

М. М. ЯКШИН и В. М. ЕЗУЧЕВСКАЯ

О ТЕМПЕРАТУРНОЙ ЗАВИСИМОСТИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИСТЫХ ПЛАТО- И ПАЛЛАДОТЕТРАМИНОВ

В одной из опубликованных работ нашей лаборатории [1] было показано, что диэлектрическая постоянная (ДК, ϵ) хлористого платотетраммина, измеренная по иммерсионному методу при 25° и частоте 1 мГц, у безводных кристаллов имеет значение $\epsilon = 6,59$, а у кристаллов, содержащих одну молекулу воды на молекулу соли $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\epsilon = 10,1$. Иными словами, ДК кристаллов водусодержащей соли значительно выше ДК кристаллов безводной соли. Как известно, у кристаллогидратов наблюдается обратное отношение: обычно ДК кристаллогидрата меньше ДК безводной соли. Достаточное число примеров дано в уже упомянутой статье. Такое своеобразное изменение ДК кристаллов водного и безводного хлористого платотетраммина объясняется цеолитным характером воды в кристаллах этого соединения. Наличие цеолитной воды в кристаллах хлористых плато- и палладотетраммина было отмечено еще в незаконченных исследованиях В. Я. Бурдакова [2] и доказано тензиметрическими измерениями Б. А. Муромцева [3]. Измерение ДК водусодержащих и безводных кристаллов хлористого палладотетраммина сделано в нашей лаборатории Н. А. Езерской, получившей значение $\epsilon = 8,97$ для водной и $\epsilon = 6,28$ для безводной соли.

Слабая связь воды в кристаллах этих солей находится также в полном соответствии с их кристаллической структурой, расшифрованной Коксом [4], а затем Н. Н. Падуровым и Л. Г. Поповым [5]. В структуре этих солей молекулы воды располагаются столбами в промежутках между соседними комплексными ионами и поэтому легко могут быть удалены без разрушения структуры соли.

Вычисленные для гидратов этих солей значения атомной поляризации [6] оказываются чрезмерно высокими и указывают на наличие в их решетке каких-то дополнительных степеней свободы для движения составных частей, отсутствующих у безводных солей. Проще и вероятнее всего отнести эти дополнительные движения к молекулам воды, поскольку Ж. Эррера [7] показал, что при низких частотах и температурах, близких к точке плавления, ДК льда приближается к ДК жидкой воды, а Смайс и Гичкок [8] наблюдали, что при -70° диноль больше ничего не вносит в ДК льда, даже при низких частотах. Естественно, возник вопрос о поведении ДК кристаллов, содержащих цеолитную воду, при различных температурах и частотах.

В настоящей работе была поставлена задача — выяснить изменение ДК водусодержащих кристаллов хлористых плато- и палладотетрамминов при низких температурах и обнаружить ту температуру, при которой происходит резкое снижение значения ДК. В частности, нужно было выяснить, произойдет ли это снижение при той же температуре, что и у льда, или же нахождение молекул воды в непосредственной близости комплексных катионов скажется на их относительной подвижности — и как именно; имеет или не имеет место влияние замены центрального атома платины в комплексном ионе на атом палладия на диэлектрические свойства воды в кристалле и т. д.

1. Приготовление образцов и предварительные опыты с ними

Образцы хлористых плато- и палладотетрамминов были приготовлены растворением соответственно $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt}]$ и $[(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pd}]$ в водном аммиаке при нагревании. Эти исходные вещества готовили обычными методами из многократно аффинированных металлов. Окончательно полученные образцы выкристаллизовывались из водного аммиачного раствора.

Содержание воды в образцах тетраамминплатохлорида определяли как высушиванием навески образца в эксикаторе над серной кислотой, так и по гидридному методу А. Г. Елицура [9]. Результаты определения по обоим методам достаточно хорошо совпадают, что видно из табл. 1.

Таблица 1

Содержание воды в тетраамминплатохлориде, %

№ образца	Сушка над серной кислотой	Метод Елицура
1	4,18	4,17
2	4,46	4,48

Определение воды в тетраамминпалладохлориде проводили сушкой навески в эксикаторе над хлористым кальцием, так как при сушке над серной кислотой образец соли желтеет от разложения. Сделать параллельное определение воды в этом соединении по методу Елицура оказалось невозможно, так как соль в условиях определения разлагается до металла.

Так как различные образцы изучаемых солей получались с переменным содержанием воды и так как упругость пара воды над их кристаллами довольно высока, то необходимо было проверить, сохраняется ли постоянное содержание воды в образце соли при хранении его в стеклянном бюксе с шлифованной крышкой под стеклянным колпаком на столе в лаборатории. Специально поставленные опыты показали, что водусодержащие кристаллы хлористого платотетраммина в этих условиях потеряли за два с половиной месяца 0,02% в весе. Кристаллы тетраамминпалладохлорида с содержанием воды 5,73% при выдерживании в течение шести месяцев в тех же условиях потеряли в весе 0,07%. Таким образом, было установлено, что принятый нами метод хранения не ведет к изменению содержания воды в определенных кристаллах, и поэтому результаты измерений ДК при разных температурах, сделанные в разное время, но на кристаллах одного и того же образца, вполне сравнимы между собой.

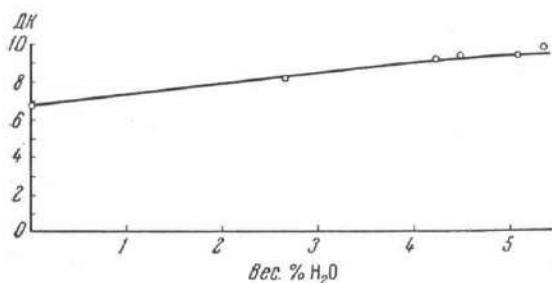
Естественно также возник вопрос о зависимости величины ДК кристаллов от содержания в них воды. Для решения этого вопроса была поставлена серия измерений ДК при 25° и при 1000 кгц. Результаты этих измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2

ДК кристаллов $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2$ с разным содержанием воды при 25°

Вес. % H_2O	ДК	Вес. % H_2O	ДК
5,29	10,29	4,19	9,37
5,04	9,74	2,63	8,25
4,45	9,67	Безводные	6,76

Из данных табл. 2 видно, что по мере уменьшения содержания воды в кристаллах происходит и параллельное уменьшение значений ДК.



Фиг. 1. Зависимость диэлектрической проницаемости кристаллов $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ от процентного содержания воды при 25° и 1000 кгц

Это еще яснее видно из графика фиг. 1, на котором все экспериментальные точки хорошо укладываются на прямую линию. Уравнение этой прямой, вычисленное из данных табл. 3 по методу наименьших квадратов, имеет следующий вид:

$$100\varepsilon = 6,69(100 - x) + 70,89x,$$

где ε — значение ДК соли с процентным содержанием воды, равным $x\%$.

Это уравнение подобно уравнению емкости конденсатора с двухслойным диэлектриком; одним слоем как бы является безводная соль с $\varepsilon = 6,69$ и толщиной слоя, пропорциональной $(100 - x)$, а другим слоем — вода с толщиной слоя, пропорциональной x , и с $\varepsilon = 70,89$. В величине этого диэлектрического коэффициента определенно отразилось то обстоятельство, что молекулы воды, хотя они и не связаны с кристаллической решеткой соли, но окружены теперь атомами, входящими в состав соли, а не подобными же молекулами воды, как то имеет место у льда, ДК которого вблизи точки замерзания воды близка к 80.

2. Результаты измерений ДК при низких температурах

Для измерений ДК кристаллов при низких температурах были взяты образцы хлористого платотетраммина с содержанием воды 4,64% и палладотетраммина с 5,73% воды. Измерения проведены при следующих температурах по некорректированным показаниям термопары: —10; —44; —56; —65; —68 и —71°. Применявшаяся при измерениях аппаратура и их методика изложены в отдельной статье [10].

Полученные результаты с кристаллами тетраминоплатохлорида приведены в табл. 3.

Таблица 3

ДК $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при разных температурах

№ опыта	Температура из показаний термомпары (некорректированная), °C	№ жидкой смеси	ДК смеси	ΔC	ДК кристаллов по сравнению с ДК смеси
1	-10				11,35
2	-44	2	7,0	-118	$\text{ДК}_{\text{кр}} > \text{ДК}_{\text{ж}}$
3	-44	4	9,58		10,06
4	-44	6	12,4	+117	$\text{ДК}_{\text{кр}} < \text{ДК}_{\text{ж}}$
5	-56	4	9,21	-52	$\text{ДК}_{\text{кр}} > \text{ДК}_{\text{ж}}$
6	-56	2	6,74	-137	$\text{ДК}_{\text{кр}} > \text{ДК}_{\text{ж}}$
7	-65	9	6,32	-157	$\text{ДК}_{\text{кр}} > \text{ДК}_{\text{ж}}$
8	-68	2	7,47	+31	$\text{ДК}_{\text{кр}} < \text{ДК}_{\text{ж}}$
9	-68	4	10,4	+304	$\text{ДК}_{\text{кр}} < \text{ДК}_{\text{ж}}$
10	-68	8	6,01	-61	$\text{ДК}_{\text{кр}} > \text{ДК}_{\text{ж}}$
11	-68	9	6,46	+62	$\text{ДК}_{\text{кр}} > \text{ДК}_{\text{ж}}$
12	-68	12	6,12	-160	$\text{ДК}_{\text{кр}} > \text{ДК}_{\text{ж}}$
13	6-8	13	6,38	-29	$\text{ДК}_{\text{кр}} > \text{ДК}_{\text{ж}}$
14	-71	Эфир	7,5	+117	$\text{ДК}_{\text{кр}} < \text{ДК}_{\text{ж}}$
15	-68	11	7,18	+49	$\text{ДК}_{\text{кр}} < \text{ДК}_{\text{ж}}$

В четвертой графе табл. 3 показаны значения ДК жидкой смеси, измеренные на приборе при указанной во второй графе температуре по некорректированным показаниям термомпары жидкостного конденсатора. В пятой графе показано то число делений шкалы эталонного конденсатора, на которое пришлось изменить положение отсчета, чтобы восстановить нулевые биения в диалектроскопе с приключенным жидкостным конденсатором, в жидкую диалектрическую смесь которого внесены испытуемые кристаллы и который вновь принял температуру измерения. Знак плюс или минус указывает направление изменения отсчета: плюс означает увеличение показания шкалы эталонного конденсатора, а минус — уменьшение этого показания. В шестой графе сделано заключение из направления изменения отсчета по шкале эталонного конденсатора о величине ДК кристаллов по сравнению с ДК жидкой смеси в данном опыте. В отдельных редких случаях (опыты 1 и 3) удалось подогнать значение ДК жидкости настолько близко к ДК кристаллов, что ΔC пятой графы было близко к нулю. Тогда в шестой графе даны измеренные значения ДК кристаллов.

Из табл. 3 видно, что и при -44° , и при -56° ДК кристаллов тетраминплатохлорида с указанным выше содержанием воды остается высоким, выше 9,21 (см. опыт 5). При температуре -68° ДК этих кристаллов лежит в следующих границах: он больше 6,38 (опыт 13) и меньше 6,46 (опыт 11). Из опыта 14 видно, что и при еще более низкой температуре (-71°) ДК кристаллов ниже 7, а опыт 7 показывает, что при -65° значение ДК остается еще высоким. Таким образом, в результате этих опытов установлено, что ДК хлористого платотетраммина показывает в интервале от -65 до -68 , (не коррелированно) резкое скачкообразное изменение от значения, превышающего 9, до значения порядка 6,4. Более точное определение точки перехода нами не сделано, но по нашим наблюдениям хода процесса точка перехода лежит вблизи -68° (не коррелировано).

Подобные же серии опытов были поставлены и с кристаллами тетраамминпалладохлорида. Полученные результаты приведены в табл. 4.

Таблица 4

ДК $[(\text{NH}_3)_4\text{Pd}]\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ при разных температурах

№ опыта	Температура (не скорректированная), °С	№ жидкой смеси	ДК смеси	ΔC	ДК _{кр} по сравнению с ДК _ж
1	-56	9	5,70	-111	ДК _{кр} > ДК _ж
2	-56	2	6,67	-86	ДК _{кр} > ДК _ж
3	-56	11	8,32	-53	ДК _{кр} > ДК _ж
4	-65	14	9,14	-13	ДК _{кр} > ДК _ж
5	-68	9	6,44	+20	ДК _{кр} < ДК _ж

Рассмотрение данных табл. 4 показывает, что как при -56° , так и при -65° ДК содержащих воду кристаллов тетраамминпалладохлорида имеет значение выше 9. При -68° ДК этих кристаллов меньше, чем 6,44 (но близко к этому значению).

3. Коррекция показаний термопары жидкостного конденсатора

Все результаты сделанных измерений диэлектрической проницаемости кристаллов отнесены к температурам, вычисленным из некорректированных показаний термопары жидкостного конденсатора. В дальнейшем было произведено сравнение показаний этой термопары с показаниями платинового термометра сопротивления. Спай термопары и термометр сопротивления погружали в одну и ту же жидкость, налитую во внутренний сосуд Дьюара криостата диэлектометра. Электродвижущую силу термопары измеряли на потенциометре, а падение напряжения — на платиновом термометре и стандартной катушке в 10 ом на специально собранной для этого случая В. А. Палкиным второй потенциометрической установке. Расчет коррекции велся по П. Г. Стрелкову [11]. Паспортные величины для платинового термометра, которым мы пользовались, имели следующие значения: $\alpha = 0,0039062$ и $R_0 = 9,45186$. По нашим собственным определениям $R_0 = 9,457$ ом. Экспериментальные данные и результаты сравнения приведены в табл. 5.

В первой графе проставлены номера серий опытов по сравнению показаний в хронологическом порядке.

Во второй графе даны значения электродвижущей силы термопары, определенные при помощи потенциометра при нахождении одного из ее спаев в холодном толуоле в одних условиях с термометром сопротивления и при нахождении другого спае в смеси воды и льда.

В третьей и четвертой графах указаны падения напряжения на платиновом термометре сопротивления, погруженном в толуол той или другой температуры, и соответственно на эталонной катушке с сопротивлением 10 ом при нормальной температуре, определенные на одной и той же установке непосредственно друг за другом.

В пятой графе даны значения платиновой температуры толуола θ_{Pt} , вычисленные по формуле:

$$\theta_{Pt} = \frac{1}{\alpha} \left(\frac{R_t}{R_0} - 1 \right),$$

Таблица 5

Сравнение показаний термометры жидкостного конденсатора с показаниями платинового термометра сопротивления

№ серии опыта	Показание термометра, мВ	Падение напряжения, дв на:		Платиновая термометра θ_{Pt}	Температура по международной шкале из стандартной таблицы	Температура по стандартной таблице для термометры	Поправка
		термометре сопротивления	стандартной катушке в 10 ом				
°C							
1	1,98	1,3710	1,8931	-59,85	-58,48	-55,20	-3,28
2	1,75	1,4230	1,8810	-51,12	-49,96	-48,32	-1,64
3	2,2	1,3120	1,8830	-67,50	-65,63	-61,94	-3,69
4	1,20	1,5438	1,8890	-34,79	-34,00	-32,42	-1,58
5	1,60	1,4500	1,8863	-47,57	-46,53	-43,91	-2,62
6	1,80	1,4120	1,8860	-53,22	-51,91	-49,8	-2,41
7	2,00	1,3640	1,8856	-60,08	-58,66	-55,81	-2,85
8	2,10	1,3430	1,8850	-63,03	-61,45	-58,86	-2,62
9	2,20	1,3200	1,8840	-66,23	-64,59	-61,94	-2,65
10	2,30	1,2940	1,8840	-69,99	-68,21	-65,05	-3,16
11	2,40	1,2700	1,8830	-73,32	-71,43	-68,2	-3,23
12	2,50	1,2450	1,8825	-77,06	-75,02	-71,39	-3,63
13	0,91	1,6010	1,8823	-25,63	-25,15	-24,33	-0,82
14	0,78	1,6262	1,8805	-21,78	-21,38	-20,71	(?)
15	0,50	1,6670	1,8654	-13,95	-13,71	-13,17	-0,54
16	0,78	1,6000	1,8530	-21,4	-21,01	-20,71	-0,30
17	1,05	1,5640	1,8800	-30,67	-29,10	-28,21	-0,79
18	1,20	1,5310	1,8790	-35,33	-34,62	-32,42	
19	0,78	1,000	1,8530				

где $R_t = \frac{\text{падение напряжения на платиновом термометре}}{\text{падение напряжения на стандартной катушке}} \times 10 \text{ ом}$,

R_0 — сопротивление платинового термометра при 0° и α — значение платинового градуса, взятое из паспорта прибора.

В шестой графе проставлены соответствующие температуры по международной шкале, полученные из стандартной таблицы [11, стр. 41]. В седьмой показаны температуры толуола в тех же самых условиях, но полученные из э. д. с. термометры медь — константан (цифры второй колонки) при помощи стандартной таблицы [12].

Таблица 6

Сводка значений поправок

для термометры	Температура по стандартным таблицам, °C			Поправка
	для платинового термометра сопротивления		среднее	
-13,17	-13,71		-13,71	-0,54
-20,71	-21,38	-21,01	-21,20	+0,51
-32,42	-34,62	-34,00	-34,31	-1,89
-43,91	-46,56	-46,93	-46,67	-2,76
-49,80	-51,77	-51,91	-51,84	-2,04
-55,81	-58,21	-58,06	-58,42	-2,62
-58,86	-61,11	-61,48	-61,30	-2,44
-61,94	-64,59	-64,71	-64,63	-2,69
-65,05	-68,69	-68,21	-68,45	-3,40
-68,20	-71,58	-71,57	-71,53	-3,33
-71,39	-74,84	-74,62	-74,49	-3,10

Наконец, в восьмой графе вычислены поправки, как разности между значением шестой и седьмой граф. Для удобства пользования эти поправки сведены в отдельную табл. 6, где они расположены в порядке возрастающих абсолютных значений температур.

В последней четвертой графе табл. 6 даны поправки, которые нужно прибавить к температуре, показываемой термпарой, чтобы получить истинную температуру измерения.

Приносим искреннюю благодарность доктору химических наук В. А. Соколову за предоставление платинового термометра и за консультации и кандидату химических наук В. А. Палкину — за товарищескую помощь.

ВЫВОДЫ

1. Изучен ход изменения ДК тетраамминплато- и тетраамминплатодохлоридов в интервале от $+25$ до -70° .

2. Показано, что вблизи -68° (некоррегированной) имеет место резкое скачкообразное уменьшение ДК кристаллов обеих солей. Истинная температура перехода около -71° .

3. Это резкое уменьшение ДК кристаллов названных солей с цеолитной водой происходит при той же температуре, при которой происходит подобное резкое уменьшение ДК льда.

4. Положение точки перехода, повидимому, не зависит от центрального атома комплексного соединения, равно как и от близкого соседства других атомов, не входящих в состав воды.

5. Показано, что при 25° изменение ДК кристаллов тетраамминплатохлорида с изменением содержания воды в кристаллах совершается по линейной зависимости от содержания воды, выражаемой уравнением:

$$100z = 6,69(100 - x) + 70,89 x,$$

где x — процентное содержание воды в образце соли.

Поступило в редакцию

6 ноября 1953 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. М. М. Якшин. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1947, вып. 20, 132.
2. Н. С. Курнаков. Изв. Ин-та физ.-хим. анализа АН СССР, 1924, 2, вып. 2, 483.
3. Б. А. Муромцев. Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 1948, 16, вып. 4, 168.
4. H. D. K. Drew, E. W. Pinkard, W. Wardlaw a. E. G. Cox. J. Chem. Soc., London, 1932, 988.
5. Н. Н. Падуров и Л. Г. Попов. Зап. Русск. минералог. об-ва, 1934, 2, 63, 513.
6. М. М. Якшин. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, 21, 146.
7. J. Eggera. J. de Phys. et le Radium, 1924, 5, 304.
8. G. P. Smyth, G. S. Hitchcock, J. Amer. Chem. Soc., 1932, 54, 4631.
9. А. Г. Елицур. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 22, 149.
10. М. М. Якшин и В. М. Езучевская. Настоящий вып., стр. 82.
11. П. Г. Стрелков. Труды Моск. гос. ин-та мер и измерительных приборов, 1950, вып. 3, 20.
12. Техническая энциклопедия. Справочник физ., хим. и технолог. величин. М., Изд-во Советская энциклопедия, 1927, 1, 67.