

Л. М. ВОЛШТЕЙН и А. П. БАВРИН

## ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ ГЛИКОКОЛЕВЫХ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ХРОМА

В предыдущих статьях [1] описаны полученные одним из нас комплексные соединения хрома с простейшими аминокислотами — гликоколем и аланином. В настоящей статье излагается систематический обзор результатов исследования электропроводности растворов упомянутых соединений. Мы полагаем, что полученные результаты имеют не только интерес с точки зрения характеристики рассматриваемого класса соединений, но и представляют общий интерес для работающих в области химии комплексных соединений.

Одним из классических методов установления и проверки координационных формул комплексных соединений издавна является определение электропроводности их растворов. Общеизвестна связь, существующая между средними величинами молярной электропроводности  $\mu$  разбавленных растворов комплексных соединений и числом образуемых ими ионов. Однако чтобы делать правильные выводы на основании этих соотношений, нужно в некоторых случаях пользоваться ими с осторожностью, учитывая приведенные ниже соображения.

Если внутренняя сфера комплексного соединения не подвергается в растворе заметным изменениям и мы имеем в растворе прочный комплексный катион (анион) вместе с сопутствующими ему анионами (катионами), то этот случай обычно не вызывает сомнений. Однако необходимо учитывать, что некоторые очень громоздкие комплексные ионы имеют необычно малую подвижность, вследствие чего значительно снижается наблюдаемая величина молярной проводимости.

Если же внутренняя сфера комплексного соединения в значительной степени претерпевает изменения в растворе (вторичная диссоциация, замещение внутрисферных кислотных остатков водой и т. п.), то в этих случаях, как известно, необходимо проследить за изменением  $\mu$  во времени и изучить ее изменение при разбавлении растворов. Наиболее сложны случаи, когда во внутренней сфере содержатся такие координированные частицы, которые способны в значительной степени отщеплять или связывать протоны. Тогда возникает дополнительный источник электропроводности за счет отщепления из внутренней сферы водородных ионов или за счет появления в растворе значительной концентрации гидроксильных ионов.

Исследованные нами комплексные соединения представляют интересный пример сложных объектов с точки зрения изучения их электропроводности.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Рассматриваемые соединения содержат во внутренней сфере координированные молекулы гликоколя (GIH) или аланина (AnH)\*. В одном из них все шесть координированных частиц являются молекулами GIH — это соединение  $[Cr(GIH)_6]Cl_3$ . В других соединениях наряду с молекулами GIH или AnH во внутренней сфере находятся радикалы GI или An, например соединение  $[CrGI_2(GIH)_2]Cl$ . Во внутренней сфере большинства соединений содержатся кислотные остатки ( $Cl$ ,  $C_2O_4H$ ,  $C_2O_4$ ), а в некоторых из них, кроме того, молекулы воды, как, например:  $[Cr(GIH)_3(C_2O_4H)_3]$ ,  $[Cr(GIH)_2H_2OCl_3]$ ,  $[CrGI(GIH)_2C_2O_4]$  и др.

Величины электропроводности рассматриваемых соединений при одной и той же концентрации растворов меняются в широком интервале; например, в 0,001 М растворах от 20 до 750  $\Omega^{-1}cm^2$ . Электропроводность свежеприготовленных растворов меняется во времени: в одних случаях растет, в других падает, в третьих первоначально растет, достигает максимума, а затем падает. При разбавлении  $\mu$  растворов некоторых соединений меняется очень резко, а у других изменение электропроводности с разбавлением не выходит из рамок обычных цифр. Хотя все соединения являются кислотами, но pH растворов разных соединений при одинаковой концентрации значительно отличается. Например, в 0,001 М растворах pH меняется от 4,40 до 2,76.

С точки зрения общепринятой формальной классификации типов комплексных соединений значительное большинство рассматриваемых соединений относится к триацидотриаминовому типу  $[MA_3X_3]$  (где M — центральный атом, A — нейтральная молекула, X — одновалентный кислотный остаток). В случае трехвалентных центральных атомов (в частности, когда M = Cr) такие соединения должны быть неэлектролитами, так как все их составные части заключены во внутренней сфере, заряд которой равен нулю. Сюда относятся соединения типа  $[Cr(GIH)_3X_3]$ ,  $[Cr(GIH)_2H_2OX_3]$  и аналогичные аланиновые комплексные соединения; здесь X = = Cl,  $C_2O_4H$ ,  $\frac{1}{2}C_2O_4$ . Сюда же относятся соединения типов  $[CrGI_2(GIH)X]$  и  $[CrGI(GIH)_2X_2]$ , так как гликоколевый цикл с формальной точки зрения равнозначен сочетанию одной нейтральной молекулы и одного одновалентного кислотного остатка (A + X). К неэлектролитам триацидотриаминового типа относятся и полученные Л. А. Чугаевым [2] внутренние комплексные соли  $[CrGl_3]$  и  $[CrAn_3]$ , являющиеся исходными веществами для получения многих рассматриваемых соединений. Как показали наши измерения,  $[CrGl_3]$  и  $[CrAn_3]$  действительно имеют ничтожную электропроводность: в 0,001 М растворах  $[CrGl_3]$  и  $[CrAn_3]$   $\mu = 4,0$  и  $4,9 \Omega^{-1}cm^2$  (при 25°). Следует отметить, что более прочные комплексные соединения, относящиеся к неэлектролитам, имеют еще меньшую электропроводность. Например, по полученным одним из нас данным [3], в 0,001 М растворах внутренних комплексных солей платины  $[PtAn_2]$  и  $[PtAnGl]$   $\mu = 0,48$  и  $0,94 \Omega^{-1}cm^2$ . По данным Лея [4], для  $[CoGl_3]$   $\mu = 2 \Omega^{-1}cm^2$ . Это сопоставление наряду с другими фактами показывает, что аминокислотные комплексные соединения хрома менее прочны, чем соответствующие соединения кобальта и тем более платины.

Существенно иная картина обнаруживается в растворах тех исследованных нами соединений, которые формально должны быть отнесены к неэлектролитам триацидотриаминового типа. Их внутренняя сфера

\* Условные обозначения см. настоящий сборник, стр. 20.

претерпевает в растворах ряд изменений, приводящих к появлению ионов и к значительной электропроводности.

Только пять рассматриваемых соединений не относятся к триацидотриаминовому типу, а именно:

диацидотетраминовый тип  $[\text{CrGI}_2(\text{G}I\text{H})_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{CrGI}(\text{G}I\text{H})_3\text{Cl}]\text{Cl}$ ,  $[\text{Cr}(\text{G}I\text{H})_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ;

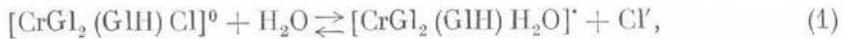
ацидопентаминовый тип  $[\text{Cr}(\text{G}I\text{H})_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ ;

гексаминовый тип  $[\text{Cr}(\text{G}I\text{H})_6]\text{Cl}_3$ .

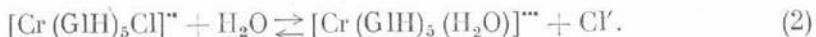
Соединения этих типов относятся, соответственно, к двух-, трех- и четырехионным электролитам; однако и в их растворах происходят изменения состава внутренней сферы.

Проследим теперь систематически все те явления, происходящие в водных растворах рассматриваемых соединений, которые отражаются на величинах электропроводности.

1) Вымывание кислотных остатков из внутренней сферы, превращающее неэлектролиты в электролиты или меняющее тип ионного распада; этот процесс мы будем кратко называть «гидратацией». Например:



или



Известно, что атомы хлора, координированные при некоторых комплексообразователях, легко замещаются водой (5). Например, в 0,004 М растворе соединения  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_2\text{Cl}]$ , относящегося к неэлектролитам триацидотриаминового типа, даже при  $0^\circ$  сразу же после растворения  $\mu = 29 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ , а через 30 мин.  $\mu = 41 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ . Если учесть, что при  $0^\circ$  для типичных двухионных электролитов  $\mu = 50-70 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ , то очевидно, что в данном случае мы имеем почти полное «вымывание» хлора. Еще менее прочно удерживается хлор, координированный при хроме; в 0,001 М растворах происходит практически полный переход соединений, содержащих внутрисферные атомы хлора, в соответствующие аквосоединения. Это превращение идет с большой скоростью в момент растворения, а дальше оно замедляется, но может быть уловлено наблюдением за постепенным ростом электропроводности. При постепенном переходе от очень разбавленных растворов к более крепким степень гидратации (т. е. перехода в аквосоединения) уменьшается, что приводит к значительному уменьшению величин молекулярной электропроводности. Существенно отметить, что радикалы  $\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}$  относительно прочно связаны с хромом и не замещаются в заметной степени водой. В соответствии с этим мы не наблюдали роста электропроводности во времени для тех соединений, которые вместо хлора содержат во внутренней сфере радикалы  $\text{C}_2\text{O}_4$  и  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}$  ( $[\text{CrGI}(\text{G}I\text{H})\text{C}_2\text{O}_4]$  и др.).

2) Отщепление протонов от координированных во внутренней сфере молекул аминокислот  $\text{G}I\text{H}$  и  $\text{AnH}$ , кратко называемое ниже «кислотной диссоциацией».

Как известно из работ А. А. Гринберга с сотрудниками [6, 7], молекулы  $\text{G}I\text{H}$  и  $\text{AnH}$ , координированные в комплексных соединениях платины, обладают значительными кислотными свойствами. В нашей работе установлено, что, как и следовало ожидать, молекулы  $\text{G}I\text{H}$  или  $\text{AnH}$ , координированные в комплексных соединениях хрома, тоже обладают значительными кислотными свойствами.

Кислотные свойства гликоколевых комплексных соединений хрома резко возрастают по мере размыкания  $\text{G}I$ -циклов [1] и перехода радикалов  $\text{G}I$

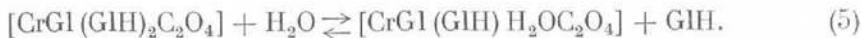
(способных связывать протоны) в молекулы GIH, способные отщеплять протоны. Внутренняя комплексная соль  $[CrGI_3]$  дает практически нейтральные растворы. В ее 0,001 М растворе  $pH = 7,06$  (примененная для растворения вода имела  $pH = 6,54$ ). Полученные из  $[CrGI_3]$  хлориды триглицинового ряда  $[CrGI_2(GIH)Cl]$ ,  $[CrGI(GIH)_2Cl_2]$  и  $[Cr(GIH)_3Cl_3]$  показали в 0,001 М растворах последовательно уменьшающиеся значения  $pH = 4,40; 3,56; 3,11$ . Отрыв протонов происходит как от исходных молекул хлоридов, так и от образовавшихся из них в результате гидратации комплексных катионов, например:



Заметим, что дополнительным источником ионов  $H^+$  в растворе могут быть внутрисферные радикалы  $C_2O_4H$  (соединение  $[Cr(GIH)_3(C_2O_4H)_2Cl]$  и др.). Кроме того, сравнительно менее существенным источником ионов  $H^+$  должны быть координированные при хроме молекулы воды.

В случае соединений, относящихся к триацидотриаминовому типу, но не содержащих хлора (например,  $[CrGI(GIH)_2C_2O_4]$ ), электропроводность растворов обусловлена исключительно кислотной диссоциацией. В случае соединений, относящихся к электролитам (например,  $[Cr(GIH)_6Cl_3]$ ) или превращающихся в электролиты в результате гидратации (например,  $[Cr(GIH)_3Cl_3]$ ), кислотная диссоциация вносит существенный «вклад» в электропроводность их растворов.

3) Замещение внутрисферных молекул GIH (или AnH) водой. Нами доказано [1], что в растворах рассматриваемых соединений происходит частичный отрыв гликоколя от комплексных соединений, например:



Отрыв GIH идет медленно. Чем разбавленнее раствор, тем в большей степени вода замещает гликоколь. Наоборот, концентрируя растворы и нагревая, мы вновь заставляем GIH вступить во внутреннюю сферу.

Постепенное отщепление гликоколя приводит, как показал опыт, к постепенному уменьшению кислотности растворов. Кислотность уменьшается как за счет замены координированных молекул GIH молекулами воды, обладающими гораздо меньшими кислотными свойствами, так и вследствие буферного действия появляющегося в растворе свободного гликоколя. Буферное действие характеризуется равновесием



(ниже изображаемым короче:  $GIH + H^+ \rightleftharpoons GIH_2^+$ ) и возрастает по мере накопления гликоколя в растворе.

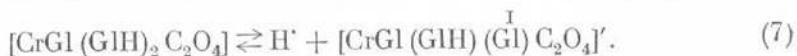
Постепенное увеличение  $pH$  во времени фактически наблюдалось почти во всех растворах рассматриваемых соединений (см. табл. 2 и 10). Уменьшение кислотности растворов должно сопровождаться уменьшением их электропроводности. В растворах таких соединений, как, например,  $[CrGI(GIH)_2C_2O_4]$  или  $[Cr(GIH)_6Cl_3]$ , действительно,  $\mu$  постепенно уменьшается одновременно с падением кислотности. Однако в растворах таких соединений, как  $[CrGI(GIH)Cl_2]$ ,  $\mu$  растет во времени, несмотря на уменьшение кислотности. Очевидно, что молекулярная электропроводность возрастает в том случае, если эффект вымывания хлора перекрывает эффект уменьшения  $[H^+]$ .

Из всего сказанного следует, что для правильной интерпретации найденных опытом значений электропроводности и понимания причин ее изменения во времени необходимо знать «вклад» ионов водорода в величину  $\mu$ . Поэтому измерения молекулярной электропроводности должны обязательно сопровождаться измерениями pH; так как pH растворов меняется во времени, то его нужно определять одновременно с измерением молекулярной электропроводности.

На методике измерения электропроводности мы не останавливаемся, так как она была самой обычной. Измерения производились в термостате при 25°. Все приведенные в статье цифровые данные относятся к указанной температуре и включают (там, где это существенно) поправки на электропроводность воды. Изучая изменение молекулярной электропроводности во времени (при больших интервалах между измерениями), мы хранили растворы при комнатной температуре в колбах с притертymi пробками, и в сосуд для измерения электропроводности каждый раз наливалась новая порция раствора. Измерения pH производились потенциометрическим методом с применением водородного электрода, проверявшегося по стандартному ацетатному буферному раствору. Мы имели дело с кислыми растворами (pH от 5 до 1,5), в которых потенциал водородного электрода устанавливался достаточно быстро. Измерения производились в термостате при той же температуре 25°, как и измерения электропроводности. Точность измерений электропроводности находилась обычно в пределах 0,5—1% измеряемой величины, и точность измерений pH составляла 0,03—0,02 единицы pH. Повторение опытов в одинаковых условиях показало удовлетворительную воспроизводимость результатов измерений (в пределах 1—2% измеряемой величины электропроводности и около 0,03 единицы pH).

Определив pH, мы рассчитывали вклад ионов водорода в величину  $\mu$ ; будем его обозначать  $\mu_H$ . Он вычислялся по формуле  $\mu_H = \frac{[H^+] \cdot 350}{C}$ , вытекающей из основных положений учения об электропроводности: здесь  $[H^+]$  — найденная концентрация водородных ионов; 350 — их подвижность при 25°; C — молярность растворов. Очевидно, что  $\mu_H$  возрастает с увеличением кислотных свойств соединений и с уменьшением C. В исследовавшихся растворах величины  $\mu_H$  меняются в интервале от 0,1 до 600  $\text{ом}^{-1}\text{см}^2$ . Например, в 0,2 М растворе  $[\text{CrGl}_2\text{H}_2\text{OCl}]$  (соединение не содержит молекул GIH) pH = 3,78 ( $[H^+] = 1,66 \cdot 10^{-4}$  г-экв/л) и  $\mu_H = 0,3 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ . В этом растворе  $\mu$  найдено равной 63  $\text{ом}^{-1}\text{см}^2$ , и величиной  $\mu_H$  в этом случае можно пренебречь. Наоборот, в растворе  $[\text{Cr(GIH)}_3(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_3]$  электропроводность обусловлена именно кислотной диссоциацией, которая здесь очень велика. В 0,001 М растворе pH найден равным 2,76 ( $[H^+] = 1,74 \cdot 10^{-3}$  г-экв/л) и  $\mu_H = 609 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ ;  $\mu = 720 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ . Заметим, что (при столь большой кислотности и малой концентрации раствора) абсолютная погрешность определения  $\mu_H$  довольно значительна, так как ошибка при измерении pH  $\pm 0,02$  единицы pH меняет вычисленную величину  $\mu_H$  на  $\pm 28 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ .

В случае соединений, подвергающихся только кислотной диссоциации, отщепление протона происходит от нейтральных молекул и, конечно, приводит к образованию комплексных анионов, например:



Концентрация анионов (обозначим ее  $[A']$ ) может считаться равной  $[H^+]$ , а вклад анионов в молекулярную электропроводность вычисляется

по формуле

$$\mu_A = \frac{[A'] \cdot l}{C},$$

где  $l$  — подвижность комплексных анионов.

В случае соединений, относящихся к электролитам, отщепление ионов водорода происходит от комплексных катионов, например:



В случае тех неэлектролитов, которые содержат внутрисферные атомы хлора и в разбавленных растворах практически нацело переходят в аквакомплекса — электролиты, отщепление ионов водорода происходит почти исключительно от комплексных катионов. В этих случаях [ур-ния (4) и (8)] отщепление ионов водорода сопровождается уменьшением заряда комплексных катионов, что несколько компенсирует эффект отщепления протона. Однако подвижность громоздких комплексных ионов (содержащих в своем составе молекулы GlH и радикалы Gl) в 12—17 раз (см. ниже) меньше подвижности ионов водорода, и эффект уменьшения их заряда компенсирует всего 7—8% вклада ионов водорода ( $\mu_H$ ).

Рассмотрим те данные, которые позволяют оценить величины подвижности\* комплексных ионов, находящихся в растворах изучаемых нами соединений. Точное экспериментальное определение подвижности этих ионов затруднительно, так как многие факторы, влияющие на величину электропроводности растворов, не поддаются точному учету. Для приблизительной оценки подвижности комплексного иона наиболее подходящий объект — соединение состава  $[\text{CrGl}_2(\text{GlH})_2]\text{Cl}$ , в растворе которого находятся ионы  $[\text{CrGl}_2(\text{GlH})_2]^+ + \text{Cl}^-$ . Электропроводность не растет во времени, так как соединение не содержит внутрисферных атомов хлора. Кислотность раствора мала (соединение содержит два гликоколевых цикла) и хотя она, как обычно, уменьшается во времени, но изменение pH в этом случае незначительно. При малой кислотности раствора изменение pH на 0,05 меняет вычисленный из  $[\text{H}^+]$  вклад водородных ионов ( $\mu_H$ ) всего на 0,8 ом<sup>-1</sup> см<sup>2</sup>. Таким образом, здесь величины  $\mu$  и  $\mu_H$  можно определить с достаточной точностью.

Таблица 1  
Молекулярная электропроводность и pH 0,001 М раствора

$[\text{CrGl}_2(\text{GlH})_2]\text{Cl}$  при 25°

Время от начала растворения	$\mu$ , ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup>	pH	[H <sup>+</sup> ], г-экв/л	$\mu_H$	$\mu - \mu_H$
				ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup>	ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup>
5 мин. . . . .	109,5	4,71	$1,95 \cdot 10^{-5}$	6,8	102,7
12 » . . . . .	109,2	4,71	$1,95 \cdot 10^{-5}$	6,8	102,4
25 » . . . . .	109,0	4,72	$1,91 \cdot 10^{-5}$	6,7	102,2
2 часа . . . . .	108,6	4,75	$1,78 \cdot 10^{-5}$	6,2	102,4
4 » . . . . .	108,7	4,77	$1,70 \cdot 10^{-5}$	5,9	102,8

\* Заметим, что мы называем подвижностью ионов величину, которую иногда предпочитают называть ионной эквивалентной электропроводностью. Подвижность всегда отнесена к г-экв. ионов и выражена в ом<sup>-1</sup> см<sup>2</sup>.

Вклад кислотной диссоциации в величины  $\mu$  можно приравнять  $\mu_H$ , так как эффектом перехода однозарядного катиона  $[CrGl_2(GIH)_2]^+$  в незаряженные частицы  $[CrGl_2(GIH)Gl]^0$  можно смело пренебречь (отщепление протонов, см. табл. 1, происходит меньше чем на 2%). Молекулярная электропроводность раствора, если вычесть из нее вклад ионов водорода (т. е. разность  $\mu - \mu_H$ ), обусловлена ионами  $[CrGl_2(GIH)_2]^+ + Cl^-$ . Считая, что  $\mu_{100}$  достаточно близка к  $\mu_\infty$ , и принимая подвижность ионов хлора равной приблизительно  $75 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2$ , мы получаем для подвижности иона  $[CrGl_2(GIH)_2]^+$  величину около  $27 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2$ . Мы полагаем, что эта величина скорее преувеличена, чем преуменьшена. Дело в том, что в растворе несомненно имеется свободный гликоколь, оторвавшийся от комплексного иона; сам по себе он сообщает раствору ничтожную электропроводность, но в кислой среде происходит присоединение к нему протонов, и образующиеся ионы  $GlH_2^+$  [см. ур-ние (6)] могут дать небольшой вклад в электропроводность.

Малая величина подвижности иона  $[CrGl_2(GIH)_2]^+$ , в состав которого входят 39 атомов, не кажется удивительной, так как общизвестно значительное уменьшение подвижности сложных ионов при увеличении числа входящих в их состав атомов. Заметим, что ранее одним из нас [7] определялась подвижность (близкого по числу составляющих его атомов) комплексного аниона  $[Pt(Gl)_4]^-$ ; найденная величина подвижности равна  $20,5 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2$  при  $25^\circ$ . Подвижность остальных рассматриваемых нами комплексных ионов (по данным электропроводности соответствующих растворов) имеет такой же порядок величины, т. е. не превышает  $25-30 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2$ . Наиболее громоздкие из них  $[Cr(GIH)_5(H_2O)]^{3-}$  и  $[Cr(GIH)_6]^{3-}$  (в состав которых входят, соответственно, 54 и 61 атом) имеют еще меньшую подвижность, равную около  $20 \text{ om}^{-1}\text{cm}^2$ .

Переходим к разбору цифровых данных, относящихся к отдельным категориям соединений.

### 1. Оксалаты триацидотриаминового типа

К этому типу соединений относятся:

монооксалаты  $[CrGl(GIH)_2C_2O_4]$  и  $[CrGl(GIH)H_2OC_2O_4]$ ;

диоксалаты  $[Cr(GIH)_3C_2O_4(C_2O_4H)]$  и  $[Cr(GIH)_2H_2OC_2O_4(C_2O_4H)]$ ;

триоксалат  $[Cr(GIH)_3(C_2O_4H)_3]$ .

Электропроводность их растворов не растет во времени. Наоборот, максимальные значения  $\mu$  наблюдаются в начальный момент, а затем  $\mu$  уменьшается, и одновременно падает кислотность. Приведем как пример цифровые данные для двух растворов.

Таблица 2

Изменение во времени молекулярной электропроводности и pH в 0,01 M растворах оксалатов

Время	$\mu, \text{ om}^{-1}\text{cm}^2$		pH	
	$[CrGl(GIH)_2C_2O_4]$	$[Cr(GIH)_3C_2O_4(C_2O_4H)]$	$[CrGl(GIH)_2C_2O_4]$	$[Cr(GIH)_3C_2O_4(C_2O_4H)]$
15 мин.	35	—	3,49	—
35 "	29	138	—	2,56
1 час	—	133	3,86	2,58
2 часа	25	128	4,03	2,62
24 "	20	113	4,57	2,70

Отрыв GIH, сопровождающийся ростом pH, особенно значительно идет в растворах монооксалата [ур-ние (5)], превращающегося, как это было доказано, [1], в конечном итоге в соединение  $[CrGI(H_2O)_2C_2O_4]$ . В значительно более кислых растворах диоксалата (и еще более кислых растворах триоксалата) отрыв GIH в меньшей мере отражается на величинах pH и  $\mu$ .

В табл. 3 приведены измеренные в одно и то же время (скоро после приготовления растворов) величины pH и электропроводности 0,001 M растворов моно-, ди- и триоксалата триглицинового ряда. Там же приведены величины  $\mu_H$ , вычисленные из соответствующих значений pH. В предпоследнем столбце приводится сумма вкладов ионов H<sup>+</sup> и комплексных анионов A [см. ур-ние (7)], обозначенная  $\mu_H + \mu_A$ . Очевидно, что эта сумма должна совпадать с найденным значением  $\mu$ , если электропроводность раствора обусловлена только кислотной диссоциацией. При вычислении  $\mu_A$  подвижность комплексных анионов принималась равной 25—30  $\text{ом}^{-1}\text{см}^2$ , и в таблице дается верхний и нижний предел суммы.

Таблица 3

Молекулярия электропроводность и pH 0,001 M растворов оксалатов

Соединение	pH	[H <sup>+</sup> ], г-экв/л	$\mu_H$	$\mu_H + \mu_A$	$\mu$
			$\text{ом}^{-1}\text{см}^2$		
$[CrGI(GIH)_2C_2O_4]$	3,97	$1,07 \cdot 10^{-4}$	37,5	40,2—40,7	46
$[Cr(GIH)_3C_2O_4(C_2O_4H)]$	3,07	$8,5 \cdot 10^{-4}$	298	319—324	325
$[Cr(GIH)_3(C_2O_4H)_3]$	2,76	$1,74 \cdot 10^{-3}$	609	653—661	720

Как мы видим, в случае  $[CrGI(GIH)_2C_2O_4]$  измеренное значение электропроводности всего на 5—6  $\text{ом}^{-1}\text{см}^2$  превышает сумму  $\mu_H + \mu_A$ . Следовательно, если отбросить кислотную диссоциацию, то монооксалат [напомним, что речь идет об очень разбавленном (0,001 M) растворе] является практически неэлектролитом, что согласуется с приписанной ему на основании химических данных координационной формулой  $[CrGI(GIH)_2C_2O_4]$ . Хотя небольшое превышение найденной величины  $\mu$  по сравнению со значением, вычисленным из pH, могло бы иметь случайный (определененный погрешностью измерений) характер, но в принципе небольшое превышение должно быть. Вслед за растворением часть координированного GIH переходит в свободный гликоколь, который проявляет буферное действие и связывает ионы водорода в ионы GIH<sup>+</sup><sub>2</sub> [см. ур-ния (5), (6)]. Последние дают свой небольшой вклад в электропроводность; кроме того, концентрация комплексных анионов [A'] должна превышать [H<sup>+</sup>], ибо должно иметь место равенство  $[A'] = [H^+] + [GIH^{+}_2]$ . В очень разбавленных растворах эффект этого явления незначителен, но по мере увеличения концентрации он должен приобретать большее значение. Фактически, по мере увеличения концентрации растворов наблюдается все большее отставание суммы  $\mu_H + \mu_A$  от найденного значения электропроводности.

В случае диоксалата сумма  $\mu_H + \mu_A$  совпала с найденной электропроводностью; следует отметить, что столь хорошее совпадение трудно было ожидать, так как ошибка при измерении pH на  $\pm 0,02$  уже меняет вычисленную сумму на  $\pm 13 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ . Во всяком случае вполне очевидно, что большая электропроводность раствора диоксалата практически обусловлена только кислотной диссоциацией из внутренней сферы, что находится

в согласии с приписанной соединению координационной формулой. Во времени кислотность рассматриваемого раствора уменьшается, и параллельно уменьшается  $\mu$ . Через 2 часа после растворения  $\mu$  становится меньше начального значения на  $17 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ , а pH повышается до 3,10, что соответствует уменьшению  $\mu_H + \mu_A$  на  $21 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ .

В случае триоксалата, как показывает найденное значение  $[\text{H}^+]$  (табл. 3), происходит не только полный отрыв первого иона водорода от исходной молекулы, но и второй ион водорода отрывается от аниона  $A'$  (переходящего в  $A''$ ) приблизительно на 74%. Вычисленная сумма вкладов ионов  $\text{H}^+$ ,  $A'$  и  $A''$  всего на 8—9% меньше найденной электропроводности. Небольшое превышение молекулярной электропроводности могло бы быть и результатом погрешности измерения pH, так как в рассматриваемом случае изменение pH на  $\pm 0,02$  меняет сумму  $\mu_H + \mu_A$  почти на  $\pm 30 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ . Частично оно могло бы быть приписано результату отрыва гликоколя от комплексного соединения и образованию иона  $\text{GIIH}_2^+$  (см. выше).

Заметим, что все рассматриваемые оксалаты на холода совершенно не дают осадка  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  со смесью  $\text{CaCl}_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ . Лишь при долгом стоянии растворов оксалатов с указанной смесью начинается медленное выпадение  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Хотя в случае триоксалата оно идет немного быстрее, чем из растворов моно- и диоксалатов, но все же вымывание водой внутрисферных радикалов  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}$  вряд ли происходит в заметной степени. Во всяком случае, очень большая электропроводность раствора триоксалата более чем на 90% обусловлена кислотной диссоциацией.

Совершенно аналогичные соотношения обнаружены в 0,001 М растворах моно- и диоксалата диглицинового ряда. В несколько менее разбавленных растворах вычисленная сумма  $\mu_H + \mu_A$  «отстает» от найденного  $\mu$ . Например, в 0,01 М растворе  $[\text{Cr}(\text{GIIH})_3\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})]$   $\mu = 138 \text{ ом}^{-1} \text{см}^2$ , а сумма  $\mu_H + \mu_A = 105 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$  ( $\text{pH} = 2,56$ ). В этом случае было бы неверным предполагать, что превышение найденного значения  $\mu$  на  $33 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$  можно приписать ошибке в определении pH, так как здесь изменение pH на  $\pm 0,02$  меняет  $\mu_H$  всего на  $4,5 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ . Превышение, пожалуй, объясняется тем, что в 0,01 М растворе заметно сказывается эффект отрыва GIIH от комплексного соединения (см. выше).

С увеличением концентрации молекулярная электропроводность растворов оксалатов резко падает. Например, в 0,2 М растворах  $[\text{CrGII}(\text{GIIH})_2\text{C}_2\text{O}_4]$  и  $[\text{CrGII}(\text{GIIH})\text{H}_2\text{OC}_2\text{O}_4]$  найденная молекулярная электропроводность равна, соответственно, 10 и  $9,8 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ . Для сравнения отметим, что в 0,2 М растворах хлоридов тех же типов  $[\text{CrGII}(\text{GIIH})_2\text{Cl}_2]$  и  $[\text{CrGII}(\text{GIIH})\text{H}_2\text{OCl}_2]$   $\mu = 132$  и  $140 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ .

Полезно сопоставить величины разности между  $\mu$  и  $(\mu_H + \mu_A)$  в растворах оксалатов и в растворах хлоридов того же типа. Например, в 0,001 М растворе диоксалата  $[\text{Cr}(\text{GIIH})_3\text{C}_2\text{O}_4(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})]$  рассматриваемая разность близка к нулю, а в 0,01 М растворе — около  $33 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ ; между тем, в растворах хлорида  $[\text{Cr}(\text{GIIH})_3\text{Cl}_3]$  при тех же концентрациях соответствующие разности равны 310 и  $250 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ .

Все приведенные факты показывают, что в соответствии с координационными формулами электропроводность оксалатов обусловлена только кислотной диссоциацией из внутренней сферы.

## 2. Хлориды триацидотриаминового типа

Сюда относятся перечисленные выше хлориды триглицинового ряда, хлориды диглицинового ряда (см. ниже) и аналогичные аланиновые соединения. Хотя соединения этого типа формально относятся

к неэлектролитам, но электропроводность их разбавленных растворов очень велика (табл. 4) благодаря вымыванию внутрисферных атомов хлора и отрыву протонов от координированных молекул GIH. Например, электропроводность растворов дихлорида обусловлена процессами:



и



Приведем данные для 0,001 М растворов, найденные через 2 часа после их приготовления.

Таблица 4

**Молекулярная электропроводность и pH 0,001 М растворов хлоридов диглицинового ряда**

Соединение	$\mu$ , $\text{ом}^{-1}\text{см}^2$	pH	[H'], г-экв/л	$\mu_{\text{H}}$	$\mu - \mu_{\text{H}}$
				$\text{ом}^{-1}\text{см}^2$	$\text{ом}^{-1}\text{см}^2$
[\text{CrGI}_2\text{H}_2\text{OCl}]	145	3,91	$1,23 \cdot 10^{-4}$	43	402
[\text{CrGI}(\text{GIH})\text{H}_2\text{OCl}_2]	370	3,34	$4,57 \cdot 10^{-4}$	160	210
[\text{Cr}(\text{GIH})_2\text{H}_2\text{OCl}_3]	500	3,27	$5,37 \cdot 10^{-4}$	188	312

Найденные значения электропроводности были бы непонятно велики, если не принять во внимание кислотность растворов. Если же из молекулярной электропроводности вычесть вклад ионов водорода, то величины разности  $\mu - \mu_{\text{H}}$  оказываются как раз соответствующими двух-, трех- и четырехионным электролитам  $[\text{CrGI}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$ ,  $[\text{CrGI}(\text{GIH})(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}_2$  и  $[\text{Cr}(\text{GIH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_3$ , образовавшимся из исходных хлоридов в результате гидратации. В самом деле, подвижность ионов хлора равна приблизительно  $75 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$  и подвижность комплексных катионов равна  $25-30 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ ; следовательно, если бы кислотной диссоциации не было, электропроводность аквосоединений была бы близка (соответственно)  $100-105$ ,  $200-210$  и  $300-315 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ . Строго говоря, отщепление протона снижает заряд комплексных ионов [ур-ние (10)], что должно несколько снизить эффект кислотной диссоциации, который мы приближенно приравняли  $\mu_{\text{H}}$ . Легко сосчитать, что введение поправки снизит значение  $\mu - \mu_{\text{H}}$  до величин  $99$ ,  $198$  и  $298 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ . В растворах триглициновых и аналогичных аланиновых хлоридов найденные величины  $\mu - \mu_{\text{H}}$  не отличаются от цифр, приведенных для диглициновых хлоридов, больше чем на  $2-4 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ .

Таким образом, найденная электропроводность хорошо согласуется с теоретически ожидаемыми величинами, если считать, что исходные хлориды в очень разбавленном ( $0,001 \text{ M}$ ) растворе практически полностью переходят в аквосоединения. Это предположение прекрасно согласуется с тем фактом, чтоmonoхлорид  $[\text{CrGI}_2(\text{GIH})_2]\text{Cl}$ , в котором хлор находится во внешней сфере, показал в  $0,001 \text{ M}$  растворе такое же значение  $\mu - \mu_{\text{H}}$  (см. табл. 1), как и monoхлориды с внутрисферным атомом хлора ( $[\text{CrGI}_2\text{H}_2\text{OCl}]$  и др.). Трихлорид  $[\text{Cr}(\text{GIH})_6]\text{Cl}_3$ , в котором весь хлор находится во внешней сфере, показал в  $0,001 \text{ M}$  растворе даже меньшее значе-

ние  $\mu - \mu_H$  (см. ниже), чем трихлориды с внутрисферными атомами хлора ( $[Cr(GIH)_2H_2OCl_3]$  и др.).

Есть, однако, существенное различие между хлоридами, не содержащими и содержащими атомы хлора во внутренней сфере. В растворах первых из них величины  $\mu - \mu_H$  не меняются во времени, а в растворах вторых величины  $\mu - \mu_H$  растут во времени, пока не достигнут максимальных значений, дальше не меняющихся. В частности, в 0,001 М растворах максимальные величины  $\mu - \mu_H$ , отвечающие полному превращению в аквосоединения, достигаются приблизительно через два часа после растворения.

Таблица 5

Изменение во времени  $\mu - \mu_H$  в 0,001 М растворах хлоридов с внутрисферными и внешнесферными атомами хлора

Время	$\mu - \mu_H, \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$			
	$[CrGI(GIH)_2H_2OCl_3]$	$[Cr(GIH)_2H_2OCl_3]$	$[Cr(GIH)_4Cl_3]$	$[CrGI_2(GIH)_3Cl]$
3 мин.	—	205	—	—
4 »	175	—	258	—
5 »	185	—	—	102,7
15 »	214	280	—	102,3
1 час	209	—	—	—
2 часа	210	315	259	102,4
24 »	—	312	259	—

Рост  $\mu - \mu_H$  наблюдается и в более крепких растворах хлоридов с внутрисферными атомами хлора, но устанавливающиеся в них значения  $\mu - \mu_H$  тем более далеки от максимальных величин  $\mu - \mu_H$  в 0,001 М растворах, чем больше концентрация.

Таблица 6

Изменение во времени  $\mu - \mu_H$  в растворах  $[CrGI_2H_2OCl]$

Концентрация, мол/л	1,0	0,5	0,2	0,1
$\mu - \mu_H$ начальная, $\text{ом}^{-1}\text{см}^2$ . . . . .	40,3	49,4	57,6	60,5
$\mu - \mu_H$ установившаяся, $\text{ом}^{-1}\text{см}^2$ . . . . .	45	59,3	70,2	79,4

Таблица 7

Максимальные величины  $\mu - \mu_H$  в растворах  $[CrGI_2(GIH)Cl]$

Концентрация, мол/л	1,0	0,2	0,02	0,001
$\mu - \mu_H, \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$	39	67,2	89,2	103

Табл. 7 показывает, что в 1 М растворе  $\mu - \mu_{\text{H}}$  составляет около 37%  $\mu - \mu_{\text{H}}$  в 0,001 М растворе. Между тем обычно молекулярная электропроводность 1 М растворов электролитов, дающих два одновалентных иона, составляет больше 70% электропроводности 0,001 М растворов. Особенно значительно падает  $\mu - \mu_{\text{H}}$  в области еще более концентрированных растворов; например, в 3,5 М растворе дихлорида  $[\text{CrCl}(\text{GID})\text{H}_2\text{OCl}_2]$  максимальная величина  $\mu - \mu_{\text{H}} = 6 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ , т. е. составляет менее 3%  $\mu - \mu_{\text{H}}$  в 0,001 М растворе. Характерно, что в случае хлоридов других типов, содержащих хлор только во внешней сфере, уменьшение  $\mu - \mu_{\text{H}}$  с ростом концентрации не выходит из рамок обычных цифр. Например, переходя от 0,001 к 0,01 М растворам  $[\text{Cr}(\text{GID})_6]\text{Cl}_3$ , мы наблюдали уменьшение  $\mu - \mu_{\text{H}}$  приблизительно на  $10 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ , а в случае  $[\text{Cr}(\text{GID})_3\text{Cl}_3]$  такое же увеличение концентрации уменьшило  $\mu - \mu_{\text{H}}$  на  $42 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ .

Значительное увеличение  $\mu - \mu_{\text{H}}$  во времени и резкое увеличение  $\mu - \mu_{\text{H}}$  при разбавлении находится в соответствии с тем, что исходные хлориды в твердом состоянии (и, повидимому, в очень концентрированных растворах) содержат атомы хлора во внутренней сфере, как это было установлено анализами [1] и подтверждено изучением химических свойств.

В растворах оксалатов (см. выше) и хлоридов, не содержащих внутрисферных атомов хлора (см. следующий раздел), электропроводность уменьшается во времени в результате падения кислотности. Между тем в растворах рассматриваемых хлоридов эффект вымывания хлора перекрывает эффект падения кислотности, и молекулярная электропроводностьрастет. Например, в 0,2 М растворе  $[\text{CrCl}(\text{GID})\text{H}_2\text{OCl}_2]$  начальное значение  $\mu = 110,2 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$  при  $\text{pH} = 2,34$ ; через сутки  $\mu = 126,1 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$  при  $\text{pH} = 2,69$ . Величина  $\mu_{\text{H}}$  уменьшилась на  $4,6 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ , а  $\mu$  увеличилась на  $15,9 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ ; очевидно, что увеличение  $\mu - \mu_{\text{H}}$  на  $20,5 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$  отражает происшедшее за это время вымывание хлора.

Рассмотрим еще одну категорию соединений — хлорооксалаты, существенно не отличающуюся от хлоридов триацидотриаминового типа. К ним принадлежат:  $[\text{Cr}(\text{GID})_3\text{ClC}_2\text{O}_4]$ ,  $[\text{Cr}(\text{GID})_3\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2]$  и др. [1]. Электропроводность их 0,001 М растворов в первые минуты после растворения растет, а затем начинает падать. В табл. 8 приведены найденные величины молекулярной электропроводности растворов двух этих соединений.

Таблица 8

Изменение во времени молекулярной электропроводности 0,001 М растворов хлорооксалатов

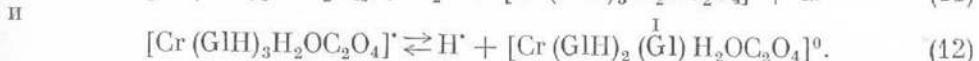
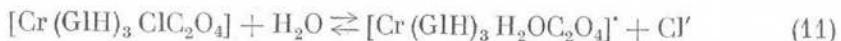
а)  $[\text{Cr}(\text{GID})_3\text{ClC}_2\text{O}_4]$

Время	мин.				часы		
	6	7	11	22	2	8	48
$\mu, \text{ ом}^{-1}\text{см}^2 \dots$	247	255	261	263	256	249	225

\* б)  $[\text{Cr}(\text{GID})_3\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2]$

Время	мин.				часы	
	6	7	8	21	2,5	24
$\mu, \text{ ом}^{-1}\text{см}^2 \dots$	545	573	582	575	561	556

Первоначальный рост молекулярной электропроводности связан с быстро идущим вымыванием хлора, а затем  $\mu$  уменьшается вследствие медленного падения кислотности растворов. В растворе первого соединения имеют место процессы:



В 0,001 М растворе, когда прошло уже два часа со времени его приготовления, хлор должен считаться полностью вымытым из внутренней сферы, т. е.  $[\text{Cl}'] = 1 \cdot 10^{-3}$  г-экв/л. Отщепление протонов здесь происходит от катиона  $[\text{Cr}(\text{G}\text{I}\text{H})_3\text{H}_2\text{OC}_2\text{O}_4]^+$ , обозначенного ниже  $\text{B}'$ . Очевидно, что  $[\text{B}'] = [\text{Cl}'] - [\text{H}']$ ; электропроводность раствора должна быть близка к сумме вкладов, находящихся в растворе ионов:

$$\Sigma = (\mu_{\text{H}} + \mu_{\text{B}'} + \mu_{\text{Cl}}).$$

В 0,001 М растворе второго соединения в результате гидратации образуются ионы хлора и комплексные катионы  $[\text{Cr}(\text{G}\text{I}\text{H})_3\text{H}_2\text{O}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2]^+$ . Как показывает найденное значение  $[\text{H}']$  (табл. 9), первый протон отрывается нацело и переводит комплексные катионы в незаряженные частицы. Последние, частично отщепляя второй протон, превращаются в комплексные анионы  $\text{A}'$ . Очевидно, что  $[\text{A}'] = [\text{H}'] - [\text{Cl}']$ ; электропроводность раствора должна быть близка к сумме вкладов находящихся в растворе ионов:  $\Sigma = (\mu_{\text{H}} + \mu_{\text{Cl}} + \mu_{\text{A}})$ .

Таблица 9

Найденная и вычисленная молекулярная электропроводность 0,001 М растворов хлорооксалатов

Соединение	рН	$[\text{H}']$ , г-экв/л.	$\mu_{\text{H}}$	$\Sigma$	$\mu$
			ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup>	ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup>	ом <sup>-1</sup> см <sup>2</sup>
$[\text{Cr}(\text{G}\text{I}\text{H})_3\text{ClC}_2\text{O}_4]$	3,36	$4,4 \cdot 10^{-4}$	156	246	256
$[\text{Cr}(\text{G}\text{I}\text{H})_3\text{Cl}(\text{C}_2\text{O}_4\text{H})_2]$	2,85	$1,4 \cdot 10^{-3}$	494	580	575

Хорошее совпадение найденных и вычисленных величин электропроводности показывает правильность интерпретации опытных данных.

### 3. Хлориды, не относящиеся к триацидотриаминовому типу

Электропроводность хлоридов, не содержащих во внутренней сфере атомов хлора, падает во времени параллельно с падением кислотности, а разность  $\mu - \mu_{\text{H}}$  остается практически постоянной. В табл. 1 приводились данные для  $[\text{CrGl}_2(\text{G}\text{I}\text{H})_2]\text{Cl}$ . Постоянство  $\mu - \mu_{\text{H}}$  во времени для  $[\text{Cr}(\text{G}\text{I}\text{H})_6]\text{Cl}_3$  показано в табл. 10.

В 0,001 М растворе того же соединения, вскоре после приготовления раствора, найдено:  $\mu = 577 \text{ ом}^{-1}\text{см}^2$ ;  $\text{pH} = 3,05$ ;  $([\text{H}'] = 9 \cdot 10^{-4} \text{ г-экв/л})$ . Комплексные катионы  $[\text{Cr}(\text{G}\text{I}\text{H})_6]^+$  в результате отрыва протона переходят почти нацело (на 90%) в  $[\text{Cr}(\text{G}\text{I}\text{H})_5\overset{\text{I}}{\text{G}}\text{l}]^+$ . Очевидно, что электропроводность должна быть близка к сумме вкладов ионов водорода

Таблица 40  
Молекулярная электропроводность 0,01 М  
раствора  $[\text{Cr}(\text{Gly})_6\text{Cl}_3]$

Время от растворения	20 мин.	2 часа	48 час.
$\mu_{\text{H}}$	2,64	2,74	2,95
$\mu_{\text{H}}, \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$	73	64	39
$\mu, \text{ см}^{-1} \text{ см}^2$	323	316	288
$\mu - \mu_{\text{H}}, \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$	250	252	249

$(\mu_{\text{H}} = 312 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2)$ , хлора ( $\mu_{\text{Cl}} \approx 225 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$ ) и ионов  $[\text{Cr}(\text{Gly})_5\text{Gly}]^+$ . На долю последних остается около  $40 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$ ; вполне вероятно, что эти громоздкие ионы имеют подвижность, близкую к  $20 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$ .

В 0,001 М растворах хлоридов  $[\text{CrGly}(\text{Gly})_3\text{Cl}] \text{Cl}$ ,  $[\text{Cr}(\text{Gly})_4\text{Cl}_2] \text{Cl}$  и  $[\text{Cr}(\text{Gly})_5\text{Cl}] \text{Cl}_2$ , содержащих хлор как во внутренней, так и во внешней сфере,  $\mu - \mu_{\text{H}}$  обнаруживает рост во времени. Максимальное значение  $\mu - \mu_{\text{H}}$  в растворе первого из них равно  $214 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$ , а в растворах двух последних — близко к  $300 \text{ ом}^{-1} \text{ см}^2$ . Эти значения (см. табл. 4) близки к соответствующим величинам в растворах ди- и трихлоридов триацидотриаминового типа; это понятно, так как, например, все трихлориды превращаются в аквосоединения гексаминового типа  $([\text{Cr}(\text{Gly})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \text{Cl}_3$ ,  $[\text{Cr}(\text{Gly})_4(\text{H}_2\text{O})_2] \text{Cl}_3$  и т. п.).

Учитывая сложность явлений, происходящих в растворах изученных соединений, и приближенный характер количественной трактовки экспериментального материала, мы вводили в расчеты концентрации ионов (а не их активности), принимали молекулярную электропроводность 0,001 М растворов приблизительно равной сумме подвижностей ионов, и т. п. Полученные результаты, тем не менее, дали возможность подтвердить измерениями электропроводности (в сочетании с измерениями pH) наши представления о природе гликоколевых комплексных соединений хрома.

#### ВЫВОДЫ

1. Изучались электропроводность и pH растворов многочисленных комплексных соединений хрома с гликоколем, описанных в предыдущих сообщениях.

2. В этих растворах происходят различные процессы изменения состава внутренней сферы комплексных соединений, отражающиеся на наблюдаемых величинах электропроводности и pH и сложно налагающиеся друг на друга.

3. Приближенный количественный разбор экспериментального материала позволил подтвердить координационные формулы исследованных соединений.

Поступило в редакцию  
3 декабря 1951 г.

Институт общей и неорганической химии  
Академии Наук СССР

## ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Волштейн. См. наст. выпуск, стр. 20 и 33.
2. Н. А. Чугаев и Е. Сербин. С. р., 1910, 151, 351.
3. А. А. Гринберг и Л. М. Волштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1937, 4, 485.
4. Н. Геу и Winkler. Berg., 1912, 45, 372.
5. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Изд. 1, Л.—М., Госхимиздат, 1945, стр. 140.
6. А. А. Гринберг. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1931, вып. 8, 93.
7. А. А. Гринберг и Л. М. Волштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1937, 1, 3.