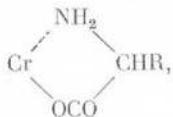


Л. М. ВОЛШТЕЙН

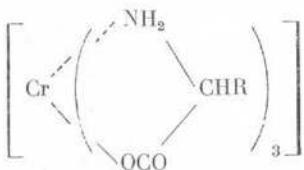
ДЕЙСТВИЕ КИСЛОТ НА ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА С ГЛИКОКОЛОМ И АЛАНИНОМ

В предыдущей статье [1] описаны взаимодействие хлорного хрома с гликоколем и образующиеся при этом соединения, которые содержат координированные при хроме молекулы аминокислоты (GIn)*. Другой путь получения такого рода соединений — действие кислот на внутренние комплексные соли хрома с аминокислотами; описание выделенных при этом соединений составляет содержание настоящей статьи **.

Внутренние комплексные соли хрома с гликоколем и аланином состава $[\text{CrGIn}_3]$ и $[\text{CrAn}_3]$ были впервые получены Л. А. Чугаевым [2]. Они содержат циклическую группировку.



т. е. Cr одновременно связан с аминогруппой и карбоксильной группой радикала аминокислоты. Они представляют собой плохо растворимые в воде кристаллические вещества; $[\text{CrGIn}_3]$ имеет красный цвет, $[\text{CrAn}_3]$ — розовый. Измерением электропроводности мы подтвердили их принадлежность к неэлектролитам в соответствии с приписанными им Чугаевым координационными формулами



Чугаев получил также гликоколовое производное состава $\text{CrGIn}_2\text{OH}_2$, а Лей [3] — аланиновое производное, которому он приписывал формулу $\text{CrAn}_2(\text{OH})\text{H}_2\text{O}$. Нами было показано [4, 5], что эти соединения имеют ана-

* Условные обозначения см. настоящий выпуск, стр. 20.

** Результаты физико-химического исследования растворов описываемых соединений (электропроводность, вязкость, криоскопическое определение молекулярных весов) в настоящей статье почти не рассматриваются, так как они составят содержание следующих сообщений.

логичное строение и оба представляют собой двуядерные внутренние комплексные соли, содержащие в молекуле четыре аминокислотных цикла и два оловых мостика:

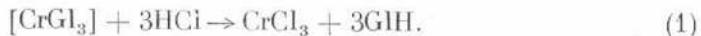


Это очень плохо растворимые в воде кристаллические вещества фиолетового цвета.

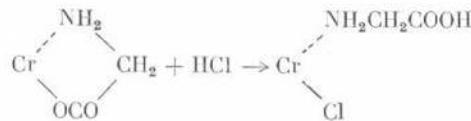
ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

1. Хлориды триглицинового ряда

Рассмотрим прежде всего действие соляной кислоты на $[\text{CrGl}_3]$. Концентрированная соляная кислота на холода моментально переводит $[\text{CrGl}_3]$ в раствор. Первоначально яркорыжий раствор минут через пять становится фиолетовым, постепенно появляется зеленоватый оттенок и через 45—50 мин. яркозеленый. При добавлении избытка аммиака к зеленому раствору (дажеостоявшему несколько часов) осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$ не образуется, а раствор вновь делается красным. Очевидно, что в солянокислом растворе, полученному на холода, хром остается связанным с гликоколем в комплексное соединение. Совершенно иной результат получается, если этот раствор подвергнуть хотя бы непродолжительному кипячению. Вновь охладив раствор и добавив к нему избыток аммиака, мы наблюдаем обильное выпадение осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$, и раствор уже не становится красным. Очевидно, что в результате кипячения с концентрированной HCl происходит полный отрыв гликоколя от хрома, комплексное соединение разрушается и образуется хлорный хром



Итак, на холода концентрированная HCl только размыкает гликоколовые циклы, не отрывая гликоколь от хрома. Циклы разрушаются по месту связи хрома с карбоксильной группой, радикалы Gl присоединяют протоны и превращаются в молекулы GIH , остающиеся связанными с хромом посредством аминогруппы. Так как гликоколовый цикл занимает два места во внутренней сфере, а молекула GIH только одно, то во внутреннюю сферу одновременно вступают атомы хлора. Схематически это можно изобразить так:



Опыт не только подтвердил высказанное заключение, но нам удалось осуществить последовательное размыкание гликоколовых циклов исходного $[\text{CrGl}_3]$ и выделить образующиеся при этом соединения состава



В первом из них остались неразомкнутыми два Gl -цикла, во втором — один, а в третьем Gl -цикла не осталось. Для их получения была разработана следующая методика. Мы действовали на $[\text{CrGl}_3]$ не концентрированной соляной кислотой, а 0,1 М ее раствором. На холода реакция идет

крайне медленно; раствор кислоты, прилитый к навеске $[CrGl_3]$, окрашивается в розово-красный цвет, но даже за две недели не происходит полного исчезновения исходной твердой фазы. При нагревании интенсивность окраски раствора быстро увеличивается и через 30 мин. кипячения достигается полное растворение $[CrGl_3]$, если только на 1 моль $[CrGl_3]$ добавлено не менее 1 моля HCl .

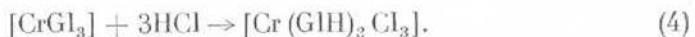
Для получения раствора первого соединения к навеске чистого препарата $[CrGl_3]$ добавляется рассчитанный объем титрованной (0,1 М) кислоты, строго соблюдая соотношение: 1 моль HCl на 1 моль $[CrGl_3]$. Реакция идет согласно уравнению



Для получения раствора второго соединения на 1 моль $[CrGl_3]$ берется точно 2 моля HCl ; реакция идет по уравнению



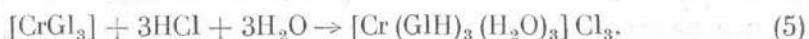
Для получения раствора третьего соединения нет необходимости брать строго определенное количество HCl . Оно должно быть не менее 3 молей HCl на 1 моль $[CrGl_3]$ (мы брали обычно 3—4 моля). Реакция идет по уравнению



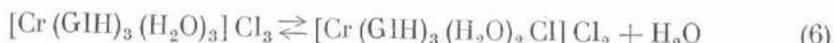
Избыток HCl (в указанных пределах) не мешает получению $[Cr(GlH)_3Cl_3]$. При этом GlH от хрома не отщепляется.

Своеобразие реакций [ур-ния (2)—(4)] заключается в том, что присоединение HCl к $[CrGl_3]$ во всех трех случаях происходит количественно. Приведем как пример описание одного из опытов. Была взята в колбу навеска 0,5798 г проанализированного $[CrGl_3]$ и к ней прилито 63,45 мл 0,1 М HCl , что точно отвечает молярному соотношению 1 : 3. В результате кипячения $[CrGl_3]$ полностью растворился. Получившийся темно-фиолетовый раствор был упарен и затем количественно перенесен в большой тарированный бюкс. Бюкс был помещен в сушильный шкаф, где раствор испарялся при 90°. После значительного упаривания цвет раствора становится зеленым. По мере испарения резко возрастала вязкость раствора. После испарения досуха получилась твердая стекловидная масса зеленого цвета. Затем бюкс с его содержимым был подвергнут сушению до постоянного веса при 110°; через каждые два часа производилось взвешивание. Первоначально вес убывал значительно, но постепенно убыль веса затухала. Последний вес, дальше не убывающий, был найден равным 0,8127 г. Сумма навески $[CrGl_3]$ и веса HCl во взятом объеме кислоты равна 0,8112 г. Расхождение между найденным и вычисленным весом (0,0015 г) составляет менее 0,2%, т. е. находится в пределах погрешности опыта. Отметим, что в ряде опытов мы брали более 3 молей HCl на 1 моль $[CrGl_3]$; выяснилось, что только 3 моля HCl связывались, а избыточный HCl удалялся при испарении и сушении.

Можно было бы предполагать, что в результате размыкания соляной кислотой Gl -циклов во внутреннюю сферу будут вступать молекулы воды. В случае действия 3 молей HCl на 1 моль $[CrGl_3]$ реакция могла бы произойти так:



Весьма вероятно, что в разбавленных растворах образуются аквосоединения, но по мере упаривания идет постепенное внедрение хлора во внутреннюю сферу



и т. д. вплоть до образования $[\text{Cr}(\text{G}\text{I}\text{H})_3\text{Cl}_3]$. С этим связан переход фиолетового цвета в зеленый при концентрировании растворов. Обратное изменение цвета имеет место при растворении $[\text{Cr}(\text{G}\text{I}\text{H})_3\text{Cl}_3]$ в воде [1]. Найденный вес продуктов, полученных действием HCl на $[\text{Cr}\text{G}\text{l}_3]$, во всех случаях показывает, что в результате высушивания раствора получаются не аквосоединения, а комплексы с внутрисферными атомами хлора. В частности, вес продукта реакции, отличавшийся в рассмотренном выше опыте от вычисленного веса только на 1,5 мг, был бы больше на 38 мг, если бы конечный продукт отвечал составу $[\text{Cr}(\text{G}\text{I}\text{H})_3(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2]\text{Cl}$.

Так как все три продукта действия HCl на $[\text{Cr}\text{G}\text{l}_3]$ практически безгранично растворимы в воде, то первоначально мы выделяли их испарением досуха соответствующих растворов. Этим путем удавалось получать чистые соединения при обязательном условии чистоты исходного препарата $[\text{Cr}\text{G}\text{l}_3]$ и очень точного соблюдения нужного стехиометрического соотношения между HCl и $[\text{Cr}\text{G}\text{l}_3]$. В дальнейшем, однако, мы выделяли соединения из их концентрированных растворов добавлением ацетона. Эта методика была нами подробно описана в предыдущих статьях [1, 4]. Вещества выделяются при этом в виде крайне вязких «масел», представляющих собой искомые соединения, удерживавшие очень небольшое количество воды. В результате сушки «масел» (промытых ацетоном) получались твердые продукты. Они растирались в ступке и в виде порошков высушивались до постоянного веса. Монохлорид $[\text{Cr}\text{G}\text{l}_2(\text{G}\text{I}\text{H})\text{Cl}]$ можно сушить при $130-135^\circ$; только выше 150° начинается медленное разложение. Дихлорид $[\text{Cr}\text{G}\text{l}(\text{G}\text{I}\text{H})_2\text{Cl}_2]$ лучше сушить при 120° , а трихлорид $[\text{Cr}(\text{G}\text{I}\text{H})_3\text{Cl}_3]$ — при 110° .

Анализы трихлорида приведены в предыдущей статье [1], так как $[\text{Cr}(\text{G}\text{I}\text{H})_3\text{Cl}_3]$ получался не только из $[\text{Cr}\text{G}\text{l}_3]$, но и взаимодействием CrCl_3 с гликоколем. Приводим анализы монохлорида и дихлорида:

Найдено: Cr — 16,85; 16,77; 16,79%; Cl — 11,17; 11,26; 11,30%; N — 13,49%

Вычислено для $[\text{Cr}\text{G}\text{l}_2(\text{G}\text{I}\text{H})\text{Cl}]$: Cr — 16,75%; Cl — 11,42%; N — 13,53%

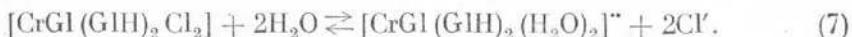
Найдено: Cr — 15,47; 15,24; 15,14; 15,06%; Cl — 20,26; 20,16; 20,31%; N — 11,98%

Вычислено для $[\text{Cr}\text{G}\text{l}(\text{G}\text{I}\text{H})_2\text{Cl}_2]$: Cr — 14,99%; Cl — 20,43%; N — 12,11%

Цвет хлоридов последовательно меняется от монохлорида к трихлориду. В виде сплошной стекловидной массы они имеют, соответственно, темнокрасный, темнофиолетовый и зеленый цвет. В измельченном состоянии, в виде порошков, монохлорид — фиолетового, дихлорид — лилового и трихлорид — зеленого цвета. Цвет их концентрированных водных растворов меняется, соответственно, от темнокрасного к темнофиолетовому и зеленому. Раствор монохлорида в этиленгликоле красный, трихлорида — зеленый.

Изучение электропроводности и кислотных свойств растворов рассматриваемых хлоридов подтвердило предложенные для них координационные формулы. Электропроводность обусловлена, с одной стороны, легко идущим у хромовых комплексных соединений замещением внутрисферных атомов хлора водой, с другой стороны — отщеплением водородных ионов

от внутрисферных молекул GlH . В результате первого процесса в растворе появляются ионы хлора и комплексные катионы, например:



Превращение исходных неэлектролитов в электролиты идет в тем большей степени, чем больше разбавление, и проявляется в очень резком увеличении молекулярной электропроводности при переходе от концентрированных растворов к разбавленным. Этот же процесс обусловливает увеличение электропроводности свежеприготовленных растворов во времени. Наличие кислотных свойств у координированных молекул GlH приводит к появлению в растворах ионов водорода и меняет заряд комплексных ионов, например:

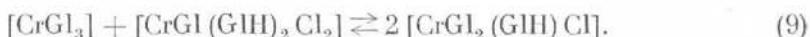


По мере размыкания Gl -циклов внутренней комплексной соли $[\text{CrGl}_3]$ резко увеличиваются кислотные свойства соединений. В то время как $[\text{CrGl}_3]$ показывает практически нейтральную реакцию,monoхлорид проявляет заметные кислотные свойства, а трихлорид является довольно сильной кислотой. В 0,2 М растворах хлоридов найдены следующие значения pH :

$[\text{CrGl}_2(\text{GlH})\text{Cl}]$	$[\text{CrGl}(\text{GlH})_2 \text{Cl}_2]$	$[\text{Cr}(\text{GlH})_3 \text{Cl}_3]$
4,2	2,7	1,77

Легко подсчитать отсюда, что в эквимолярных (0,2 М) растворах хлоридов величины концентраций водородных ионов относятся друг к другу, как 1 : 32 : 270.

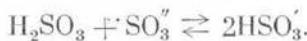
Значительное увеличение кислотных свойств последовательно образующихся хлоридов является ключом к пониманию резкой ступенчатости в протекании реакций между HCl и $[\text{CrGl}_3]$. Так, например, при действии моля HCl на моль $[\text{CrGl}_3]$, согласно ур-нию (2), образуется monoхлорид $[\text{CrGl}_2(\text{GlH})\text{Cl}]$. Предположим, что помимо образования monoхлорида здесь имело бы место образование дихлорида; в таком случае некоторое количество исходного $[\text{CrGl}_3]$, эквимолекулярное количеству образовавшегося дихлорида, оказалось бы не вошедшим в реакцию с HCl . Оставшийся $[\text{CrGl}_3]$, очевидно, должен был бы взаимодействовать с дихлоридом согласно уравнению



Сопоставляя кислотные свойства дихлорида и monoхлорида, становится очевидным, что равновесие [ур-ние (9)] должно быть в очень значительной степени смешено в сторону образования monoхлорида. В сущности, это равновесие сравнимо с равновесиями типа



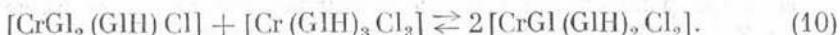
или



Ориентировочные расчеты, основанные на количественной оценке кислотных свойств mono- и дихлорида, показывают, что равновесие (при исходной концентрации дихлорида порядка 0,1 М) должно установиться, когда в системе останется не более $1/_{200}$ части первоначального количества дихлорида, т. е., иначе говоря, процесс должен идти в сторону образования

монохлорида не меньше чем на 99,5%. Имеющиеся у нас данные [6] позволяют считать, что в более концентрированных растворах, которые нас больше всего интересуют, так как мы выделяем продукт реакции из очень концентрированных растворов, равновесие еще в большей степени должно смещаться в сторону образования монохлорида. Таким образом, становится понятным, что при действии 1 моля HCl на 1 моль $[CrGl_3]$ практически образуется только один продукт реакции — монохлорид. Непосредственным опытом было показано, что добавление раствора дихлорида к $[CrGl_3]$ (1 моль на 1 моль) приводит при температуре кипения к полному растворению $[CrGl_3]$, и из полученного раствора ацетон выделяет чистый монохлорид.

При действии 2 молей HCl на 1 моль $[CrGl_3]$ наряду с образованием дихлорида можно было бы ждать образования эквимолекулярных количеств моно- и трихлорида. Последние должны, однако, взаимодействовать друг с другом согласно уравнению



Сравнение кислотных свойств ди- и трихлорида позволяет утверждать, что равновесие [ур-ние (10)] должно быть значительно смещено в сторону образования дихлорида. В растворах, концентрация которых близка к 0,1 М, это равновесие, по ориентировочным подсчетам, должно быть смещено вправо не менее чем на 95%. При выделении продукта действия двух молей HCl на $[CrGl_3]$ добавлением ацетона мы должны (что соответствует данным опыта) получить практически чистый дихлорид, так как относительно очень небольшое количество других двух хлоридов должно при этом остаться в ацетоно-водном слое. Это тем более вероятно, что в концентрированных растворах рассматриваемое равновесие должно еще более смещаться вправо [6].

Наконец, при действии трех и более молей HCl на 1 моль $[CrGl_3]$ единственным продуктом реакции должен быть трихлорид, так как моно- и дихлорид не останутся в растворе при наличии свободной соляной кислоты.

Остановимся кратко на той совокупности свойств, которая характерна для всех полученных нами соединений, содержащих координированные молекулы GIH, в том числе для рассмотренных хлоридов триглицинового ряда и описанных ниже оксалатов, хлорооксалатов и хлоридов разных рядов. Это прежде всего — безграничная растворимость в воде, исключительно большая вязкость концентрированных растворов, непрерывность перехода от последних к твердым продуктам, не имеющим кристаллической структуры. В водных растворах соединения полимеризованы (ассоциированы) тем в большей степени, чем выше концентрация растворов. Из других свойств отметим гигроскопичность, способность выделяться из растворов в виде вязких «масел» при добавлении спирта или ацетона, значительную кислотность растворов, нерастворимость во многих обычных органических растворителях, растворимость в этиленгликоле.

2. Хлориды триаланинового, диглицинового и диаланинового рядов

Ряд триаланиновых хлоридов, полученный последовательным размыканием аланиновых циклов внутренней комплексной соли $[CrAn_3]$, вполне аналогичен ряду триглициновых хлоридов.

Хлориды диглицинового ряда и аналогичные хлориды диаланинового ряда получены действием HCl на упоминавшиеся выше двуядерные вну-

тренние комплексные соли $[Cr_2Gl_4(OH)_2]$ и $[Cr_2An_4(OH)_2]$. Первая стадия реакции заключается в расщеплении двуядерных комплексных соединений и приводит к получению монохлоридов $[CrGl_2H_2OCl]$ и $[CrAn_2H_2OCl]$, в которых глиоколевые и, соответственно, аланиновые циклы остались неразомкнутыми. Во второй и третьей стадиях идет последовательное размыкание Gl - и An -циклов. При соотношении четыре моля HCl на 1 моль двуядерных комплексных соединений образуются дихлориды $[CrGl(GLH)H_2OCl_2]$ и $[CrAn(AnH)H_2OCl_2]$, а при соотношении шесть и более молей HCl на 1 моль двуядерных комплексов образуются трихлориды $[Cr(AnH)_2H_2OCl_3]$ и $[Cr(GLH)_2H_2OCl_3]$. Последний, кроме того, получен взаимодействием хлорного хрома с глиоколем [1].

Три упомянутых ряда хлоридов были нами описаны ранее [5], и сейчас мы остановимся только на некоторых новых данных о них. Описано было их выделение испарением растворов досуха. Позднее они были выделены из растворов добавлением ацетона. Преимущество выделения ацетоном заключается в том, что сушение выделенных им «масел» требует значительно меньше времени, чем испарение досуха очень вязких растворов и последующее сушение образующихся при этом стекловидных масс. Кроме того, отпадает необходимость очень точного соблюдения требуемого для реакции стехиометрического соотношения между исходными компонентами. В дополнение к анализам соединений, выделенных посредством испарения растворов [5], приводим анализы тех же соединений, выделенных ацетоном:

Найдено: Cr — 20,60%; Cl — 13,89%; N — 10,94; 11,01%
Вычислено для $[CrGl_2H_2OCl]$: Cr — 20,51%; Cl — 13,96%; N — 11,05%

Найдено: Cr — 17,99%; N — 9,58%
Вычислено для $[CrGl(GLH)H_2OCl_2]$: Cr — 17,93%; N — 9,66%

Найдено: N — 9,86%
Вычислено для $[CrAn_2H_2OCl]$: N — 9,95%

Найдено: Cr — 14,88%; N — 11,86; 11,80%
Вычислено для $[CrAn_2(AnH)Cl]$: Cr — 14,74%; N — 11,91%

Изучены электропроводность и кислотные свойства растворов диглициновых хлоридов. Наблюдаемые явления вполне аналогичны упомянутым выше для триглициновых хлоридов.

Изучалась вязкость растворов диглициновых хлоридов и криоскопическим методом определены молекулярные веса растворенных в воде хлоридов. При этом обнаружена полимеризация; например, найденный в 0,2 М растворе дихлорида $[CrGl(GLH)H_2OCl_2]$ молекулярный вес приблизительно в семь раз превышает молекулярный вес мономера.

Необходимо отметить, что в напечатанных ранее статьях [5] мы при описании выделенных в твердом виде хлоридов ошибочно называли их «кристаллами». По внешнему виду твердые хлориды похожи на обычные кристаллические тела и иногда даже производят впечатление хорошо образованных кристаллов. Лишь позднее мы выяснили, что ни эти хлориды, ни другие полученные нами соединения не имеют в действительности кристаллической структуры.

3. Хлориды тетраглицинового ряда

Если на $[CrGl_3]$ действовать соляной кислотой и одновременно добавлять глиоколь в количестве 1 моль на 1 моль $[CrGl_3]$, то вместо рассмотренных выше хлоридов тетраглицинового ряда можно получить хлориды

тетраглицинового ряда. При действии трех и более молей HCl на 1 моль $[CrGl_3]$ образуется трихлорид $[Cr(GIH)_4Cl_2]Cl$, ранее полученный непосредственным взаимодействием хлорного хрома с гликоколем [1]. При действии двух молей HCl на 1 моль $[CrGl_3]$ образуется дихлорид



Наконец, при действии 1 моля HCl на 1 моль $[CrGl_3]$ образуется монохлорид



Если добавить больше гликоколя, чем отвечает соотношению ур-ния (12), то избыточный GIH остается несвязанным и выделяется в виде кристаллического осадка при добавлении ацетона. Из полученных растворов [ур-ния (11) — (12)] соединения выделялись ацетоном. Дихлорид следует сушить до постоянного веса при 110° , монохлорид значительно устойчивее и не теряет HCl при 125° . Данные анализов:

Найдено: Cr — 43,61; 43,64%; Cl — 9,08%; N — 14,45%

Вычислено для $[CrGl_2(GIH)_2]Cl$: Cr — 43,49%; Cl — 9,19%; N — 14,53%

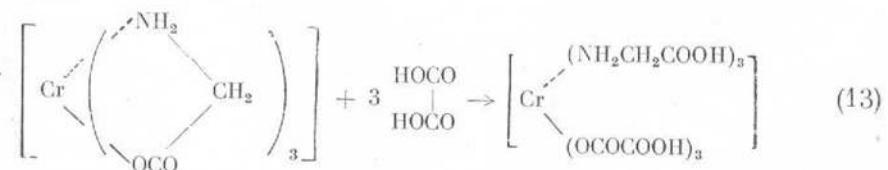
Найдено: Cr — 42,50%; Cl — 16,58; 16,63%; N — 13,20%

Вычислено для $[CrGl(GIH)_3Cl]Cl$: Cr — 42,32%; Cl — 16,80%; N — 13,27%

Цвет тетраглициновых хлоридов, измельченных в порошки, скорее всего может быть назван фиолетовым, но со значительно отличающимися оттенками: у монохлорида бордовый, у дихлорида темнолиловый, у трихлорида зеленый. Цвет их растворов последовательно меняется от красного к красно-фиолетовому и зеленовато-фиолетовому. Электропроводность растворов монохлорида не растет во времени, что находится в соответствии с его координационной формулой (отсутствие внутрисферных атомов хлора). Дихлорид и трихлорид, содержащие внутрисферные атомы хлора, показывают рост электропроводности во времени (для трихлорида больший, чем для дихлорида).

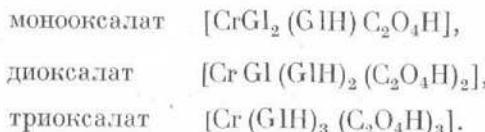
4. Оксалаты триглицинового ряда

Действие щавелевой кислоты на внутренние комплексные соли привело нас к получению нескольких новых рядов соединений. Щавелевая кислота, так же как и соляная, размыкает гликоколевые циклы и дает при этом комплексные соединения, содержащие во внутренней среде радикалы $C_2O_4^{\cdot}H$ или $C_2O_4^{\cdot}$, например:



Мы действовали на триглицинохром 0,1 М раствором щавелевой кислоты при соотношениях 1—3 моля кислоты на 1 моль $[CrGl_3]$. После непродолжительного кипячения $[CrGl_3]$ полностью растворялся. Из сильно упаренных растворов избытком спирта выделялись «масла», сушение которых приводило к образованию твердых продуктов. Анализы показали, что состав выделенных продуктов отвечает формулам $CrGl_3 \cdot n H_2C_2O_4$, где $n = 1, 2, 3$ (см. ниже).

Растворы полученных соединений не дают осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ни на холода ни при кипячении с аммиаком или едкими щелочами. Они также не дают на холода осадка CaC_2O_4 при добавлении смеси $\text{CaCl}_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$. При кипячении осадок образуется почти сразу. Если на 1 моль $[\text{CrGl}_3]$ взято больше 3 молей щавелевой кислоты, то избыток кислоты не вступает в комплексное соединение, и ионы $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ легко обнаруживаются на холода. Добавление спирта к концентрированным растворам соединений не выделяет из них свободного глиоколя. Отсутствие в растворах соединений ионов Cr^{3+} , ионов $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ($\text{C}_2\text{O}_4\text{H}'$) и свободного GlH , а также аналогия с действием HCl на $[\text{CrGl}_3]$, привели к следующим координационным формулам:



Кислотность растворов увеличивается от монооксалата к триоксалату, в соответствии с увеличением числа способных отщеплять протоны частиц (GlH , $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}$) и уменьшением числа Gl -циклов, способных связывать протоны. В свежеприготовленных 0,001 М растворах рН для трех соединений найден равным 3,97; 3,07; 2,76. Установлено, что измеренная молекулярная электропроводность 0,001 М растворов удовлетворительно совпадает с величиной, вычисленной из найденных значений рН. Это значит, что кислотные свойства оксалатов являются единственным источником электропроводности их растворов. Электропроводность оксалатов, в противоположность хлоридам, не растет во времени, так как радикалы $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}$ не замещаются в заметной степени молекулами воды [для сравнения см. ур-ние (7)].

Выделение оксалатов из водных растворов может быть с одинаковым успехом осуществлено как ацетоном, так и спиртом. Этим они отличаются от хлоридов, состав которых меняется при попытке их выделения спиртом, так как происходит «отмывание» HCl [1]. Радикалы C_2O_4 и $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}$ прочно удерживаются во внутренней сфере, и спирт не «отмывает» $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ от комплексного соединения. Мы выделяли триоксалат $[\text{Cr}(\text{GlH})_3(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_3]$ таким избытком спирта, который мог бы удержать в растворе всю щавелевую кислоту, входящую в его состав; тем не менее выделялся неизмененный триоксалат. Моно- и диоксалат мы выделяли спиртом из 30—35%-ных водных растворов; сушение выделенных «масел» производилось при 110—115°. Триоксалат заметно растворим в спирто-водной смеси, и его мы выделяли из 50%-ных растворов. Спирто-водный слой, декантацией отделявшийся от «масла», оказывался значительно окрашенным в зелено-фиолетовый цвет. «Масло» промывалось горячим спиртом, сушилось при 75—80° и образовавшееся твердое вещество доводилось до постоянного веса при 95°.

Найдено: Cr — 14,40; 14,31; 14,34%; N — 11,43; 11,41; 11,51%
Вычислено для $[\text{CrGl}(\text{GlH})_2\text{C}_2\text{O}_4]$: Cr — 14,28%; N — 11,54%

Найдено: Cr — 11,70; 11,61; 11,65%; N — 9,42; 9,33%
Вычислено для $[\text{Cr}(\text{GlH})_3\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})]$: Cr — 11,45%; N — 9,25%

Найдено: Cr — 9,68; 9,73; 9,61%; N — 7,82; 7,65%
Вычислено для $[\text{Cr}(\text{GlH})_3(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_3]$: Cr — 9,58%; N — 7,72%

Моно- и диоксалат в виде порошков имеют фиолетовый цвет, а цвет триоксалата в зависимости от расположения по отношению к источнику

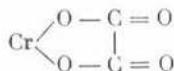
света кажется то фиолетовым, то зеленым. Цвет водных растворов: монооксалата — красный, диоксалата — фиолетовый, триоксалата — зеленый в отраженном свете и фиолетовый в проходящем.

Оксалаты довольно хорошо растворяются в этиленгликоле. Например, монооксалат легко дает 10%-ный раствор; цвет его красно-фиолетовый. Из этого раствора монооксалат можно выделить добавлением спирта. При этом монооксалат выделяется не в виде «масел» (так как в системе отсутствует вода), а в виде довольно хорошо фильтрующегося осадка. Отсосанный на стеклянном фильтре объемистый осадок основательно промывается абсолютным спиртом и затем высушивается до постоянного веса. Анализы «переосажденного» таким образом монооксалата показали, что его состав при этом не меняется.

Найдено: Cr — 14,31; 14,34%; N — 11,43%
Вычислено для $[CrCl(GIH)_2C_2O_4]$: Cr — 14,28%; N — 11,54%

Неизменяемость состава после переосаждения является дополнительным доказательством индивидуальности соединения.

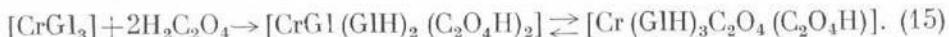
Следует отметить, что монооксалату можно приписать как координационную формулу $[CrCl_2(GIH)C_2O_4H]$, так и $[CrCl(GIH)_2C_2O_4]$, а диоксалату, соответственно, $[CrCl(GIH)_2(C_2O_4H)_2]$ или $[Cr(GIH)_3C_2O_4(C_2O_4H)]$. В обоих случаях второй вариант отвечает наличию оксалато-цикла



По существу такие варианты отвечают таутомерным формам одного и того же соединения. В растворе происходит отрыв протонов как от координированных молекул GIH, так и от радикалов C_2O_4H , и возможен взаимный переход обеих структур. Получение моно- и диоксалата из $[CrCl_3]$ можно представить так:



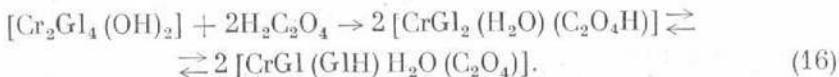
и



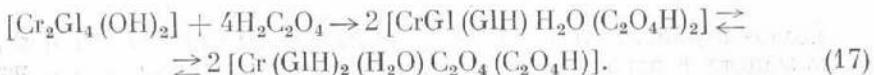
Получение триоксалата приведено выше [см. ур-ние (13)].

5. Оксалаты диглицинового ряда

Эти соединения, как и хлориды диглицинового ряда (см. выше), получаются из $[Cr_2Cl_4(OH)_2]$, но вместо соляной кислоты мы действуем шавелевой кислотой. При действии 2 молей $H_2C_2O_4$ на 1 моль $[Cr_2Cl_4(OH)_2]$ происходит расщепление двуядерного комплексного соединения и образуется монооксалат (аналог диглицинового монохлорида)

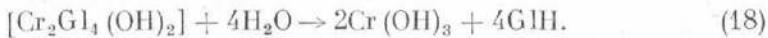


При действии 4 молей $H_2C_2O_4$ на 1 моль $[Cr_2Cl_4(OH)_2]$ образуется диоксалат (аналог диглицинового дихлорида)



В обоих случаях может произойти таутомерная перегруппировка, состоящая в размыкании Gl-циклов и образовании оксалато-циклов.

Для проведения реакции действовали 0,1 М раствором щавелевой кислоты на двуядерное соединение при длительном кипячении. При получении монооксалата растворение $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$ длится больше 1 часа. Одновременно происходит побочная реакция — гидролиз двуядерной соли



Осадок гидроокиси хрома отфильтровывается, но в фильтрате мы уже не имеем соотношения, необходимого для получения монооксалата [см. ур-ние (16)]. Так как часть хрома ушла в осадок, то в фильтрате окажется избыток щавелевой кислоты, что приведет к частичному переходу монооксалата в диоксалат. Образовавшийся [см. ур-ние (18)] свободный гликоколь переведет часть диглициновых соединений в триглициновые. Очевидно, что выпаривание раствора досуха привело бы к смеси ряда продуктов. Добавление избытка спирта к 50%-ному водному раствору приводило к продукту колеблющегося состава, в котором отношение N : Cr > 2. Однако добавление спирта к раствору, содержавшему около 20% диглицинового монооксалата, выделяло из него только этот основной продукт реакции, а все указанные выше соединения оставались в интенсивно окрашенном спирто-водном слое. Выделенное в указанных условиях «масло» промывалось спиртом и высушивалось до постоянного веса при 110°.

Найдено: Cr — 17,07; 17,14%; N — 8,92%; C₂O₄ — 28,60%
Вычислено для $[\text{CrGl}_2(\text{H}_2\text{O})\text{C}_2\text{O}_4\text{H}]$: Cr — 16,93%; N — 9,12%; C₂O₄ — 28,66%

При получении диоксалата растворение $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$ идет быстрее, а осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$ получается меньше. Полученный раствор упаривался до содержания диоксалата около 30%, тщательно отделялся от осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$ и к фильтрату добавлялся ацетон (в спирто-водной смеси диоксалат довольно хорошо растворяется). Выделившееся густое «масло» промывалось ацетоном и высушивалось до постоянного веса при 100—110°.

Найдено: Cr — 13,20; 13,26; 13,06%; N — 6,99; 6,86; 7,01%
Вычислено для $[\text{CrGl}(\text{GlH})\text{H}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2]$: Cr — 13,13%; N — 7,07%

В виде порошков монооксалат фиолетового цвета, диоксалат зеленого с серым оттенком. Водный раствор монооксалата красно-фиолетовый, диоксалата — зеленый с фиолетовым оттенком. При добавлении щелочей к раствору диоксалата зеленый цвет сразу же переходит в красно-фиолетовый.

Определение электропроводности и кислотности растворов моно- и диоксалата обнаружило такие же соотношения, которые были выше описаны для триглицинового ряда, т. е. найденная электропроводность практически совпадает с вычисленной из значения pH. Мы обнаружили значительное уменьшение во времени электропроводности и кислотности растворов монооксалатов три- и диглицинового ряда. Это явление объясняется тем, что в разбавленных растворах в значительной степени происходит замещение координированных молекул GlH водой [1, 4]. В результате $[\text{CrGl}(\text{GlH})_2\text{C}_2\text{O}_4]$ должен в растворе постепенно превращаться в $[\text{CrGl}(\text{GlH})\text{H}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4)]$, а последний — в соединение, не содержащее координированных молекул GlH, т. е. в оксалат моноглицинового ряда $[\text{CrGl}(\text{H}_2\text{O})_2\text{C}_2\text{O}_4]$. Постепенное изменение растворенного вещества легко наблюдать, добавляя к раствору спирт. Добавление спирта к свежепри-

готовленным 0,1 М растворам $[CrGl(GIH)_2C_2O_4]$ или $[CrGl(GIH)H_2OC_2O_4]$ дает маслянистые капли. Растворы, простоявшие несколько дней, дают при этом легко взмучивающийся осадок, но одновременно получаются и маслянистые капли. Наконец, добавление спирта к растворам, постоявшим несколько недель, дает обильный взмучивающийся осадок, и образования маслянистых капель не наблюдается. Мы отфильтровывали осадок через стеклянный фильтр, промывали его спиртом и высушивали при 110° ; получалось вещество, цвет которого несколько менял оттенок — от серо-зеленого до серо-фиолетового. Анализы осадка показали, что чем больше времени проходило от начала приготовления раствора, тем меньше оказывалось найденное в нем отношение N : Cr. Ряд определений содержания хрома дал цифры, очень близкие к теоретическому в гипотетическом $[CrGl(H_2O)_2C_2O_4]$:

Найдено: Cr — 20,91; 20,94; 21,11%
Вычислено: Cr — 20,80%

Однако найденное содержание азота заметно превышает вычисленное:

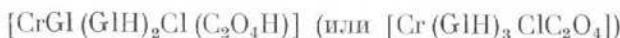
Найдено: N — 7,5; 7,45%
Вычислено: N — 5,6%

Возможно, что при добавлении спирта вместе с осадком $[CrGl(H_2O)_2C_2O_4]$ выпадало немного свободного гликоколя, который повышал содержание азота и почти не отражался на содержании хрома.

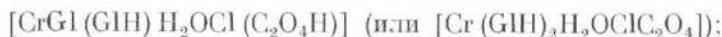
Хотя нам пока не удалось выделить $[CrGl(H_2O)_2C_2O_4]$ в чистом виде *, но мы непосредственно доказали замену гликоколя водой, происходящую в растворах исследованных нами соединений. Весьма интересно то, что выделенное вещество по своему характеру резко отличается от всех полученных нами соединений. Оно посредственно растворимо в холодной воде, растворяясь, не дает вязкой массы, выделяется спиртом не в виде «масла», а в виде хорошо фильтрующегося осадка; кислотность и электропроводность его раствора, как показал опыт, очень незначительны. Все эти факты, сопоставленные с отсутствием в его составе координированных молекул гликоколя, показывают, что специфические особенности полученных нами соединений связаны именно с наличием в их составе координированных молекул гликоколя.

6. Хлорооксалаты триглицинового и диглицинового рядов

Действуя на $[CrGl_3]$ или на $[Cr_2Gl_4(OH)_2]$ одновременно соляной и щавелевой кислотами (0,1 М растворами) при кипячении, мы получили соединения, во внутренней сфере которых содержатся одновременно кислотные остатки обеих кислот. Получены хлорооксалаты



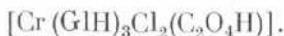
и



хлородиоксалаты



дихлорооксалат



* Нам вообще не удалось получить соединений моноглицинового ряда [1, 4].

Для их получения мы брали исходные компоненты в определенных стехиометрических соотношениях. Например, при соотношении 1 : 1 : 1 получается триглициновый хлорооксалат:



Кислоты количественно присоединяются к $[\text{CrGl}_3]$; мы убеждались в этом, взвешивая высущенный до постоянного веса продукт реакции. Разумеется, количественное присоединение кислот наблюдалось не при любых соотношениях. Взяв в одном из опытов $[\text{CrGl}_3]$, HCl и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ в молярном соотношении 1 : 2 : 2, мы исследовали сухой остаток и обнаружили частичное улетучивание HCl . Вместе с тем часть $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ оказалась не вступившей в реакцию и при добавлении смеси $\text{CaCl}_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ дала на холода осадок CaC_2O_4 (отметим, что из растворов хлорооксалатов на холода осадок CaC_2O_4 не выпадает). В рассмотренном случае получилась смесь $[\text{Cr}(\text{GlH})_3\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2]$ и $[\text{Cr}(\text{GlH})_3\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})]$, а HCl и $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ частично остались не связанными.

Выделение хлорооксалатов производилось добавлением ацетона. Сушение «масел» до постоянного веса велось при 110° . Данные анализов:

Найдено: Cr — 13,40; 13,15; 13,12%; Cl — 8,76; 8,73%; N — 10,36%
Вычислено для $[\text{Cr}(\text{GlH})_3\text{ClC}_2\text{O}_4]$: Cr — 12,98%; Cl — 8,85%; N — 10,49%

Найдено: Cr — 11,95; 12,04%; Cl — 16,11%; N — 9,53%
Вычислено для $[\text{Cr}(\text{GlH})_3\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})]$: Cr — 11,90%; Cl — 16,22%; N — 9,61%

Найдено: Cr — 10,72; 10,74%; Cl — 7,06%; N — 8,45%
Вычислено для $[\text{Cr}(\text{GlH})_3\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2]$: Cr — 10,60%; Cl — 7,23%; N — 8,56%

Найдено: Cr — 15,36; 15,21%; Cl — 10,20%; N — 8,06%
Вычислено для $[\text{Cr}(\text{GlH})_2\text{H}_2\text{OClC}_2\text{O}_4]$: Cr — 15,14%; Cl — 10,32%; N — 8,45%

Найдено: Cr — 12,14; 12,19%; Cl — 8,06%; N — 6,37%
Вычислено для $[\text{Cr}(\text{GlH})_2\text{H}_2\text{OCl}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2]$: Cr — 12,00%; Cl — 8,18%; N — 6,45%

Цвет $[\text{CrGl}(\text{GlH})_2\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})]$ зеленый с фиолетовым оттенком; его водный раствор красно-фиолетовый. Остальные хлорооксалаты и их растворы имеют зеленый цвет; при нагревании цвет растворов становится фиолетовым. Кислотные свойства хлорооксалатов закономерно возрастают с увеличением числа частиц, отщепляющих протоны; в 0,001 М растворах $[\text{CrGl}(\text{GlH})_2\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})]$, $[\text{Cr}(\text{GlH})_3\text{Cl}_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})]$ и $[\text{Cr}(\text{GlH})_3\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2]$ pH найден равным 3,36; 2,95; 2,85.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что при действии соляной кислоты на внутреннюю комплексную соль $[\text{CrGl}_3]$ происходит последовательное размыкание гликоглевых циклов; выделены образующиеся при этом соединения: $[\text{CrGl}_2(\text{GlH})\text{Cl}]$, $[\text{CrGl}(\text{GlH})_2\text{Cl}_2]$, $[\text{Cr}(\text{GlH})_3\text{Cl}_3]$. Дано объяснение ступенчатого хода этих превращений.

2. Показано, что аналогичные превращения происходят при действии щавелевой кислоты на $[\text{CrGl}_3]$, и выделены образующиеся при этом соединения: $[\text{CrGl}_2(\text{GlH})(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})]$, $[\text{CrGl}(\text{GlH})_2(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2]$, $[\text{Cr}(\text{GlH})_3(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_3]$.

3. Исходя из разных внутренних комплексных солей хрома с аминокислотами, получено несколько других рядов соединений: оксалаты диглицерилового ряда, хлориды тетраглицинового ряда, хлорооксалаты и др.

4. Показана общность характерных свойств всех соединений, описанных в настоящей статье, и соединений, полученных взаимодействием хлорного хрома с гликоколем.

Поступило в редакцию
16 ноября 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Волштейн. См. настоящий выпуск, стр. 20.
 2. Л. А. Чугаев и Е. Сербина. С. р., 1940, **151**, 361.
 3. Н. Ley и F. Ficken. Ber., 1912, **45**, 377.
 4. Л. М. Волштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 2, 248.
 5. Л. М. Волштейн. ДАН СССР, 1945, **48**, 111; 1946, **54**, 323; ЖОХ, 1947, **17**, 2048.
 6. Л. М. Волштейн. Докторская диссертация. Архив библ. ОХН АН СССР, М., 1950, стр. 195.
-