

Л. М. ВОЛШТЕЙН и М. Ф. МОГИЛЕВКИНА

ОДЕЙСТВИИ ЩЕЛОЧЕЙ НА ОКСАЛАТОГЛИЦИНОДИГЛИЦИНХРОМ

В предыдущем сообщении [1] одним из нас описаны процессы замыкания гликоколевых циклов, происходящие при действии щелочей на нециклические соединения хрома с гликоколем. В описанных случаях замыкание гликоколевых циклов происходит в результате вытеснения из внутренней сферы атомов хлора или молекул гликоколя.

Более сложно протекает действие щелочей на нециклические соединения хрома с гликоколем, содержащие во внутренней сфере (вместо хлора) радикалы C_2O_4 и C_2O_4H . Эти радикалы связаны с хромом гораздо прочнее, чем атомы хлора. Поэтому замыкание гликоколевых циклов за счет вытеснения C_2O_4 или C_2O_4H затруднено и в некоторых случаях вовсе не происходит. В настоящей статье мы опишем результаты изучения действия щелочей на монооксалат триглицинового ряда [2] состава $[Cr(NH_2CH_2CO_2H)_3NH_2CH_2CO_2C_2O_4]^*$.

Соединение $[Cr(GlH)_2GlC_2O_4]$ получается кипячением раствора шавелевой кислоты с триглицинхромом $[CrGl_3]$, при соотношении моль на моль. После получасового кипячения $[CrGl_3]$ полностью переходит в раствор и искомый монооксалат выделяется спиртом [2]. Сущность реакции состоит в размыкании одного из Gl -циклов, благодаря чему радикал C_2O_4H входит во внутреннюю сферу:



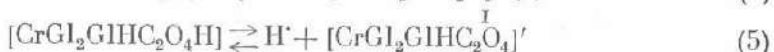
Вполне возможно, что радикал C_2O_4H размыкает второй Gl -цикл, замыкая при этом оксалатоцикл:



В водном растворе могут находиться в равновесии обе таутомерные формы монооксалата. Кислотные свойства координированного гликоколя заметно превышают кислотные свойства координированного радикала C_2O_4H [3], что должно смещать равновесие (2) в сторону формы I. Однако сильно выраженная тенденция радикала C_2O_4 к образованию цикла с хромом может смещать равновесие (2) в сторону формы II. Мы должны в дальнейшем предусматривать наличие в растворе обеих таутомерных

* Координированные молекулы гликоколя $NH_2CH_2CO_2H$ ниже обозначаются GlH ; это же обозначение применяется и для свободного гликоколя $NH_2^+CH_2CO_2^-$. Радикалы гликоколя $NH_2CH_2CO_2$, связанные с хромом циклически, обозначаются Gl . Радикалы гликоколя, образовавшиеся после отрыва протона от координированной молекулы GlH и еще не замкнувшие цикла, обозначаются Gl .

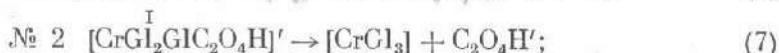
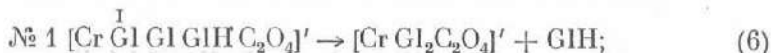
форм. Измерения электропроводности и pH растворов монооксалата показали [2], что электропроводность обусловлена только отщеплением протонов от координированных молекул G1H или от радикалов C_2O_4H , в соответствии со следующими конкурирующими процессами:



($C_2O_4^I$ обозначает радикал C_2O_4 , занимающий одно место во внутренней сфере, т. е. не связанный циклически). Растворы монооксалата не дают при комнатной температуре осадка со смесью $CaCl_2 + NaC_2H_3O_2$; при кипячении происходит постепенное выпадение осадка CaC_2O_4 .

ДЕЙСТВИЕ ОДНОГО МОЛЯ ЩЕЛОЧИ НА МОЛЬ ОКСАЛАТА

Добавление щелочи смещает равновесия (3)—(5) в сторону диссоциации, и в растворе первоначально должны накапливаться таутомерные анионы, которые мы условимся (в последовательности, отвечающей приведенным выше уравнениям) обозначать № 1, 2, 3. Анионы № 1 и 2 содержат незамкнутые радикалы $G1^I$, которые, как известно из предыдущего сообщения [1], стремятся замкнуть цикл. В анионе № 1 замыкание G1-цикла должно скорее всего произойти за счет вытеснения молекулы G1H (так как радикалы G1 и C_2O_4 связаны с хромом циклически). В анионе № 2 замыкание G1-цикла должно произойти за счет вытеснения радикала C_2O_4H . В анионе № 3 содержится нециклически связанный радикал $C_2O_4^I$. Как известно, существуют соединения, содержащие радикал C_2O_4 , занимающий одно место во внутренней сфере (например, кобальтовый комплекс $[Co(NH_3)_5C_2O_4]Cl$), но они образуются в тех случаях, когда замыкание оксалатоцикла невозможно из-за прочной связи остальных координированных частиц. В анионе № 3 вполне возможно замыкание оксалатоцикла за счет вытеснения молекулы G1H. Наиболее вероятные превращения таутомерных анионов сопоставлены ниже:



Таким образом, при действии 1 моля KOH на 1 моль монооксалата теоретически могли бы образоваться два основных продукта — $[CrG1_3]$ и калиевая соль состава $K[CrG1_2C_2O_4]$ [4]. Для выяснения фактического направления реакции были поставлены опыты по следующей схеме.

К навеске монооксалата (обычно ~5 г) мы добавляли титрованный раствор KOH (0,7 M) из расчета 1 моль KOH на моль исходной кислоты. Раствор подвергался кипячению в течение 1 часа. Характерно, что осадка при этом не образовывалось. Уже этим действием щелочи на монооксалат $[CrG1_2G1HC_2O_4]$ резко отличалось от действия на монохлорид $[CrG1_2G1HCl]$, где при этом, как мы знаем из предыдущего сообщения [1], получалась смесь $[CrG1_3]$ и $[Cr_2G1_4(OH)_2]$. Затем раствор испаря-

рялся в сушильном шкафу досуха. Получалась стекловидная масса красного цвета. Добавление к ней всего 3 мл воды при комнатной температуре приводило к полному растворению. Только через несколько минут после этого начиналось выпадение кристаллического осадка. Для полноты кристаллизации мы оставляли концентрированный раствор на сутки. Образовавшийся осадок переносился минимальным количеством ледяной воды на стеклянный фильтр, промывался охлажденной водой, затем спиртом и высушивался. Фильтрат и промывные воды испарялись вместе досуха и к сухому остатку опять добавлялось 3 мл воды. Раствор вновь оставлялся для кристаллизации и выпавшая вторая фракция осадка отсасывалась так же, как и первая. Иногда мы собирали подобным же образом и последующие фракции, но количество осадка в них было уже незначительным. Первоначально мы исследовали все фракции отдельно. Выяснилось, что состав их мало отличался друг от друга. Преобладающим компонентом в получившихся осадках оказалась калиевая соль $K[CrGl_2C_2O_4]$ (диглициноксалатохромат калия) [4]. В значительно меньшем количестве в осадке оказался $[CrGl_3]$ и совсем немного двухядерной соли $[Cr_2Gl_4(OH)_2]$. Для определения относительных количеств трех компонентов в осадках мы, взвесив промытые и высушенные осадки, встряхиванием с определенным объемом воды извлекали из них К-соль. Затем мы отсасывали нерастворившуюся смесь $[CrGl_3]$ и $[Cr_2Gl_4(OH)_2]$ через взвешенный стеклянный фильтр, промывали, высушивали и взвешивали. По разности мы находили количество К-соли в первоначальной смеси. Эта цифра проверялась нами непосредственным объемным определением хрома в фильтрате, причем вычиталось небольшое количество хрома, соответствующее перешедшему в раствор $[CrGl_3]$ (отдельными опытами была определена растворимость $[CrGl_3]$ в воде и немного отличающаяся от нее растворимость $[CrGl_3]$ в насыщенном растворе К-соли). Вычисленный вес растворившегося $[CrGl_3]$ прибавлялся к весу отфильтрованной смеси $[CrGl_3]$ и $[Cr_2Gl_4(OH)_2]$. Смесь анализировалась, что давало возможность определить количество каждой из двух вутрикомплексных солей в отдельности.

Мы проделали целый ряд опытов в одинаковых условиях и выхода К-соли и $[CrGl_3]$ оказались достаточно хорошо воспроизводимыми (например, выход К-соли колебался в пределах от 66 до 70%). В среднем осадки, полученные в результате действия КОН на монооксалат, содержали ~86% К-соли, ~13% $[CrGl_3]$ и ~0,5% $[Cr_2Gl_4(OH)_2]$. В среднем выход К-соли составлял около 68%, $[CrGl_3]$ — около 13% и $[Cr_2Gl_4(OH)_2]$ — около 0,7%; в сумме ~82% хрома исходного монооксалата оказывалось в собранных осадках. Необходимо отметить, что К-соль растворима гораздо лучше, чем $[CrGl_3]$ (а $[Cr_2Gl_4(OH)_2]$ практически нерастворима); растворимость К-соли в воде при комнатной температуре составляет ~5,5%, а растворимость $[CrGl_3]$ в растворе К-соли ~0,18%. Очевидно, что когда мы собирали осадки, то при промывании их мы теряли главным образом К-соль. Оставшиеся в растворе ~18% Cr исходного монооксалата, вероятно, содержатся там в основном в виде К-соли. Если даже ориентироваться на выхода, отвечающие весу компонентов в фактически собранных осадках, то 68/82 или ~83% монооксалата превращалось согласно уравнению



~16% по уравнению



Таким образом, из приведенных выше возможных превращений первоначально возникших анионов (6—8) резко преобладают превращения (6) и (8), а (7) происходит в небольшой степени.

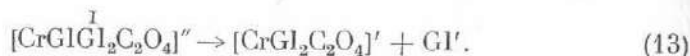
Замена КОН едким натром не вносит принципиальных изменений в ход процессов замыкания циклов монооксалата. Натриевая соль $\text{Na}[\text{CrGl}_2\text{C}_2\text{O}_4]$, повидимому, хорошо растворима в воде и нами не выделена. Тем не менее при действии 1 моля NaOH на моль монооксалата выход $[\text{CrGl}_3]$ и $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$ существенно не отличается от найденного в случае КОН. Это значит, что и в этом случае замыкание циклов идет в направлении образования иона $[\text{CrGl}_2\text{C}_2\text{O}_4]'$, который остается, однако, в растворе.

ДЕЙСТВИЕ ДВУХ МОЛЕЙ ЩЕЛОЧИ НА МОЛЬ МОНООКСАЛАТА

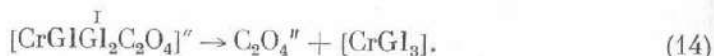
Монооксалат представляет собой двухосновную кислоту и при добавлении двух молей КОН на моль $[\text{CrGl}(\text{GlH})_2\text{C}_2\text{O}_4]$ в растворе первоначально могут накапливаться таутомерные анионы:



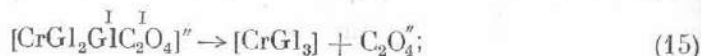
В первом из них может произойти замыкание Gl-цикла в результате вытеснения второго незамкнутого радикала Gl :



Менее вероятным представляется замыкание двух Gl-циклов за счет вытеснения циклически связанного C_2O_4 :



Во втором анионе [уравнение (12)] может произойти как замыкание Gl-цикла за счет незамкнутого $\text{C}_2\text{O}_4''$, так и противоположный процесс:



Следовательно, и в этом случае теоретически могут образоваться как К-соль, так и $[\text{CrGl}_3]$. Отметим, что если бы произошли процессы (13) и (16) (образование К-соли), то один из двух добавленных молей КОН остался бы почти неиспользованным, так как вытесненный радикал Gl' (т. е. $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2'$) в весьма значительной степени реагирует с водой:



Опыты показали, что в рассматриваемом случае совершенно не получается К-соли. Опыты ставились так же, как и в случае 1 моля КОН. Однако уже в процессе кипячения со щелочью наблюдалось обильное выпадение осадка. Испарение раствора (со взвешенным в нем осадком)

досуха приводило к образованию твердой фазы, которая не растворялась при добавлении 3 мл воды (как это было при действии одного моля КОН, см. выше). Осадок переносился на фильтр ледяной водой и осторожно промылся. Однако К-соли в осадке не оказались; осадок представлял собой смесь $[\text{CrGl}_3]$ (~80%) и продукта его взаимодействия с водой [4] — двухядерной соли $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$ (~20%). Основная реакция проходила по уравнению



ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как показали опыты, при действии 1 моля КОН на моль монооксалата резко преобладающим процессом является образование К-соли [уравнение (9)]. Если исходить из упомянутого выше факта [3], что кислотные свойства координированного ГН превышают кислотные свойства координированного радикала $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}$, то преобладающей таутомерной формой монооксалата должна быть форма I, которая по той же причине должна при действии щелочи давать преимущественно анион № 2. Последний, как уже обсуждалось, приводил бы к $[\text{CrGl}_3]$ [уравнение (7)]. Преимущественное образование К-соли заставляет считать, что направление процесса определяется значительной тенденцией радикала C_2O_4 к образованию цикла с хромом. Возможно, что это обуславливает преобладание в растворе монооксалата таутомерной формы II, которая должна дать анион № 1, приводящий к образованию К-соли [уравнения (3) и (6)]. Возможно, что это же обуславливает (результат получится тот же) легкость перехода аниона № 3 [который в некоторой степени должен получаться из таутомерной формы I, см. уравнение (5)] в К-соль (8). Заме-

тим, что большая прочность цикла $\text{Cr} \begin{array}{l} \diagup \text{O} - \text{C} = \text{O} \\ | \\ \diagdown \text{O} - \text{C} = \text{O} \end{array}$ была показана для

триоксалатохромат-иона $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ Лонгом [5] отсутствием обмена с радиоактивным по углероду оксалат-ионом.

Мы провели опыты действия раствора биоксалата калия на $[\text{CrGl}_3]$. Оказалось, что KHC_2O_4 при кипячении легко растворяет $[\text{CrGl}_3]$ (молярное соотношение 1:1) и из раствора получается со значительным выходом К-соль:



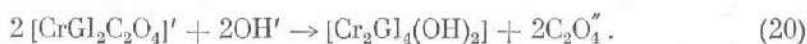
Здесь протоны переходят от ионов $\text{HC}_2\text{O}_4'$ к радикалам гликоколя (размыкают цикл) и переводят их в молекулы GH, несмотря на то, что последние обладают большими кислотными свойствами, чем ионы

$\text{HC}_2\text{O}_4'$. При этом первоначально должны возникнуть ионы $[\text{CrGl}_2\text{GHNC}_2\text{O}_4]'$ (обозначенные выше № 3), из которых в результате замыкания оксалато-

цикла образуется К-соль (8) и свободный гликоколь $\text{NH}_3\text{CH}_2\text{CO}_2^-$, обладающий ничтожными кислотными свойствами. Мало того, опыты показали, что реакция (19) практически не идет в обратном направлении. Нагревание раствора К-соли с гликоколем, не только при молярном соотношении 1:1, но и при избытке GH (3:1) не дает $[\text{CrGl}_3]$.

Для выяснения, почему при действии 2 молей КОН на монооксалат образуется $[\text{CrGl}_3]$ (в смеси с $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$), а не К-соль, существенную роль сыграло следующее наблюдение. Оказалось, что едкие щелочи действуют при комнатной температуре (и сильнее при нагревании) на

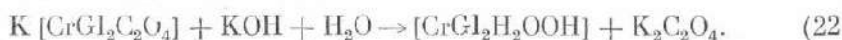
К-соль с образованием двухядерной соли $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$, что может быть выражено уравнением



Если же действовать на К-соль одновременно щелочью и гликоколем, то, как показал опыт (молярное соотношение 1:1:1), на холоду и лучше при нагревании образуется $[\text{CrGl}_3]$ (содержащий примесь $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$):



Мы полагаем, что эта реакция не представляет собой непосредственное вытеснение оксалатоцикла гликоколем (подчеркнем, что без щелочи $[\text{CrGl}_3]$ не образуется из К-соли). Повидимому, К-соль со щелочью первоначально дает гидроксоаквосоль:



Гидроксоаквосоль, по данным одного из нас [1], является источником двухядерной соли; но частично она должна реагировать со свободным гликоколем:



Реакция (21) является суммой реакции (22) и (23). Отдельными опытами было показано, что реакция (21) необратима. Из оксалата калия и $[\text{CrGl}_3]$ совершенно не получается К-соли. При кипячении происходит лишь частичный переход $[\text{CrGl}_3]$ в $[\text{Cr}_2\text{Gl}_4(\text{OH})_2]$. Теперь становится понятным, что при действии 2 молей KOH на монооксалат (18) не получается К-соли. Если бы К-соль при этом получалась, то один из 2 молей KOH остался бы почти неиспользованным [см. уравнения (16) и (17)], а щелочь вступает с ней в реакцию.

В заключение заметим, что одним из нас ранее были описаны [2] многие другие оксалатогликоколевые комплексы (кислоты); взаимодействие которых со щелочами изучается и привело к выделению солей, содержащих новые оксалатогликоколевые анионы. Они будут описаны в следующем сообщении.

ВЫВОДЫ

1. Изучено действие щелочей на комплексную кислоту состава $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{HC}_2\text{O}_4\text{H}]$. Установлено, что оно протекает существенно иначе, чем действие щелочи на аналогичный хлорид $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{HCl}]$.

2. При действии 1 моля KOH на моль кислоты получается соль состава $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4]$. При действии 2 молей KOH на моль кислоты получается внутренняя комплексная соль $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_3]$ и продукт ее взаимодействия с водой $[\text{Cr}_2(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_4(\text{OH})_2]$.

3. В слабо кислом растворе ($[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_3] + \text{KHC}_2\text{O}_4$) происходит замена гликоколевых циклов оксалатоциклами. В слабощелочной среде ($[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_3] + \text{K}_2\text{C}_2\text{O}_4$) этот процесс не идет. Напротив, при действии щелочи и гликоколя на соль $\text{K}[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_2\text{C}_2\text{O}_4]$ происходит образование $[\text{Cr}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2)_3]$, т. е. на место оксалатоцикла становится гликоколевый цикл.

Поступило в редакцию
5 ноября 1954 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. М. Волштейн. Наст. выпуск, стр. 101 и 107.
 2. Л. М. Волштейн. Изв. АН СССР, ОХН, 1952, № 2, 253; Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1952, вып. 27, 40, 54.
 3. А. А. Гринберг. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1931, вып. 8, 104.
 4. Л. М. Волштейн и В. П. Молоснова. ДАН СССР, ОХН, 1953, 93, № 3, 479.
 5. F. Hein. Chemische Koordinationslehre. Leipzig, 1950, S. 257.
 6. Л. М. Волштейн и Н. М. Кочерга. Укр. хим. ж., 1955, вып. 6.
-