

Л. М. ВОЛШТЕЙН

ПРОЦЕССЫ ЗАМЫКАНИЯ ХРОМОГЛИКОКОЛЕВЫХ ЦИКЛОВ

Сообщение II

В первом сообщении [1] мы сравнивали действие щелочей на соединения, в которых последовательно менялось число гликоколевых циклов.

ДЕЙСТВИЕ ЩЕЛОЧЕЙ НА ПОЛИГЛИЦИНОВЫЕ ТРИХЛОРИДЫ

Сравним действие щелочей на последовательный ряд не содержащих циклов гликоколевых комплексов состава $[\text{Cr}(\text{GHN})_6]\text{Cl}_3$, $[\text{Cr}(\text{GHN})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Cr}(\text{GHN})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ и $[\text{Cr}(\text{GHN})_3\text{Cl}_3]$ *. Получение и свойства этих соединений были нами описаны ранее [2]. Мы брали эквимолярные навески четырех хлоридов и добавляли к ним одинаковый объем 0,7 М раствора КОН, из расчета 3 моля КОН на моль хлорида. Растворы оставлялись при комнатной температуре на длительное время (20 суток). Накопившиеся осадки время от времени отсасывались, промывались, высушивались и анализировались. Фильтраты вновь оставлялись при комнатной температуре. Выяснилось, что осадки не содержат ни Cl, ни K и представляют собой либо триглицинохром $[\text{CrG}_3]$, либо двухядерную диоловую соль $[\text{Cr}_2\text{G}_4(\text{OH})_2]$ **, либо смесь этих двух внутрикомплексных соединений. Скорость образования осадка и количественное соотношение между двумя компонентами в нем резко, но последовательно, менялись от гексаглицина к триглицину. Опыты, поставленные с одним и тем же хлоридом, достаточно хорошо воспроизводились. В приведенной ниже табл. 1 указаны средние цифры, относящиеся к 20-суточному стоянию растворов. Во втором и третьем столбцах указан состав осадка в весовых процентах, в четвертом — молекулярное отношение количеств $[\text{CrG}_3]$ и $[\text{Cr}_2\text{G}_4(\text{OH})_2]$ в осадке, в последнем — количество хрома, перешедшего из исходных соединений в осадок.

Мы видим, что от гексаглицина к триглицину направление реакции постепенно смещается от образования $[\text{CrG}_3]$ к образованию $[\text{Cr}_2\text{G}_4(\text{OH})_2]$, что сопровождается уменьшением общего выхода внутрикомплексных солей. Характерно, что в случае гексаглицина в первые часы опыта

* Координированные молекулы гликоколя $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ обозначаются GHN, так же обозначается и свободный гликоколь $^+\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$. Перечисленные соединения мы условимся кратко именовать (соответственно) гексаглицин, пентаглицин и т. д.

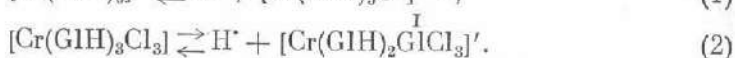
** Циклически связанный с хромом радикал гликоколя $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ обозначается G1.

Таблица 1

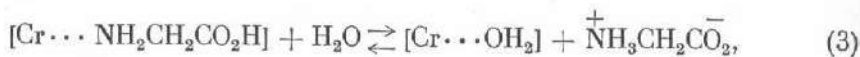
| Соединение | [CrGl ₃] в осадке, вес. % | [Cr ₂ Gl ₄ (OH) ₂] в осадке, вес. % | Отношение $\frac{[CrGl_3]}{[Cr_2Gl_4(OH)_2]}$ в осадке | Выход за 20 суток, % |
|--|---------------------------------------|---|--|----------------------|
| [Cr(GH) ₆]Cl ₃ | 79 | 21 | 2,95 | 87 |
| [Cr(GH) ₅ Cl]Cl ₃ | 61 | 39 | 1,23 | 81 |
| [Cr(GH) ₄ Cl ₂]Cl | 35 | 65 | 0,45 | 76 |
| [Cr(GH) ₃ Cl ₃] | 23 | 77 | 0,23 | 41 |

образуется чистый [CrGl₃] и только много позднее к нему начинает примешиваться [Cr₂Gl₄(OH)₂]. Наоборот, в случае триглицина в первые несколько суток идет медленное образование [Cr₂Gl₄(OH)₂], а затем в осадке появляется немного [CrGl₃]. В случае пентаглицина во времени происходит уменьшение процента [CrGl₃] в получающемся осадке, а в случае тетраглицина содержание [CrGl₃] в осадке немного возрастает во времени.

Разберем наблюдаемые соотношения. В растворах исходных соединений происходит отрыв протонов от координированных молекул GH, например [2]:

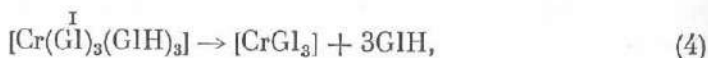


Добавление щелочи смещает равновесия типа (1) или (2) вправо, и при добавлении трех молей щелочи на моль комплексных кислот происходит отрыв трех протонов от исходных частиц, что первоначально должно привести к накоплению в растворе следующих частиц (соответственно порядку в табл. 1): [Cr(GH)₃(^IGl)₃], [Cr(GH)₂(^IGl)₃Cl]', [CrGH(^IGl)₃Cl₂]" и [Cr(^IGl)₃Cl₃]"'. Атомы хлора быстро и в значительной степени [2] замещаются водой (например, последняя частица превращается в [Cr(^IGl)₃(H₂O)₃]). Замещение координированных молекул GH водой [2] тоже имеет место (ниже оно изображено схематически):



но идет очень медленно.

Образование [CrGl₃] из перечисленных выше частиц требует во всех четырех случаях замыкания трех Gl-циклов, которое в случае гексаглицина осуществляется за счет вытеснения GH:



а в случае триглицина за счет вытеснения молекул воды и в небольшой степени за счет атомов хлора. Повидимому, замыкание Gl-циклов в результате вытеснения молекул GH осуществляется легче, чем за счет вытес-

* ^IGl — радикал гликоколя, который еще не замкнул цикл и занимает во внутренней сфере одно место.

нения H_2O . Правильность этого предположения подтверждается тем, что при действии щелочи, например на гексаглицин, образование $[CrGl_3]$ очень резко замедляется при разбавлении растворов, когда равновесие (3) смещается вправо. Рассмотренное соображение объясняет уменьшение относительного количества $[CrGl_3]$ в осадках при постепенном переходе от гексаглицина к триглицину. В этом же направлении наблюдается увеличение относительного количества $[Cr_2Gl_4(OH)_2]$ в осадках. Для направления реакции в сторону образования диоловой соли, как это было разобрано в первом сообщении [1], необходимо появление во внутренней сфере комплексов гидроксогруппы. Предположим, что от образовавшейся из гексаглицина частицы $[Cr(Gl)_3(GlH)_3]$ оторвется один из радикалов Gl ; это приведет к подщелачиванию раствора:

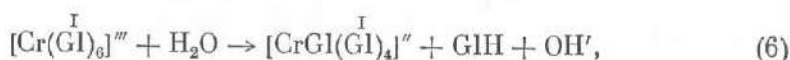


и гидроксильная группа могла бы войти во внутреннюю сферу, образуя частицу $[Cr(Gl)_2(GlH)_3OH]$. Однако гидроксогруппа, при наличии в той же внутренней сфере молекул GlH , неизбежно перейдет в аквогруппу, т. е. получится частица $[Cr(Gl)_3(GlH)_2H_2O]$. Даже отрыв трех радикалов Gl от одной и той же молекулы $[Cr(GlH)_3(Gl)_3]$ и возникновение частицы $[Cr(GlH)_3(OH)_3]$ еще не обеспечат устойчивого пребывания гидроксогруппы в комплексе, так как последняя частица превратится в $[Cr(Gl)_3(H_2O)_3]$. Другое дело в случае триглицина, где достаточно оторваться одному радикалу Gl от молекулы $[Cr(Gl)_3(H_2O)_3]$, чтобы получилось гидроксо-соединение $[Cr(Gl)_2(H_2O)_3OH]$. Последнее в результате замыкания двух Gl -циклов дает соединение $[CrGl_2H_2OOH]$, которое, как было показано [1], медленно, но верно, приводит к образованию $[Cr_2Gl_4(OH)_2]$. Естественно, что, переходя постепенно от гексаглицина к триглицину, мы наблюдаем увеличение относительного количества $[Cr_2Gl_4(OH)_2]$ в осадках. Но так как образование двухядерной соли идет очень медленно [1], то от гексаглицина к триглицину общий выход внутрикмоплексных солей падает (см. табл. 1) по мере сдвига направления процессов замыкания от образования $[CrGl_3]$ к образованию $[Cr_2Gl_4(OH)_2]$.

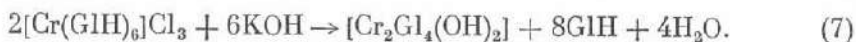
Нами был поставлен опыт действия щелочи на триглицин, к которому перед приливанием раствора KOH был добавлен свободный гликоколь в количестве, отвечающем соотношению 3 моля GlH на 1 моль $[Cr(GlH)_3Cl_3]$. Хотя валовой состав системы $[Cr(GlH)_3Cl_3] + 3GlH$ совпадает с составом гексаглицина ($[Cr(GlH)_6]Cl_3$), но протекание процесса замыкания циклов в этой системе первоначально не отличается от того случая, когда взят один лишь триглицин. В том и другом случае за первые трие суток образуется только $[Cr_2Gl_4(OH)_2]$, между тем как из гексаглицина первоначально образуется чистый или почти чистый $[CrGl_3]$. Лишь через несколько суток после добавления щелочи к смеси $[Cr(GlH)_3Cl_3] + 3GlH$ образование $[CrGl_3]$ становится более значительным, чем в случае триглицина. Это свидетельствует о медленном, но все же происходящем при комнатной температуре связывании свободного гликоколя. Отдельные опыты показали, что добавление большого избытка GlH к раствору хлорного хрома (12 молей GlH на 1 г-атом Cr) лишь за 20 суток приводит на холоду к полному связыванию хрома в комплекс. Раствор, содер-

жащий первоначально смесь $[\text{Cr}(\text{GIIH})_3\text{Cl}_3] + 3\text{GIIH}$, после длительного стояния должен приблизиться к тому же состоянию равновесия, которое медленно достигается в растворе $[\text{Cr}(\text{GIIH})_6]\text{Cl}_3$. Действительно, из раствора гексаглицина за промежуток времени от 5 до 20 суток образовалась смесь, содержащая $\sim 48\%$ $[\text{Cr}_2\text{GI}_4(\text{OH})_2]$, а из раствора $[\text{Cr}(\text{GIIH})_3\text{Cl}_3] + 3\text{GIIH}$ за промежуток времени от 10 до 20 суток получилась смесь, содержащая 42% $[\text{Cr}_2\text{GI}_4(\text{OH})_2]$, т. е. почти столько же.

Характерно, что добавление к одному молю гексаглицина 6 молей KOH (вместо трех) резко меняет картину явлений. В этом случае $[\text{CrGI}_3]$ практически не получается, но медленно образуется чистый $[\text{Cr}_2\text{GI}_4(\text{OH})_2]$. Добавление 6 молей KOH первоначально должно привести к аниону $[\text{Cr}(\text{GI})_6]'''$ (соль $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{GI})_6]$). Уже замыкание первого GI-цикла (за счет вытеснения одного из радикалов GI) должно привести к значительному увеличению щелочности раствора:



что далее приводит к внедрению OH' во внутреннюю сферу и к направлению реакции в сторону образования диоловой соли. Хотя $[\text{Cr}(\text{GIIH})_6]'''$ является теоретически шестиосновой кислотой, но при добавлении 6 молей KOH на моль гексаглицина фактически связываются только 3 моля KOH (см. уравнение 6, отвечающее первой стадии превращения иона $[\text{Cr}(\text{GI})_6]'''$) и образуется диоловая соль:



Нами изучалось действие щелочей на все хлориды при температуре кипения. Кипячение, как было показано отдельными опытами, приводит (при достаточной продолжительности) к практически полному превращению $[\text{CrGI}_3]$ в двухядерную соль:



Поэтому различие в действии щелочей на разные хлориды оказывается нивелированным и приводящим только к двухядерной соли.

ПОЛУЧЕНИЕ ЧИСТЫХ ПРЕПАРАТОВ $[\text{Cr}_2\text{GI}_4(\text{OH})_2]$ и $[\text{CrGI}_3]$

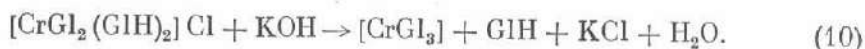
Наиболее рациональным рецептом для получения $[\text{Cr}_2\text{GI}_4(\text{OH})_2]$ является действие щелочи на раствор триглицина. К раствору хлорного хрома или сульфата хрома добавляется гликоколь из расчета 3 моля на 1 г-атом хрома. После непродолжительного кипячения (достаточно кипятить 10 мин.) хром оказывается полностью связанным в комплекс. Затем к раствору добавляется щелочь, из расчета 3 моля NaOH (или KOH) на 1 г-атом хрома и кипячение продолжается. После 30-минутного кипячения начинается выпадение двухядерной соли в осадок. После 2 часов кипячения осаждение двухядерной соли можно считать завершенным, и осадок отсасывается из горячего раствора через воронку Бюхнера, тщательно промывается горячей водой (до исчезновения реакции на Cl' или на SO_4''), высушивается при $120-130^\circ$. Выход составляет 80% и более, осадок совершенно не содержит $[\text{CrGI}_3]$. Казалось бы, можно получать двухядерную соль из диглицинового трихлорида $[\text{Cr}(\text{GIIH})_2\text{H}_2\text{OCl}_3]$.

для приготовления которого нужно только 2 моля GlH на γ -атом хрома. Однако диглициновые комплексы еще недостаточно прочны, и кипячение со щелочью частично приводит к образованию гидроксида хрома.

Значительно труднее получить чистый $[\text{CrGl}_3]$. Хотя реакция (8) обратима, но даже при большом избытке GlH (6—8 молей GlH на γ -атом Cr) получается практически чистый $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$. Однако нами была разработана методика получения чистого $[\text{CrGl}_3]$. Для этого мы берем 12—13 молей GlH на γ -атом хрома (в виде концентрированных растворов солей хрома) и кипятим 10—15 мин. При этом в растворе получается $[\text{Cr}(\text{GlH})_6]\text{Cl}_3$ и остается избыточный GlH . К темнокрасному раствору добавляем щелочь из расчета 2 моля NaOH (KOH) на γ -атом хрома. После 30-минутного кипячения происходит замыкание двух Gl -циклов:



В этой фазе реакции внутрикомплексных солей еще не получается, и раствор остается прозрачным. Для получения $[\text{CrGl}_3]$ (т. е. для замыкания еще одного Gl -цикла) достаточно добавить еще 1 моль щелочи на γ -атом хрома и непродолжительно (минут 20) кипятить:



После охлаждения концентрированного раствора из него выпадают крупные красные кристаллы $[\text{CrGl}_3]$. Если же после кипячения раствора соли хрома с избытком GlH сразу добавить 3 моля щелочи на γ -атом хрома, то необходимое для замыкания трех Gl -циклов довольно длительное кипячение приводит к образованию примеси двухядерной соли. В описанных нами условиях $[\text{CrGl}_3]$ получается чистым и с выходом около 90%. Маточный раствор может быть использован для получения новой порции $[\text{CrGl}_3]$, для чего к нему нужно добавить новую порцию соли хрома и возместить то количество гликоколя (3 моля на 1 γ -атом Cr), которое ушло из раствора при получении первой порции $[\text{CrGl}_3]$.

Заметим, что в немногочисленной литературе, описывающей внутрикомплексные соединения хрома с гликоколем, нет описания удобных способов получения $[\text{CrGl}_3]$ и $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$. Л. А. Чугаев [3], впервые получивший эти соединения, готовил $[\text{CrGl}_3]$ из $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, что требует предварительного синтеза хромпурпуреосоли. Лей и Фикен [4] описали взаимодействие хлорного хрома с гликоколем и щелочью, но они получали смесь обоих внутрикомплексных соединений, и предлагаемое ими разделение смеси не является удобным способом синтеза этих солей.

Из всего изложенного вытекает, что действие щелочей на нециклические соединения хрома с гликоколем, представляющие собой кислоты разной основности, не приводит к образованию комплексных анионов (т. е. солей исходных кислот). При этом, благодаря тенденции радикалов гликоколя (Gl) замыкать цикл, образуются внутренние комплексные соли $[\text{CrGl}_3]$ или $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$.

ВЫВОДЫ

1. Изучено при комнатной температуре действие щелочей на последовательный ряд гликоколевых комплексов хрома общей формулы $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_n\text{Cl}_{6-n}]\text{Cl}_{n-3}$, где $n = 3-6$.

2. Показано, что по мере уменьшения величины n направление реакции сдвигается от образования триглицинохрома $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_3]$ к образованию двухядерной внутрикомплексной соли $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_4(\text{OH})_2]$ и дано объяснение установленным фактам.

3. Разработаны условия, необходимые для раздельного получения обеих внутренних комплексных солей хрома с гликоколом.

Поступило в редакцию
8 апреля 1955 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Волштейн. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР. См. наст. выпуск, стр. 101.
2. Л. М. Волштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 2, 248; Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, вып. 27, 20, 33, 47.
3. Л. А. Чугаев и Е. Сербин. С. г., 1910, 151, 361.
4. H. Ley, K. Ficken. Ber., 1912, 45, 377.