

М. М. ЯКШИН и В. М. ЕЗУЧЕВСКАЯ

ЗАВИСИМОСТЬ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ КРИСТАЛЛОВ ХЛОРИСТЫХ ПЛАТО- И ПАЛЛАДОТЕТРАМИНОВ ОТ СОДЕРЖАНИЯ В НИХ ВОДЫ

Плато- и палладотетрамминхлориды при выделении их из водных, содержащих аммиак, растворов, кристаллизуются в бесцветных прозрачных кристаллах, содержащих кристаллизационную воду.

Эти соединения в эксикаторе над серной кислотой непрерывно теряют воду, сохраняя при этом прозрачность кристаллов. Это показывает, что вода в этих соединениях имеет цеолитный характер.

Еще в 1910 г. В. Я. Бурдаков [1] в своих незаконченных работах отметил цеолитный характер воды в плато- и палладотетрамминхлоридах. Н. С. Курнаков и И. А. Андриевский [2] получили для хлористых плато- и палладотетрамминов непрерывные изотермы упругости пара, типические для цеолитной воды. Б. А. Муромцевым [3] были детально исследованы плато- и палладотетрамминхлориды тензиметрическим методом при разных температурах. Полученные изотермы упругости пара являются плавными кривыми, характерными для цеолитной воды. М. М. Якшиным [4] было показано, что значение диэлектрической проницаемости кристаллов плато- и палладотетрамминхлоридов, содержащих воду, выше диэлектрической проницаемости кристаллов безводной соли, что также указывает на цеолитный характер воды в этих соединениях.

Кокс [5] рентгенографически исследовал кристаллическую структуру платотетрамминхлорида и на основании своего исследования построил структурную модель кристалла. Он допускает, что молекулы воды слабо удерживаются в решетке и что удаление воды не только не влечет за собой разрушения решетки, но даже сколько-нибудь значительного ее изменения, однако оптические свойства кристаллов при этом изменяются.

Нашей задачей являлось выяснить, как отражается на диэлектрических свойствах воды то обстоятельство, что молекулы воды хотя и не связаны с кристаллической решеткой, но окружены атомами, входящими в состав соли, а не молекулами воды, как у льда.

С этой целью мы провели ряд опытов по определению диэлектрической проницаемости кристаллов плато- и палладотетрамминхлоридов с различным содержанием в них воды.

Образцы этих соединений приготавливались обычными методами из многократно аффинированных металлов. Определение содержания воды в платотетрамминхлориде проводилось при высушивании вещества в эксикаторе над серной кислотой. Чтобы выяснить, всю ли воду отдает вещество при высушивании над серной кислотой, мы провели параллельные опреде-

ления содержания воды по гидридному методу А. Г. Елицура. Результаты определений по обоим методам достаточно хорошо совпадают (табл. 1).

Таблица 1

№ образца	% H ₂ O при высушивании в эксикаторе над H ₂ SO ₄	% H ₂ O по методу А. Г. Елицура
1	4,18	4,17
2	4,46	4,48

Процентное содержание воды в тетраминпалладохлориде определялось сушкой вещества в эксикаторе над хлористым кальцием, так как при сушке над серной кислотой образец соли желтеет в результате разложения.

Определить содержание воды по методу А. Г. Елицура в палладотетрамминхлориде оказалось невозможным, так как соль в условиях опыта разлагается до металла.

Измерения значения диэлектрической проницаемости кристаллов плато- и палладотетрамминхлоридов проводилось по иммерсионному методу при 25° и при частоте 1000 кг·герц.

Принцип метода состоит в том, что в конденсаторе, в котором в качестве диэлектрика применяется непроводящая жидкость, подбирают такую смесь из двух или трех жидкостей с разными значениями диэлектрической проницаемости, при внесении в которую кристаллов подлежащего исследованию твердого вещества, емкость конденсатора не изменяется, что происходит тогда, когда значения диэлектрической проницаемости вещества и смеси жидкостей одинаковы.

Необходимо было проверить, не извлекает ли воду из кристаллов изучаемых соединений применяемая при определении диэлектрической проницаемости смесь жидкостей. Для этого мы исследуемые соединения заливали употребляемой смесью на 5—6 часов (т. е. на время, максимальное для определения диэлектрической проницаемости).

Анализ показал, что после удаления смеси жидкостей процентное содержание платины и воды в этих соединениях не изменяется.

Результаты определения значений диэлектрической проницаемости кристаллов плато- и палладотетрамминхлоридов с различным содержанием воды приводятся в табл. 2.

Таблица 2

(NH ₃) ₄ PdCl ₂ ·nH ₂ O		(NH ₃) ₄ PtCl ₂ ·nH ₂ O	
% H ₂ O	Значение диэлектрической проницаемости (ДП)	% H ₂ O	ДП
5,29	10,29	5,28	8,97
5,04	9,74	3,92	8,40
4,45	9,67	2,80	7,78
4,19	9,37	2,42	7,62
2,63	8,25	1,93	7,39
Безводная соль	6,76	Безводная соль	6,28

Из экспериментальных данных, помещенных в табл. 2, видно, что по мере уменьшения воды в кристаллах происходит и параллельное уменьшение значений диэлектрической проницаемости кристаллов.

Если нанести на оси абсцисс объемные части воды, а на оси ординат соответствующие значения диэлектрической проницаемости, то экспериментальные данные хорошо укладываются на прямую линию.

Уравнение этой прямой, вычисленное по методу наименьших квадратов, имеет следующий вид:

для платотетрамминхлорида

$$y = 6,71(1-x) + 31,48x;$$

для палладотетрамминхлорида:

$$y = 6,36(1-x) + 32,73x.$$

Коэффициент при $(1-x)$ равен значению диэлектрической проницаемости сухой соли.

Коэффициент при x эквивалентен значению диэлектрической проницаемости воды в данном кристалле.

ВЫВОДЫ

1. Значение диэлектрической проницаемости кристаллов изученных солей является линейной функцией содержания в них воды.
2. В уравнениях закона объемного смешения:

$$y = 6,71(1-x) + 31,48x$$

$$y = 6,36(1-x) + 32,73x$$

коэффициент при $(1-x)$ равен значению диэлектрической проницаемости кристаллов сухой соли. Коэффициент при x эквивалентен значению диэлектрической проницаемости воды в данном кристалле.

3. Значение коэффициента при x отличается от значения диэлектрической проницаемости воды и льда в температурном интервале до -70° .

4. Иное значение коэффициента при x объясняется по нашему мнению тем, что хотя молекулы воды и не связаны с кристаллической решеткой изученных соединений (вода цеолитного характера), но окружены атомами, входящими в состав соли,*а не молекулами воды, как у льда.

Для воды и льда значение диэлектрической проницаемости близко к 80, для платотетрамминхлорида коэффициент при x равен 31,48 и для палладотетрамминхлорида равен 32,73.

Поступило в редакцию
8 апреля 1955 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Я. Бурдаков. ЖРХО, 1940, 42, 730.
2. Н. С. Курнаков. Введение в физико-химический анализ. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1940, стр. 130.
3. Б. А. Муромцев. Изв. Сектора физико-химического анализа ИОНХ АН СССР, 1948, 16, вып. 4, 177.
4. М. М. Якиши. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 21, 147.
5. E. G. Cox. J. Chem. Soc., 1932, 1912.