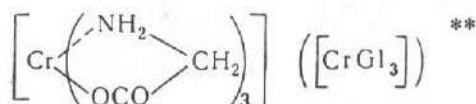


Л. М. ВОЛШТЕЙН

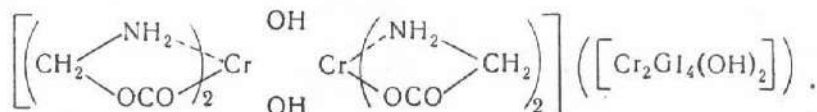
ПРОЦЕССЫ ЗАМЫКАНИЯ ХРОМОГЛИКОКОЛЕВЫХ ЦИКЛОВ

Сообщение I

Нами было показано [1], что взаимодействие солей хрома (в частности, хлорного хрома) с гликоколем в отсутствие щелочей приводит к образованию прекрасно растворимых в воде нециклических соединений общей формулы $[Cr(GlH)_n(H_2O)_{6-n}]X_3^*$ или $[Cr(GlH)_nCl_{6-n}]Cl_{n-3}$, где $n = 3-6$. Если же взаимодействие хлорного хрома с GlH происходит в присутствии щелочей, то конечными продуктами реакции, как это было впервые показано Л. А. Чугаевым [2], являются очень плохо растворимые в воде внутренние комплексные соли, а именно красного цвета триглицинохром



и фиолетовая двухядерная диоловая соль



Нами установлено, что и в присутствии щелочей первичными продуктами взаимодействия солей хрома с гликоколем являются нециклические соединения. Уже после нескольких минут кипячения растворов солей хрома с GlH (3 моля GlH на 1 г-атом Cr) добавление щелочи не дает осадка $Cr(OH)_3$. Между тем кристаллизация циклических внутрикомплексных соединений начинается только после продолжительного (30 и более минут) кипячения со щелочью, и накопление осадка идет медленно. Мы полагаем, что образование внутрикомплексных соединений разных металлов и с разными аддендами часто происходит через первоначально образующиеся нециклические соединения.

Нами изучено протекание процессов замыкания циклов, происходящих при действии щелочей на разного состава индивидуальные соединения

* Координированные молекулы гликоколя $NH_2CH_2CO_2H$ обозначаются GlH; то же обозначение сохраняется для свободного гликоколя $^+NH_2CH_2CO_2^-$.

** Радикалы гликоколя $NH_2CH_2CO_2^-$, связанные с хромом циклически, обозначаются Gl.

хрома с гликоколем, в которых гликоколь либо полностью, либо частично содержится в виде нециклически связанных молекул GHN .

Рассмотрим прежде всего действие щелочей на последовательный ряд триглицидных хлоридов, имеющих состав $[\text{CrGl}_2\text{GHNCl}]$, $[\text{CrGl}(\text{GHN})_2\text{Cl}_2]$ и $[\text{Cr}(\text{GHN})_3\text{Cl}_3]$. Этот ряд был получен нами [1] действием соляной кислоты на $[\text{CrGl}_3]$, в котором мы последовательно разомкнули первый, второй и все три Gl -циклы. К навескам твердых хлоридов мы добавляли на холоду титрованный ($\sim 0,7 \text{ M}$) раствор KOH . Мы брали эквимолярные количества всех трех хлоридов (по 0,0033 моля) и добавляли к монохлориду 0,0033, к дихлориду 0,0066 и к трихлориду 0,0100 моля KOH , т. е. количество KOH точно отвечало полной нейтрализации исходных комплексных кислот, эмпирические формулы которых могут быть записаны, соответственно, CrGl_3 , HCl ; CrGl_3 , 2HCl ; CrGl_3 , 3HCl . Наблюдалось полное растворение исходных хлоридов в щелочи. Из прозрачных растворов на холоду постепенно происходило выпадение кристаллических осадков. После накопления осадков они отсасывались, промывались водой и высушивались. Осадки не содержали ни хлора, ни калия и представляли собой $[\text{CrGl}_3]$, или $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$, или же смесь обеих внутримолекулярных солей. Анализы осадков давали возможность установить количество каждой из солей в них. В некоторых случаях микроскоп позволял установить, что образовалась только одна из двух солей, но обычно это проверялось анализами. Опыты показали очень резкое отличие в поведении трех исследованных хлоридов, как в отношении скорости образования осадков, так и в отношении преобладания в них той или другой из двух солей. В табл. 1 дана сводка наиболее существенных результатов опытов. Во втором столбце указано время, прошедшее от начала опыта до выпадения первых кристаллов. В третьем — указано количество хрома, перешедшего из исходного хлорида в осадок за 3 суток при комнатной температуре, а в четвертом — состав осадка, накопленного за то же время.

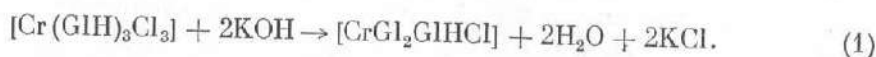
Таблица 1

Действие щелочи на хлориды триглицидного ряда

Соединение	Начало осаждения	Выход за 3 суток, %	$[\text{CrGl}_3]$ в осадке, %	$[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$ в осадке, %
Монохлорид	2—4 мин.	75	75	25
Дихлорид	1,5 час.	35	30	70
Трихлорид	10 »	6	Нет	100

В случае монохлорида образование $[\text{CrGl}_3]$ начинается быстро и происходит в значительной степени. В первые часы выпадает чистый $[\text{CrGl}_3]$, но затем к нему начинает примешиваться $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$. В случае дихлорида образование внутренних комплексных солей идет гораздо медленнее и в осадке преобладает $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$. В случае трихлорида крайне медленно выпадает чистый $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$. Из трихлорида можно, однако, получить $[\text{CrGl}_3]$ с хорошим выходом, если поставить опыт следующим образом. К навеске трихлорида добавлялся раствор щелочи в количестве, отвечающем соотношению — 2 моля KOH на 1 моль. При этом никаких осадков не образовывалось, даже после нагревания. Раствор испарялся досуха на водяной бане. Добавление 2 мл воды приводило на холоду к полному растворению твердой фазы. Получался раствор красного цвета

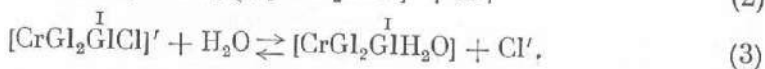
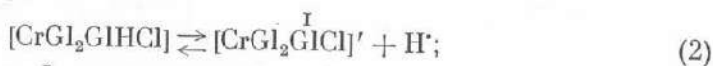
(цвет монохлорида), в то время как трихлорид и его водный раствор имеют зеленый цвет. Затем к раствору добавлялся еще один моль КОН на моль исходного трихлорида и через несколько минут начиналось выпадение кристаллов $[\text{CrGl}_3]$, который образовывался в таком же количестве, как непосредственно из монохлорида. Таким образом, действие двух молей КОН на моль трихлорида не дает осадков внутрикомплексных солей, но приводит к замыканию двух Gl-циклов, т. е. к образованию монохлорида:



Следует подчеркнуть, что замыкание Gl-циклов идет строго ступенчато, т. е. при действии двух молей КОН на моль трихлорида совершенно не получается $[\text{CrGl}_3]$ (что потребовало бы замыкания трех Gl-циклов), несмотря на малую растворимость последнего. Такой же ступенчатый ход мы установили ранее для размыкания Gl-циклов в $[\text{CrGl}_3]$ соляной кислотой и дали ему объяснение [3].

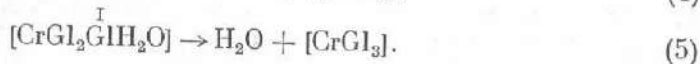
На основании изложенных фактов и опубликованного ранее физико-химического исследования триглициновых хлоридов [1, 4] мы пришли к следующей трактовке их взаимодействия со щелочью.

В водных растворах триглициновых хлоридов происходит как отрыв протонов от координированных молекул GlH, так и замещение внутрисферных атомов хлора водой:

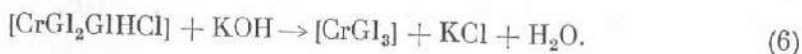


Здесь $\overset{\text{I}}{\text{Gl}}$ — радикал гликоколя, образовавшийся после отрыва протона от координированной молекулы GlH и не замкнувший цикла. Добавление щелочей смещает вправо равновесие (2) и в растворе должна бы накапливаться соль $[\text{CrGl}_2\overset{\text{I}}{\text{GlCl}}]\text{K}$, или же продукты ее взаимодействия с водой — KCl и $[\text{CrGl}_2\overset{\text{I}}{\text{GlH}_2\text{O}}]$. Соединения, содержащие незамкнутые радикалы гликоколя, были получены советскими исследователями для двухвалентной платины [5, 6] (например, $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\overset{\text{I}}{\text{Gl}_2}]$, образующийся при действии щелочи на $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2(\text{GlH})_2]\text{Cl}_2$). Однако, как показали описанные опыты, соль $[\text{CrGl}_2\overset{\text{I}}{\text{GlCl}}]\text{K}$ не является конечным продуктом реакции.

Очевидно координированные при хrome незамкнутые радикалы $\overset{\text{I}}{\text{Gl}}$ проявляют тенденцию к замыканию цикла, и циклообразование осуществляется за счет вытеснения из внутренней сферы атомов хлора, или же молекулы воды:

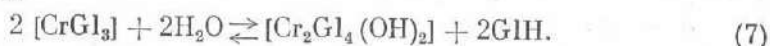


Таким образом, конечным продуктом реакции является триглицинохром:



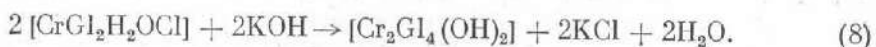
Однако реакция происходит сравнительно медленно и с нею конкурирует другой процесс, а именно — образование двухядерной соли $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$.

Последняя, как показал опыт, легко образуется из $[\text{CrGl}_3]$ при его кипячении с водой:

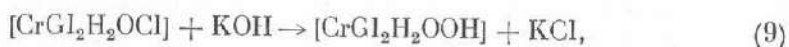


На холоду это превращение идет крайне медленно и в разбираемом случае действия щелочей на триглициновые хлориды при комнатной температуре не может иметь существенного значения.

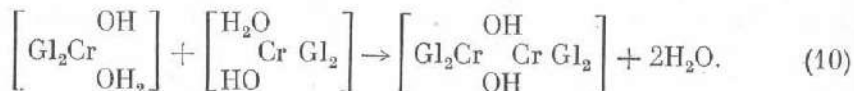
Наши опыты показали, что $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$ является продуктом действия щелочей на описанные ранее [1] хлориды диглицинового ряда, имеющие состав $[\text{CrGl}_2\text{H}_2\text{OCl}]$, $[\text{CrGlGlH}_2\text{OCl}_2]$ и $[\text{Cr}(\text{GlH})_2\text{H}_2\text{OCl}_3]$. Так, например, действие моля щелочи на моль $[\text{CrGl}_2\text{H}_2\text{OCl}]$ приводит на холоду к медленному образованию двухядерной соли:



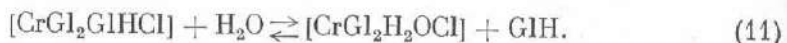
Мы полагаем, что реакция (8) происходит через промежуточно образующуюся гидроксиаквосоль.



которая, как это обычно бывает, дает двухядерный диоловый комплекс:



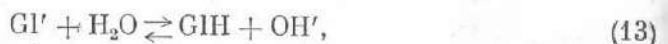
Известно, что образование диоловых комплексов из гидроксиаквосоединений идет легко при кипячении. На холоду реакции такого рода должны идти очень медленно. Опыт показал, что образование $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$ из $[\text{CrGl}_2\text{H}_2\text{OCl}]$ [уравнение (8)] идет заметно медленнее, чем образование $[\text{CrGl}_3]$ из $[\text{CrGl}_2\text{GlHCl}]$ [уравнение (6)], но все же является вполне реальным источником диоловой соли и может конкурировать с образованием $[\text{CrGl}_3]$. Вместе с тем, совершенно реальным является появление хлоридов диглицинового ряда в растворах хлоридов триглицинового ряда. Нами было раньше показано [1, 4], что в водных растворах соединений, содержащих координированные молекулы GlH , происходит постепенное замещение координированного гликозоля водой. В частности, в растворе триглицинового монохлорида медленно устанавливается равновесие



В свеженеприготовленном растворе отсутствует или почти отсутствует $[\text{CrGl}_2\text{H}_2\text{OCl}]$ и добавление щелочи первоначально дает чистый $[\text{CrGl}_3]$ [уравнение (6)]. Однако по мере стояния раствора в нем появляется диглициновый монохлорид, являющийся источником двухядерной соли (8). То обстоятельство, что после добавления щелочи триглициновый монохлорид находится в нейтрализованном состоянии, т. е. в виде $[\text{CrGl}_2\text{GlCl}]'$, не меняет дела, так как наряду с замыканием Gl -цикла (4) идет отрыв радикала Gl от хрома:



Оторвавшийся радикал Gl' реагирует с водой:



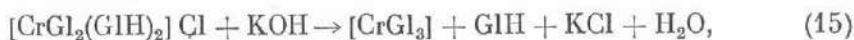
что вызывает подщелачивание раствора и создает возможность внедрения группы OH во внутреннюю сферу диглицинового комплекса (9), а следовательно, и образование диоловой соли (10). Однако в случае триглицинового монохлорида для образования $[CrGl_3]$ необходимо замыкание только одного GI-цикла, что идет с достаточной скоростью, и двухядерная соль успевает образоваться лишь в небольшом количестве (см. табл. 1).

При действии щелочи на триглициновый дихлорид для образования $[CrGl_3]$ в каждой частице $[CrGl(GI)_2Cl_2]^I$ или же $[CrGl(GI)_2(H_2O)_2]^I$ должны замкнуться два GI-цикла, что требует большего промежутка времени, чем замыкание одного GI-цикла в случае монохлорида. За больший промежуток времени вероятность отрыва радикала GI^I от хрома (тем более, что в каждой частице содержится по два GI^I) становится большей, а следовательно, увеличивается вероятность появления в растворе диглициновых гидроксоаквосоединений:



которые должны неизбежно привести к образованию диоловой соли, как это и имеет место в действительности (см. табл. 1). Наконец, при действии щелочи на трихлорид в каждой из образующихся из него частиц (например, $[Cr(GI)_3Cl_3]^I$ или $[Cr(GI)_3(H_2O)_3]^I$) для получения $[CrGl_3]$ должно произойти замыкание трех GI-циклов, что на холоду должно потребовать очень много времени. Поэтому в течение первых нескольких суток процесс идет только в направлении образования диоловой соли. Если же к трихлориду добавить 2 моля щелочи на моль и нагреть, то происходит практически полный переход в монохлорид (1), который после добавления еще одного моля щелочи дает $[CrGl_3]$ (6). Заметим, что нагревание не только не способствует отрыву гликокола от хрома, но, напротив, приводит к внедрению GIH во внутреннюю сферу.

Мы изучили также действие щелочи на хлориды тетраглицинового ряда, имеющие состав $[CrGl_2(GIH)_2]Cl$, $[CrGl(GIH)_3Cl]Cl$ и $[Cr(GIH)_4Cl_2]Cl$. При действии, соответственно, одного, двух и трех молей щелочи на моль хлоридов образуются смеси $[CrGl_3]$ и $[Cr_2Gl_4(OH)_2]$. В соответствии с тем, что образование $[CrGl_3]$ требует в случае монохлорида замыкания одного GI-цикла:



в случае дихлорида — двух и трихлорида — трех GI-циклов, от монохлорида к трихлориду резко уменьшается скорость образования $[CrGl_3]$ и значительно увеличивается содержание двухядерной соли в осадках.

Выше уже мы говорили о том, что хлориды диглицинового ряда при действии щелочи могут дать и фактически дают только $[Cr_2Gl_4(OH)_2]$. Различие между тремя хлоридами этого ряда заключается только в скорости образования двухядерной соли. Естественно, что скорость образования $[Cr_2Gl_4(OH)_2]$ падает от монохлорида к ди- и трихлориду, так как последние должны сначала (путем замыкания, соответственно, одного и двух GI-циклов) перейти в монохлорид:



который затем медленно превращается в $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$ (8—10). Заметим, что при действии щелочи на диглициновые хлориды получается немного $\text{Cr}(\text{OH})_3$, так как диглициновые соединения значительно менее прочны, чем триглициновые или еще более богатые гликоколем.

Действие щелочи на хлориды, содержащие на 1 г-атом хрома 4, 5 и 6 молекул GlH , мы рассмотрим в следующем сообщении, где будут описаны рациональные способы получения $[\text{CrGl}_3]$ и $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$ в чистом виде.

Существенно по-иному протекает действие щелочей на оксалатогликоколевые соединения, что будет описано в отдельных статьях.

ВЫВОДЫ

1. Изучено при комнатной температуре действие щелочи на различные индивидуальные нециклические (или лишь частично циклические) гликоколевые комплексы хрома.

2. Показано, что при этом происходит сравнительно медленное замыкание гликоколевых циклов, идущее за счет вытеснения из внутренней сферы атомов хлора или молекул воды.

3. Установлена зависимость преобладания того или иного направления реакции (в сторону образования триглицинохрома $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_3]$ или же в сторону образования двухядерной внутренней комплексной соли $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_4(\text{OH})_2]$) от состава исходных соединений.

4. Детально разобран вероятный механизм реакций.

Поступило в редакцию

5 ноября 1954 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Волштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 2, 248; Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, вып. 27, 20.
2. Л. А. Чугаев и Е. Сербин. С. г., 1910, 151, 361.
3. Л. М. Волштейн. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, вып. 27, 37.
4. Л. М. Волштейн. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, вып. 27, 47.
5. А. А. Гринберг и Б. В. Птицын. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1932, вып. 9, 65.
6. А. А. Гринберг и Л. М. Волштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1937, 1, 3.