

Л. М. ВОЛШТЕЙН и В. П. МОЛОСНОВА

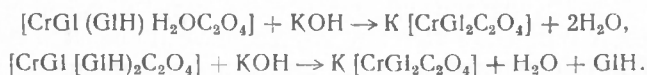
**ДВЕ МОДИФИКАЦИИ ДИГЛИЦИНООКСАЛАТОХРОМИАТА КАЛИЯ**

(Представлено академиком И. И. Черняевым 25 IX 1953)

Одним из нас описаны <sup>(1)</sup> многочисленные новые комплексные соединения хрома с простейшими  $\alpha$ -аминокислотами (с гликоколем и аланином). Наличие в них координированных молекул аминокислот обуславливает значительные кислотные свойства соединений. Действие щелочей на гликоколевые комплексы приводит к отрыву протонов от координированных молекул  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$ . Возникающие при этом радикалы  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}_2^-$ , как показали наши исследования, проявляют тенденцию к замыканию цикла, что осуществляется за счет вытеснения других аддендов из внутренней сферы. Например, действие  $\text{KOH}$  на соединение состава\*  $[\text{CrGl}_2(\text{GlH})\text{Cl}]$  могло бы дать соль  $\text{K}[\text{CrGl}_2\overset{\text{I}}{\text{GlCl}}]$ . Однако радикалы  $\overset{\text{I}}{\text{Gl}}$  замыкают цикл за счет вытеснения хлора, и образуется внутриккомплексное соединение  $[\text{CrGl}_3]$ . В целом действие щелочи отвечает уравнению



Получение солей, которые производились бы от синтезированных нами кислот, представляло принципиальный интерес, и мы попытались это осуществить, исходя из соединений состава  $[\text{CrGl}(\text{GlH})\text{H}_2\text{OC}_2\text{O}_4]$  и  $[\text{CrGl}(\text{GlH})_2\text{C}_2\text{O}_4]$ , содержащих оксалато-циклы вместо атомов хлора. Известно, что оксалато-цикл связан с хромом значительно прочнее, чем атомы хлора. Мы рассчитывали, что радикалы  $\overset{\text{I}}{\text{Gl}}$ , возникающие при действии щелочи, замкнут цикл не за счет вытеснения оксалато-группы, а за счет вытеснения воды или гликоколя. Опыты показали, что действие едкого кали, действительно, в основном приводит к соли состава  $\text{K}[\text{CrGl}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ , в соответствии с уравнениями

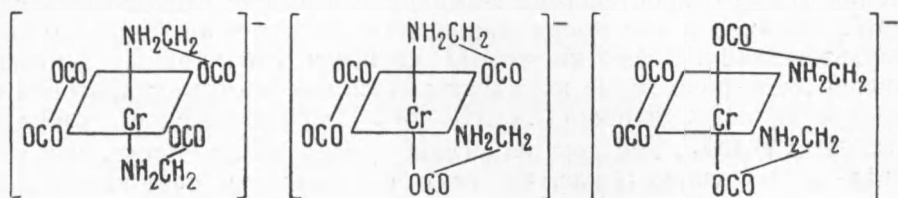


Кристаллогидрат этой соли был ранее получен Вернером <sup>(2)</sup> другим путем. Вернер кипятил раствор диоксалатодиахромиата калия  $\text{K}[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$  с большим избытком гликоля, затем добавлял поташ до слабо щелочной реакции, вновь продолжительно кипятил и после многодневного стояния получил с ничтожным выходом (около 8%) красный порошок с синеватым оттенком состава  $\text{K}[\text{CrGl}_2\text{C}_2\text{O}_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

\*  $\text{GlH}$  — молекулы гликоколя;  $\text{Gl}$  — радикалы гликоколя, циклически связанные с хромом;  $\overset{\text{I}}{\text{Gl}}$  — радикалы, не замкнувшие цикл и занимающие одно координационное место.

Механизма реакции Вернер не рассматривал. Несомненно, что в первой фазе реакции осуществлялось внедрение гликоля и в растворе образовывались неизвестные в то время соединения, аналогичные исходным продуктам нашего синтеза. Наш синтез идет гладко и с гораздо большим выходом (до 60%).

Полученная нами безводная соль, цвет которой скорее всего можно назвать розовым, близка по внешнему виду к описанному Вернером кристаллогидрату (физико-химические свойства последнего Вернер не исследовал). Исходя из розовой соли, мы получили вторую соль — фиолетового цвета; состав обеих солей оказался одинаковым. Две модификации соли в твердом состоянии резко отличаются друг от друга по свойствам. Их свежеприготовленные разбавленные растворы обнаруживают характерное отличие свойств, но молекулярный вес обеих солей оказался одинаковым. Совокупность фактов может быть объяснена предположением, что розовая и фиолетовая соли являются изомерами. Теоретически соль может существовать даже в виде трех изомеров, со следующим строением комплексного аниона:



Отметим, что предвидимая теорией изомерия соединений хрома с несимметричными циклами и, в частности, изомерия триглицинохрома  $[\text{CrGl}_3]$ , которую специально искали Лей и Фиккен<sup>(3)</sup>, не была обнаружена. Замена одного из гликолевых циклов оксалато-циклом, повидимому, дает возможность получить изомерные соединения. Следует оговорить, что возможна и другая трактовка различия между двумя модификациями. Мы изложим ее после экспериментальной части.

#### Экспериментальная часть

Для получения розовой соли мы добавляли к концентрированным растворам соединений  $[\text{CrGl}(\text{Gln})\text{H}_2\text{OC}_2\text{O}_4]$  или  $[\text{CrGl}(\text{Gln})_2\text{C}_2\text{O}_4]$  раствор КОН из расчета ~ 0,8 моля КОН на 1 моль исходного комплекса. После кипячения раствор испарялся досуха в сушильном шкафу. Получившуюся стекловидную массу мы растворяли на холоду в нескольких (2—4) миллилитрах воды. Через некоторое время начиналось медленное образование кристаллического осадка. После его накопления он отсасывался через стеклянный фильтр, тщательно промывался ледяной водой, затем спиртом и высушивался до постоянного веса при 110—115°.

Для получения фиолетовой соли мы брали проанализированный препарат розовой соли, растворяли его в воде при кипячении, испаряли раствор досуха в широком бюксе на водяной бане. Образовавшаяся стекловидная масса продолжительное время сушилась в сушильном шкафу при 110—115°, затем растиралась в ступке, и фиолетовый порошок вновь высушивался до постоянного веса. Приводим анализы обеих солей:

#### Розовая соль

Найдено %: Cr 15,82; 16,11; 15,80; 15,92; K 12,01; 11,90; 12,10; N 8,70; 8,61

#### Фиолетовая соль

Найдено %: Cr 15,90; 16,09; K 11,90; N 8,60

K  $[\text{CrGl}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ . Вычислено %: Cr 15,89; K 11,95; N 8,56

Одинаковый состав солей был подтвержден также практической неизменяемостью веса при превращении, осуществленном путем растворения

навески розовой соли, испарения раствора на водяной бане и высушивания образовавшейся фиолетовой соли до постоянного веса.

Отношение растворов обеих солей к  $\text{NH}_3$  и к  $\text{Ca}^{++}$  оказалось одинаковым. Аммиак даже при кипячении не давал осадка гидроокиси хрома. Смесь  $\text{CaCl}_2 + \text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$  на холоду не давала осадка оксалата кальция; только при кипячении начиналось медленное образование  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ . Кобальтинитрит натрия сразу давал осадок калиевой соли. Молекулярная электропроводность  $\mu$  растворов обеих солей близка и соответствует, как и аналитические реакции, координационной формуле  $\text{K}[\text{CrCl}_2\text{C}_2\text{O}_4]$ :

Концентрация, моль / л	0,001	0,025
$\mu$ розовой соли, $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$	98,8	86,2
$\mu$ фиолетовой соли, $\text{ом}^{-1}\cdot\text{см}^2$	105	92,4

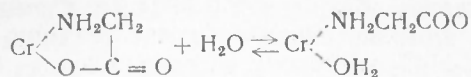
Свойства твердых солей существенно отличаются. При помощи поляризационного микроскопа установлено, что розовая соль представляет собой анизотропное кристаллическое вещество, а фиолетовая соль — изотропное и, по видимому, аморфное стекловидное вещество. Весьма различно отношение солей к воде. Фиолетовая соль исключительно хорошо растворима на холоду. Добавление к ней воды сразу же дает 30% раствор, и это еще не предел ее растворимости. Об индивидуальной растворимости розовой соли говорить нельзя, так как она в растворе при комнатной температуре постепенно превращается в фиолетовую. После получасового энергичного перемешивания розовой соли с водой получается 5—6% раствор.

Различие свойств солей сохраняется и в свежеприготовленных растворах. Показательно отношение растворов к спирту и ацетону, в которых обе соли нерастворимы. Добавление одинакового избытка спирта (ацетона) к одинаковым объемам 0,025 M растворов дает весьма различные картины. Из растворов розовой соли сразу же выпадает крупнокристаллический осадок исходной соли. Растворы фиолетовой соли даже после длительного стояния не выделяют осадка; получается мутная жидкость, из которой постепенно выделяются мелкие маслянистые капли. Достаточно покипятить раствор розовой соли, чтобы он стал давать при добавлении спирта (ацетона) картину, характерную для фиолетовой соли. Сутки стояния раствора розовой соли на холоду дают тот же эффект. Мы определили понижение температуры замерзания  $\Delta t$  0,025 M растворов обеих солей. Для фиолетовой соли  $\Delta t$  найдено равным  $-0,090^\circ$ , для розовой  $-0,092^\circ$  (величины  $\mu$  соответствующих растворов приведены выше). Из этих данных можно приблизительно определить молекулярные веса; они найдены, соответственно, равными 318 и 310, а вычисленный для  $\text{K}[\text{CrCl}_2\text{C}_2\text{O}_4]$  молекулярный вес равен 327. Заметим, что измерения  $\Delta t$  сделаны именно в тех свежеприготовленных растворах, которые показали описанное только что резко различное отношение к спирту (ацетону).

Из концентрированных растворов фиолетовой соли спирт (ацетон) выделяет очень вязкое «масло». Продолжительное сушение «масла» вновь дает исходную фиолетовую соль. Образование такого рода «масел» характерно для описанных нами ранее <sup>(1)</sup> гликоколевых комплексов хрома, значительно полимеризованных в концентрированных растворах. Возможно, что в концентрированных растворах и в твердом состоянии фиолетовая соль находится в полимеризованном состоянии, но в разбавленных растворах обе соли мономерны.

При описанном выше синтезе соли, осуществленном при температуре кипения, первоначально в растворе образуется фиолетовая соль. При продолжительном стоянии очень концентрированных растворов на холоду постепенно идет превращение фиолетовой соли в розовую; этому, естественно, способствует малая растворимость последней. В твердой фазе не наблюдалось превращения одной из солей в другую.

Ранее нами было показано (4), что гликоколевые циклы хромовых комплексов могут размыкаться водой в соответствии со схемой:



Учитывая это, можно было бы считать, что различие свойств свежеприготовленных разбавленных растворов солей обусловлено не изомерией, а наличием разомкнутых гликоколевых циклов в растворенной фиолетовой соли и замкнутых циклов в растворенной розовой соли. Устранение этого различия после нагревания растворов могло бы рассматриваться как результат размыкания гликоколевых циклов розовой соли (гидратация), а превращение фиолетовой соли в розовую на холоду в очень концентрированных растворах — как результат замыкания гликоколевых циклов (дегидратация). Различие свойств твердых солей, так как их состав отвечает безводному соединению, можно было бы считать обусловленным тем, что фиолетовая соль является полимером. Ее выделение при испарении раствора на водяной бане рассматривалось бы как результат дегидратации и полимеризации.

Нам представляется наиболее вероятным, что в основе различия между розовой и фиолетовой модификациями лежит стереохимическое отличие, которое может обусловить различную склонность солей к размыканию циклов и к полимеризации.

Днепропетровский химико-технологический  
институт им. Дзержинского

Поступило  
24 IX 1953

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> Л. М. Волштейн, Изв. АН СССР, ОХН, № 2, 248 (1952); Изв. сектора платины ИОНХ АН СССР, в. 27, 30 (1952). <sup>2</sup> A. Werner, Ann. d. Chem., 406, 327 (1914). <sup>3</sup> H. Ley, K. Ficken, Ber., 45, 377 (1912). <sup>4</sup> Л. М. Волштейн, Диссертация, М., ИОНХ АН СССР, 1950.