

Л. М. ВОЛШТЕЙН, А. П. БАВРИН и В. П. МОЛОСНОВА

ВЯЗКОСТЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ГЛИКОКОЛЕВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА

В предшествующих статьях [1, 2] описаны полученные одним из нас комплексные соединения трехвалентного хрома с гликоколем и аланином.

Вязкость водных растворов этих соединений резко возрастает с увеличением их концентрации и при очень больших концентрациях (соединения исключительно хорошо растворимы в воде) достигает громадных величин. Возникло предположение, что в концентрированных водных растворах происходит полимеризация растворенных комплексов. Чтобы составить представление о возможном механизме полимеризации, нужно изучить зависимость величин относительной вязкости от состава сравниваемых между собой соединений.

Мы исследовали 11 соединений, содержащих гликоколь либо в виде координированных молекул $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ (обозначаемых ниже glH), либо в виде радикалов $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}$ (обозначаемых ниже gl), образующих с хромом цикл и занимающих 2 координационных места. Соединения подразделяются прежде всего по рядам — от диглицинового до гексаглицинового; числительные указывают сумму числа молекул glH и числа радикалов gl , входящих в состав комплексов. В пределах каждого из первых трех рядов состав соединений последовательно меняется так, что гликоколевые циклы gl переходят в занимающие 1 координационное место молекулы glH ; в результате этого во внутреннюю сферу вступают атомы хлора. Каждый из этих рядов включает три соединения: монохлорид, дихлорид и трихлорид (числительные указывают общее число атомов хлора, входящих в состав соединений). Пентаглициновый ряд представлен только одним соединением — трихлоридом $[\text{Cr}(\text{glH})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (дихлорид состава $[\text{Cr}(\text{gl}(\text{H}))_4]\text{Cl}_2$ мы не получали). В случае гексаглицинового ряда теоретически возможен лишь трихлорид состава $[\text{Cr}(\text{glH})_6]\text{Cl}_3$. Монохлориды всех рядов содержат по 2 gl -цикла и возрастающее число молекул glH — от 0 до 2. Дихлориды содержат по одному gl -циклу и возрастающее число молекул glH — от 1 до 3. Наконец, трихлориды не содержат gl -циклов и число молекул glH возрастает у них от 2 до 6.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Относительная вязкость растворов (по отношению к вязкости воды при температуре 25°), обозначенная ниже η , измерялась нами обычным образом в вискозиметрах Оствальда; все измерения производили в термостате при 25° . Для измерений величин η в случае весьма вязких растворов, истечение которых идет очень медленно, мы применяли вискозиметры

с относительно широкими капиллярами. В этих случаях вязкость растворов определяли по отношению к специально приготовленным водным растворам глицерина. Вязкость последних, служивших для нас жидкостями сравнения, определяли по отношению к воде в подходящих для этой цели вискозиметрах. Для ускорения истечения весьма вязких растворов мы применяли добавочные давления от 150 до 1600 мм водяного столба. Специальные опыты показали, что относительная вязкость растворов исследуемых нами соединений не зависит от давления, т. е. соотношение $P \cdot t = \text{const}$ применимо ко всем нашим растворам (P — давление, t — время истечения растворов). Следовательно, исследованные нами растворы не обнаруживают структурной вязкости и не показывают характерного для коллоидных растворов уменьшения вязкости с увеличением давления. Мы пользовались общепринятыми приемами и соблюдали обычные правила работы с вискозиметрами. Некоторые технические трудности работы с крайне вязкими растворами (например, заполнение вискозиметров и т. д.) были преодолены. Результаты нескольких последовательных отсчетов времени истечения растворов t совпадали удовлетворительно. Для не очень вязких растворов результаты отдельных отсчетов t отличались друг от друга в пределах десятых долей процента; в случае очень вязких растворов колебания найденных значений t , а тем самым и значений η , доходили до 2—3% от определяемой величины. Отметим, что растворы некоторых соединений необходимо перед определением η фильтровать через сухой фильтр, так как в них иногда образуется небольшой осадок, наличие которого приводит к скачущим цифрам t . Удельный вес растворов (при больших

Таблица 1

Изменение относительной вязкости растворов $[\text{Cr gl}_2(\text{gH})\text{Cl}]$ в зависимости от их концентрации

Концентрация растворов		N	η	$\frac{\Delta \eta}{\Delta N}$
%	моль/л			
6,0	0,2	273	1,143	—
—	—	—	—	0,005
31,0	1,17	38,4	2,31	—
—	—	—	—	0,17
35,2	1,37	31,7	3,43	—
—	—	—	—	0,49
48,6	2,05	18,2	10,0	—
—	—	—	—	1,7
53,3	2,29	15,1	15,3	—
—	—	—	—	4,9
58,0	2,58	12,5	28,0	—
—	—	—	—	36
63,8	2,97	9,78	127	—
—	—	—	—	109
65,4	3,05	9,12	199	—
—	—	—	—	136
66,1	3,09	8,84	237	—
—	—	—	—	223
70,0	3,35	7,39	560	—
—	—	—	—	4360
73,7	3,70	6,15	5970	—

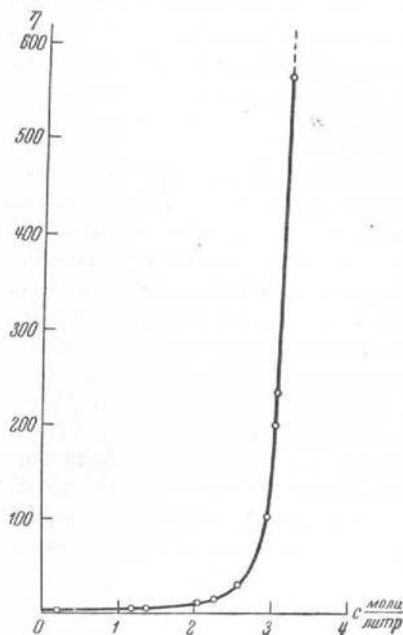
концентрациях он доходит до 1,5—1,55) определяли обычным образом в пикнометрах небольших размеров.

Прежде всего мы изучили зависимость η от концентрации растворов одного и того же соединения. В табл. 1 приведены данные, полученные нами для монохлорида триглицинового ряда $[\text{Cr}(\text{gl}_2)(\text{glH})\text{Cl}]$. Концентрация растворов дана как в процентах, так и в молях на литр. Кроме того, в таблице указано число молей воды, приходящееся на 1 моль растворенного вещества; это число ниже обозначается N .

В последнем столбце табл. 1 приведено отношение приращения η к изменению N ; $\frac{\Delta\eta}{\Delta N} = \frac{\eta_1 - \eta_2}{N_2 - N_1}$, где η_1 и η_2 , соответственно относительная вязкость более концентрированного и менее концентрированного растворов, а N_1 и N_2 — число молей воды, приходящееся на один моль растворенного вещества в тех же растворах. Для интервала концентраций от 0,2 до 1,2 молей это отношение равно $5 \cdot 10^{-3}$, в наиболее концентрированных растворах оно доходит до $4,4 \cdot 10^3$, т. е. возрастает почти в миллион раз. Громадный градиент увеличения η в области больших концентраций наглядно показывает фиг. 1. При еще больших концентрациях растворы перестают быть текучими; в рассматриваемом случае монохлорида это имеет место при содержании $[\text{Cr}(\text{gl}_2)(\text{glH})\text{Cl}]$ около 78%, что соответствует $N \approx 4,9$. Если в такой раствор погрузить стеклянную палочку и затем поднимать ее, то раствор тянется за ней, образуя длинные тонкие нити.

Резкий и прогрессирующий рост η при увеличении концентраций оказался характерным для растворов всех наших соединений. В области разбавленных растворов значения η укладываются в обычные для водных растворов рамки. При очень больших концентрациях η растворов рассматриваемых нами комплексных соединений не только превышает η самых концентрированных и наиболее вязких растворов неорганических соединений, но и превосходит η концентрированных растворов сахаров. Например, раствор гексаглицинохромхлорида $[\text{Cr}(\text{glH})_6]\text{Cl}_3$, в котором $N = 7,62$, показал $\eta = 6700$ (все цифры относятся к температуре 25°). Между тем растворы хлористого цинка (74, 9%), тростникового сахара (76%) и глюкозы (90%), отвечающие более значительным моляльным концентрациям (в этих растворах N равно, соответственно, 2,54; 6,28; 1,1), имеют вязкость, равную, соответственно, 153; 2200; 4100.

Заметим, что растворы отдельных компонентов соединений, т. е. растворы хлорного хрома и гликоколя, имеют гораздо меньшую вязкость, чем эквиволяльные растворы комплексов. Мы измерили η почти насыщенного (2 мол.) раствора гликоколя; она очень невелика, $\eta = 1,336$. Почти насыщенный раствор темнозеленого гидрата хлорного хрома, в котором $N = 14,4$, показал $\eta = 5,20$; между тем раствор соединения $[\text{Cr}(\text{gl}_2)(\text{glH})\text{Cl}]$ при меньшей моляльности ($N = 15,1$) показал $\eta = 15,3$.



Фиг. 1. Вязкость водных растворов $[\text{Cr}(\text{gl}_2)(\text{glH})\text{Cl}]$

Переходим к сравнению η растворов разных соединений. Мы сочли наиболее правильным сравнивать η разных комплексов не при одинаковой процентной или молярной концентрации, а при одинаковой моляльности, т. е. при одинаковом значении N . Сравнение проведено в весьма концентрированных растворах, но таких, η которых еще вполне измерима. По предварительным опытам наиболее подходящими оказались растворы, в которых N имеет величину порядка 7—8. Для первого из опытов этой серии был приготовлен раствор одного из комплексов и мы определили в нем процентное содержание растворенного вещества (определялся весовым методом хром). Значение N в этом растворе оказалось равным 7,62. Мы остановились на указанном произвольно выбранном значении N и приготовили растворы такой же моляльности для всех остальных соединений (при $N = 7,62$ моляльность растворов равна 7,28). Процентное содержание растворов разных соединений, отвечающее $N = 7,62$, вычислялось по формуле $7,62 = \frac{(100 - X)M}{X \cdot 18,02}$, где M — молекулярный вес комплексов, а X — процент соответствующих комплексов в растворе. Мы брали навеску высушенного до постоянного веса и проанализированного соединения и растворяли ее в таком объеме воды, чтобы получался раствор немного более разбавленный, чем X -процентный. Затем раствор помещали в большой тарированный бюкс и осторожным испарением доводили вес раствора до величины, отвечающей $N = 7,62 \pm 0,02$. После приготовления раствора его процентное содержание проверяли анализами (определением хрома). Мы готовили такие количества растворов (15—20 г), чтобы можно было определить вязкость, удельный вес и сделать контрольные анализы.

Для каждого из растворов делали по несколько отсчетов времени истечения t . В большинстве случаев мы применяли добавочные давления для ускорения истечения растворов, что, как уже указывалось, показало применимость закона Пуазейля к нашим растворам.

В табл. 2 приведены процентное содержание, молярность, удельный вес (d) и относительная вязкость растворов 11 соединений.

Таблица 2

Относительная вязкость растворов соединений при $N = 7,62$

Ряд	Соединение	Концентрация раствора, %	d	Концентрация, моль/л	η
Диглициновый	$[\text{Cr}g\text{l}_2(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}]$	64,87	1,486	3,80	171
	$[\text{Cr}g\text{l}(\text{g}\text{lH})\text{H}_2\text{OCl}_2]$	67,90	1,487	3,48	350
	$[\text{Cr}(\text{g}\text{lH})_2\text{H}_2\text{OCl}_3]$	70,42	1,501	3,24	222
Триглициновый	$[\text{Cr}g\text{l}_2(\text{g}\text{lH})\text{Cl}]$	70,0	1,485	3,35	500
	$[\text{Cr}g\text{l}(\text{g}\text{lH})_2\text{Cl}_2]$	71,67	1,500	3,10	1160
	$[\text{Cr}(\text{g}\text{lH})_3\text{Cl}_3]$	73,66	1,506	2,89	665
Тетраглициновый	$[\text{Cr}g\text{l}_2(\text{g}\text{lH})_2\text{Cl}]$	73,77	1,475	2,82	675
	$[\text{Cr}g\text{l}(\text{g}\text{lH})_3\text{Cl}]$	75,48	1,492	2,67	1650
	$[\text{Cr}(\text{g}\text{lH})_4\text{Cl}_2\text{Cl}]$	76,96	1,506	2,53	1730
Пентаглициновый	$[\text{Cr}(\text{g}\text{lH})_5\text{Cl}]$	79,54	1,498	2,33	3830
Гексаглициновый	$[\text{Cr}(\text{g}\text{lH})_6\text{Cl}_3]$	81,60	1,491	2,00	6710

Анализируя экспериментальные данные, можно сделать выводы о связи между составом соединений и величинами относительной вязкости их растворов.

1. Увеличение числа координированных молекул gH , если оно происходит за счет замены гликоколем молекул H_2O или атомов Cl , значительно увеличивает η . Например, η растворов трихлоридов — соединений, не содержащих gl -циклов, последовательно увеличивается от 222 до 6710, когда число координированных молекул gH возрастает от 2 до 6. Увеличение η растворов по мере увеличения числа координированных молекул gH , при неизменном числе gl -циклов, наблюдается также у дихлоридов (от 350 до 1650) и у монохлоридов (от 171 до 675).

2. Растворы соединений, содержащих gl -цикл, показывают более значительную η , чем растворы соединений, не содержащих gl -цикла, но содержащих такое же число координированных молекул gH . Например, η раствора $[Cr(gl)(gH)_2Cl_2]$ больше η раствора $[Cr(gH)_2H_2OCl_3]$ и η раствора $[Cr(gl)(gH)_3Cl]Cl$ больше η раствора $[Cr(gH)_3Cl_3]$.

3. В ди- и триглициновом рядах максимальную η показали дихлориды. Переход от них к трихлоридам, состоящий в размыкании последнего gl -цикла, приводит к уменьшению η , несмотря на появление дополнительной молекулы gH . В тетраглициновом ряду переход от дихлорида к трихлориду почти не меняет η . Между тем переход от монохлоридов к дихлоридам, при котором один gl -цикл остается неразомкнутым, во всех трех рядах значительно увеличивает η . Очевидно, что влияние уничтожения последнего gl -цикла может перекрыть эффект появления дополнительной молекулы gH .

В следующих статьях мы опишем результаты криоскопического определения молекулярных весов рассматриваемых соединений и используем только что изложенные экспериментальные данные для разработки гипотезы о вероятном механизме полимеризации гликоколевых комплексов хрома.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что вязкость концентрированных растворов гликоколевых комплексов хрома очень резко возрастает с увеличением концентрации.

2. Установлена связь между величинами относительной вязкости эквимольных растворов комплексов и их координационными формулами.

Поступило в редакцию

1 ноября 1952 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Волштейн. Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, вып. 27, 20. См. также диссертацию автора, ИОНХ АН СССР, 1951.
2. Л. М. Волштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 2, 248.