

В. И. КУЗНЕЦОВ

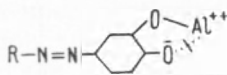
ЦВЕТНЫЕ РЕАКЦИИ ДВУХВАЛЕНТНОГО ХРОМА

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 4 I 1954)

Для двухвалентного хрома хорошо известны цветные реакции, основанные на сильном восстановительном действии ионов Cr^{2+} , которые вызывают, например, обесцвечивание растворов метилоранжа и ряда других красителей. Кроме Cr^{2+} , те же самые реакции дают и все прочие сильные восстановители, так как для реакции необходимо только восстановительное действие. Образовавшиеся из примененного реагента продукты реакции в своем составе атомов хрома не содержат.

Для двухвалентного хрома возможны также и весьма избирательные цветные реакции, которые хотя и связаны с восстановительным действием Cr^{2+} , но приводят к образованию интенсивно окрашенных комплексных соединений трехвалентного хрома. Эти реакции, примеры которых приведены в табл. 1, обладают рассматриваемым ниже довольно сложным механизмом. Образующиеся окрашенные соединения являются комплексными соединениями трехвалентного хрома, интенсивная окраска которых связана с наличием в этих комплексах сильно проявленной внутримолекулярной диссоциации и влияющих на окраску добавочных ионных состояний.

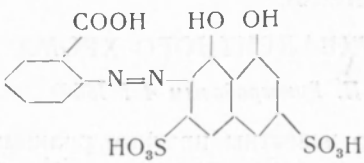
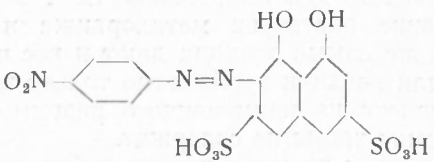
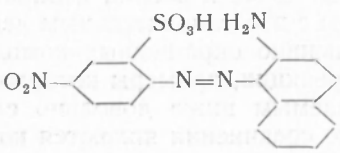
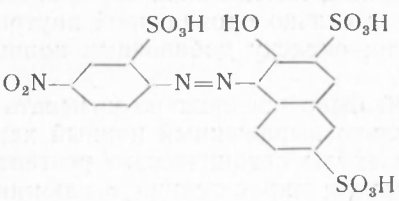
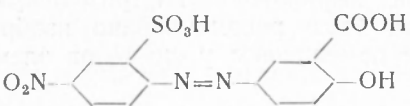
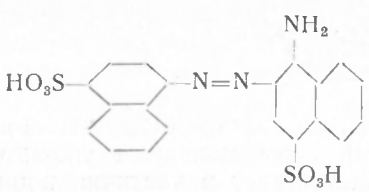
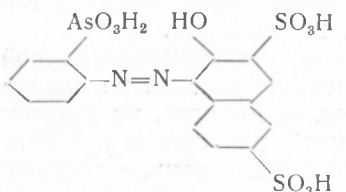
Внутримолекулярной диссоциацией было предложено называть в циклических солях более или менее сильно выраженный ионный характер связи атома металла с остатком молекулы органического реагента (1). Например, циклическая соль азо-derivата пирокатехина с алюминием в слабо-кислой среде обладает ясно выраженной внутримолекулярной диссоциацией, которую в формулах было рекомендовано изображать перечеркнутой пунктирной линией с помещением у символов элементов знаков заряда.



Вследствие наличия этой внутримолекулярной диссоциации связанный в комплекс фенольный кислородный атом молекулы азо-замещенного пирокатехина, в кислой среде присутствует в частично ионизованном состоянии, хотя свободное азо-замещение пирокатехина в кислой среде сколько-нибудь заметной ионизацией не обладает.

Влияние внешних условий на величину внутримолекулярной диссоциации определяется суммой влияний внешних условий на ионное состояние атома металла и реагента и отражает, кроме того, их взаимное влияние друг на друга. Атом элемента, склонный при данном рН быть в ионизованном состоянии, вызывает принудительное ионное состояние остатка молекулы органического реагента, и, наоборот, остаток молекулы реагента, стремящийся в кислых растворах быть в неионизованном состоянии, подавляет ионное состояние атома элемента. Часто преобладающее влияние оказывает атом элемента, и состояние атома элемента, входящего в состав растворенной циклической соли, при данном рН оказывается примерно таким же, как и в растворенных простых солях этого элемента.

Специфические цветные реакции двухвалентного хрома*

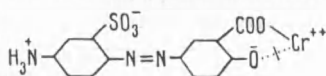
Реагент	Окраска раствора	
	один реагент	реагент после прибавления CrCl ₂
1. 	Розовая	Синяя
2. 	Красно-розовая	Сине-зеленая
3. 	Розовая	Фиолетовая
4. 	Оранжевая	Темносиняя
5. 	Желтая	Очень темная, буро-лиловая
6. 	Оранжевая	Очень темная, черно-бурая
7. 	Желтая	Розовая

* Реакции выполняются в растворах, слегка подкисленных соляной кислотой. Возникшие окраски очень устойчивы к последующему подкислению соляной кислотой. Примененный раствор CrCl₂ получен восстановлением солянокислого раствора бихромата калия амальгамой цинка (3).

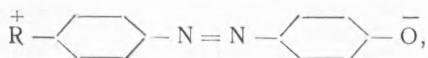
По мере уменьшения рН, вследствие возрастания тенденции атома элемента переходить в ионное состояние, величина внутримолекулярной диссоциации все более и более возрастает, до тех пор пока не наступит полное разрушение циклической соли. При циклических солях различных элементов это разложение происходит не с одинаковой легкостью. В то время как циклические соли большинства элементов при сильном подкислении немедленно разлагаются, соли Cr^{III} , а также Co^{III} и немногих прочих элементов не разлагаются, но приобретают очень сильно выраженную внутримолекулярную диссоциацию. Остаток молекулы органического реагента переходит в ионное состояние, и это вызывает усиление и углубление окраски растворов таких солей. Глубина и интенсивность окраски возрастают еще больше при наличии в такой молекуле атомных групп, вызывающих добавочное ионное состояние. В нашем случае такими группами будут аминогруппы.

Таким образом, высокая интенсивность и глубина окраски образующихся комплексов трехвалентного хрома обусловлены наличием сильно проявленной внутримолекулярной диссоциации и, в некоторых случаях, добавочных ионных состояний, вызывающих возрастание в молекуле «электрической противоположности», приводящей к глубоким «несопоставимым окраскам» (⁽¹⁾, стр. 819).

В случае применения реагента 4-окси-3-карбокси-азобензол-4'-нитро-2'-сульфокислоты, восстанавливаемой двухвалентным хромом в 4-окси-3-карбокси-азобензол-4'-амино-2'-сульфокислоту, получается комплекс, дающий особенно интенсивно окрашенные лиловые растворы. Этому комплексу в кислых растворах можно приписать следующее строение,



что делает понятным наблюдаемую глубокую окраску, присущую, как ранее отмечалось, всем соединениям вида



например солям диазония 4-амино-4'-окси-азобензол-3'-карбоновой кислоты, которые обладают требуемым ионным состоянием и имеют интенсивно синюю окраску в слабо-щелочной среде [⁽²⁾, стр. 181].

Образование описываемых солей трехвалентного хрома имеет особенности. Если взять соответствующие реагенты и соли трехвалентного хрома в виде готового препарата, то образования соответствующих комплексных солей не происходит даже при, казалось бы, наиболее благоприятных условиях или они образуются только после длительного нагревания раствора. Если же взять хром в виде солей двухвалентного хрома, то образующиеся в результате его окисления катионы Cr^{+++} легко вступают в реакцию с органическим реагентом даже в сильно кислой среде. Различие в поведении обоих видов соединений трехвалентного хрома заключается в том, что образующийся из Cr^{++} трехвалентный хром в первое время как бы *in statu nascendi* присутствует в виде весьма реакционноспособного катиона Cr^{+++} . Тот же трехвалентный хром, который был взят в виде обычных готовых солей Cr^{III} , при растворении образует сложные прочные аква-ацидо комплексы, например $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}]^{++}$ и ему подобные, которые с органическими реагентами вступают в реакцию чрезвычайно медленно*.

Окисление хрома Cr^{++} в реакционноспособный Cr^{+++} производит

* В связи с этим мы обращаем внимание на распространенную, укоренившуюся, но неудачную традицию обозначать обычные соли трехвалентного хрома через Cr^{+++} вместо того, чтобы писать только Cr^{III} .

применяемый реагент, в котором роль окислителя играют группы $-\text{NO}_2$ или $-\text{N}=\text{N}-$.

Таким образом, механизм описываемых реакций заключается в следующем. При прибавлении содержащего Cr^{++} раствора к избытку раствора реагента часть реагента расходуется на окисление Cr^{++} в Cr^{+++} . Образующийся реакционноспособный Cr^{+++} немедленно реагирует с новой молекулой реагента, образуя циклическую соль (комплекс) трехвалентного хрома, раствор которой в кислой среде обладает интенсивной окраской благодаря наличию сильно проявленной внутримолекулярной диссоциации и, в некоторых случаях, добавочных ионных состояний.

Реакции на Cr^{++} следует выполнять прибавлением по каплям к водному раствору реагента кислого раствора Cr^{++} (но не наоборот!). Примеры образующихся окрасок приведены в табл. 1.

Легко видеть, что описываемые цветные реакции являются вполне специфическими для Cr^{++} . Прочие сильные восстановители, могущие вызвать обесцвечивание азокрасителей (V^{2+} , Sn^{2+} , Yb^{2+} , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и др.),

Таблица 2
Цветные реакции двухвалентного хрома, основанные на хромоформном действии сочетаний $\text{Cr}^{\text{II}}\dots\text{O}$, $\text{Cr}^{\text{II}}\dots\text{N}$
(Все реагенты, кроме № 9, не окрашены. Раствор реагента № 9 бледно-желтоватый)

Реагент	Окраска раствора в присутствии CrCl_2
CrCl_2 без реагентов	Бледно-голубоватая
Формиат натрия	Голубая
Ацетат натрия	Ярко-розовая
Малеиновая кислота	Буровато-розовая
Салицилат натрия	Розовая
Фталат аммония	Розовая
<i>o</i> -Фенантролин	Кислая среда; интенсивная оливково-желтая
Роданистый калий	Зеленовато-голубая
Роданистый калий в 50% ацетоне	Темно-голубая
8-оксихинолин при добавлении ацетата натрия	Спиртовая среда: интенсивная красно-бурая; водная среда: желтый осадок

этих цветных реакций не дают, так как соответствующие элементы не в состоянии образовать устойчивые в сильно кислой среде циклические соли с сильно проявленной внутримолекулярной диссоциацией.

Для двухвалентного хрома возможны также цветные реакции, основанные на его хромоформном действии, которое отчетливо проявлено для сочетаний $\text{Cr}^{\text{II}}\dots\text{O}$, $\text{Cr}^{\text{II}}\dots\text{N}$. Реакции выполняются простым смешением ингредиентов, с последующим добавлением, где это необходимо, веществ, понижающих кислотность (ацетат натрия, уротропин). Так как в теоретическом отношении эти

цветные реакции Cr^{II} ничего не добавляют к изложенному в другом месте материалу ⁽²⁾, ограничимся приведением небольшой таблички цветных реакций двухвалентного хрома, основанных на хромоформном действии сочетаний $\text{Cr}^{\text{II}}\dots\text{O}$, $\text{Cr}^{\text{II}}\dots\text{N}$ (см. табл. 2).

После вхождения Cr^{II} в комплекс потенциал системы $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$, конечно, изменяется. *o*-Фенантролиновый комплекс Cr^{II} окисляется кислородом воздуха несколько труднее, чем Cr^{++} , в виде раствора CrCl_2 . В этом случае между Cr^{++} и Fe^{++} имеется некоторая аналогия, так как Fe^{II} в виде *o*-фенантролинового комплекса, как известно, окисляется труднее, чем не связанный в комплекс ион Fe^{++} .

Институт геохимии и аналитической химии
им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

Поступило
4 I 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ В. И. Кузнецов, ЖОХ, 20, 807, 816 (1950). ² В. И. Кузнецов, Усп. хим., 21, 175 (1952). ³ В. С. Сырокомский, К. Н. Жукова, Зав. лаб., 11, 373 (1945).