

Л. М. ВОЛНШТЕЙН

О ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ГЛИКОКОЛЕВЫХ КОМПЛЕКСОВ ХРОМА

В предыдущей статье [1] было показано, что в водных растворах монохлорида диглицинового ряда $[\text{CrGl}_2\text{H}_2\text{OCl}]$ * криоскопическим методом обнаружена полимеризация. Мы поставили аналогичные опыты с растворами дихлорида и трихлорида диглицинового ряда — $[\text{CrGl}(\text{GII})\text{H}_2\text{OCl}_2]$ и $[\text{Cr}(\text{GII})_2\text{H}_2\text{OCl}_3]$.

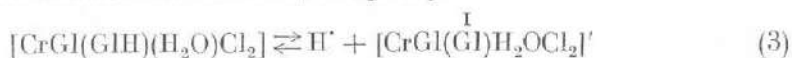
Растворы диглицинового дихлорида

Был приготовлен 0,2 М раствор $[\text{CrGl}(\text{GII})\text{H}_2\text{OCl}_2]$. Через 20 мин. найденное понижение температуры замерзания ($\Delta t_{\text{оп}}$) оказалось равным $0,475^\circ$. В это же время молекулярная электропроводность раствора (μ) была найдена равной $115 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$ и $\text{pH} = 2,34$ (при 25°). Определив удельный вес раствора, мы нашли его моляльность, равной $0,2064$ **.

Исходный неэлектролит $[\text{CrGl}(\text{GII})\text{H}_2\text{OCl}_2]$ в результате гидратации последовательно превращается в аквосоединения — электролиты:



Здесь также необходимо считаться, кроме того, с кислотной диссоциацией, которой подвергаются как исходные молекулы, так и образовавшиеся из них комплексные катионы, например:



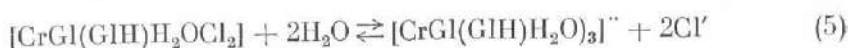
Определив pH , мы вычислили вклад ионов H' в молекулярную электропроводность, обозначаемый μ_{H} . Найденной $[\text{H}] = 4,6 \cdot 10^{-3}$ отвечает $\mu_{\text{H}} = 8 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Вычитая μ_{H} из найденной электропроводности, находим, что $\mu - \mu_{\text{H}} = 107 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Эта разность и есть та доля молекулярной

* GII — молекулы гликоколя $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$; GI — циклически связанные радикалы $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2$; $\overset{\text{I}}{\text{GI}}$ — радикалы, не замкнувшие цикла (образующиеся после отрыва протона от молекул GII).

** Методика эксперимента и основные предпосылки к расчетам описаны в предыдущей статье [1].

электропроводности, которая обусловлена ионами Cl' и комплексными катионами, образовавшимися согласно уравнениям (1) и (2)*.

Если бы исходный неэлектролит полностью переходил в диаковосоединение и находился в растворе исключительно в виде ионов, то величина $\mu - \mu_n$ была бы равна μ_∞ , т. е. сумме подвижностей ионов, образовавшихся согласно уравнению (5), являющемуся суммой уравнений (1) и (2):



Зная подвижность ионов Cl' и комплексных катионов [2], находим, что $\mu_\infty \approx 200 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$. Отношение электропроводностей ($\mu - \mu_n$ к μ_∞), обозначаемое γ , определяет степень перехода исходного неэлектролита в ионы; в рассматриваемом растворе $\gamma = 0,535$. Моляльная концентрация ионов Cl' должна быть равна моляльности раствора, умноженной на 2γ , а сумма моляльных концентраций всех комплексных частиц (исходных молекул и комплексных ионов) должна быть равна моляльности раствора. Умножая моляльные концентрации на криоскопическую постоянную, находим вклад ионов Cl' и вклад всех комплексных частиц в Δt_1 (Δt_1 — вычисленное для мономера понижение температуры замерзания); эти вклады равны, соответственно, $0,411$ и $0,384^\circ$. К ним нужно добавить небольшой вклад водородных ионов, равный $0,009^\circ$. Суммируя, находим $\Delta t_1 = 0,804^\circ$. Мы видим, что $\Delta t_{\text{оп}}$ на $0,329^\circ$ меньше Δt_1 , что указывает на значительную полимеризацию.

Вычислим те величины понижения температуры замерзания Δt_n , которые должны отвечать полному переходу комплексных частиц в соответствующие димерные ($n=2$), тримерные ($n=3$) и более сложные ($n=4, 5, \dots$, и т. д.) частицы. Вычисляя Δt_n , мы должны считать, что сумма моляльных концентраций комплексных частиц, которая при отсутствии полимеризации равна $0,2064$, уменьшается в n раз. Соответственно, в n раз уменьшается вклад комплексных частиц в Δt_n ; в результате полимеризации он становится равным $0,384/n$. Вклад ионов Cl' и H^+ остается без изменения и равен $0,420^\circ$. Величина Δt_n , равная сумме $0,384/n + 0,420^\circ$, по мере увеличения n должна приближаться к предельному значению, равному $0,42^\circ$. Приведем вычисленные величины Δt_n при возрастающем n :

n	2	3	4	5	6	7	8
$\Delta t_n(^\circ C)$	0,612	0,548	0,516	0,498	0,484	0,475	0,468

Мы видим, что $\Delta t_{\text{оп}}$ ($0,475^\circ$) совпадает с Δt_7 ; следовательно, коэффициент полимеризации близок к семи. Так как величины Δt_n при $n=6, 7, 8$ сравнительно мало отличаются друг от друга, то, конечно, можно говорить только о приблизительной величине найденного коэффициента полимеризации. Значение 7 скорее преуменьшено, чем преувеличено, так как мы не учли отрыва молекул GlH от комплекса [1]. Между тем несомненное наличие в рассматриваемом растворе свободного гликозоля не могло не увеличить найденную нами величину $\Delta t_{\text{оп}}$.

С течением времени в рассматриваемом растворе наблюдалось увеличение $\Delta t_{\text{оп}}$, т. е. происходила постепенная деполимеризация. Одновременно с измерением $\Delta t_{\text{оп}}$ мы определяли μ и pH раствора. Вычисляя каждый раз величины Δt_n , мы находили коэффициенты полимеризации, отвечающие различным моментам времени (табл. 1).

* Соотношения, относящиеся к электропроводности, подробно рассмотрены в отдельной статье [2].

Таблица 1

Изменение во времени величины молекулярного веса $[\text{CrGl}(\text{GIn})\text{H}_2\text{OCl}_2]$ в 0,2 М растворе (мол. в. мономера равен 290,05)

Время от начала растворения	$\Delta t_{\text{оп}}$, °С	Коэффициент полимеризации	Найденный мол. в.
15—20 мин.	0,475	7,0	2030
3 часа	0,553	3,6	1040
1 сутки	0,690	1,8	520
8 суток	0,823	1,3	377
75 суток	0,900	1,09	316
150 суток	0,893	1,12	322

Как видно, первоначально $\Delta t_{\text{оп}}$ быстро увеличивается и, соответственно, быстро уменьшается молекулярный вес. После длительного стояния раствора молекулярный вес перестает уменьшаться, становится практически постоянным. Особенно быстрый рост $\Delta t_{\text{оп}}$ происходит в течение первого часа. Через 20 мин. от начала растворения $\Delta t_{\text{оп}}$ было найдено равным 0,475°, а еще через 15 мин. оно оказалось равным 0,507° (μ за это время изменилась очень мало — от 115,2 до 116 $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$). Если бы можно было очень быстро приготовить раствор и сразу же определить $\Delta t_{\text{оп}}$, то весьма вероятно, что в только что приготовленном растворе мы нашли бы значительно более высокую степень полимеризации. Если, например, считать, что за первые 20 мин. $\Delta t_{\text{оп}}$ увеличилось только на те же 0,032°, на которые оно фактически увеличилось за последующие 15 мин., то начальное значение $\Delta t_{\text{оп}}$ было бы равно 0,443°, а молекулярный вес — около 4800. Отметим, что постепенное уменьшение во времени найденной величины молекулярного веса хорошо воспроизводилось при повторении опыта. В двух опытах с 0,2 М растворами были найдены следующие величины молекулярного веса: через 1 сутки — 520 и 542, через 8 суток — 377 и 374.

В обоих опытах мы приготавливали 0,2 М растворы обычным образом, т. е. растворяли определенную навеску твердого (высушенного и проанализированного) дихлорида в небольшом количестве воды и затем разбавляли растворы до необходимого объема. Представляло значительный интерес исследовать раствор того же дихлорида и такой же концентрации (0,2 М), но приготовленный иным путем. Нужно было осуществить синтез дихлорида в разбавленном растворе и затем, не выделяя дихлорид в твердом виде, довести раствор до нужной концентрации 0,2 М.

Мы отвесили в колбу точно 0,005 моля двуядерной внутренней комплексной соли $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$ и добавили к навеске ровно 200 мл точно 0,1 М соляной кислоты (т. е. 0,02 моля HCl). После получасового кипячения исходная внутренняя комплексная соль полностью исчезла и получился раствор, содержащий только нужный нам дихлорид [3]. Реакция прошла согласно уравнению



Затем мы испарили полученный раствор до объема 42—43 мл, количественно перенесли его в мерную колбу на 50 мл и довели его объем

до метки. Так как в результате реакции мы получили 0,01 моля $[\text{CrCl}(\text{GHN})\text{H}_2\text{OCl}_2]$, то молярность приготовленного раствора равна 0,2. После этого мы измерили $\Delta t_{\text{оп}}$ (а также μ и pH раствора) и время от времени повторяли эти измерения.

В табл. 2 сравниваются величины $\Delta t_{\text{оп}}$, найденные в I растворе, приготовленном из твердого дихлорида, с величинами $\Delta t_{\text{оп}}$ во II растворе, приготовление которого описано выше.

Таблица 2

Понижение температуры замерзания в 0,2 М растворах $[\text{CrCl}(\text{GHN})\text{H}_2\text{OCl}_2]$, приготовленных различно

	$\Delta t_{\text{оп}}, ^\circ\text{C}$	
	Раствор I	Раствор II
Начальное значение	0,475	0,933
Через 1 сутки	0,690	0,938
Через 8 суток	0,823	0,937
Установившееся значение	0,900	0,937

Как видно из табл. 2, начальная величина $\Delta t_{\text{оп}}$ во II растворе значительно больше (на $0,46^\circ$), чем в I растворе, и близка к величине $\Delta t_{\text{оп}}$, установившейся в I растворе после продолжительного стояния. Во II растворе $\Delta t_{\text{оп}}$ практически не меняется во времени, а в I растворе оно увеличилось на $0,215^\circ$ за сутки и на $0,475^\circ$ за все время опыта. Из данных, относящихся ко II раствору (μ и pH этого раствора близки к соответствующим величинам в долго простоявшем I растворе), вычислен молекулярный вес (286), оказавшийся практически совпадающим с молекулярным весом мономера и довольно близким к молекулярному весу, установившемуся в I растворе (316).

Выделение рассматриваемых нами соединений в твердом состоянии всегда производилось из очень концентрированных и крайне вязких водных растворов [3], где соединения, очевидно, находятся в сильно полимеризованном состоянии. В разбавленных растворах, приготовленных из твердого вещества, постепенно идет деполимеризация. Если же разбавленный раствор (как II раствор) готовится не из твердого соединения, а путем синтеза, осуществляемого в еще более разбавленном растворе, то найденный молекулярный вес отвечает мономеру.

Мы изучили также 0,5 М раствор дихлорида. Через 20 мин. после растворения $\Delta t_{\text{оп}}$ оказалось равным $1,133^\circ$; вычисленное значение $\Delta t_1 = 1,951^\circ$ на $0,82^\circ$ превышает $\Delta t_{\text{оп}}$. Как и в 0,2 М растворе, $\Delta t_{\text{оп}}$ постепенно возрастало: за первые сутки на $0,171$, за восемь суток — на $0,59^\circ$, а дальше рост $\Delta t_{\text{оп}}$ становится значительно более медленным. Мы видели, что в долго стоявшем 0,2 М растворе молекулярный вес в конце концов установился на значении около 316, близком к молекулярному весу мономера — 290. Между тем, в 0,5 М растворе после длительного стояния молекулярный вес уменьшился до 377 и при дальнейшем очень длительном стоянии больше не уменьшался. Деполимеризация в этом растворе не доходит до конца, коэффициент полимеризации не опускается ниже 1,3.

Растворы диглицинового трихлорида

Мы определили $\Delta t_{\text{он}}$ в 0,2 М растворе $[\text{Cr}(\text{ГН})_2\text{H}_2\text{OCl}_3]$ — последнего члена ряда диглициновых хлоридов. Не останавливаясь на расчетах, которые в принципе не отличаются от рассмотренных ранее, приводим в табл. 3 результаты измерений.

Таблица 3

Молекулярный вес $[\text{Cr}(\text{ГН})_2\text{H}_2\text{OCl}_3]$ в 0,2 М растворе (Мол. в. мономера равен 326,5)

Время от начала растворения	$\Delta t_{\text{он}}$	Δt_1	Δt_2	Коэффициент полимеризации	Мол. в.
	°C				
25—35 мин.	0,754	0,931	0,738	1,92	627
Сутки	0,914	1,001	0,807	1,45	473
8 суток	1,063	1,065	—	—	329
75 суток	1,153	1,071	—	—	—

Молекулярный вес через 30 мин. от начала растворения приблизительно отвечает димеру. С течением времени $\Delta t_{\text{он}}$ возрастает, через восемь суток почти сравнивается с Δt_1 и продолжает расти дальше. Причина этого заключается несомненно в отрыве молекул ГН от исходного $[\text{Cr}(\text{ГН})_2\text{H}_2\text{OCl}_3]$. Напомним [1], что в растворах монохлорида $[\text{CrGl}_2\text{H}_2\text{OCl}]$ величина $\Delta t_{\text{он}}$ никогда не превышала Δt_1 , даже после очень длительного стояния растворов, так как в состав соединения не входят молекулы ГН. Хотя в растворах дихлорида $[\text{CrGl}(\text{ГН})\text{H}_2\text{OCl}_2]$ отщепление ГН безусловно имеет место, но, повидимому, эффект полимеризации перекрывает его. При переходе к трихлориду, благодаря увеличению числа координированных молекул ГН, вероятность их отрыва от комплекса увеличивается. При стоянии раствора происходит как деполимеризация, так и отрыв ГН, и в результате $\Delta t_{\text{он}}$ начинает превышать Δt_1 .

Растворы других соединений

Мы подвергли микроскопическому исследованию растворы некоторых соединений, более богатых гликолем (соединения триглицинового и следующих рядов). В этих растворах наблюдалось более быстрое и значительное возрастание во времени величины $\Delta t_{\text{он}}$, обусловленное, повидимому, не только деполимеризацией, но и прогрессирующим отрывом молекул ГН от комплексов. Тем не менее, полимеризацию удастся обнаружить и в некоторых из этих растворов. Например, молекулярный вес триглицинового дихлорида $[\text{CrGl}(\text{ГН})_2\text{Cl}_2]$ в 0,2 М растворе, через 30 мин. от начала растворения, найден равным 494 (мол. в. мономера равен 347). Однако уже через сутки $\Delta t_{\text{он}}$ оказалось большей величиной, чем вычисленное для мономера Δt_1 . Особенно быстро возрастает $\Delta t_{\text{он}}$ в растворе оксалата $[\text{CrGl}(\text{ГН})_2\text{C}_2\text{O}_4]$, который, как было нами показано [3], в разбавленном растворе подвергается следующему превращению:



Как мы и ожидали, хлориды диглицинового ряда, из-за отсутствия молекул ГН в первом из них и относительно медленного отрыва ГН от

остальных двух, оказались наиболее подходящими объектами для обнаружения полимеризации.

Для последовательного ряда диглициновых хлоридов (моно-, ди- и трихлорид) мы нашли в 0,2 М растворах коэффициенты полимеризации, равные, соответственно, 1,65; 7,0; 1,92. Для того же ряда мы нашли в концентрированных эквимольных растворах величины относительной вязкости, равные, соответственно, 171; 350, 222 [4]. Как видно, наблюдается некоторый параллелизм между ходом изменения степени полимеризации в 0,2 М растворах и ходом изменения относительной вязкости в концентрированных растворах. Максимальная полимеризация и максимальная вязкость наблюдаются для дихлорида. Заметим, что с точки зрения разработанной нами гипотезы о вероятном механизме полимеризации [3], максимальная полимеризация в рассматриваемом ряду должна быть именно у дихлорида*.

Прямое доказательство наличия полимеризации в разбавленных растворах в сочетании с фактами очень резкого возрастания вязкости в области весьма концентрированных растворов дают нам основания для заключения о высокой степени полимеризации рассматриваемых гликоколевых комплексов хрома при очень больших концентрациях водных растворов.

В экспериментальной части работы существенная помощь мне была оказана А. П. Бавриным и В. П. Моложеновой, которым я выражаю свою благодарность.

ВЫВОДЫ

1. Криоскопическими измерениями показано для ряда гликоколевых комплексов хрома наличие полимеризации в водных растворах, приготовленных из соответствующих твердых препаратов.

2. Установлено отсутствие полимеризации в случае, если те же соединения синтезируются в разбавленных растворах и не подвергаются выделению в индивидуальном состоянии.

3. Наблюдается некоторый параллелизм между возрастанием степени полимеризации в разбавленных растворах ряда соединений и возрастанием относительной вязкости концентрированных растворов тех же соединений.

Поступило в редакцию
2 ноября 1953 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Волштейн. Настоящий вып., стр. 107.
2. Л. М. Волштейн и А. П. Баврин. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, вып. 27, 47.
3. Л. М. Волштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 2, 248; Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, вып. 27, 20, 33.
4. Л. М. Волштейн, А. П. Баврин и В. П. Моложенова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1954, вып. 28, 161.

* Подробнее эта гипотеза будет рассмотрена в следующем сообщении.