

## О нитросоединениях платины.

И. И. Черняев и С. И. Хорунженков.

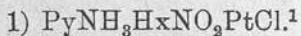
### Статья VIII.

#### Измерения электропроводности.

Настоящая работа была предпринята с целью проверки формул строения, принятых одним из нас на основании чисто химических данных. Измерения электропроводности были произведены в следующих условиях. Температура поддерживалась при  $25^{\circ}$  с точностью около  $0,05^{\circ}$ , электропроводность ( $\mu$ ) воды колебалась от 2 до  $4,5 \cdot 10^{-6}$ , в среднем около  $3 \cdot 10^{-6}$ , для воды  $\mu$  проверялось перед каждым опытом. Точность отсчета минимума в мостике Уитстона (магазины сопротивлений и проволока мостика были предварительно прокалиброваны) колебалась от  $0,1\%$  до  $1,5\%$  (в очень редких случаях). Пипеты и колбы, в которых производилось растворение и разбавление, были проверены посредством взвешивания воды. Константы сосудов (обычный тип сосудов с неподвижными электродами) определялись по хлористому калию. Каждый отсчет сопротивления раствора производился не менее пяти раз при разных плечах моста. Точность определений мы принимаем в среднем до  $0,5\%$  измеренной величины, но, по всей вероятности, она выше и только в редких случаях снижается до одного процента. Пока нами промерены еще не все полученные соединения, но мы надеемся в ближайшем будущем восполнить этот пробел.

#### Бинарные электролиты.

[Пределы А. Вернера — Миолати  $96,7$ — $108,5$  (при  $v = 1000$  литров)].



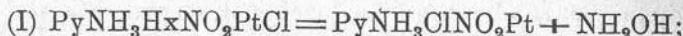
Молекулярную электропроводность ( $\mu$ ) мы выражаем

<sup>1</sup> Вместо скобок в этой статье, как и в предыдущих, граница внутренней сферы обозначается центральным атомом платины.

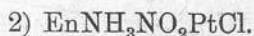
в обратных омах, а разведение ( $v$ ) в литрах на одну грамм-молекулу.

$$v = 100; 200; 400; 800,  
μ = 91,7; 95,3; 100,4; 104,6.$$

В первые шесть часов электропроводность равномерно падает, вероятно вследствие реакции:

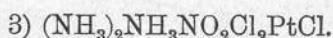


за это время, при  $v=200$ , электропроводность упала с  $μ=95,3$  до  $μ=88$ , через двое суток наблюдается обычное для комплексов увеличение  $μ$ , может быть вызванное продуктами распада гидроксиламина.



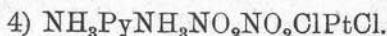
$$v = 125; 250; 500; 1000; 2000; 4000,  
μ = 101,3; 103,6; 105,1; 106,4; 105,7; 106.$$

Электропроводность, мало изменяясь с разведением, не меняется и со временем (по крайней мере в течение первых 6—7 часов), т.-е. гидролиза нитрогруппы из внутренней сферы не происходит, согласно с данными одного из нас, показавшего, что обычно нитрогруппа не дает реакций замещения и держится во внутренней сфере оченьочно. Аминная же часть этого комплекса прочна в силу циклообразования.



$$v = 125; 250; 500; 1000; 2000, 4000,  
μ = 107,5; 109; 110; 111; 112; 113.$$

Электропроводность сильно возрастала от времени, в крепких растворах на 1,3% в мин., а в разведенных — до 3% [по всей вероятности определенные величины  $μ$  значительно (до 10%) выше действительных].



$$v = 125; 250; 500; 1000; 2000; 4000,  
μ = 88,3; 92,3; 94,3; 95,6; 97.$$

От времени  $μ$  меняется не очень сильно, возрастаая на 0,18% в мин. при  $v=125$  и на 0,4% при  $v=1000$ .

5)  $\text{EnNO}_2\text{NH}_3\text{Cl}_2\text{PtCl}_2$ .

$$v = 125; 250; 500; 1000; 2000; 4000,$$
$$\mu = 97,2; 101,4; 105,4; 109; 110,7; 117.$$

Для разведений в 1000 электропроводность меняется со временем следующим образом: в первые минуты она значительно возрастает — на 0,8% в мин., а затем быстро устанавливается некоторая почти постоянная электропроводность не очень

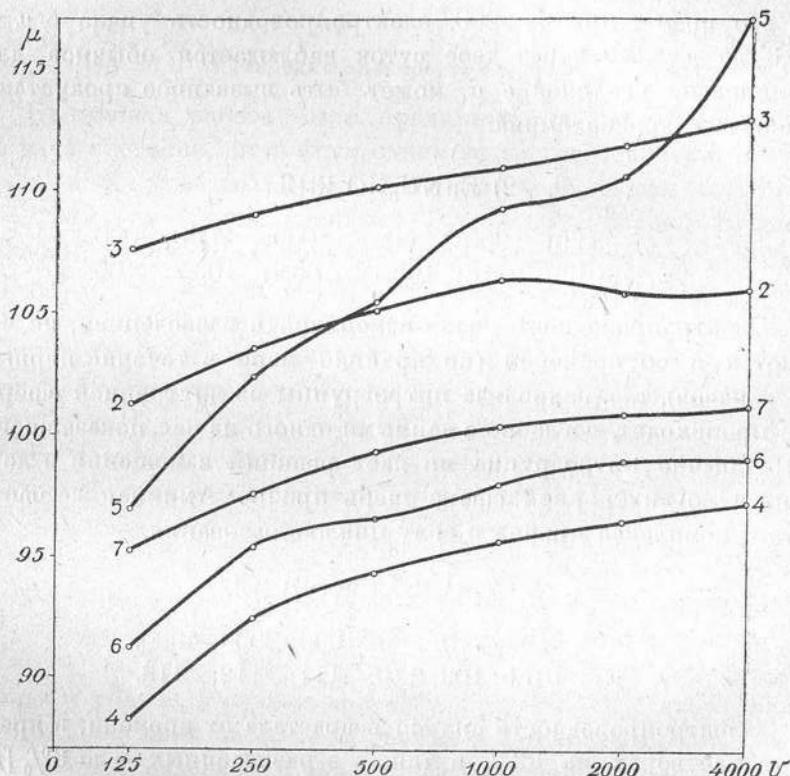
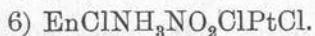


Диаграмма I.

отличная от электропроводности в первый момент. Например, при  $v=500$  через пять часов она возрастает лишь до  $\mu=108,8$ . При больших разведениях, вероятно вследствие гидролиза хлора, она возрастает очень сильно: при  $v=2000$  на 1,4% в мин., а при  $v=4000$  на 1,8% в мин. (среднее за 5 мин.). Нужно заметить, что вначале исследования мы надеялись, определяя изменяемость

$\mu$  со временем, получить возможность хотя бы не очень точно оценить подвижность внутрисферных заместителей. Очень скоро пришлось отказалось от этой мысли. Получились очень пестрые результаты, причем обнаружилась громадная разница в возрастании  $\mu$  со временем ( $\frac{\Delta\mu}{\Delta t}$ ), в зависимости от способа определения этой величины. Если измерять  $\frac{\Delta\mu}{\Delta t}$  в сосуде для электропроводности в термостате при 25°, то, как правило, она гораздо, а иногда совершенно несоизмеримо выше, чем при стоянии в колбе при комнатной температуре (ср. данные для 9 соли). Мы были склонны считать, что изменяемость сильно повышается от нагревания, но недавние измерения адсорбции комплексных соединений платины на угле, произведенные И. И. Жуковым и О. П. Шипулиной, показали, что причина может быть совершенно другой. Изменяемость комплекса со временем может очень сильно зависеть от адсорбции комплекса на электродах. Поэтому соли, имеющие очень активный хлор, могут меняться слабее солей, имеющих хлор очень пассивный, в зависимости от степени и характера адсорбции комплекса на электродах<sup>1</sup>. Резкое возрастание  $\frac{\Delta\mu}{\Delta t}$  при больших разведениях, также обусловлено, вероятно, помимо увеличения действующей массы воды, преобладанием влияния адсорбции.



$$v = 125; 250; 500; 1000; 2000; 4000,$$

$$\mu = 91,2; 95,5; 96,6; 98,0; 98,9; \quad 99.$$

$\frac{\Delta\mu}{\Delta t}$  очень незначительно, при  $v = 125$ : 0,15% в мин.; при  $v = 4000$  — около 0,40% в мин. (за 10 мин.).



$$v = 125; 250; 500; 1000; 2000; 4000,$$

$$\mu = 95,2; 97,5; 99,4; 100,3; 100,9; \quad 101.$$

Изменяемость соли ничтожна: 0,4% в час. Параллельно и химическая активность мала.

<sup>1</sup> Недавно нам удалось показать, что, производя измерения изменяемости в сосудах с разными электродами, можно получить совершенно разный ход изменяемости со временем.

*Тройные электролиты.*

[Пределы А. Вернера — Миолати 230—268 (при  $v = 1000$ )].



$$v = 125; \quad 250; \quad 500; \quad 1000; \quad 2000; \quad 4000,$$

$$\mu = 225,5; \quad 239,3; \quad 248; \quad 254,7; \quad 260,5; \quad 263,8.$$

От времени не меняется.



$$v = 125; \quad 250; \quad 500; \quad 1000; \quad 2000; \quad 4000,$$

$$\mu = 117,5; \quad 122,3; \quad 129,5; \quad 135,2; \quad 148,9; \quad 158.$$

На этой соли мы определили возрастание гидролиза от изменения температуры. Оказалось, что само по себе повышение температуры при обычных разведениях не очень сильно скавывается на возрастании электропроводности, в более крепких растворах эффект повышения температуры более заметен, но коэффициент возрастания  $\left(\frac{\Delta\mu}{\Delta t}\right)$  — того же самого порядка и расходжение численных значений может зависеть от трудности определения  $\frac{\Delta\mu}{\Delta t}$  при таких концентрациях.

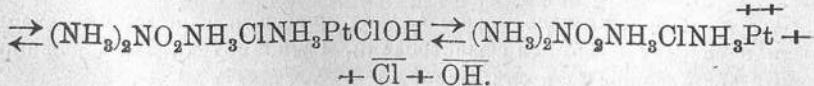
$$v = 125; \quad 250; \quad 500; \quad 1000; \quad 2000; \quad 4000,$$

$$25^\circ \Delta\mu = 0,070; \quad 0,09; \quad 0,08; \quad 0,10; \quad 0,13; \quad 0,24 (\% \text{ в мин.}),$$

$$18^\circ \Delta\mu = 0,016; \quad 0,021; \quad 0,09; \quad 0,07; \quad 0,11; \quad 0,24 (\% \text{ в мин.}).$$

Через 48 часов, при  $v = 1000$ , электропроводность поднялась лишь до  $\mu = 141,6$ , т.е. всего на четыре процента первоначальной величины. Если бы соль изменилась при отсутствии электродов также, как и в их присутствии, то она должна была бы возрасти в несколько раз. Вероятней всего, что соль без электродов совсем не меняется, т.к. повышение в четыре процента могло зависеть от того, что эта соль имеет сильно щелочную реакцию и поэтому должна сильно действовать на стекло сосуда и притягивать углекислоту воздуха.

По абсолютной величине электропроводность занимает промежуточное положение между тройным и бинарным электролитами, очевидно, вследствие равновесия:



Обращает на себя внимание резкое сдвигение этого равновесия вправо при разведении раствора.



$$v = 250; 500; 1000; 2000; 4000,$$

$$\mu = 204,8; 215,8; 223; 226,2; 215.$$

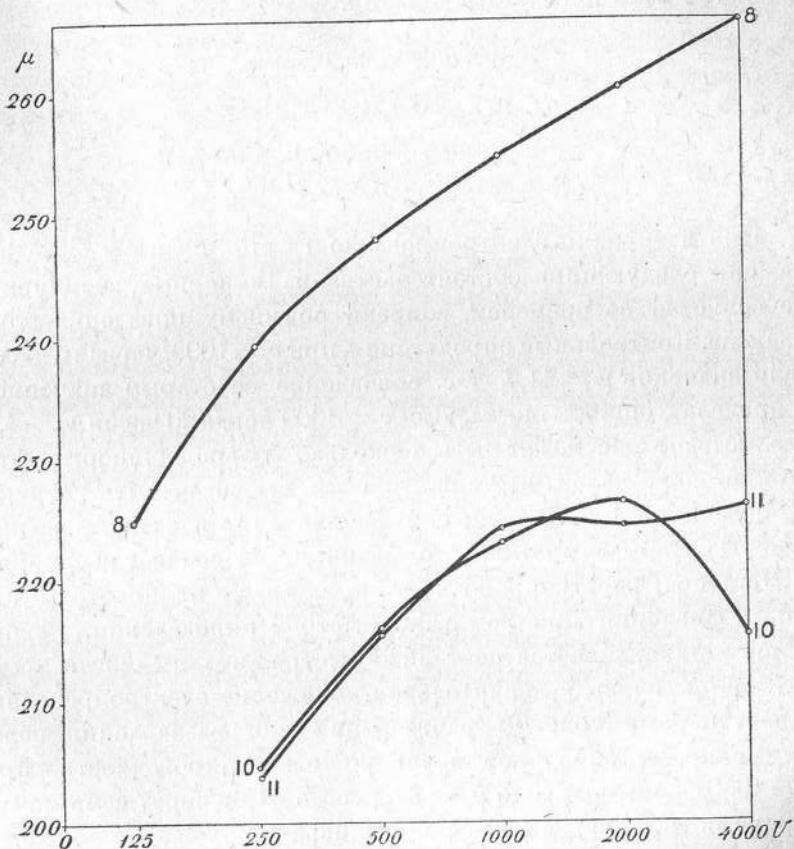
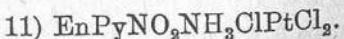


Диаграмма II.

Изменяемость соли значительная: при  $v = 250$ ,  $\frac{\Delta\mu}{\Delta t} = 0,3\%$ ; при  $v = 4000$ ,  $\frac{\Delta\mu}{\Delta t} = 4\%$  в мин.



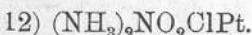
$$v = 125; 250; 500; 1000; 2000; 4000,$$

$$\mu = 191,4; 200,8; 216; 224,3; 224; 225,8.$$

Изменяемость соли такова же, как и у предыдущей.

Как видно из прилагаемых диаграмм, электропроводность совершенно хорошо ложится в обычные пределы по абсолютной величине; что же касается изменения ее с разведением, то здесь тоже наблюдается обычная картина. Иногда обычные формулы разведения оправдываются удовлетворительно, иногда появляются мало понятные аномалии.

*Транс- «незэлектромиты».*

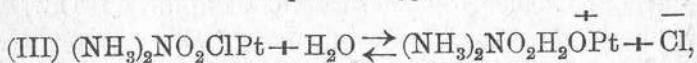


$$v = 1000; 2000; 4000; 8000,$$

$$\mu = 41,6; 56,6; 72,4; 92,4.$$

При измерении электропроводности этой соли мы были поражены следующими обстоятельствами. Во-первых, величина  $\mu$  не меняется со временем, вопреки обычному поведению комплексов. Контрольные определения, при  $v = 1000$ , через 75 часов дали значение  $\mu = 41,8$ , т.-е. совпадение со старым значением в пределах ошибок опыта. Для  $v = 4000$  через 20 часов  $\mu = 74,8$ , т.-е. возрастание может быть несколько большее ошибок опыта, но настолько малое, что практически мы могли быть уверены в постоянстве определяемых нами значений электропроводности. Во-вторых, противно ожиданиям классической теории А. Вернера, электропроводность  $\mu_0$  вовсе не начинается с нулевых значений при возможно быстром определении. Равновесие устанавливается настолько быстро, что мы могли заметить лишь очень незначительное понижение электропроводности в первые моменты растворения или разбавления соли. Например, минимальное значение электропроводности, при  $v = 1000$ , нами получено  $\mu_0 = 37$  вместо 41,6; через семь минут (время, потребное для установки температуры для наших измерений) электропроводность уже окончательно установилась и далее не изменялась. Если эти минимальные значения электропроводности нанести на кривую, то получается кривая, совершенно аналогичная кривой диаграммы III (стр. 109), только расположенная несколько ниже, но дело в том, что тогда и для хлористого калия мы получим тоже две кривые: одну выше, а другую ниже. Мы попробовали, взяв  $v = 2949$  литров, определить  $\mu_0$ , пренебрегая полнотой растворения соли и температурными условиями; наименьшее значение  $\mu_0$  мы получили 47,2, а через десять минут

после начала растворения, когда установилась температура и дорастворились мельчайшие кристаллики (соль предварительно сильно истиралась в агатовой ступке),  $\mu = 61,6$ , каковая величина достаточно точно ложится между ранее определенными значениями для двух и четырех тысяч. Через 19,5 часов  $\mu$  получилось равным 63. Мы предположили, что трансвлияние нитро-группы делает в транс-нитрохлоридах ион хлора настолько подвижным, что мы имеем настоящую электролитическую диссоциацию из внутренней сферы, которая в обычных комплексных терминах может быть изображена уравнением



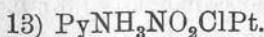
т.-е. катионом является комплексная акво-соль, а анионом — ион хлора. Напомним, что большая подвижность хлора во всех солях этого типа была уже давно обнаружена одним из нас обычными химическими методами.

Достаточное постоянство значений  $\mu$  позволило подойти к вопросу: какой из формул разведения будет следовать изменение электропроводности этого своеобразного электролита? В отличие от обычных электролитов, сольватация в нашем случае должна играть меньшую роль при диссоциации, т. к. атом платины уже имеет оболочку, аналогичную сольватной, только более прочную и мало или совсем неизменяемую при обратном образовании молекулы из ионов. Процесс распада на ионы становится, как это ни странно, менее сложным, и нет как-будто причин для отступления от закона действия масс, иначе говоря, формула В. Оствальда  $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v} = K$  должна оправдываться. Приняв (в достаточной мере произвольно)  $\mu_{\infty} = 135$ , мы вычислили константу Оствальда и оказалось, что, при  $K = 1,7 \cdot 10^{-4}$ , найденные нами точки достаточно точно выражаются формулой Оствальда.

Разумеется, мы далеки от мысли считать эту и приводимые нами далее константы точными, т. к. мы не имеем возможности определить  $\mu_{\infty}$  хоть сколько-нибудь точно, но за кривизну кривой мы можем поручиться, а последняя ближе всего выражается формулой Оствальда (ср. на диаграмме III кривую для уксусной кислоты и для хлористого аммония).

Порядок константы, вероятно, определен верно и близок к константам гидрата окиси серебра ( $1,1 \cdot 10^{-4}$ ) и муравьиной

кислоты ( $2,14 \cdot 10^{-4}$ ), что заставляет считать транс-нитрохлориды скорее „слабыми солями“, чем неэлектролитами<sup>1</sup>.



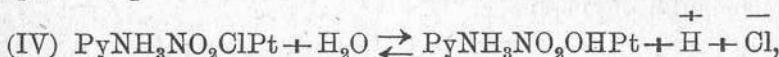
$$v = 560; 1000; 2000; 4000; 10000,$$

$$\mu = 36,7; 51,5; 72,6; 96 \quad 197.$$

$$K: 10^{-4} = 0,54; 0,58; 0,60; 0,58;$$

За исключением последней, заведомо неточной цифры (определенной нами, чтобы узнать порядок  $\mu$ ), все остальные значения электропроводности укладываются на кривую В. Оствальда, если принять  $K = 0,58 \cdot 10^{-4}$  (порядка уксусной кислоты, для которой  $K = 0,185 \cdot 10^{-4}$ ), при  $\mu_\infty = 218$ .

Последняя величина несколько высока, но вполне возможна, т. к. для этой соли вероятна (в виду слабых основных свойств пиридина) реакция:



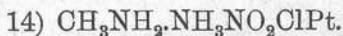
которая может поднять электропроводность при бесконечном разведении значительно выше значений предыдущей соли. Колебания константы настолько незначительны, что если бы они оказались втрое больше, то и тогда точки, определенные экспериментально, еще достаточно близко следовали бы формуле В. Оствальда. Мы попытались и для этой соли определить  $\mu_0$ , чтобы избавиться от прироста электропроводности от нагревания; мы определяли  $\mu_0$  при комнатной температуре ( $17,3^\circ$ ) при  $v = 2560$  литров. Соль была очень мелко истерта в агатовой ступке, а затем очень быстро растворена в воде. Электропроводность оказалась равной  $\mu_0 = 65$  и далее от времени не менялась. Вообще у этой соли мы не смогли заметить отклонений значений  $\mu$  в начальный и конечный момент как при растворении, так и при разбавлении. Затем раствор был нагрет до  $25^\circ$  и электропроводность плавно поднялась до  $\mu = 80$  и далее заметно не изменялась. Величина ее точно легла на кри-

<sup>1</sup> Подобный взгляд был высказан несколько позже нас Martin Lowry, но он считает, повидимому, всякий комплекс за „слабый“ электролит, с чем никак нельзя согласиться, потому что электропроводность многих комплексов может увеличиваться вследствие отщепления аммиака, гидроксиамина и проч., а это уже совсем другая вещь [Trans. of Far. Soc., **24** (1—10), 1928]. Ср. также: Walden. Ztsch. f. phys. Ch., **114**, 275, 1925; **123**, 429, 1926.

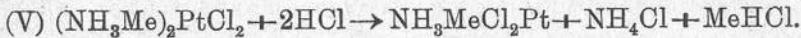
вую В. Оствальда. Опыты с солью, совершенно другого способа приготовления (заведомо менее чистой), дали следующие цифры:

$$v = 500; 1000; 2000,  
μ = 33,5; 47,1; 64,0.$$

Соль от времени меняется почти незаметно: за 26 часов, при  $v = 500, μ$  уменьшилось на 3,5%, при  $v = 2000$  за тот же срок на 4%. При более сильных разведениях процентные убывания более значительны, по всей вероятности, они зависят от окисления соли кислородом воздуха, растворенным в воде, т. к. при выпаривании растворов, вместо исходных бесцветных кристаллов, получаются окрашенные в яркокрасный цвет вещества.



Эта соль была специально приготовлена одним из нас с целью проверки формулы Оствальда при меньших, чем обычно, разведениях, т. к. растворимость предыдущих солей в воде не позволяла измерить  $μ$  в возможно широких пределах. Растворимость метиламминиачного нитрохлорида оказалась достаточно большой для этой цели. Процедура получения этой соли следующая. Сначала получался, по Иергенсену, посредством внедрения метиламина в соль Пейроне  $(\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{Pt}$  комплекс  $(\text{NH}_3\text{Me})_2\text{PtCl}_2$ , который далее расщеплялся соляной кислотой по уравнению:



Метиламминиачный дихлорид, полученный поэту ур-нию, был частью превращен в динитрит избытком нитрита натрия. Состав динитрита точно соответствовал формуле  $\text{NH}_3\text{Me}(\text{NO}_2)_2\text{Pt}$  (содержание платины по анализу = 58,31%, теория = 58,28%). Кристаллизуется он в блестящих, бесцветных пластинках, хорошо растворимых в воде. Совместной кристаллизацией динитрита с дихлоридом в молекулярных пропорциях из небольшого объема воды был получен заглавный нитрохлорид<sup>1</sup>, по анализу чистый: 0,1025 г дали 0,0614 г Pt; Pt = 59,90%, теория = 60,11%. 0,2285 г дали 0,0977 г AgCl; Cl = 10,58%,

<sup>1</sup> Ср. И. И. Черняев. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благор. металлов, вып. 5, стр. 105.

теория 10,92%. Нитрохлорид по внешнему виду представляет бесцветные (чуть желтоватые), прозрачные, длинные пластинки, довольно легко и быстро растворимые в воде. Совершенно чистая соль получается только в первых фракциях кристаллизации и при не слишком сильном и длительном охлаждении, а затем начинают появляться желтые, почти аморфные примеси, вероятно продукты окисления. Хлор нитрохлорида оказался при реакции на ляпис чрезвычайно подвижным: если растворить соль в холодной воде и прилить раствор ляписа, то весь хлор сразу же осаждается. Эта подвижность наполна полное подтверждение в измерениях электропроводности, которые мы произвели для достаточно большого числа точек с целью убедиться, что в данном случае получается совершенно плавная и закономерная кривая.

$$\begin{aligned}v &= 31,25; \quad 50; \quad 62,5; \quad 100; \quad 125; \quad 156,25; \quad 200; \quad 250; \quad 312, \\ \mu &= 6,04; \quad 7,64; \quad 8,65; \quad 10,84; \quad 12,31; \quad 18,28; \quad 15,5; \quad 16,64; \quad 18,10, \\ K &= 0,59; \quad 0,60; \quad 0,61; \quad 0,61; \quad 0,60; \quad 0,60; \quad 0,65; \quad 0,60; \quad 0,58.\end{aligned}$$
$$\begin{aligned}v &= 400; \quad 500; \quad 800; \quad 1000; \quad 1600; \quad 2000; \quad 3200, \\ \mu &= 20,88; \quad 22,6; \quad 27,74; \quad 31,95; \quad 36,2; \quad 40,1; \quad 48,1, \\ K &= 0,61; \quad 0,69; \quad 0,58; \quad 0,61; \quad 0,53; \quad 0,54; \quad 0,55.\end{aligned}$$

Константа вычислена при  $\mu_{\infty} = 144$ . В среднем, отбросив значительно сниженные цифры для больших разведений, мы принимаем  $K = 0,61 \cdot 10^{-4}$ , почти точно совпадающее с константой предыдущей соли. Снижение константы при больших разведениях зависит, как и у предыдущего комплекса, от окисления, которое, будучи нечувствительно до разведений в тысяче л (при  $v = 62,5$ , например, через сутки получилось  $\mu = 8,72$ , вместо  $\mu = 8,65$ ), при дальнейших разбавлениях идет относительно быстро, настолько, что соль практически нельзя мерить. Электропроводность начинает убывать уже во время отсчета показаний мостика. При  $v = 4000$ , мы получили максимальное  $\mu = 52$ , а при 8000 оно снизилось до 43. Соль не имеет никакого изменения электропроводности в первые моменты растворения и разбавления. Повидимому, сравнительно большая растворимость ее и связанная (по Фрейндлиху) малая склонность к адсорбции уменьшают роль этой последней. Возможно, что некоторый ход электропроводности, в первый момент отмеченный для  $(\text{NH}_3)_2\text{NO}_2\text{ClPt}$  (12), зависел в известной мере еще и от адсорбции, т. к. этот комплекс плохо растворяется в воде.

15)  $\text{NH}_3\text{HxNO}_2\text{ClPt}$ .

$$\begin{aligned}v &= 125; 250; 500; 1000; 2000; 4000, \\ \mu &= 15,02; 15,9; 22,0; 24,7; 39,1; 49,4; 58,1, \\ \mu_1 &= 18,6; 18,27; 24,8; 32,6; 41,8.\end{aligned}$$

За исключением точек: при  $v=500$  и (неточной) при  $v=4000$ , — все остальные точки гладко ложатся на кривую В. Ост-

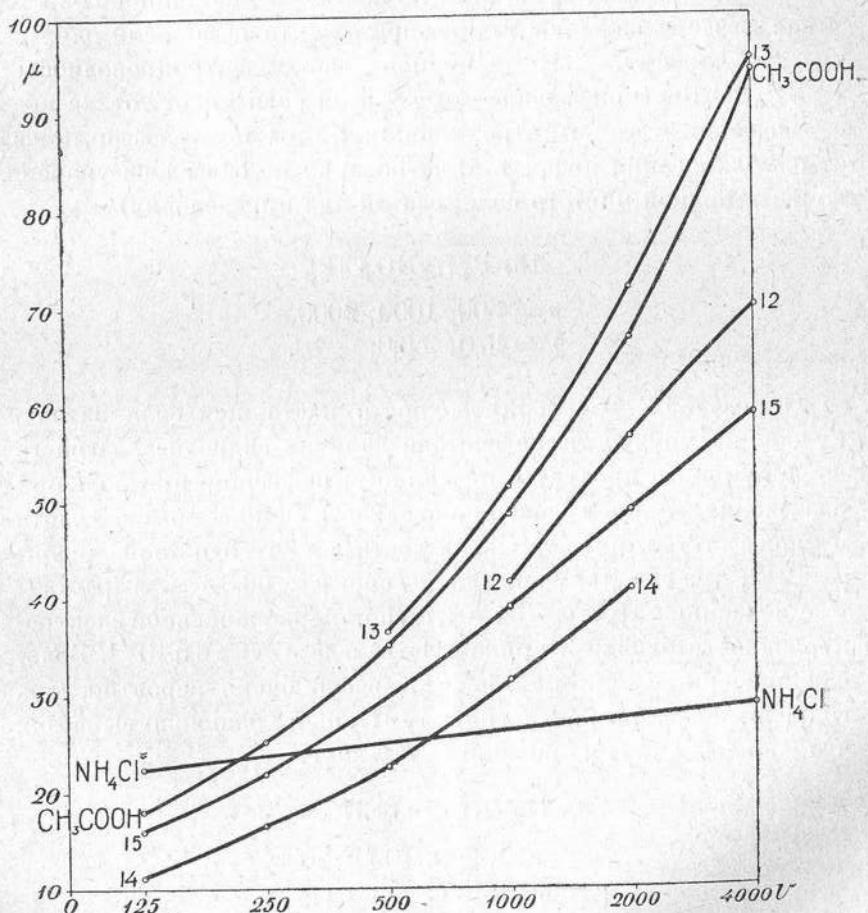


Диаграмма III.

вальда, при  $\mu_\infty = 116$ ,  $K = 1,5 \cdot 10^{-4}$ . Интересно, что по-  
рядок констант практически одинаков с предыдущими солями  
и равен  $1 \cdot 10^{-4}$ . У этой соли, благодаря присутствию внутри-

сферного гидроксиламина, начинает проявляться некоторая нестойкость показаний  $\mu$ , правда весьма слабо выраженная. В последней строчке таблицы даны значения ( $\mu_1$ ) электропроводности через 82 часа стояния. Эти точки тоже ложатся на кривую действия масс с  $K = 2,7 \cdot 10^{-4}$ .

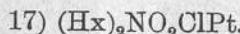
Повидимому, диссоциация, по закону действия масс, присуща всякому транс-нитрохлориду, т. к. трудно допустить, чтобы при измерении четырех различных по составу солей ошибки опыта у нас везде сложились таким образом, что везде дали одну и ту же картину. (Мы измерили еще электропроводность  $\text{PyNH}_3\text{NO}_2\text{BrPt}$ ; оказалось, что  $\mu$  у этой соли имеет тот же ход с разведением, что и нитрохлориды, но мы пока воздержимся от опубликования цифр, т. к. на поверку не оказалось уверенности в полной чистоте соли, взятой для определения).



$$\nu = 500; 1000; 2000,$$

$$\mu = 45,0; 56,0; 78.$$

Определение электропроводности настоящей соли натолкнулось на трудности вследствие наличия гидролиза, дающего нерастворимые продукты, медленно выпадающие при больших разведениях, причем электропроводность начинает быстро расти и через сутки, при  $\nu = 2000$ , достигает чудовищной цифры  $\mu = 242$ ; при  $\nu = 1000$ , через тот же срок  $\mu = 63,8$ , т.-е. возрастает уже медленнее. При  $\mu_\infty = 207$ , цифры первоначальной электропроводности близки к кривой Оствальда с  $K = 6,5 \cdot 10^{-4}$ . Большое значение  $\mu_\infty$ , принятое нами, здесь очень вероятно, т. к. гидролиз по ур-нию, аналогичному III, настолько ясно выражен, что соль дает кислую реакцию на лакмус.



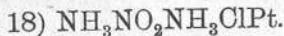
$$\nu = 250; 500; 1000; 2000,$$

$$\mu = 60,5; 77; 93; 114,2.$$

При  $\mu_\infty = 183$ ,  $K = 5,7 \cdot 10^{-4}$  (с большими отступлениями). Соль очень быстро увеличивает электропроводность: в крепких растворах на 1% в мин., а в более слабых еще быстрее. Параллельно этому, вследствие гидролиза, быстро выпадает аморфный осадок, причем его количество возрастает по мере разведения.

Для последних двух солей константы нами даны без всякого ручательства за их порядок. Если взять для них максимальные значения  $\mu$  (например, через сутки), то получается возрастание электропроводности с разведением более быстрое, чем это полагается по формуле Оствальда.

*Цис-нейтролиты.*



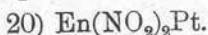
Наивозможно быстрое определение, при  $v=500$ , дало  $\mu_0=0,67$ , т.-е. исчезающе малое.

Через несколько минут значение  $\mu$  достигло почти 3, затем непрерывно возрастало. Через 21 час получилось  $\mu=51,8$ , через 75 часов  $\mu=61,8$ . При  $v=1500$ ,  $\mu_0=1,3$  т.-е. практически столь же малое. В противоположность транс-солям, изменение  $\mu$  от разведения, если убрать изменяемость от времени, исчезающе мало.



Так же, как у предыдущей соли, электропроводность, имея явную тенденцию плавно повышаться от времени, мало зависит от разведения. При  $v=837$ ,  $\mu_0=1,0$ ; при  $v=1510$ ,  $\mu_0=1,7$ ; через 10 минут  $\mu=15$ , а через 20 часов  $\mu=35$ .

Следует упомянуть, что на подобную разницу между цис- и транс-изомерами в свое время указали Св. Арениус, при исследовании сульфидов Класона<sup>1</sup>, и Э. Х. Фрицман<sup>2</sup> для селенидов. Но у обоих авторов различие не было столь резким, потому что, наряду с быстро диссоциирующим галоидом, (они определяли дигалоидные соли), имелся еще галоид, который отходил медленно обычным гидролитическим путем. У нас же единственным процессом, возможным в условиях опыта, была реакция ур-ния III или аналогичного IV. Мы имели, в отличие от названных авторов, более простой случай диссоциации из внутренней сферы только одного иона, поэтому то различие между цис- и транс-изомерами и получилась значительно резче.



При всех разведениях получились, независимо от времени (21 час), значения  $\mu$  от 2,4 до 4. Колебания зависели от плеч

<sup>1</sup> Berg. 28. 1477; 37. 1349.

<sup>2</sup> Э. Х. Фрицман. Изв. Инст. по изуч. платины и др. благ. мет., вып. 4, стр. 214.

моста, означали точность отсчета и носили беспорядочный характер, т. к. соль дает довольно скверный сигнал в телефон. Электропроводность определена для  $v=1000, 2000, 4000$ . Постоянство  $\mu$  служит хорошей иллюстрацией большей прочности нитритных комплексов по сравнению с аналогичными хлоридами.

21)  $\text{EnNO}_2\text{Cl}_3\text{Pt}$ .

При  $v=500$ ,  $\mu_0=1,8$ ; через 10 мин.  $\mu=2,67$ ; при  $v=1000$ ,  $\mu=1,5$ , через 30 мин.  $\mu=3,70$ . Любопытно, что при переходе к неэлектролитам четырехвалентной платины<sup>1</sup> разница в активностях по электропроводности исчезает точно так же, как для транс-нитрохлоридов во многих (не во всех) случаях исчезает реакция на ляпис, в то время как процесс внедрения аммиака показывает резкую разность. Вероятно, предел диссоциации у четырехвалентной платины настолько мал, что обнаружить его тем же методом осаждения хлора, имеющего транс-кислую группу, и хлора, таковой не имеющего, как и у двухвалентной, невозможно.

**Выводы.**

- 1) Величина электропроводности триаминов и тетраминов лежит в границах А. Вернера — Миолати.
- 2) Транс-нитрохлориды двухвалентной платины обнаруживают достаточно высокую электропроводность, независящую от времени.
- 3) От разбавления электропроводность транс-нитрохлоридов равномерно возрастает по формуле В. Оствальда.
- 4) Константы В. Оствальда у разных нитрохлоридов имеют порядок  $10^{-4}$ .
- 5) Цис-нитрохлориды показали малые величины электропроводностей, почти независящие от разведения и сильно растущие со временем.

(Поступило в редакцию 29 мая 1927 г.).

---

<sup>1</sup> Ср. предыдущую статью И. И. Черняева и А. Н. Федоровой.