Доклады Академии наук СССР
1955. Том 100, № 4

ХИМИЯ

Я. А. ФИАЛКОВ и Ю. П. НАЗАРЕНКО

ОБМЕН СУЛЬФАТ-ИОНОВ В РАСТВОРАХ ЗЕЛЕНОГО СУЛЬФАТА ХРОМА

(Представлено академиком И. И. Черняевым 1 VII 1954)

Многие соли трехвалентного хрома проявляют большое своеобразие физико-химических свойств. Так например, в то время как безводные хлорид и сульфат хрома нерастворимы в воде, их гидраты обладают высокой растворимостью. В растворах солей трехвалентного хрома, в том числе и сульфата хрома, могут существовать фиолетовые и зеленые модификации. Нагревание растворов фиолетовых модификаций вызывает превращение их в зеленые. При прибавлении раствора хлорида бария или хлористоводородного бензидина к раствору фиолетовой модификации сульфата хрома осаждаются все сульфат-ионы. Из растворов зеленых модификаций сульфата хрома осаждается только часть сульфат-ионов, притом тем меньшая, чем выше и продолжительнее было предшествующее нагревание. С течением времени в охлажденном растворе зеленая модификация сульфата хрома превращается в фиолетовую. Сходные явления наблюдаются и в растворах хлорида хрома.

Фиолетовому сульфату хрома приписывается формула

$$[Cr(H_2O)_6]_2(SO_4)_2 \cdot nH_2O. \qquad (1)$$

В растворе он образует ионы $[Cr(H_2O)_6]^{+++}$ и SO_4^{--}. Ионы $[Cr(H_2O)_6]^{+++}$ образуют и другие фиолетовые соли хрома. В этих ионах молекулы воды довольно прочно связаны с хромом. Гунт и Таубе ([2]) при изучении обмена молекул воды между этими ионами хрома и растворителем — водой установили, что возле иона Cr^{+++} удерживается 6 молекул воды. Время полуобмена при 25° составляло 40 час.

По мнению Кольсона ([3]), Денгама ([4]) и Вернера ([5]), процесс перехода фиолетовых модификаций солей хрома в зеленые обусловлен замещением молекул воды во внутренней координационной сфере хрома анионами. Таким образом, зеленые медификации солей хрома рассматриваются как гидратные изомеры фиолетовых. Это мнение повторяют и другие авторы ([6–9]). Гидролиз зеленых модификаций солей хрома считается явлением вторичным (и необязательным).

Имеется также и другое мнение, по которому зеленые модификации солей хрома являются продуктами гидролиза фиолетовых. Рекура ([10]) приписывает зеленой модификации сульфата хрома формулу $Cr_4O(SO_4)_5$. Такого же мнения придерживаются С. И. Орлова и Н. Н. Петин ([11]).

По мнению А. Л. Зайдес ([12]), процесс, происходящий при кипячении фиолетового сульфата хрома, может быть охарактеризован следующей схемой:

$$[Cr(OH_2)_6]_2(SO_4)_3 + HOH \rightarrow [Cr(OH)(OH_2)_5]SO_4 + [Cr(SO_4)_2(OH_2)_4]H.$$

Процесс перехода зеленой модификации в фиолетовую протекает с разной скоростью для различных солей хрома. Для сульфата хрома этот переход оказывается очень длительным и продолжается несколько месяцев ([11]). Если зеленая модификация является продуктом гидролиза фиолетовой, то добавление к раствору кислоты должно ускорить процесс перехода, что, по данным С. И. Орловой и Н. Н. Петина ([11]), действительно имеет место. Однако, по Монтемартини и Лозане ([13]), добавление серной кислоты способствует переходу фиолетовой модификации в зеленую даже при низкой температуре, т. е. образование зеленой модификации не связано с гидролизом.

Мы предположили, что изучение реакций изотопного обмена в растворах солей хрома даст возможность глубже охарактеризовать их свойства.

Хотя изучение процесса изотопного обмена хрома между зеленой и фиолетовой модификациями и представляет несомненный интерес, однако скорость его должна быть одного порядка со скоростью превращения зеленой модификации в фиолетовую независимо от того, является ли гидролиз основным фактором образования зеленых модификаций или только побочным явлением.

Гораздо больший интерес должно представлять изучение процесса обмена анионов между внешней и внутренней координационными сферами хромовых комплексов зеленых модификаций солей хрома. Если образование зеленой модификации обусловлено вхождением кислотных остатков во внутреннюю сферу, то их подвижность, скорость входа и выхода из внутренней сферы должна быть одного порядка со скоростью перехода зеленой модификации в фиолетовую. Если же основным процессом, обусловливающим переход фиолетовой модификации в зеленую, является гидролиз, т. е. образование соединений с гидроксильными ионами во внутренней сфере солей хрома, а вхождение во внутреннюю сферу кислотных остатков является вторичным процессом, то можно ожидать, что подвижность этих кислотных остатков окажется сравнительно большой и что скорость перехода их из внутренней сферы во внешнюю и обратно будет значительно больше, чем скорость превращения зеленой модификации в фиолетовую.

Нами было проведено изучение скорости обмена сульфат-ионов между внешней и внутренней координационными сферами хромсульфатных комплексов в растворе зеленого сульфата хрома при помощи сульфатионов с меченой серой. Такое исследование представляло интерес также в том отношении, что до сего времени реакции обмена SO_4^{--} не изучались при помощи изотопных методов.

Сульфат хрома получали из хромового ангидрида восстановлением его сернистым газом. Для работы брали 0,98 *н* раствор с эквивалентным содержанием хрома и SO_4^{--}. Прокипяченный раствор предварительно выдерживали в течение 2 недель. Процесс обмена проводили в термостате с пределом регулирования $\pm 0{,}05°$. В раствор вводили некоторое количество Na_2SO_4, содержащего радиоактивный изотоп серы S^{35}.

Раствор выдерживали в термостате определенное время, а затем в нем возможно быстро разделяли сульфат-ионы внешней и внутренней координационных сфер. Разделение проводили, пользуясь тем, что хлористоводородный бензидин осаждает сразу только сульфат-ионы внешней сферы. Поэтому можно отфильтровать осадок сернокислого бензидина, образованный ионами внешней сферы, прежде чем начнется заметное осаждение сульфат-ионов внутренней сферы ([8]).

Из фильтрата осаждали остальные сульфат-ионы в виде сульфата бария. Осадок $BaSO_4$ отфильтровывали и препарировали для измерения активности. Пробы устанавливали в определенном положении отно-

сительно торцового счетчика и измеряли их активность. В полученные величины активности вводились необходимые поправки.

При подсчете по формуле (14)

$$-\ln\left(1-\frac{n_t}{n_\infty}\right)=kt$$

(где n_t — активность проб, отобранных через время t; n_∞ — активность проб, отобранных после окончания процесса обмена, т. е. при $t=\infty$; k — константа скорости процесса обмена) оказалось, что k не остается постоянной, а уменьшается с увеличением t, особенно в начале процесса. Причиной этого, повидимому, является прохождение процесса обмена во время разделения. Влияние этого побочного эффекта должно быть наибольшим в начале процесса. По мере прохождения основного процесса обмена этот эффект уменьшается, поэтому можно было бы пользоваться величинами k при достаточно большом t. Однако этот путь является также не вполне удовлетворительным, поскольку при приближении величины n_t к n_∞ ошибки измерения начинают перекрывать эффект обмена за последние периоды времени.

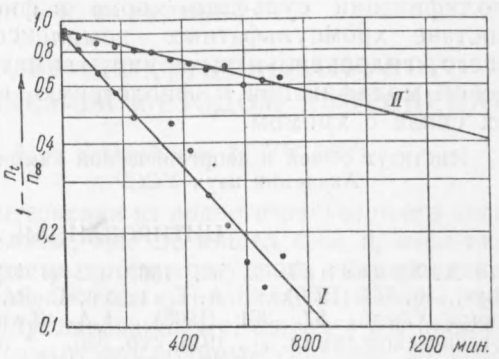


Рис. 1

Удовлетворительной оказалась графическая обработка результатов. Если на оси абсцисс отложить время, а на оси ординат $\ln(1-n_t/n_\infty)$, то точки должны расположиться на прямой. Когда в системе протекает только основной процесс обмена при $t=0$, n_t также равно нулю, и прямая должна начинаться с единицы. При t, равном времени полуобмена, прямая пересекает ординату 0,5. Наличие постороннего процесса, будет ли это влияние растворимости сернокислого бензидина или ускорение процесса обмена при разделении, должно вызвать только снижение прямой, не меняя времени полуобмена и k. В этом случае при $t=0$ прямая начинается не с единицы, а ниже, допустим, с точки a; при t, равном времени полуобмена, прямая проходит через $a/2$.

На рис. 1 нанесены результаты измерений процесса обмена сульфат-ионов между внутренней и внешней координационными сферами зеленого сульфата хрома: на прямой I — для 30°, на прямой II — для 20°.

Время полуобмена при 30° оказалось равным 270 мин.; при 20° — 1200 мин. Константы скорости, соответственно, 0,0026 и 0,00058 мин$^{-1}$. Максимальная ошибка не превышает $\pm 10\%$. Энергия активации процесса $26\,300 \pm 3500$ кал/моль. Скорость обмена сульфат-ионов между внутренней и внешней координационными сферами хромсульфатных комплексов в растворе зеленого сульфата хрома оказалась того же порядка, что и скорость обмена молекул воды между растворителем и внутренней координационной сферой хрома. Поскольку процесс перехода зеленой модификации сульфата хрома в фиолетовую протекает гораздо медленнее, то, следовательно, нельзя считать процесс замены сульфат-ионов внутренней координационной сферы молекулами воды фактором, обусловливающим образование фиолетовой модификации из зеленой. Необходимо предположить, что процесс перехода обу-

словлен другими факторами, вероятнее всего, превращением прочно связанных с хромом гидроксильных групп в молекулы воды.

Таким образом, показана возможность изучения скорости обмена сульфат-ионов между внутренней и внешней координационными сферами хромсульфатных комплексов в растворе при помощи изотопных методов. Для учета побочных процессов, в том числе процессов, идущих при разделении компонентов реакции обмена, предложено вести обработку полученных данных графическим методом. Сравнение скорости обмена сульфат-ионов и скорости превращения зеленой модификации сульфата хрома в фиолетовую указывает на наличие в составе хромсульфатных комплексов других аддендов, вероятнее всего, гидроксильных групп, лимитирующих процесс перехода зеленой модификации в фиолетовую вследствие меньшей подвижности их связи с хромом.

Институт общей и неорганической химии
Академии наук УССР

Поступило
23 IV 1954

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

[1] A. Senechal, C. R., **156**, 552 (1912). [2] J. Hunt, H. Taube, J. Chem. Phys., **18**, 757 (1950). [3] A. Colson, C. R., **144**, 206 (1907). [4] H. Denham, Zs. anorg. Chem., **57**, 361 (1908). [5] А. Вернер, Новые воззрения в области неорганической химии, Л., 1936, стр. 320. [6] А. А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Л. — М., 1951, стр. 231. [7] Ф. Эфраим, Неорганическая химия, **2**, Л., 1933, стр. 56. [8] Э. Стиасни, Кожевенная химия, М. — Л., 1934, стр. 376. [9] Н. В. Чернов, Ю. Н. Аронина и др., Технология кожи, М., 1952, стр. 333. [10] M. Recoura, Ann. Chim. Phys., **4** 494 (1895). [11] С. И. Орлова, Н. Н. Петин, ЖОХ, **1**, 345 (1931). [12] А. Л. Зайдес, ЖОХ, **6**, 1332 (1936). [13] C. Montemartini, J. Losane, Notiz. Chim. Ind., **2**, 555 (1927), цит. по Zbl. **1**, 175 (1928). [14] А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, М., 1952, стр. 241.