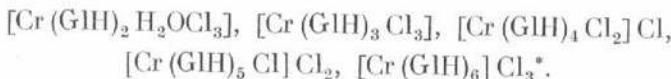


Л. М. ВОЛШТЕЙН

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ ТРЕХВАЛЕНТНОГО ХРОМА С ГЛИКОКОЛЕМ И АЛАНИНОМ

В обзорной статье [1] мы кратко описали многочисленные (около 30) новые соединения хрома с простейшими аминокислотами. Все они содержат координированные молекулы гликоколя или аланина, обладают определенным сочетанием свойств, и их совокупность рассматривается нами как своеобразный класс комплексных соединений.

В настоящей статье описывается взаимодействие растворов хлорного хрома с гликоколем и аланином, которое, в случае гликоколя, привело нас к выделению пяти соединений, располагающихся в последовательный ряд



ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

При нагревании концентрированных растворов хлорного хрома с избытком GIH или AnH наблюдается резкое изменение цвета — растворы становятся темнокрасными; кроме того, при этом заметно увеличиваются вязкость и кислотность растворов. Одновременно растворы перестают давать реакции, характерные для ионов хрома; аммиак и едкие щелочи не выделяют из них осадка гидроокиси хрома даже после продолжительного кипячения. Приведенные факты показывают, что нагревание приводит к образованию в растворе каких-то комплексных соединений хрома с аминокислотами. При этом, однако, не получаются те труднорастворимые в воде внутренние комплексные соли ($[\text{CrGI}_3]$, $[\text{CrAn}_3]$), которые были выделены Л. А. Чугаевым [2] и другими исследователями [3] в результате взаимодействия солей хрома с аминокислотами, но при непрерывном условии добавления щелочей. Полученные нами темнокрасные растворы не выделяли какой бы то ни было твердой фазы ни при каком угодно длительном стоянии, ни даже после очень значительного упаривания растворов. Сильное

* Координированные при хроме молекулы гликоколя $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ и аланина $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$, а также свободный гликоколь и аланин условно обозначаются GI и AnH. Радикалы гликоколя $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$ и аланина $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COO}^-$, образующие с хромом циклы, обозначаются GI и An. Незамкнутые радикалы гликоколя и аланина, занимающие по одному координационному месту, обозначаются $\overset{\text{I}}{\text{GI}}$ и $\overset{\text{I}}{\text{An}}$.

упаривание приводило к образованию исключительно вязких растворов, а испарение досуха — к образованию силюшной стекловидной массы красного цвета, которая полностью вновь переходила в раствор даже при добавлении очень малого количества воды.

Так как до нашей работы никто из исследователей не изучал взаимодействие солей хрома с аминокислотами в отсутствие щелочей, то мы поставили задачу установить природу образующихся при этом комплексных соединений.

Отметим, что даже большой избыток гликоколя (аланина) не приводит к связыванию ионов хрома, если растворы не подвергнуть нагреванию. Например, к 0,032 М раствору хлорного хрома был добавлен большой избыток гликоколя (12 молей ГИН на 1 моль CrCl_3); последующее добавление аммиака к части этого раствора привело к обильному выпадению осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Длительное стояние раствора на холода приводит к очень медленному связыванию ионов хрома и к уменьшению количества осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$, выпадающего при добавлении аммиака. Потребовалось около 20 суток, чтобы добавление аммиака перестало осаждать хром.

Если вести реакцию при нагревании, то наблюдается полное прекращение осаждаемости хрома в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3$ при условии добавления не менее трех молей гликоколя на 1 г-ат. хрома. Число молей ГИН, приходящееся на 1 г-ат. хрома, обозначается ниже n . В одной серии опытов мы взяли 5 порций 0,032 М раствора CrCl_3 , по 20 мл в каждой. К первой порции ГИН не был добавлен ($n = 0$) — это была контрольная проба. К остальным порциям был добавлен ГИН в количествах, отвечающих $n = 1, 2, 3$ и 6. Все порции были подвергнуты кипячению, чтобы ГИН мог прореагировать с CrCl_3 . Затем к нагретым до кипения растворам добавлялось по каплям одинаковое количество разбавленного раствора аммиака, и все они были подвергнуты кипячению при одинаковой продолжительности (5 мин.). Осадки $\text{Cr}(\text{OH})_3$ там, где они образовались, были отфильтрованы, промыты, прощалены и взвешены в виде Cr_2O_3 . Получились следующие результаты: при $n = 0$ получено 0,0484 г Cr_2O_3 (количество CrCl_3 в исходном растворе соответствовало 0,0483 г Cr_2O_3), осаждение полное, фильтрат бесцветен; при $n = 1$ получено 0,0471 г Cr_2O_3 , осаждение почти полное (97,4%), фильтрат почти бесцветен; при $n = 2$ получено 0,0312 г Cr_2O_3 , осаждено 64,5% Cr, фильтрат значительно окрашен; при $n = 3$ и при $n = 6$ осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$ не образовалось даже после продолжительного кипячения.

Следовательно, при $n \geq 3$ хром оказался полностью связанным в комплекс; при $n = 2$ комплексное соединение в значительной степени разрушается, и при $n = 1$ комплексообразования почти не наблюдается.

При небольших концентрациях CrCl_3 (0,02—0,03 М) зеленый цвет исходного раствора после кипячения с гликоколем становится: при $n = 2$ фиолетовым, при $n = 3$ фиолетовым с красноватым оттенком, при $n = 4, 5, 6$ все более красным. Изменение цвета при последовательном переходе от $n = 2$ к $n = 6$ идет настолько постепенно и вместе с тем настолько заметно, что, имея все пять растворов, можно безошибочно расположить их по цвету в ряд, который совпадает с последовательным увеличением n . При $n = 1$ оттенок цвета полученного раствора мало отличается от исходного раствора CrCl_3 . Кипячение с ГИН значительно более концентрированных ($> 0,6$ М) растворов CrCl_3 дает: при $n = 2$ и $n = 3$ темно-зеленые растворы, при $n = 4$ фиолетовые, при $n = 5$ красные и при $n = 6$ темнокрасные. Испарение этих растворов досуха приводит к стекловидным массам, цвет которых близок к цвету соответствующих концентрированных растворов. Мы поставили опыты, имевшие целью установить состав получающихся твердых фаз.'

Мы исходили из растворов темнозеленого гидрата хлорного хрома; их титр тщательно устанавливался весовыми определениями хрома и хлора. Отмерив бюреткой нужные объемы растворов, мы добавляли к ним навески ГИН, кипятили и затем количественно переносили растворы в широкие тарированные бюксы. Растворы испарялись досуха при температуре ниже 100°. Образовавшаяся стекловидная твердая фаза подвергалась затем длительному сушению при 105—110°, вплоть до установления постоянного веса. Оказалось, что при $n \geq 3$ установившийся после сушки вес твердой фазы удовлетворительно совпадал с суммой веса безводного CrCl_3 (содержавшегося в исходном объеме раствора) и взятой навески ГИН.

Например, к 45 мл раствора CrCl_3 ($T = 0,00312$ г/мл) было добавлено 0,1996 г ГИН ($n = 3$). Установившийся при 110° вес сухого остатка найден равным 0,3420 г. Сумма: вес $\text{CrCl}_3 +$ вес ГИН = 0,3400 г. Расхождение между найденным весом и вычисленной суммой составляет 0,6%.

Отдельными опытами было установлено, что (при $n \geq 3$) общее количество хлора, содержащееся в высушенном до постоянного веса (при 110°) продукте, совпадает с количеством хлора в исходном растворе хлорного хрома. Например, в одном из опытов ($n = 3$) сухой остаток был растворен в воде и хлор был осажден в виде AgCl (для полного осаждения хлора из хромовых комплексных соединений требуется длительное кипячение сильно разбавленного раствора с избытком AgNO_3 в подкисленном азотной кислотой растворе). Найденный вес AgCl отвечал 0,0419 г Cl . Содержание хлора в 20 мл исходного раствора CrCl_3 составляло 0,0421 г.

Существенно отметить, что испарение досуха растворов хлорного хрома самих по себе (без добавления ГИН) и длительное сушение при 110° приводят к продукту, удерживающему значительно количество воды и содержащему значительно меньше хлора, чем отвечает отношению $\text{Cl} : \text{Cr} = 3 : 1$ в исходном CrCl_3 . По литературным данным [4], подтвержденным нашими опытами, продукт, полученный испарением раствора CrCl_3 и высушенный при 105—110°, приблизительно отвечает составу $\text{Cr}_2\text{Cl}_5\text{OH} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Если же испарению подвергается раствор CrCl_3 , предварительно пропреагировавший с ГИН (при $n \geq 3$), то количество хлора остается практически неизменным, а вода полностью удаляется.

Итак, описанные опыты показали, что состав высушенных до постоянного веса продуктов взаимодействия хлорного хрома с гликоколем (при $n \geq 3$) отвечает сочетанию молекулы безводного хлорного хрома с n молекулами гликоколя, т. е. отвечает эмпирическим формулам $\text{CrCl}_3 \cdot n\text{GIN}$, где $n = 3, 4, 5, 6$. Разумеется, для подтверждения сделанного вывода было необходимо проанализировать продукты реакций. Для этого мы растирали высушенные вещества в агатовой ступке и переносили порошки в хорошо притертые бюксы. Затем вновь сушили их до постоянного веса, так как они очень гигроскопичны и заметно увлажняются на воздухе, особенно при растирании в ступке. Анализы показали хорошую воспроизводимость состава при определенном значении n и его соответствие эмпирическим формулам $\text{CrCl}_3 \cdot n\text{GIN}$. Цифровые данные приведены при описании отдельных соединений (см. ниже), поскольку они выделялись не только посредством испарения растворов досуха, но также и другим методом, описанным ниже.

При $n = 2$ состав твердой фазы не отвечает формуле $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{GIN}$. В этом случае выделенное вещество содержит немного меньше хлора, чем было в исходном объеме раствора хлорного хрома. Вес высушенного продукта реакции, несмотря на небольшую потерю хлора, значительно превышает сумму веса безводного CrCl_3 и веса гликоколя. Отсюда следует,

что продукт, высушенный до постоянного веса, содержит в своем составе воду. Опыты показали, что его состав близок к эмпирической формуле $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{GIn} \cdot \text{H}_2\text{O}$ и довольно хорошо воспроизводится при повторных опытах. Все же мы не можем считать, что при $n = 2$ состав продукта реакции достаточно удовлетворительно отвечает приведенной формуле. Отношение Cl : Cr должно быть равно трем, а фактически найденное отношение меньше; отклонение превышает возможную ошибку анализа (найдено Cl — 31,5%, вычислено Cl — 32,6%). Повидимому, количество GIn, отвечающее $n = 2$, недостаточно для стабилизации хлора, которая имеет место при $n \geq 3$. Сравнительная непрочность комплекса, образующегося при $n = 2$, отмечена нами выше при описании действия на него аммиака, приводившего к значительному выпадению осадка $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

При $n = 1$ испарение раствора досуха и высушивание приводят к неоднородному продукту зеленовато-бурового цвета. Количество хлора в нем заметно меньше, чем в исходном объеме раствора CrCl_3 ; отношение Cl : Cr трудно воспроизведено и колеблется в пределах 2,6—2,8. Состав продукта невозможно выразить какой-нибудь определенной формулой. Мы видели (см. выше), что добавление к его раствору аммиака приводит при кипячении к почти полному (97—98%) осаждению хрома в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3$.

Наконец, при $n > 6$ твердая фаза неоднородна, в ней легко обнаруживаются кристаллы непрореагированного гликоколя.

Описанный способ выделения соединений испарением растворов досуха не удовлетворял нас и по принципиальным и по техническим соображениям. Так как растворимость соединений в воде практически безгранична, то нужно было найти какие-нибудь органические осадители, смешивающиеся с водой и способные выделить искомые комплексные соединения. Выяснилось, что последние практически не растворимы в спирте, ацетоне и во многих других органических растворителях. Мы сделали попытку применить спирт и ацетон. Результат получился неожиданный: добавление избытка спирта или ацетона к концентрированным водным растворам приводит к полному выделению комплексов, но не в виде твердых осадков, а в виде очень вязких окрашенных «масел», почти не обладающих текучестью, над которыми находится бесцветный спирто-водный или ацетоно-водный слой, легко отделяемый от «масла» декантацией. При меньшей концентрации водного раствора и меньшем избытке спирта или ацетона получается менее вязкое «масло», а спирто-водный или ацетоно-водный слой оказывается окрашенным. Последний отделялся от «масла» посредством маленькой делительной воронки. Взвешивание (промывание) «масла» со свежей порцией спирта или ацетона приводит обычно к еще большему его загустеванию. Промытое «масло» подвергалось сушению при 60—70° для удаления спирта или ацетона. При дальнейшем сушении (90—95°) «масло» становилось еще более вязким, легко вытягивающимся (при погружении в него стеклянной палочки) в длинные тонкие нити. Наконец, в результате длительного сушения получались твердые продукты, иногда казавшиеся по внешнему виду кристаллическими веществами. Мы измельчали эти твердые продукты в агатовой ступке, высушивали порошки до постоянного веса и анализировали их.

Вещества, выделенные спиртом, показывали значительные колебания состава, сильно отличавшегося от состава продуктов, выделенных испарением досуха соответствующих растворов (найденный процент Cl оказался значительно ниже, а проценты Cr и N заметно выше, чем отвечают формулам $\text{CrCl}_3 \cdot n\text{GIn}$). Напротив, выделенные ацетоном продукты имели воспроизводимый состав, хорошо согласующийся с формулами $\text{CrCl}_3 \cdot n\text{GIn}$, где $n = 3, 4, 5, 6$. Выше отмечалось, что при $n = 2$ испарение растворов

приводило к продуктам, состав которых близок, но не вполне отвечает формуле $\text{CrCl}_3 \cdot 2\text{GИH} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Выделение ацетоном и в этом случае дает продукт воспроизведенного состава, согласующегося с приведенной формулой (см. описание отдельных соединений).

Все рассматриваемые соединения исключительно жадно притягивают и удерживают воду. Если всыпать твердое вещество в пробирку со спиртом (обычный 96°-ный этиловый спирт), то оно не подвергается изменениям и падает на дно пробирки. Но если к 10—12 мл спирта (находящегося над веществом) добавить 2—3 капли воды, то вещество захватывает воду и превращается в вязкую, маслянистую каплю, сильно липнущую к стенкам пробирки. То же самое происходит и с веществом, находящимся под слоем ацетона, если добавить в пробирку 2—3 капли воды. Жадное поглощение воды из спирто-водной смеси дает возможность понять картину, наблюдаемую при добавлении спирта (или ацетона) к концентрированным водным растворам наших соединений. Выделяющиеся при этом вещества удерживают небольшое количество воды, большая часть которой остается в спирто-водном или ацетоно-водном слое. Поэтому они выделяются не в виде твердых продуктов, не в виде осадков, а в виде очень вязких «масел», представляющих собой крайне концентрированные, часто уже не текучие водные растворы искомых соединений.

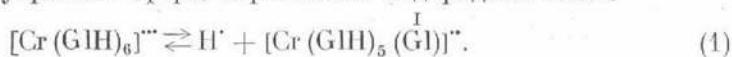
Переходим к вопросу о строении соединений состава $\text{CrCl}_3 \cdot n\text{GИH}$. Отсутствие осадка гидроокиси хрома при действии аммиака и едких щелочей на их растворы показало, что хром связан с гликоколем в комплексные соединения, в которых он является центральным атомом. Очень существенным указанием на природу соединений было обнаружение значительной кислотности их растворов. Мы нашли, например, следующие значения pH в растворах соединения $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{GИH}$ (C — молярная концентрация):

C	0,001	0,01	0,2	0,5
pH	3,41	2,45	1,77	1,66

Еще несколько кислее растворы соединения $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{GИH}$; в 0,001 M растворе pH найден равным 3,05. Кислотность не может быть приписана гидратированным ионам хрома $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ или $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$, поскольку их отсутствие показано неосаждаемостью хрома в виде $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Кроме того, она значительно превышает кислотность растворов самого хлорного хрома. По литературным данным [5], подтвержденным нашими измерениями, pH 0,001 M и 0,2 M растворов гексагидрата хлорного хрома $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$, обладающего наибольшими кислотными свойствами, равны приблизительно 3,6 и 2,4 (для $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{GИH}$, при соответствующих концентрациях, pH \approx 3,1 и 1,8). Заметим, что свободный гликоколь дает практически нейтральный раствор; мало того, если бы в растворе соединения $\text{CrCl}_3 \cdot 3\text{GИH}$ находился свободный гликоколь, то, проявляя буферное действие, он снижал бы кислотность раствора, а не повышал ее. Ничтожность кислотных свойств свободного гликоколя $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ обусловлена, как известно, тем, что он представляет собой внутреннюю аммониевую соль и находится в водных растворах в виде амфолитных ионов $\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$. Если же молекулы гликоколя связаны с металлом и тем самым азот аминогруппы координационно насыщен, то гликоколь полностью проявляет присущие ему значительные кислотные свойства; это было впервые показано А. А. Гринбергом [6] на примере соединения гликоколя с двухвалентной платиной $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_2]\text{Cl}_2$ и подтверждено рядом последующих работ [7—8].

Очевидно, что значительная кислотность растворов рассматриваемых соединений должна быть приписана координированным молекулам гликоколя, связанным с хромом через аминогруппу и занимающим каждая одно координационное место. Предельное соединение, содержащее 6 молей гликоколя на 1 г-ат. хрома, должно иметь координационную формулу $[Cr(NH_2CH_2COOH)_6]Cl_3$. При избытке GIH ($n > 6$) в растворе должен оставаться непрореагировавший гликоколь; действительно, в этом случае добавление ацетона, наряду с «маслом», выделяет кристаллический осадок гликоколя.

Для подтверждения координационной формулы $[Cr(GIH)_6]Cl_3$ мы измерили электропроводность и кислотность (pH) его растворов при разных концентрациях. Молекулярная электропроводность (μ) 0,001 M раствора равна $580 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2$ при 25° . Столь большая величина μ не соответствует четырехионному электролиту. Дело в том, что ион $[Cr(GIH)_6]^{+++}$ обладает значительными кислотными свойствами, так как от молекул GIH, координированных во внутренней сфере, отрываются водородные ионы:



pH раствора равен 3,05, т. е. $[H^+] \approx 9 \cdot 10^{-4}$ г-экв/л; следовательно, при концентрации электролита $1 \cdot 10^{-3}$ г-мол/л, диссоциация (ур-ние 1) происходит приблизительно на 90%, если считать, что в основном отрывается первый водородный ион. Водородные ионы вносят свой вклад в молекулярную электропроводность раствора, который легко вычислить, зная их подвижность и концентрацию: этот вклад $\approx 310 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2$. На долю остальных ионов, т. е. ионов хлора ($3Cl^-$) и комплексных катионов $[Cr(GIH)_5GI]^{++}$ (поскольку катионы $[Cr(GIH)_6]^{+++}$ почти полностью переходят в $[Cr(GIH)_5GI]^{++}$), остается около $270 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2$.

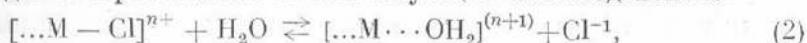
Подвижность иона хлора $\approx 75 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2$ (при 25°), и его доля в общей электропроводности должна быть близка к $225 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2$. Следовательно, на долю комплексного катиона $[Cr(GIH)_5GI]^{++}$ остается около $45 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2$.

Очень малая подвижность громоздких комплексных ионов, в состав которых входит координированный гликоколь, была еще раньше установлена на гликоколевых комплексных соединениях платины [8]; подвижность иона $[PtGl_4]^{++}$ была найдена равной $20,5 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2$.

Нами была определена подвижность иона $[CrGl_2(GIH)_2]^{\cdot\cdot\cdot}$, входящего в состав описанного в следующей статье соединения $[CrGl_2(GIH)_2]Cl$; подвижность найдена равной $27 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2$ при 25° . Подвижность еще более громоздких ионов $[Cr(GIH)_6]^{+++}$ и $[Cr(GIH)_5(GI)]^{\cdot\cdot\cdot}$, в состав которых входит 61 и 60 атомов, не может превышать $20-25 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2$ на эквивалент. Таким образом, найденная величина μ для соединения $CrCl_3 \cdot 6GIH$, если учесть кислотность раствора, находится в согласии с приписанной соединению координационной формулой $[Cr(GIH)_6]Cl_3$.

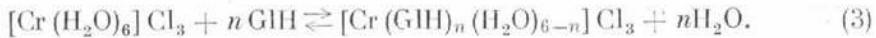
Следующим членам полученного ряда соединений $CrCl_3 \cdot 5GIH$, $CrCl_3 \cdot 4GIH$ и $CrCl_3 \cdot 3GIH$, очевидно, должны отвечать координационные формулы: $[Cr(GIH)_5Cl]Cl_2$, $[Cr(GIH)_4Cl_2]Cl$ и $[Cr(GIH)_3Cl_3]$. Наконец, когда в состав соединения входят только 2 молекулы гликоколя, во внутреннюю сферу неизбежно войдет молекула воды; соединению $CrCl_3 \cdot 2GIH \cdot H_2O$ должна отвечать координационная формула $[Cr(GIH)_2H_2OCl_3]$.

Как известно, внутрисферные атомы хлора более или менее легко замещаются водой с образованием соответствующих аквосоединений:



где M — комплексообразователь. В случае хромовых комплексных соединений такое гидратационное равновесие всегда сильно сдвинуто вправо. Опыт показал, что «вымывание» хлора из внутренней сферы всех полученных нами соединений идет с большой скоростью и в очень значительной степени. В соответствии с этим электропроводность растворов соединений $[Cr(GIH)_5Cl]Cl_2$, $[Cr(GIH)_4Cl_2]Cl$, $[Cr(GIH)_3Cl_3]$ и $[Cr(GIH)_2H_2OCl_3]$, содержащих внутрисферные атомы хлора, особенно двух последних, обнаруживает рост во времени. Электропроводность очень разбавленных ($0,001\text{ M}$) растворов через некоторое время достигает максимума, который отвечает практически полному переходу четырехионных комплексов в аквосоединения общей формулы $[Cr(GIH)_n(H_2O)_{6-n}]Cl_2$, где $n = 5, 4, 3, 2$. Максимальные величины их молекулярной электропроводности, если вычесть из них отвечающую найденным цифрам рН долю μ , приходящуюся на ионы водорода, близки друг к другу ($300-315\text{ om}^{-1}\text{cm}^2$). Эти цифры находятся в хорошем согласии с координационными формулами гидратированных комплексных соединений, образующих три иона хлора и малоподвижный катион $[Cr(GIH)_n(H_2O)_{6-n}]^{+}$.

Механизм реакций, происходящих при нагревании растворов хлорного хрома с гликоколем, вырисовывается теперь в следующем виде. Первоначально идет реакция



По мере концентрирования растворов равновесие [ур-ние (3)] смещается вправо. Кроме того, увеличение концентрации растворов приводит к внедрению хлора во внутреннюю сферу [см. ур-ние (2)]. Например, $[Cr(GIH)_3(H_2O)_3]Cl_3$ последовательно переходит в $[Cr(GIH)_3(H_2O)_2Cl]Cl_2$, $[Cr(GIH)_3H_2OCl_2]Cl$ и, наконец, $[Cr(GIH)_3Cl_3]$. При добавлении ацетона из раствора, возможно, выделяются все четыре продукта, но при постепенном и продолжительном сушении вода удаляется и хлор входит во внутреннюю сферу.

Выше отмечалось, что Чугаев [2] и позднее Лей [3] нагревали растворы хлорного хрома (и других солей трехвалентного хрома) с гликоколем и затем, постепенно добавляя аммиак или едкие щелочи, получали внутреннюю комплексную соль $[CrGI_3]$. Установив, что в первой стадии реакции, т. е. до добавления щелочи, образуются комплексные ионы типа $[Cr(GIH)_n(H_2O)_{6-n}]^{+}$ или же (в более концентрированных растворах) соединения состава от $[Cr(GIH)_2H_2OCl_3]$ до $[Cr(GIH)_6]Cl_3$, мы затем детально изучили действие щелочей МОН на эти соединения. Происходящие при действии щелочей процессы замыкания циклов весьма интересны, и их подробное описание составит содержание отдельной статьи. Здесь мы только кратко охарактеризуем эти процессы. Для наглядности разберем конкретный пример — действие МОН на $[Cr(GIH)_3Cl_3]$.

Добавление 1 г-экв. МОН к 1 молю $[Cr(GIH)_3Cl_3]$ смещает вправо равновесие кислотной диссоциации



и приводит к образованию соли

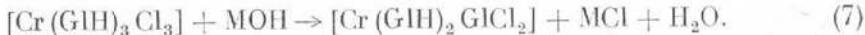


Опыт показал, что такого рода соли, содержащие незамкнутые радикалы GI ($Cr \cdots NH_2CH_2COO$), неустойчивы; радикалы GI проявляют тенденцию к замыканию цикла. Замыкание циклов происходит за счет вытеснения из

внутренней сферы атомов хлора (или заместивших их молекул воды)



В итоге действие одного г-экв. МОН отвечает уравнению



Подобное же превращение происходит при действии второго г-экв. МОН



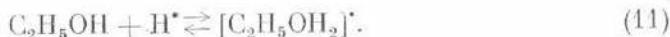
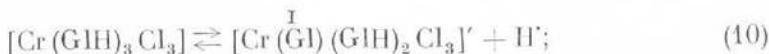
При действии третьего г-экв. МОН образуется и выпадает в осадок очень плохо растворимая внутренняя комплексная соль $[CrGI_3]$.



Оба промежуточных продукта $[CrGI(GIH)_2Cl_2]$ и $[CrGI_2(GIH)Cl]$, как увидим в следующей статье, были нами выделены в индивидуальном состоянии и изучены.

Чугаев [2], а затем Лей [3] отметили, что взаимодействие солей хрома с гликоколем в присутствии щелочей приводит не только к образованию красного осадка состава $[CrGI_3]$, но наряду с ним получается фиолетовый осадок двуядерной внутренней комплексной соли $[Cr_2GI_4(OH)_2]$. Благодаря появившейся возможности изучить действие щелочей на каждое из полученных нами соединений, содержащих от двух до шести координированных молекул GIH, удалось детально выяснить условия, направляющие процесс замыкания гликоколевых циклов в сторону образования конкурирующих друг с другом продуктов реакции $[CrGI_3]$ и $[Cr_2GI_4(OH)_2]$.

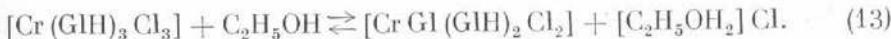
Остановимся на объяснении отмеченного выше факта получения продуктов переменного состава при попытке выделения соединений добавлением спирта. Так как водные растворы наших соединений имеют резко выраженную кислую реакцию, то добавление к ним спирта приводит к образованию иона этоксония. Например, при добавлении избытка спирта к водному раствору $[Cr(GIH)_3Cl_3]$ происходят следующие процессы:



Частичное связывание протонов [ур-ние (11)] способствует их отщеплению [ур-ние (10)], и образующиеся радикалы GI замыкают цикл



Суммарно процесс выражается уравнением



Хлористый этоксоний остается в спирто-водном слое, а выделенный продукт («масло») содержит, кроме основного вещества — трихлорида $[Cr(GIH)_3Cl_3]$, большие или меньшие количества дихлорида $[CrGI(GIH)_2Cl_2]$. Так как апетон практически не обладает основными свойствами, то он не «отмывает» HCl и выделяет чистый трихлорид.

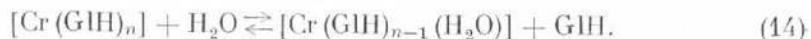
Рассмотрим некоторые общие для всех соединений свойства и превращения.

Все соединения, как отмечено выше, очень гигроскопичны и исключительно хорошо растворимы в воде. Вязкость разбавленных растворов сравнительно невелика и не очень резко возрастает с концентрацией. В области очень концентрированных растворов вязкость и градиент ее возрастания с концентрацией становятся громадными. Приведем, например, величины относительной вязкости (по отношению к воде при той же температуре) растворов $[Cr(GIH)_3Cl_3]$ при 25°:

Концентрация, %	17,5	26,2	73,7	74,5
Относительная вязкость	1,66	1,96	665	920

Вязкость растворов (при одинаковой молярной концентрации) значительно и последовательно возрастает для пяти рассматриваемых соединений по мере увеличения числа содержащихся во внутренней сфере молекул GIH. Например, относительная вязкость эквимолярных растворов $[Cr(GIH)_2H_2OCl_3]$ и $[Cr(GIH)_6]Cl_3$ найдена равной, соответственно, 222 и 6700. Исключительно большая вязкость концентрированных растворов навела на мысль о наличии в них ассоциированных молекул растворенных соединений. Криоскопическое определение молекулярных весов показало, что ассоциация имеет место уже в сравнительно разбавленных растворах. Например, м. в. $[Cr(GIH)_2H_2OCl_3]$ в свежеприготовленном 0,2 М растворе равен 627, в то время как м. в. мономера равен 326,5. В одной из следующих статей мы подробно рассмотрим данные криоскопического изучения молекулярных весов и определения вязкости, позволившие нам прийти к гипотезе о вероятном механизме ассоциации (полимеризации) гликоколевых комплексных соединений хрома. Отметим, что микроскопическое и рентгенографическое исследования показали, что описанные соединения не обнаруживаются в твердом состоянии кристаллической структуры.

В растворах исследуемых соединений происходит частичное замещение координированных молекул GIH молекулами воды, что схематически изображено ниже:



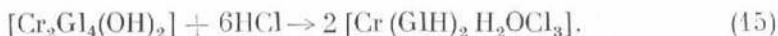
Чем разбавленнее раствор, тем в большей степени молекулы гликоколя замещаются водой; наоборот, в концентрированных растворах и при нагревании происходит внедрение гликоколя. Отрыв гликоколя идет во времени и проявляется в постепенном уменьшении кислотности растворов. Кислотность растворов падает как вследствие замены во внутренней сфере молекул гликоколя молекулами воды, обладающими значительно меньшими кислотными свойствами, так и вследствие буферного действия отщепившегося гликоколя.

Рассматриваемые соединения практически не растворимы во многих обычных органических растворителях. Исключение составляет этиленгликоль, в котором они довольно хорошо растворимы.

Длительное нагревание соединений приводит к заметному отщеплению хлористого водорода; поэтому сушение выделенных ацетоном «масел» и полученных из них твердых продуктов должно производиться очень осторожно. Легкость потери HCl увеличивается по мере накопления во внутренней сфере молекул GIH, т. е. от $[Cr(GIH)_2H_2OCl_3]$ к $[Cr(GIH)_6]Cl_3$. Сушение ди- и триглицинового хлоридов при 110° дает хорошие результаты, а гексаглициновый хлорид при этой температуре медленно, но заметно отщепляет HCl. Его следует сушить при 90—95°.

Переходим к описанию отдельных соединений.

Трихлороаквоглицинихром [Cr(GIH)₂H₂OCl₃]. Получение его растворов осуществлялось или взаимодействием CrCl₃ с GIH ($n = 2$) или действием соляной кислоты на двуядерную внутреннюю комплексную соль [Cr₂Gl₄(OH)₂]. В последнем случае происходит расщепление двуядерного комплексного соединения (оловые мостики переходят в молекулы H₂O) и размыкание всех гликоколевых циклов; для этого на 1 моль [Cr₂Gl₄(OH)₂] нужно брать не менее 6 (6—8) молей HCl:



После получасового кипячения с 0,1 М HCl исходная твердая фаза полностью исчезает, и образуется раствор зеленого цвета. Соединение выделялось из растворов ацетоном; получающееся «масло» высушивалось до постоянного веса при 110—115°.

Найдено: Cr — 16,45; 16,07; 16,09%; Cl — 32,52; 32,57%; N — 8,47%

Вычислено для [Cr(GIH)₂H₂OCl₃]: Cr — 15,93%; Cl — 32,58%; N — 8,58%

Соединение и его концентрированные растворы имеют зеленый цвет; при разбавлении растворов появляется фиолетовый оттенок.

Добавление едкой щелочи в количестве 2 г-экв. МОН на 1 моль [Cr(GIH)₂H₂OCl₃] приводит к образованию раствора красного цвета; выяснилось, что при этом происходит замыкание двух Gl-циклов и образуется выделенное и изученное нами [9] соединение — хлородиглициноаквохром:

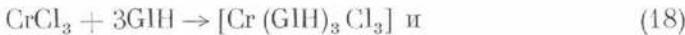


Добавление трех г-экв. МОН приводит к частичному образованию осадка Cr(OH)₃; мы уже отмечали, что [Cr(GIH)₂H₂OCl₃] наименее прочен из всего рассматриваемого ряда соединений и частично разрушается щелочами. Наряду с Cr(OH)₃ идет медленное образование двуядерной соли

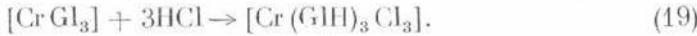


Трихлоротриглицинихром [Cr(GIH)₃Cl₃]. Получение его растворов осуществлялось:

1) взаимодействием, как описано выше, CrCl₃ с GIH ($n = 3$)



2) действием 0,1 М соляной кислоты на внутреннюю комплексную соль [CrGl₃]



Мы брали 3—4 моля HCl на 1 моль [CrGl₃]; реакция идет при кипячении и заканчивается через 20—30 мин. Получается раствор темнофиолетового цвета; после значительного упаривания он становится зеленым. Избыток HCl (сверх 3 молей) удаляется при испарении растворов досуха или остается в ацетоно-водном слое, если соединение выделяется ацетоном.

Из растворов, полученных тем или другим способом, соединение выделялось или испарением досуха или добавлением ацетона к концентрированным растворам. Сушение выделенного продукта велось при 110—115°; выше 130° идет заметная потеря HCl.

Найдено: Cr — 13,73; 13,75; 13,82; 13,76; 13,80%; Cl — 27,43; 27,55;

27,51%; N — 10,84; 10,89%

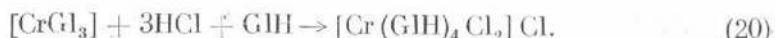
Вычислено для [Cr(GIH)₃Cl₃]: Cr — 13,56%; Cl — 27,73%; N — 10,96%

Данные анализов относятся к препаратам, полученным по реакциям, выражающим ур-ниями (18) и (19). Тождество продуктов, полученных при соединении GlH к CrCl_3 или же присоединением HCl к $[\text{CrGl}_3]$, показано анализами и отсутствием какого бы то ни было отличия в свойствах. Это дало нам уверенность в правильности понимания сущности изученных реакций [см. ур-ния (18) и (19)] и достоверности координационной формулы $[\text{Cr}(\text{GlH})_3\text{Cl}_3]$.

Твердое вещество и его концентрированные водные растворы имеют зеленый цвет. Зеленый цвет свежеприготовленных разбавленных водных растворов постепенно переходит в фиолетовый, что связано с «вымыванием» хлора [см. ур-ние (2)]. Зеленый цвет растворов в этиленгликоле не меняется во времени. Действие щелочей на $[\text{Cr}(\text{GlH})_3\text{Cl}_3]$ рассматривалось выше [см. ур-ния (7)–(9)].

Дихлоротетраглицини хромихлорид $[\text{Cr}(\text{GlH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$. Получение его растворов осуществлялось:

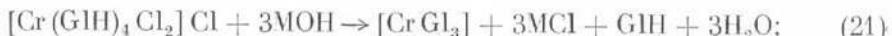
- 1) взаимодействием CrCl_3 с GlH ($n = 4$),
- 2) одновременным действием соответствующих количеств HCl и GlH на $[\text{CrGl}_3]$ или $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$. При получении из $[\text{CrGl}_3]$ на 1 моль последнего мы брали 3–4 моля HCl и точно 1 моль GlH



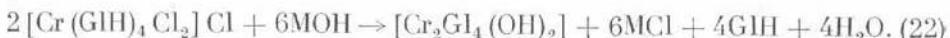
Из растворов вещество выделялось ацетоном и высушивалось при температуре не выше 100° .

Найдено: Cr — 11,55; 11,58%; Cl — 22,97; 23,02%; N — 12,23; 12,42%
Вычислено для $[\text{Cr}(\text{GlH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$: Cr — 11,34%; Cl — 23,19%; N — 12,22%

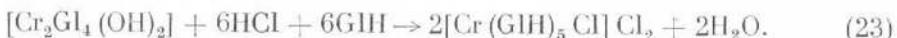
Твердое вещество имеет фиолетовый цвет с зеленым оттенком; цвет водного раствора зеленовато-фиолетовый. Действие щелочей на $[\text{Cr}(\text{GlH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ приводит на холода к получению $[\text{CrGl}_3]$:



наряду с $[\text{CrGl}_3]$ образуется также двуядерная соль



Хлоропентаглицини хромихлорид $[\text{Cr}(\text{GlH})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$. Его растворы получались как взаимодействием CrCl_3 с GlH ($n = 5$), так и из $[\text{CrGl}_3]$ или $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$ одновременным действием небольшого избытка HCl и теоретического количества GlH , например:



Из растворов, содержащих 50–60% искомого соединения, оно выделялось ацетоном в виде «масла» красного цвета. Сушение «масла» до постоянного веса следует вести при температуре около 90° .

Найдено: Cr — 9,93; 9,90; 9,96%; Cl — 19,42%; N — 13,09; 13,05%
Вычислено для $[\text{Cr}(\text{GlH})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$: Cr — 9,75%; Cl — 19,93%; N — 13,12%

В виде сплошной стекловидной массы вещество имеет красно-фиолетовый цвет, а в виде порошка — фиолетовый; водный раствор фиолетового цвета. Действие на него щелочей протекает аналогично действию МОН на $[\text{Cr}(\text{GlH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ [ур-ния (21)–(22)], но в продуктах реакции преобладает $[\text{CrGl}_3]$.

Гексаглицинхромихлорид $[\text{Cr}(\text{GIIH})_6\text{Cl}_3]$. Его растворы получались, как и растворы предыдущих членов ряда соединений, исходя из CrCl_3 , из $[\text{CrGII}_3]$ и из $[\text{Cr}_2\text{GII}_4(\text{OH})_2]$. Выделение из водных растворов (50—60%-ных) производилось ацетоном; «масло» высушивалось до постоянного веса при 90°.

Найдено: Cr — 8,53; 8,70; 8,55; 8,60%; Cl — 17,09; 17,18%; N — 13,66; 13,60; 13,70%

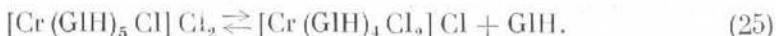
Вычислено для $[\text{Cr}(\text{GIIH})_6\text{Cl}_3]$: Cr — 8,54%; Cl — 17,47%; N — 13,81%

В виде сплошной стекловидной массы вещество имеет яркокрасный цвет, а в виде порошка — фиолетовый цвет с красноватым оттенком; цвет водного раствора красный. Вещество растворяется в этиленгликоле, образуя яркокрасный раствор. Действие щелочей на $[\text{Cr}(\text{GIIH})_6\text{Cl}_3]$ приводит на холода к совершенно чистому препарату $[\text{CrGII}_3]$.

Необходимо отметить, что возможность получения индивидуальных соединений состава $[\text{Cr}(\text{GIIH})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и тем более $[\text{Cr}(\text{GIIH})_6]\text{Cl}_3$ первоначально представлялась нам сомнительной, учитывая сравнительную непрочность связи молекул GIIH с хромом и увеличение вероятности замещения молекул GIIH водой [см. ур-ние (14)] при увеличении *n*. Растворы, в которых стехиометрическое соотношение между исходными веществами (такими, например, как CrCl_3 и GIIH или CrGII_3 , HCl и GIIH) соответствует образованию соединений $[\text{Cr}(\text{GIIH})_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Cr}(\text{GIIH})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, могут содержать не только эти соединения, но и продукты их диссоциации



и



Анализы, установившие соответствие состава выделенных ацетоном продуктов формулам $[\text{Cr}(\text{GIIH})_6]\text{Cl}_3$ и $[\text{Cr}(\text{GIIH})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, еще не давали полной уверенности в однородности полученных веществ, так как, например, соединение $[\text{Cr}(\text{GIIH})_6]\text{Cl}_3$ по суммарному составу не отличается от смеси $[\text{Cr}(\text{GIIH})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + \text{GIIH}$. Заметим, что свободный гликоколь выделяется из его водного раствора ацетоном.

Все рассматриваемые нами соединения, будучи некристаллическими веществами, не дают каких-либо дифракционных линий при снятии рентгенограммы. В частности, это показано для препарата состава $[\text{Cr}(\text{GIIH})_6]\text{Cl}_3$, на рентгенограмме которого отсутствуют какие бы то ни было дифракционные линии. Между тем искусственно приготовленная смесь любого из наших соединений со свободным гликоколем легко обнаруживает дифракционные линии последнего при наличии в смеси 10 вес.% или более свободного гликоколя. Следовательно, препарат, анализ которого отвечает составу соединения $[\text{Cr}(\text{GIIH})_6]\text{Cl}_3$, если и содержит свободный гликоколь, то во всяком случае меньше, чем 10 вес.%. В общем составе препарата $[\text{Cr}(\text{GIIH})_6]\text{Cl}_3$ ($\text{CrCl}_3 + 6\text{GIIH}$) на долю гликоколя приходится 74 вес.%. Так как 10% составляют меньше, чем $1/7$ долю от 74%, то пять из шести молекул гликоколя несомненно связаны с хромом в комплекс. Тем самым существование пентаглицинового комплексного соединения $[\text{Cr}(\text{GIIH})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ уже перестало вызывать сомнение.

Для дальнейшего выяснения вопроса об однородности препарата состава $[\text{Cr}(\text{GIIH})_6]\text{Cl}_3$ существенно, что кристаллический осадок свободного гликоколя, выделенный ацетоном из водного раствора, легко взмучивается при встряхивании с ацетоном. Мы пытались обнаружить наличие свободного гликоколя в тех образцах выделенного ацетоном «масла», которые после высушивания до постоянного веса давали препарат состава

$[\text{Cr}(\text{GlH})_6]\text{Cl}_3$. Однако встряхивание этих образцов «масла» с ацетоном не приводило к извлечению из них обнаружимого количества гликоколя. Для сравнения мы брали часть того раствора, из которого ацетоном был выделен $[\text{Cr}(\text{GlH})_6]\text{Cl}_3$, и добавляли к ней немного (0.05—0,08 г) свободного гликоколя. Затем добавлялся ацетон. Слив ацетоно-водный слой с выделившимся «маслом», мы приливали к последнему новую порцию ацетона, встряхивали и затем сливал ацетон в чистую пробирку; вскоре на дне пробирки появлялся белый кристаллический осадок гликоколя.

Нам приходилось получать $[\text{Cr}(\text{GlH})_6]\text{Cl}_3$, исходя из хлорного хрома и таких больших навесок гликоколя, как 4—5 г. Даже при столь большом количестве получаемого соединения нам не удавалось обнаружить свободного гликоколя в выделенном ацетоном «масле», хотя, как показали опыты, наличие 0,1 г свободного GlH (что составляет около 2% от исходного веса GlH) уже могло бы быть обнаружено. Эти, а также и другие опыты, имевшие целью установить, однороден ли продукт состава $[\text{Cr}(\text{GlH})_6]\text{Cl}_3$, склонили нас к убеждению, что при больших концентрациях раствора и при нагревании равновесие [см. ур-ние (24)] очень резко смещается в сторону внедрения GlH, что позволяет при добавлении ацетона выделять индивидуальное соединение, а не смесь. Конечно, мы не можем утверждать, что препараты $[\text{Cr}(\text{GlH})_6]\text{Cl}_3$, с которыми мы имели дело, совершенно не содержат $[\text{Cr}(\text{GlH})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и свободного GlH, но эти компоненты могут составлять лишь незначительную примесь к основному продукту.

В заключение отметим, что взаимодействие хлорного хрома с аланином, а также взаимодействие других солей трехвалентного хрома с двумя простейшими аминокислотами протекает в основных чертах так же, как описанное выше взаимодействие хлорного хрома с гликоколем [10].

ВЫВОДЫ

1. Показано, что нагревание растворов солей трехвалентного хрома с гликоколем (и аланином) приводит к комплексообразованию.

2. Выделены и изучены образующиеся при этом соединения: $[\text{Cr}(\text{GlH})_2\text{H}_2\text{OCl}_3]$, $[\text{Cr}(\text{GlH})_3\text{Cl}_3]$, $[\text{Cr}(\text{GlH})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Cr}(\text{GlH})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ и $[\text{Cr}(\text{GlH})_6]\text{Cl}_3$.

3. Показано, что при действии щелочей на эти соединения происходит замыкание гликоколевых циклов и образуются внутренние комплексные соли $[\text{CrGl}_3]$ и $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$, выделенные впервые Л. А. Чугаевым.

4. Комплексные соединения хрома, содержащие координированные молекулы гликоколя, обладают своеобразными свойствами (в частности, значительная ассоциация в растворах и отсутствие кристаллической структуры в твердом состоянии).

Поступило в редакцию

16 ноября 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

- Л. М. Волштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 2, 248.
- Л. А. Чугаев и Е. Сербин. С. г., 1910, 151, 361.
- H. Ley и F. Ficken. Ber., 1912, 45, 377.
- A. Abegg. Handbuch der anorg. Chem., 1907, IV, 84.
- B. Vönnstedt. Volquart z. Z. phys. Chem., 1928, 134, 97.
- А. А. Гринберг. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1931, вып. 8, 93.
- А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1932, вып. 9, 55.
- А. А. Гринберг и Л. М. Волштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1937, 1, 3.
- Л. М. Волштейн. ДАН СССР, 1945, 48, 111.
- Л. М. Волштейн. Диссертация. Комплексные соединения трехвалентного хрома с простейшими аминокислотами. Архив библ. ОХН АН СССР, М., 1950.