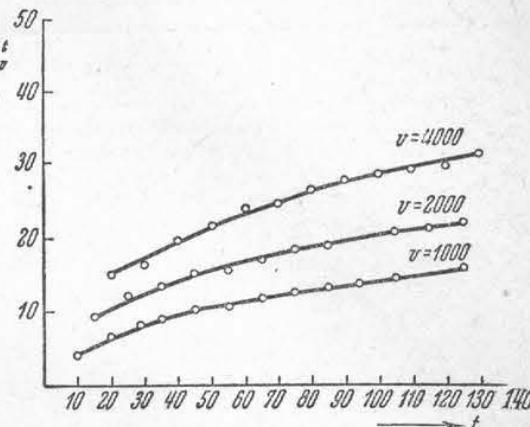
$v = 2000$  и  $v = 4000$  л/моль были испытаны на электропроводность по истечении 45 час. с момента внесения вещества в воду и показали  $\mu_{2000}^{45} = 160.9$  и  $\mu_{4000}^{45} = 220.5 \Omega^{-1}\text{cm}^2$ .

Таким образом, если считать, что за это время в растворах не произошло никаких изменений, кроме гидратации комплексной молекулы, то за сутки при разбавлении  $v = 1000$  в результате реакции гидратации во внешнюю сферу мигрирует почти нацело один хлор-ион, а при разбавлении  $v = 4000$  к концу вторых суток почти заканчивается и миграция второго хлор-иона.

Мы проследили этот процесс при различных концентрациях раствора при 15, 25 и 35° С. Но, к сожалению, образец исходного вещества для этих опытов оказался не вполне промытым, почему мы вынуждены воздержаться от опубликования полученных данных, так как эти данные требуют постановки проверочных опытов.

#### ДИГИДРОКСИЛАМИНОДИБРОМОПЛАТИНА $[\text{Hx}_2\text{Br}_2\text{Pt}]$

Была измерена молекулярная электропроводность растворов образца этого соединения при нескольких разбавлениях. В дальнейшем оказалось, что образец был не чист. Поэтому воздерживаемся от приведения полученных результатов.



Фиг. 4. Молекулярная электропроводность водных растворов  $[\text{Hx}_2\text{J}_2\text{Pt}]$  при 25° С.

#### ДИГИДРОКСИЛАМИНОДИОДОПЛАТИНА $[\text{Hx}_2\text{J}_2\text{Pt}]$

Полученные результаты приведены в табл. 18 и на диаграмме (фиг. 4). Здесь также подтверждаются отмеченные выше правильности.

Таблица 18

#### Молекулярная электропроводность водных растворов

| $v = 1000$ л/моль | $v = 2000$ л/моль |           | $v = 4000$ л/моль |           |
|-------------------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
|                   | мин.              | $\mu_v^t$ | мин.              | $\mu_v^t$ |
| 10                | 3.25              | 15        | 9.38              | 20        |
| 20                | 7.46              | 25        | 11.46             | 30        |
| 27                | 8.61              | 35        | 12.95             | 40        |
| 35                | 9.10              | 45        | 14.95             | 50        |
| 45                | 10.13             | 55        | 15.38             | 60        |
| 55                | 10.67             | 65        | 16.68             | 70        |
| 65                | 11.24             | 75        | 17.59             | 80        |
| 75                | 11.83             | 85        | 18.06             | 90        |
| 85                | 12.13             | 95        | —                 | 100       |
| 95                | 12.44             | 105       | 19.41             | 110       |
| 105               | 12.76             | 115       | 19.51             | 120       |
| 115               | —                 | —         | —                 | 130       |
| 125               | 13.75             | 125       | 20.01             | —         |

Через 24 часа эти же растворы показали следующие значения молекулярной электропроводности:

$$\mu_{1000} = 21.7; \quad \mu_{2000} = 35.6; \quad \mu_{4000} = 52.5.$$

### ДИГИДРОСИЛАМИНОДИНИТРОПЛАТИНА $[\text{Hx}_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$

Прослежено изменение  $\mu$  во времени для четырех растворов разной концентрации. Полученные данные приведены в табл. 19 и на диаграмме (фиг. 5).

Таблица 19

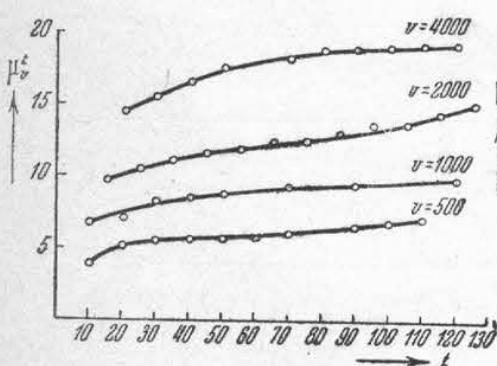
| $v = 500 \text{ л/моль}$ |           | $v = 1000 \text{ л/моль}$ |           | $v = 2000 \text{ л/моль}$ |           | $v = 4000 \text{ л/моль}$ |           |
|--------------------------|-----------|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
| мин.                     | $\mu_v^t$ | мин.                      | $\mu_v^t$ | мин.                      | $\mu_v^t$ | мин.                      | $\mu_v^t$ |
| 10                       | 4.46      | 10                        | 6.57      | 15                        | 9.70      | 20                        | 14.41     |
| 20                       | 5.11      | 20                        | 6.79      | 25                        | 10.26     | 30                        | 15.63     |
| 30                       | 5.25      | 30                        | 7.47      | 35                        | 10.80     | 40                        | 16.25     |
| 40                       | 5.53      | 40                        | 7.94      | 45                        | 11.16     | 50                        | 17.54     |
| 50                       | 5.69      | 50                        | 8.18      | 55                        | 11.54     | 60                        | —         |
| 60                       | 5.84      | 60                        | —         | 65                        | 11.93     | 70                        | 18.20     |
| 70                       | 5.89      | 70                        | 8.68      | 75                        | 12.33     | 80                        | 18.87     |
| 80                       | —         | 80                        | —         | 85                        | 12.73     | 90                        | 18.87     |
| 90                       | 6.48      | 90                        | 9.19      | 95                        | 13.15     | 100                       | 18.87     |
| 100                      | < 6.82    | —                         | —         | < 105                     | 13.15     | 110                       | 19.56     |
| 110                      | 6.99      | 120                       | 10.00     | 115                       | 13.58     | 120                       | 19.56     |
| —                        | —         | —                         | —         | 125                       | 13.99     | —                         | —         |

Через 24 часа

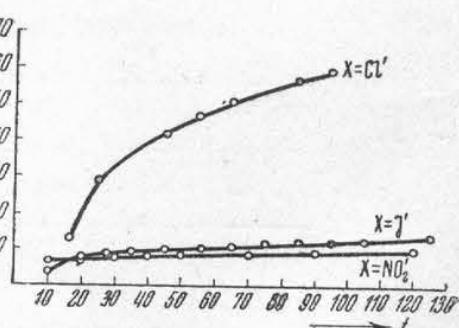
$$\mu_{1000} = 12.67; \quad \mu_{2000} = 17.27.$$

Также и здесь наблюдаются отмеченные выше закономерности.

Чтобы выяснить влияние ионного заместителя координационного места на скорость реакции гидратации приведенных выше диаминов при различ-



Фиг. 5. Молекулярная электропроводность водных растворов  $[\text{Hx}_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$  при  $25^\circ\text{C}$ .



Фиг. 6. Молекулярная электропроводность  $[\text{Hx}_2\text{X}_2\text{Pt}]$  при разбавлении  $v=1000 \text{ л/моль}$  и  $25^\circ\text{C}$ .

ных концентрациях их водных растворов, полученные данные для разных комплексов нанесены на графики фиг. 6 и 7 (при разбавлениях  $v=1000$  и  $v=2000 \text{ л/моль}$ ).

Из анализа этих графиков с несомненностью вытекает, что:

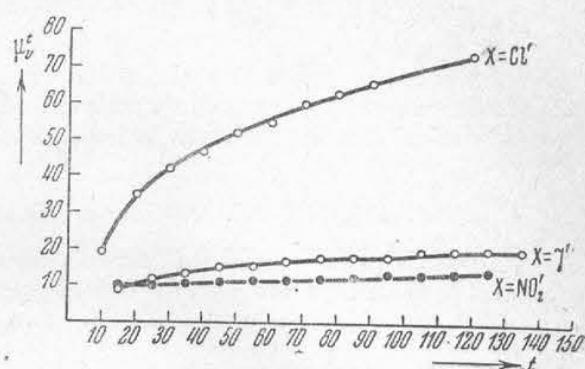
1. Скорость гидратации как при том, так и при другом разбавлении наибольшая при дихлоросоединении; она уменьшается при переходе к динитропроизводному.

2. Прочность комплекса в отношении действия на него воды возрастает по мере увеличения поляризуемости ионного заместителя. Повидимому, при большей деформации электронных оболочек ионного заместителя ядра иона и комплексообразователя сближаются в большей степени, и молекулярное поле воды оказывает меньшее разъединяющее действие, что и ведет к уменьшению скорости реакции гидратации.

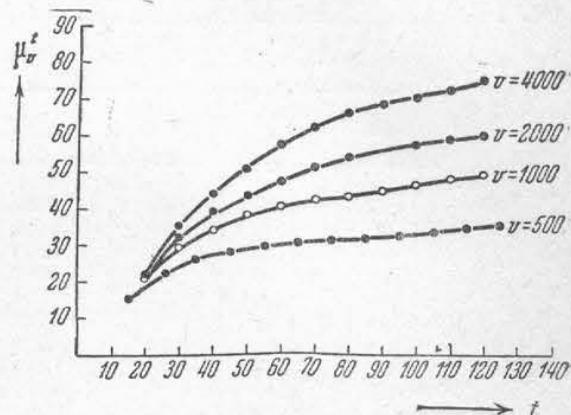
#### АМИНОГИДРОКСИЛАМИНОДИХЛОРПЛАТИНА [ $\text{NH}_3\text{HxCl}_2\text{Pt}$ ]

Исследовано изменение  $\mu$  во времени для растворов этого соединения при концентрации 1 моль на 500, 1000, 2000 и 4000 л.

Результаты приведены в табл. 20 и на диаграмме фиг. 8.



Фиг. 7. Молекулярная электропроводность  $[\text{Hx}_2\text{X}_2\text{Pt}]$  при разбавлении  $v=2000/\text{л моль}$  и  $25^\circ\text{C}$ .



Фиг. 8. Молекулярная электропроводность водных растворов  $[\text{NH}_3\text{HxCl}_2\text{Pt}]$  при  $25^\circ\text{C}$ .

Таблица 20

| $v = 500 \text{ л/моль}$ |           | $v = 1000 \text{ л/моль}$ |           | $v = 2000 \text{ л/моль}$ |           | $v = 4000 \text{ л/моль}$ |           |
|--------------------------|-----------|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
| мин.                     | $\mu_v^t$ | мин.                      | $\mu_v^t$ | мин.                      | $\mu_v^t$ | мин.                      | $\mu_v^t$ |
| 15                       | 15.05     | 20                        | 21.73     | 20                        | 21.62     | 20                        | 22.24     |
| 25                       | 22.69     | 30                        | 29.35     | 30                        | 32.71     | 30                        | 35.14     |
| 35                       | 26.59     | 40                        | 34.49     | 40                        | 40.17     | 40                        | 43.96     |
| 45                       | 28.14     | 50                        | 38.30     | 50                        | 42.97     | 50                        | 51.04     |
| 55                       | 29.96     | 60                        | 40.84     | 60                        | 47.01     | 60                        | 57.38     |
| 65                       | 31.25     | 70                        | 42.79     | 70                        | 50.28     | 70                        | 61.71     |
| 75                       | 31.90     | 80                        | 44.27     | 80                        | 53.79     | 80                        | 66.13     |
| 85                       | 32.30     | 90                        | 45.42     | 90                        | —         | 90                        | 67.66     |
| 95                       | 32.99     | 100                       | 46.79     | 100                       | 57.42     | 100                       | 70.17     |
| 105                      | 33.68     | 110                       | 48.00     | 110                       | 58.89     | 110                       | 72.44     |
| 115                      | 33.96     | 120                       | 48.83     | 120                       | 60.24     | 120                       | 75.77     |
| 125                      | 34.68     | —                         | —         | —                         | —         | —                         | —         |

Через сутки эти же растворы показали следующие значения проводимости:

$$\mu_{500}^{23} = 53.43; \quad \mu_{1000}^{23} = 76.66; \quad \mu_{2000}^{24} = 111.96; \quad \mu_{4000}^{24} = 149.1$$

Повидимому, за сутки при  $v=2000$  в растворе исходное вещество почти целиком превратилось в моноаквапроизводное, а при  $v=4000$  за тот же срок началось уже образование и диаквосоединения.

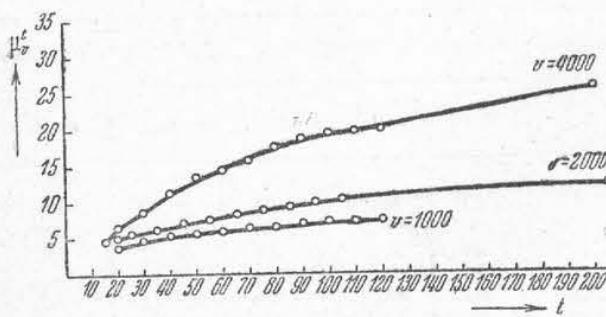
### АМИНОГИДРОКСИЛАМИНОДИОПЛАТИНА $[\text{NH}_3\text{HxJ}_2\text{Pt}]$

Полученные для растворов этого комплекса данные приведены в табл. 21 и на диаграмме фиг. 9.

Таблица 21

Молекулярная электропроводность водных растворов  $[\text{NH}_3\text{HxJ}_2\text{Pt}]$   
при  $25^\circ\text{C}$

| $v = 1000 \text{ л/моль}$ |           | $v = 2000 \text{ л/моль}$ |           | $v = 4000 \text{ л/моль}$ |           |
|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
| мин.                      | $\mu_v^t$ | мин.                      | $\mu_v^t$ | мин.                      | $\mu_v^t$ |
| 20                        | 3.86      | 15                        | 4.52      | 20                        | 6.5       |
| 30                        | 4.71      | 20                        | 5.02      | 30                        | 8.8       |
| 40                        | 5.25      | 25                        | 5.68      | 40                        | 11.34     |
| 50                        | 5.62      | 35                        | 6.28      | 50                        | 13.5      |
| 60                        | 6.00      | 45                        | 7.22      | 60                        | 14.6      |
| 70                        | 6.20      | 55                        | 7.88      | 70                        | 15.8      |
| 80                        | 6.40      | 65                        | 8.21      | 80                        | 17.68     |
| 90                        | 6.60      | 75                        | 8.89      | 90                        | 18.96     |
| 100                       | 7.02      | 85                        | 9.23      | 100                       | 19.6      |
| 110                       | 7.24      | 95                        | 9.94      | 110                       | 19.6      |
| 120                       | 7.45      | 105                       | 10.31     | 120                       | 20.3      |
|                           | —         | 205                       | 11.8      | 200                       | 25.36     |



Фиг. 9. Молекулярная электропроводность водных растворов  $[\text{NH}_3\text{HxJ}_2\text{Pt}]$  при  $25^\circ\text{C}$ .

Раствор с разбавлением 1 моль на 2000 л через 46 час. показал  $\mu_{2000}^{46} = 17.5$ , а раствор  $v=4000 \text{ л/моль}$  через тот же срок дал  $\mu_{4000}^{46} = 37.3 \Omega^{-1} \text{ см}^2$ .

АМИНОГИДРОКСИЛАМИНОДИНИТРОПЛАТИНА  $[\text{NH}_3\text{Hx}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$ 

Значения  $\mu_v^t$  приводятся в табл. 22 и на диаграмме фиг. 10.

Таблица 22

Молекулярная электропроводность водных растворов  $[\text{NH}_3\text{Hx}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$   
при  $25^\circ\text{C}$

| $v = 1000 \text{ л/моль}$ |           | $v = 2000 \text{ л/моль}$ |           | $v = 4000 \text{ л/моль}$ |           |
|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|---------------------------|-----------|
| мин.                      | $\mu_v^t$ | мин.                      | $\mu_v^t$ | мин.                      | $\mu_v^t$ |
| 15                        | 3.26      | 20                        | 5.68      | 20                        | 6.20      |
| 20                        | 4.15      | 30                        | 6.74      | 30                        | 8.45      |
| 25                        | 4.37      | 40                        | 7.29      | 40                        | 9.49      |
| 30                        | 4.46      | 50                        | 7.86      | 50                        | 10.91     |
| 35                        | 4.54      | 60                        | 8.15      | 60                        | 11.40     |
| 40                        | 4.62      | 70                        | 8.45      | 70                        | 11.40     |
| 50                        | 4.62      | 80                        | 8.45      | 80                        | 11.40     |
| 60                        | 4.78      | 90                        | 8.75      | 90                        | —         |
| 70                        | 4.94      | 100                       | 8.75      | 100                       | 11.40     |
| 80                        | 4.94      | 110                       | 9.06      | —                         | —         |
| 90                        | 5.28      | 120                       | 9.06      | —                         | —         |
| 100                       | 5.45      | —                         | —         | —                         | —         |
| 110                       | 5.45      | —                         | —         | —                         | —         |
| 120                       | 5.62      | —                         | —         | —                         | —         |

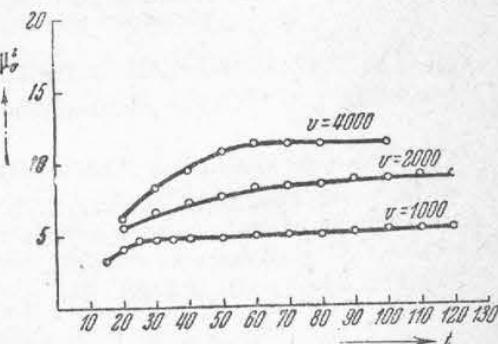
Если сопоставить полученные результаты для последних трех соединений, то мы получаем подтверждение закономерности, отмеченной выше при рассмотрении поведения гидроксиламиновых комплексов. И здесь хлорид показывает наибольшую скорость превращения в аквосоль, иодид — значительно меньшую, а нитрит еще более малую скорость во всех разбавлениях.

АМИНОПИРИДИНОДИХЛОРПЛАТИНА  $[\text{NH}_3\text{PyCl}_2\text{Pt}]$ 

Вещество в воде при разбавлении 1 моль на 4000 л не растворяется. Поэтому сопоставить его поведение с ранее изученными комплексами в растворах при соответственных разбавлениях не представилось возможности. Соответствующие иодид и нитрит не испытывались, так как надо ожидать, что их растворимость будет еще меньше, чем у хлорида.

ГИДРОКСИЛАМИНОПИРИДИНОДИХЛОРПЛАТИНА  $[\text{HxPyCl}_2\text{Pt}]$ 

Результаты исследования электропроводности растворов этого соединения приводятся в табл. 23 и на диаграмме фиг. 11.

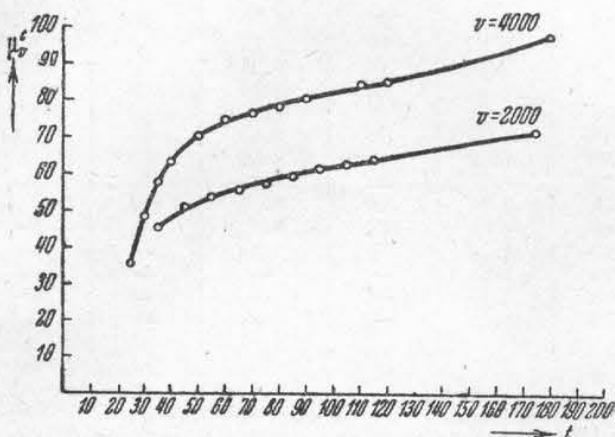


Фиг. 10. Молекулярная электропроводность водных растворов  $[\text{NH}_3\text{Hx}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$  при  $25^\circ\text{C}$ .

Таблица 23

Молекулярная электропроводность водных растворов  
[HxPyCl<sub>2</sub>Pt] при 25°C

| $v = 2000$ л/моль |           | $v = 4000$ л/моль |           | $v = 2000$ л/моль |           | $v = 4000$ л/моль |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| мин.              | $\mu_v^t$ | мин.              | $\mu_v^t$ | мин.              | $\mu_v^t$ | мин.              | $\mu_v^t$ |
| 35                | 45.05     | 25                | 35.5      | 95                | 60.8      | 70                | 76.3      |
| 45                | 50.4      | 30                | 47.8      | 105               | 61.6      | 80                | 78.2      |
| 55                | 52.8      | 35                | 56.9      | 115               | 62.4      | 90                | 80.0      |
| 65                | 55.1      | 40                | 62.6      |                   |           | 110               | 83.8      |
| 75                | 56.4      | 50                | 70.2      | 175               | 70.3      | 120               | 84.6      |
| 85                | 58.9      | 60                | 74.4      |                   |           | 180               | 96.2      |



Фиг. 11. Молекулярная электропроводность водных растворов [HxPyCl<sub>2</sub>Pt] при 25°C.

#### ГИДРОКСИЛАМИНОПИРИДИНОДИОДОПЛАТИНА [HxPyJ<sub>2</sub>Pt]

Вещество полностью не растворилось при разбавлении 1 моль на 10 000 л.

#### ГИДРОКСИЛАМИНОПИРИДИНОДИНИТРОПЛАТИНА [HxPy(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt]

Названный комплекс сравнительно с предыдущим оказался относительно хорошо растворимым. Удалось проследить изменение в его растворе не только при разбавлении  $v = 4000$ , но и при  $v = 2000$  л/моль. Полученные результаты приведены в табл. 24.

Таблица 24

Молекулярная электропроводность водных растворов  
[HxPy(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Pt]

| $v = 2000$ л/моль |           | $v = 4000$ л/моль |           | $v = 2000$ л/моль |           | $v = 4000$ л/моль |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| мин.              | $\mu_v^t$ | мин.              | $\mu_v^t$ | мин.              | $\mu_v^t$ | мин.              | $\mu_v^t$ |
| 25                | 13.02     | 30                | 19.00     | 75                | 14.20     | 80                | 22.14     |
| 35                | 13.02     | 40                | 19.61     | 85                | 14.20     | 90                | 22.80     |
| 45                | 13.41     | 50                | 20.20     | 95                | 14.61     | 100               | 22.80     |
| 55                | 13.80     | 60                | 21.50     | 105               | 14.61     | 110               | 23.47     |
| 65                | 13.80     | 70                | 22.14     | 115               | 15.03     | 120               | 23.47     |

Через 22 часа  $\mu_{2000} = 17.6$ , а  $\mu_{4000} = 27.0$ . Через трое же суток  $\mu_{2000} = 19.92$  и  $\mu_{4000} = 30.32$ , т. е. и здесь мы имеем еще не состоявшее равновесия, а медленно идущий все дальше и дальше процесс гидратации первоначальной молекулы.

### ДИАМИНОДИНИТРОПЛАТИНА $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$

С целью сопоставления влияния различных аминов, входящих в состав комплексной молекулы, на ход изменения электропроводности были поставлены опыты с этим соединением при разбавлениях  $v = 2000$  и  $v = 4000$  л/моль. Полученные при  $25^\circ\text{C}$  результаты приведены в табл. 25.

Через 24 часа растворы показали следующие значения молекулярной электропроводности:  $\mu_{4000}^{24} = 8.1$  и  $\mu_{2000}^{24} = 8.9$ .

Мы видим, что здесь нарастание электропроводности, хотя и имеет место, но темп этого нарастания сравнительно с ходом ранее приведенных кривых настолько замедлен, что в принятый нами интервал времени (10 мин.) это нарастание едва-едва может быть уловлено.

### БИСАМИНОНИТРОПЛАТИНА $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$

Систематических наблюдений за ходом изменения молекулярной электропроводности растворов этого соединения сделано не было. Приводим лишь некоторые результаты отрывочных наблюдений (табл. 26).

Приведенный экспериментальный материал позволяет также проследить влияние на скорость вытеснения водой кислого заместителя из внутренней сферы комплекса аминной части комплексной молекулы. На диаграмме фиг. 12 показаны результаты наблюдений над растворами ряда дихлородиаминов при разбавлении  $v = 2000$  л/моль и  $25^\circ\text{C}$ . На диаграмме фиг. 13 нанесены кривые для тех же комплексов, но при разбавлении  $v = 4000$  л/моль.

Ход кривых показывает, что скорость гидратации при одном и том же кислом заместителе ( $\text{Cl}'$ ) весьма существенно зависит от природы молекулярного заместителя, входящего уже в состав комплекса. В частности, должно отметить, что:

- наибольшее стабилизующее влияние на хлор-ион оказывают два амиака, входящие в состав хлорида 2-го основания Рейзе;
- введение в молекулу одного гидроксиламина на место амиака значительно понижает устойчивость одного из хлор-ионов;
- введение второго гидроксиламина оказывается таким же образом;

Таблица 25

Молекулярная электропроводность  $[(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$  при  $25^\circ\text{C}$

| $v = 2000$ л/моль |           | $v = 4000$ л/моль |           |
|-------------------|-----------|-------------------|-----------|
| мин.              | $\mu_v^t$ | мин.              | $\mu_v^t$ |
| 25                | 4.80      | 30                | 5.36      |
| 35                | 4.80      | 40                | 5.36      |
| 45                | 4.80      | 50                | —         |
| 55                | 5.11      | 60                | 5.84      |
| 65                | 5.11      | 70                | 5.84      |
| 75                | —         | 80                | 5.84      |
| 85                | 5.42      | 90                | 5.84      |
| 145               | 5.93      | 140               | 6.33      |

Таблица 26

Молекулярная электропроводность водных растворов  $[(\text{NH}_3\text{NO}_2)_2\text{Pt}]$  при  $25^\circ\text{C}$

| $v = 1000$ л/моль |           | $v = 10\,000$ л/моль |                   |
|-------------------|-----------|----------------------|-------------------|
| мин.              | $\mu_v^t$ | мин.                 | $\mu_v^t$         |
| 15                | 2.79      | 20                   | 48.9              |
| 45                | 3.31      | 65                   | 48.9 <sup>1</sup> |
| 85                | 3.43      | 90                   | 48.8              |

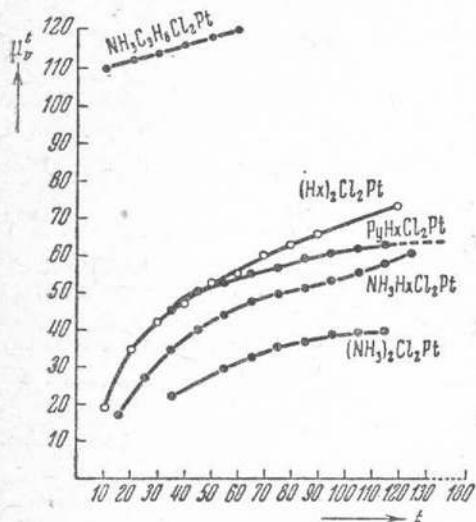
<sup>1</sup> Из другой порции раствора.

разбавлении  $v = 4000$  л/моль.

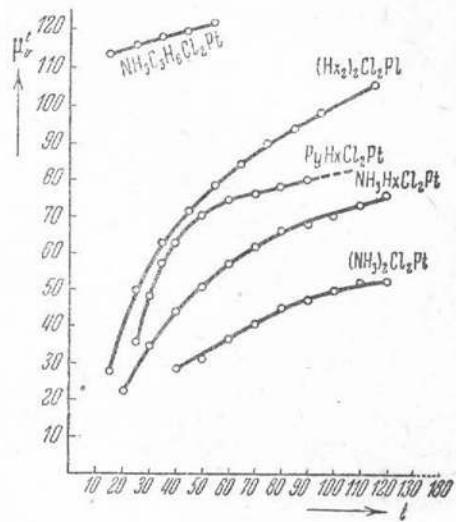
Ход кривых показывает, что скорость гидратации при одном и том же кислом заместителе ( $\text{Cl}'$ ) весьма существенно зависит от природы молекулярного заместителя, входящего уже в состав комплекса. В частности, должно отметить, что:

- наибольшее стабилизующее влияние на хлор-ион оказывают два амиака, входящие в состав хлорида 2-го основания Рейзе;
- введение в молекулу одного гидроксиламина на место амиака значительно понижает устойчивость одного из хлор-ионов;
- введение второго гидроксиламина оказывается таким же образом;

г) что касается пиридина, то непосредственного сравнения его действия на хлор-ион с действием амиака показать не удалось, так как  $[\text{NH}_3\text{PyCl}_2\text{Pt}]$  не растворилось в воде при концентрации 1 : 4000, но кривые гидратации комплекса  $[\text{HxPyCl}_2\text{Pt}]$  при  $v=2000$  и  $v=4000$  позво-



Фиг. 12. Кривые гидратации водных растворов некоторых дихлородиаминов при  $v=2000$  л/моль и  $25^\circ\text{C}$ .



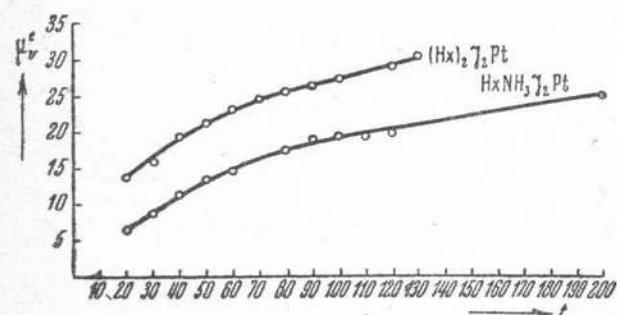
Фиг. 13. Кривые гидратации водных растворов некоторых дихлородиаминов при  $v=4000$  л/моль.

ляют сделать заключение, что стабилизующее действие на хлор-ион пиридина меньше такового амиака, но больше гидроксиамина;

д) поэтому в отношении стабилизующего действия на хлор-ион названные амины можно расположить в следующий ряд:



На обеих диаграммах, помимо уже отмеченных кривых, для сравнения нанесены еще кривые гидратации аминохлоропропиленохлороплатины, полученной А. Д. Гельман (16) при соответствующих разведениях. Здесь подвижность одного из внутрисферных хлор-ионов значительно больше не только подвижности хлор-иона у диаминов, но и подвижности его у транс-нитрохлоридов (1). Нужно думать, что транс-влияние этиленовой двойной связи оказывается еще резче, чем транс-влияние нитрогруппы на хлор-ион.



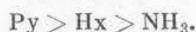
Фиг. 14. Кривые гидратации дииододиаминов  $[\text{Hx}_2\text{J}_2\text{Pt}]$  и  $[\text{HxNH}_3\text{J}_2\text{Pt}]$  при  $v=4000$  и  $25^\circ\text{C}$ .

В связи с этим представлял бы определенный интерес просчет расстояния Pt—Cl в кристаллах этих соединений.

На диаграмме фиг. 14 показаны кривые гидратации двух дииододиаминов при разбавлении 1 : 4000 и  $25^\circ\text{C}$ . Диаминовый и пиридиногидроксиламиновый иодиды при этом разведении, как отмечалось выше, не растворяются.

Отмеченное при хлоридах влияние молекулярного заместителя на скорость гидратации комплекса здесь также ясно видно.

Наконец, в случае динитродиаминов (диаграмма фиг. 15) порядок аминов по их лабилизирующему действию на нитрогруппу несколько иной, а именно:



Величина влияния молекулярного заместителя на скорость гидратации кислого иона из комплексной молекулы, очевидно, должна находиться в какой-то зависимости от его дипольного момента. Сопоставление этих моментов для упомянутых выше аминов с их влиянием на скорость гидратации не дает, однако, простого соответствия. Для выяснения характера этой зависимости нужно более глубокое проникновение в геометрию комплексной молекулы.

Помимо изложенного, была также сделана попытка выявить влияние на скорость гидратации комплекса иона-комплексообразователя. Показать различие в этом отношении между

$[\text{Hx}_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$  и  $[\text{Hx}_2\text{Cl}_2\text{Pd}]$  не удалось, так как в водном растворе разрушение последнего соединения идет настолько быстро, что нельзя не только провести наблюдение за изменением его молекулярной электропроводности во времени, но и не удалось даже просто замерить эту электропроводность (17) при разведении 1 : 500.

Такое различие можно видеть на изменениях электропроводности хлоридов  $\alpha$ -аминопиридиновых оснований платины и палладия, полученных А. М. Рубинштейном (18). В табл. 27 и 28 приведены результаты измерения молекулярной электропроводности при разведении 1 моль : 10 000 л и  $25^\circ\text{C}$ .

Таблица 27

cis-[( $\alpha$ -NH<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pt]  
 $v = 10\,000$ ;  $t^\circ = 25^\circ$

| мин. | $\mu_v^t$ |
|------|-----------|
| 30   | 15.8      |
| 40   | 17.9      |
| 50   | 24.5      |
| 60   | 25.6      |

Таблица 28

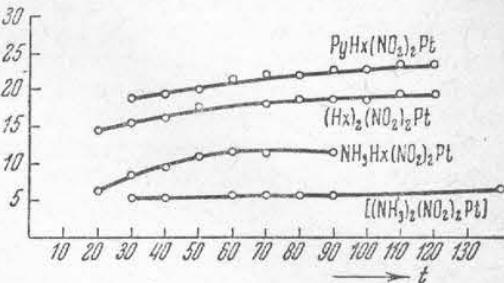
cis-[( $\alpha$ -NH<sub>2</sub>·C<sub>5</sub>NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Pd]  
 $v = 10\,000$ ;  $t^\circ = 25^\circ$

| мин. | $\mu_v^t$ | мин. | $\mu_v^t$ |
|------|-----------|------|-----------|
| 10   | 37.8      | 30   | 81.4      |
| 15   | 54.4      | 35   | 85.5      |
| 20   | 66.9      | 40   | 97.4      |
| 25   | 73.3      | 60   | 110.8     |

Сопоставляя данные этих двух таблиц, мы ясно видим влияние силы поля иона-комплексообразователя на скорость гидратации комплекса.

## ВЫВОДЫ

1. Показано, что кривые изменения молекулярной электропроводности во времени при замере значений  $\mu$  в сосуде с гладкими платиновыми электродами могут быть приняты за кривые скорости гидратации диаминов.



Фиг. 15. Кривые гидратации ряда динитродиаминов при  $v=4000$  и  $25^\circ\text{C}$ .

2. Проделжен ход изменения молекулярной электропроводности во времени в растворах разной концентрации для 16 соединений, преимущественно диаминов транс-конфигурации (при 25°C).

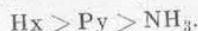
3. Ход большинства кривых указывает на псевдомономолекулярный характер реакции гидратации диаминов. Порядок константы скорости удалось вычислить лишь для одного соединения, так как для остальных не полученыmonoаквосоединения или соответствующие триамины.

4. Скорость реакции, естественно, повышается с разбавлением раствора.

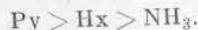
5. У соединений, отличающихся кислыми заместителями, скорость реакции гидратации изменяется в том же направлении, как и поляризуемость иона-заместителя.

6. На скорость реакции гидратации соединений, отличающихся аминной частью комплексной молекулы, оказывает существенное влияние природа молекулярного заместителя.

7. В случае дигалогенидов амины по их способности ускорять реакцию гидратации образуемых ими диаминов располагаются в следующий ряд:



8. В случае динитритов в этом ряду пиридин стоит впереди гидроксилиамина:



9. Цис- и транс-изомеры показывают резко отличные друг от друга кривые скорости гидратации.

10. Показано влияние силы поля комплексообразователя на скорость реакции гидратации.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Черняев И.И. и Хорунженков С. И. Изв. Инст. по изучению платины, вып. 7, 96—112 (1929).
2. Shukoff I. I. u. Schipulina O. P. Koll. Zs., 49, 126—133 (1929).
3. Schilow N. u. Nekrassow B. Z. phys. Chem., 118, 79 (1925).
4. Frumkin A. u. Donde A. Ber., 60, 1816 (1927).
5. Pennyclick S. M. J. Chem. Soc., 600 (1927); 551, 2108 (1928).
6. Kolthoff I. M. u. Kameda T. J. Amer. Chem. Soc., 51, 2888 (1929).
7. Schlygina A. u. Medwedowsky W. Acta physico-chemica URSS, 4, 911—28 (1936).
8. Курнаков Н. С. ЖРФХО, 26, 363 (1894).
9. Некрасов Б. В. Ж. общ. хим., т. VII, вып. 1, 1594 (1937).
10. Jensen K. A. Z. anorg. allg. Chem., 229, Н. 3, 258 (1936).
11. Drew H. D. K. J. Chem. Soc. (London), 1002 (1932).
12. Werner A. u. Miolati A. Z. phys. Chem., 12, 49—50 (1893).
13. Jørgensen S. M. Z. anorg. Chem., 19, 134 (1899).
14. Garrick F. J. Trans. Faraday Soc., 33, 486 (1937).
15. Черняев И. И. ДАН СССР, т. XVIII, № 8, 579 (1938).
16. Гельман А. Д. ДАН СССР, т. XVI, № 7, 359 (1937).
17. Горемыкин В. И. ДАН СССР, т. XVIII, № 6, 341 (1938).
18. Рубинштейн А. М. ДАН СССР, т. XX, № 7—8, 581 (1938).

Поступило в редакцию 1 июня 1939 г.