

Л. М. ВОЛШТЕЙН

МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ВЕС ДИГЛИЦИНОХЛОРОАКВОХРОМА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Совокупность свойств гликоколевых и аланиновых комплексов хрома, полученных нами и описанных в предыдущих статьях [1, 2, 3], привела к предположению о полимеризации рассматриваемых соединений в концентрированных водных растворах.

В связи с этим мы предприняли попытку криоскопического определения молекулярных весов соединений в их водных растворах. Задача осложнялась тем, что в исследуемых растворах, наряду с полимеризацией, происходит ряд других превращений, меняющих число введенных в раствор частиц [1—2]. Кратко напомним их сущность.

1. Атомы хлора, входящие в состав внутренней сферы комплексов, замещаются молекулами воды («гидратация»), в результате чего исходные неэлектролиты превращаются в аквакомплексы — электролиты.

2. Координированные молекулы гликоколя $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ отщепляют протоны и остаются во внутренней сфере в виде радикалов $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ («кислотная диссоциация»).

3. Координированные молекулы гликоколя замещаются молекулами воды, и в растворе появляется свободная аминокислота («отрыв гликоколя»).

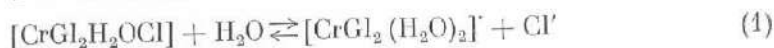
Найти какой-нибудь неполярный или малополярный растворитель, в котором перечисленные выше процессы изменения комплексов не имели бы места или были сведены к минимуму, не удалось, так как изучаемые соединения нерастворимы в обычных органических растворителях. Они растворимы в этиленгликоле и глицерине, но криоскопия в указанных растворителях невозможна из-за их склонности к переохлаждению.

Наша задача состояла в том, чтобы определить концентрации частиц, возникающих в результате перечисленных процессов, и затем вычислить «вклады» всех находящихся в растворе видов частиц в величину понижения температуры замерзания растворов. Сумма этих вкладов — это вычисленное понижение температуры замерзания раствора, соответствующее мономеру и обозначаемое ниже Δt_1 . Если бы не происходило полимеризации, то фактически найденное понижение температуры замерзания, обозначаемое ниже $\Delta t_{\text{оп}}$, должно оказаться близким к Δt_1 . Если же гликоколевые комплексы полимеризованы в растворе, то $\Delta t_{\text{оп}}$ должно оказаться меньше Δt_1 .

Для криоскопического изучения водных растворов мы выбрали прежде всего растворы диглицинохлороаквохрома $[\text{CrGl}_2\text{H}_2\text{OCl}]^*$. Поведение

* Свободный гликоколь и координированные молекулы гликоколя обозначаются GH ; диглицически связанные радикалы гликоколя обозначаются Gl .

этого соединения в растворе должно быть наиболее простым. Оно не содержит координированных молекул GH , поэтому возможность отрыва гликозола отпадает. Кроме того, кислотная диссоциация может происходить только за счет отрыва протонов от координированных молекул воды, а этим эффектом, как увидим ниже, можно пренебречь, если концентрация раствора превышает 0,1 М. Единственным процессом, увеличивающим число введенных в раствор частиц, является превращение в аквосоединение $[\text{CrGl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]\text{Cl}$:



В очень разбавленном (0,001 М) растворе указанное превращение идет нацело. Это было показано нами сравнением электропроводности 0,001 М растворов монохлоридов $[\text{CrGl}_2\text{H}_2\text{OCl}]$ и $[\text{CrGl}_2(\text{GH})_2]\text{Cl}$. Из найденных при 25° величин электропроводности мы вычитали «вклады» кислотной диссоциации [2], найденные измерением рН соответствующих растворов. После введения этих поправок молекулярная электропроводность 0,001 М растворов (μ_{1000}) монохлоридов $[\text{CrGl}_2\text{H}_2\text{OCl}]$ и $[\text{CrGl}_2(\text{GH})_2]\text{Cl}$ оказалась практически одинаковой (99 и, соответственно, 102 $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$). Вместе с тем обе величины совпали с суммой подвижности ионов Cl^- (75 $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$) и комплексных катионов. Подвижность комплексных ионов рассматриваемого типа, по нашим данным [2], имеет при 25° величину около 25 $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$. Таким образом, $[\text{CrGl}_2\text{H}_2\text{OCl}]$ в 0,001 М растворе практически полностью переходит в $[\text{CrGl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+\text{Cl}^-$ и μ_{1000} для последнего практически равна сумме подвижностей ионов, т. е. — μ_{∞} . В менее разбавленных растворах гидратация исходного монохлорида идет лишь частично, и найденные величины μ_v (v — разбавление в литрах на моль) значительно убывают с ростом концентрации растворов.

Отношение μ_v/μ_{∞} , обозначаемое ниже γ , определяет степень перехода исходного неэлектролита в ионы. Концентрация ионов Cl^- должна быть равна $C\gamma$, где C — молярность раствора. Очевидно, что сумма концентраций комплексных частиц, т. е. исходных молекул $[\text{CrGl}_2\text{H}_2\text{OCl}]$ и образовавшихся из них ионов $[\text{CrGl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]^+$, должна быть равна C , если только не происходит полимризации. Учитывая приближенный характер наших расчетов, мы полагаем возможным не выходить из рамок классических представлений и пользоваться для вычисления Δt_1 величинами концентраций, рассчитанными из найденных значений отношения электропроводностей γ .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика измерения понижения температуры замерзания растворов была обычной. Измерения $\Delta t_{\text{оп}}$ совпадали достаточно хорошо для наших целей — обычно в пределах $\pm 0,002^\circ$. Растворы готовили в выверенных мерных колбах небольшой емкости, добавляя воду к навескам твердых проанализированных препаратов. Удельный вес растворов определяли в пикнометрах. Одновременно с измерениями $\Delta t_{\text{оп}}$ определяли электропроводность и рН растворов. Особый интерес представляло изучение изменения $\Delta t_{\text{оп}}$ во времени. Растворы хранили в колбах с притертыми пробками; время от времени из них брали пробы и производили измерения $\Delta t_{\text{оп}}$, электропроводности и рН, так как и эти величины меняются во времени.

Для 0,2 М раствора $[\text{CrGl}_2\text{H}_2\text{OCl}]$ (уд. вес раствора $d = 1,029$ и молярность равна 0,2044) в интервале времени 30—50 мин. от начала

растворения были найдены следующие значения $\Delta t_{\text{он}}$: 0,496; 0,498; 0,497° (среднее 0,497°). Молекулярная электропроводность раствора за это время возросла от 62 до 64 $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$, ее среднее значение в указанном интервале времени = 63 $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$. рН раствора оказался равным 3,78, откуда $[\text{H}^+] = 1,66 \cdot 10^{-4}$. Вклад водородных ионов в величину молекулярной электропроводности здесь незначителен (0,3 $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$) и можно считать, что найденное значение $\mu = 63 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$ практически обусловлено лишь ионами Cl' и $[\text{CrGl}_2(\text{H}_2\text{O})_2]'$ (уравнение 1). Так как $\mu_{\infty} \simeq 100 \text{ ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$, то $\gamma = 0,63$, откуда моляльные концентрации ионов Cl' и комплексных частиц равны, соответственно, 0,129 и 0,2044. Умножив сумму моляльных концентраций всех частиц на криоскопическую постоянную (1,86°), находим $\Delta t_1 = 0,619^\circ$. Такое понижение температуры замерзания наблюдалось бы, если бы не происходило полимеризации. Фактически $\Delta t_{\text{он}}$ на 0,122° меньше, чем Δt_1 , т. е. находящиеся в растворе комплексные частицы заметно полимеризованы.

Приближенный характер расчетов Δt_1 делает излишним учет некоторых второстепенных эффектов. Например, связывание растворителя должно увеличить Δt_1 . Расчет показывает, что в рассматриваемом растворе увеличение Δt_1 составит около 0,002°. Вычисление вклада водородных ионов в Δt_1 показывает, что эта величина (около 0,0003°) лежит за пределами точности измерений.

Вычислим понижение температуры замерзания Δt_2 , которое должен был показать рассматриваемый раствор, если бы все комплексные частицы были полностью димеризованы. В этом случае раствор представлял бы собой систему



Молярность приготовленного нами раствора была бы равной 0,1, а его моляльность — 0,1022. Сумма моляльных концентраций комплексных частиц была бы равной 0,1022, а моляльная концентрация ионов Cl' осталась бы практически прежней*. Из этих данных находим $\Delta t_2 = 0,430^\circ$. Мы видим, что найденная величина $\Delta t_{\text{он}}$ находится между значениями Δt_1 и Δt_2 , вычисленными для мономера и димера. Обозначаем долю димерных молекул x и из уравнения $\Delta t_{\text{он}} = \Delta t_1(1-x) + \Delta t_2x$ находим, что $x = 0,65$. Так как молекулярный вес мономера $M = 253,6$, то средний статистический молекулярный вес соединения в исследованном растворе равен $M(1+x) = 417$. Отношение найденного молекулярного веса к молекулярному весу мономера мы называем ниже коэффициентом полимеризации; в данном случае он равен 1,65.

Мы измерили $\Delta t_{\text{он}}$ в растворах монохлорида при разных концентрациях. Измерения производили вскоре после приготовления растворов, обычно через 30—60 мин. после начала растворения. Результаты опытов даны в табл. 1. В ней сравниваются величины найденного и вычисленного для мономера понижения температуры замерзания.

В 0,02 и 0,05 М растворах $\Delta t_{\text{он}}$ практически совпало с Δt_1 , т. е. полимеризация не обнаружена. В 0,067 М растворе $\Delta t_{\text{он}}$ всего на 0,009° меньше, чем Δt_1 ; коэффициент полимеризации равен 1,14. Если в этом случае имеется только намек на полимеризацию, то в 0,1 М растворе полимеризация уже ощутима, ибо $\Delta t_{\text{он}}$ на 0,040° ниже, чем Δt_1 . Коэффициент полимеризации равен 1,42. Для характеристики воспроизводимости

* Мы полагаем, что подвижность димерного комплексного иона (считая на 1 г-экв. иона) заметно не отличается от подвижности соответствующего мономерного иона, а, следовательно, величина γ остается практически без изменения.

Таблица 1
Понижение температуры замерзания растворов
[CrCl₂H₂OCl]

Молярность (М)	$\Delta t_{оп}$	Δt_1	$\Delta t_1 - \Delta t_{оп}$
	°С		
0,02	0,071	0,070	-0,001
0,05	0,175	0,171	-0,004
0,067	0,212	0,221	+0,009
0,1	0,284	0,324	+0,040
0,2	0,497	0,621	+0,124
0,5	0,977	1,511	+0,534

явлений отметим, что опыт с 0,1 М раствором был повторен и коэффициент полимеризации в новом растворе оказался равным 1,39; среднее значение из двух опытов равно 1,41. Данные для 0,2 М раствора подробно разобраны выше.

В 0,5 М растворе Δt_1 более чем на 0,5° превышает $\Delta t_{оп}$; $\Delta t_{оп}$ оказалось даже меньше, чем вычисленное значение для димера ($\Delta t_2 = 1,014^\circ$). Следовательно, среднее статистическое значение молекулярного веса превышает молекулярный вес димера, и для вычисления молекулярного веса в 0,5 М растворе пужно рассчитать Δt_3 , т. е. понижение точки замерзания, отвечающее тримеру. Моляльность 0,5 М раствора найдена равной 0,5343. Если бы все комплексные частицы были тримерны, то сумма их моляльных концентраций должна составить одну треть от 0,5343. Молекулярная электропроводность раствора найдена равной 52 ом⁻¹·см², откуда находим γ (0,52) и моляльную концентрацию ионов Cr'. Из этих данных находим $\Delta t_3 = 0,848^\circ$. Мы видим, что $\Delta t_3 < \Delta t_{оп} < \Delta t_2$. Если доля тримерных молекул равна x , то доля димерных молекул равна $1-x$; из уравнения $\Delta t_{оп} = \Delta t_2(1-x) + \Delta t_3x$ находим $x = 0,22$. Коэффициент полимеризации равен 2,22 и средний мол. в. — 563.

Это увеличение коэффициента полимеризации с ростом концентрации видно из табл. 2.

Таблица 2.

Найденные молекулярные веса в растворах [CrCl₂H₂OCl]
(Мол. в. мономера равен 253,6)

Молярность (М)	0,02	0,05	0,067	0,1	0,2	0,5
Молекулярный вес	252	248	289	358	417	563
Коэффициент полимеризации	—	—	1,44	1,41	1,65	2,22

Изучение вязкости растворов рассматриваемого соединения и других гликолевых комплексов хрома показало [3], что возрастание вязкости с ростом концентрации становится очень резким при высоких концентрациях (выше 1 М и особенно выше 2 М). Это косвенно свидетельствует о значительной полимеризации в концентрированных растворах. В сравнительно разбавленных растворах (до 0,5 М), в которых мы произвели измерения понижения температур замерзания, вязкость и ее рост с кон-

центрацией еще незначительны. При этих концентрациях полимеризация, по видимому, еще только начинается. Распространить криоскопическое определение молекулярных весов на область более концентрированных растворов нецелесообразно, так как известно, что с ростом концентрации наблюдаются постепенно увеличивающиеся отклонения от закона Рауля, а для электролитов становится все менее правильным использование величин отношения электропроводностей для вычисления величин Δt . В исследованной нами области концентраций эти отклонения относительно невелики и не могут качественно изменить наши выводы о наличии полимеризации.

Весьма показателен тот факт, что все растворы, в которых была констатирована полимеризация, показывают значительный рост во времени величин $\Delta t_{оп}$, что свидетельствует о постепенной деполимеризации растворенных комплексов. По истечении достаточно большого промежутка времени, различного для растворов разных концентраций, устанавливается постоянное (в пределах погрешности измерений) значение $\Delta t_{оп}$ и, следовательно, устанавливается не меняющийся далее во времени молекулярный вес.

Так, в 0,2 М растворе $\Delta t_{оп}$ постепенно возрастало и через месяц оказалось равным $0,650^\circ$; измерение было повторено еще через месяц и значение $\Delta t_{оп}$ оказалось тем же. Молекулярная электропроводность раствора постепенно возрастала и через месяц найдено $\mu = 70,5 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$; еще через месяц найдено $\mu = 70,0 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$, т. е. практически неизменным.

Началу опыта отвечало значение $\Delta t_1 = 0,621^\circ$. Новым значениям μ , как показал расчет, отвечают значения $\Delta t_1 = 0,648$ и $0,646^\circ$. Установившееся значение $\Delta t_{оп} = 0,650^\circ$ хорошо совпадает с соответствующими ему по времени вычисленными значениями Δt_1 ; следовательно, растворенный монохлорид за месяц полностью деполимеризовался.

В 0,5 М растворе, вскоре после его приготовления, $\Delta t_{оп} = 0,977^\circ$; через месяц $\Delta t_{оп} = 1,428^\circ$. Раствор простоял еще больше месяца, но значение $\Delta t_{оп}$ почти не изменилось (оно найдено равным $1,435^\circ$). Практически постоянное, установившееся значение $\Delta t_{оп}$ все же менее $\Delta t_1 = 1,580^\circ$ (при вычислении нового значения Δt_1 мы исходим, конечно, из установившегося к тому времени значения μ). Очевидно в растворе все еще остаются полимеризованные частицы. В табл. 3 сопоставлены первоначальные и установившиеся после долгого стояния величины молекулярных весов в растворах разных концентраций.

Таблица 3
Изменение молекулярного веса в растворах $[\text{ClG}_1_2\text{H}_2\text{OCl}]$ во времени
(Мол. в. мономера равен 253,6)

Молярность (М)	Мол. в. вскоре после растворения	Установившийся мол. в.
0,1	358	250
0,2	417	252
0,5	563	328

Из табл. 3 видно, что при концентрациях 0,1 и 0,2 М деполимеризация идет нацело, а при концентрации 0,5 М деполимеризация не доходит до

конца. Отметим, что величины молекулярных весов, найденные в свежеприготовленных 0,02 и 0,05 М растворах, где полимеризация не обнаружена, и величины молекулярных весов, установившиеся в долго стоявших 0,1 и 0,2 М растворах, хорошо совпадают друг с другом и с молекулярным весом мономера (табл. 2 и 3). Это совпадение дает возможность считать, что величины, входящие в приведенные выше расчеты, оценены нами достаточно правильно.

Диглицинохлороаквохром, содержащий гликоколь только в виде циклически связанных радикалов, является наименее типичным представителем полученных нами гликоколевых комплексов хрома. Вязкость его концентрированных растворов значительно меньше, чем вязкость эквивалентных растворов остальных десяти соединений [3]. Тем не менее нам удалось констатировать полимеризацию в его растворах, что побудило нас поставить опыты определения понижения температуры замерзания в растворах других соединений. Результаты этих опытов будут описаны в следующей статье.

ВЫВОДЫ

1. Криоскопическими измерениями установлено, что в свежеприготовленных водных растворах (от 0,1 до 0,5 М) диглицинохлороаквохрома имеет место полимеризация.

2. Установлено, что происходит постепенная деполимеризация растворенного комплекса во времени.

Поступило в редакцию .
2 ноября 1953 г.

ЛИТЕРАТУРА

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