

Я. Д. ФРИДМАН

**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА
КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ***

Способность реагентов изменять свои окислительно-восстановительные свойства в результате комплексообразования давно используется в химии и химической технологии. Вместе с тем механизм этих процессов и правильности, которым они подчиняются, мало изучены. Описанный в литературе экспериментальный материал касается преимущественно ионов, занимающих центральное место в комплексных соединениях. Относительно изменений окислительно-восстановительных свойств реагентов при координации их возле центральных ионов имеется сравнительно мало сведений.

Из литературы [1,2] известно, что окислительно-восстановительные свойства центрального иона комплексных соединений находятся в зависимости от природы координированных групп. Поскольку координация является двусторонним процессом, должно быть справедливо также обратное положение, т. е. что окислительно-восстановительные свойства координированных групп находятся в зависимости от природы центрального иона.

Подтверждение указанного положения мы обнаруживаем в значениях нормальных потенциалов E_x^0 окислительно-восстановительных систем следующего типа:

$$[MeX_n]^{p-} = Me^{n-p} + \frac{n}{2} X_2 + ne,$$

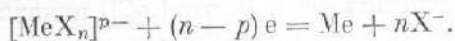
где Me — центральный ион;

X — одновалентная координированная группа;

n — координационное число;

p — заряд комплексного иона.

Пользуясь свободными энергиями образования простых и комплексных ионов, значения которых систематизированы в монографии Латимера [3], мы рассчитали нормальные потенциалы вышеуказанных систем. Некоторые результаты расчетов приведены в табл. 1. Для сравнения в ней указаны также потенциалы систем, характеризующие свойства центрального иона E_{Me}^0 , следующего типа:



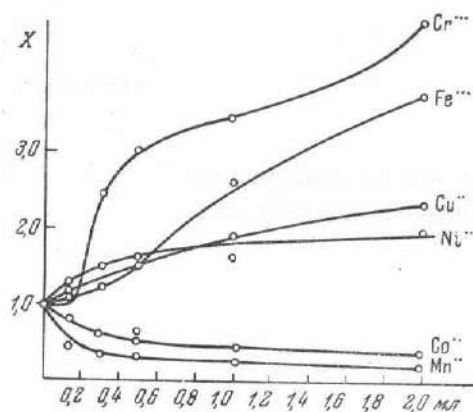
Расчеты показывают, что окислительно-восстановительные свойства координированных ионов Cl' , Br' , I' и CN' находятся в зависимости от природы комплексообразователей.

* Доложено на V Всесоюзном совещании по химии комплексных соединений в Киеве 24 мая 1950 г. на вечернем заседании.

Таблица 1

Система	E°_X (в в)	Измене- ние потен- циала X^- при компле- ксообразовании	Система	E°_{Me} (в в)	Измене- ние потен- циала Me при компле- ксообразовании
$Cl_2 + 2e = 2Cl'$	1,358	—	$Pd^{++} + 2e = Pd$	0,82	—
$2Cl_2 + Pd^{++} + 4e = PdCl_4''$	1,490	0,132	$PdCl_4'' + 2e = Pd + 4Cl'$	0,636	-0,184
$3Cl_2 + Jr^{+++} + 6e = JrCl_6'''$	1,497	0,139	$Jr^{+++} + 3e = Jr$	1,0	—
$2Cl_2 + Pt^{++} + 4e = PtCl_4''$	1,593	0,235	$JrCl_6''' + 3e = Jr + 6Cl'$	0,725	-0,275
$2Cl_2 + Hg^{+} + 4e = HgCl_4''$	1,596	0,238	$Pt^{++} + 2e = Pt$	0,8	—
$2Cl_2 + Au^{+++} + 4e = AuCl_4'$	1,674	0,316	$PtCl_4'' + 2e = Pt + 4Cl'$	0,2	-0,6
$Br_2 + 2e = 2Br'$	1,087	—	$Hg^{++} + 2e = Hg$	0,854	—
$2Br_2 + Hg^{++} + 4e = HgBr_4''$	1,409	0,322	$HgCl_4'' + 2e = Hg + 4Cl'$	-0,378	-1,232
$2Br_2 + Au^{+++} + 4e = AuBr_4'$	1,971	0,884	$Au^{+++} + 3e = Au$	1,142	—
$J_2 + 2e = 2J'$	0,535	—	$AuCl_4' + 3e = Au + 4Cl'$	-1,000	-2,142
$2J_2 + Hg^{++} + 4e = HgJ_4''$	0,895	0,360	$HgBr_4'' + 2e = Hg + 4Cl'$	0,215	-0,639
$C_2N_2 + 2e = 2CN'$	-0,228	—	$AuBr_4' + 3e = Au + 4Br'$	0,87	-0,272
$2C_2N_2 + Hg^{++} + 4e = Hg(CN)_4''$	0,375	0,703	$HgJ_4'' + 2e = Hg + 4J'$	-0,05	-0,904
			$Hg(CN)_4'' + 2e = Hg + 4CN'$	-0,37	-1,227

В ряде случаев к аналогичному выводу приводят результаты не только термодинамических, но и кинетических исследований. Мы изучали влия-



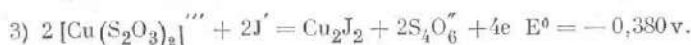
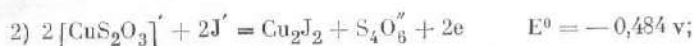
Фиг. 1. Влияние солей на выход продуктов окисления ионов NO_2 перманганатом калия

ние различных комплексообразователей (Co^{++} , Ni^{++} , Cu^{++} , Mn^{++} , Fe^{+++} , Cr^{+++}) на выход продуктов окисления ионов NO_2 перманганатом калия и на выход продуктов восстановления тех же ионов иодистым калием. Мы окисляли смеси 0,1 М уксуснокислых растворов $NaNO_2$ и хлоридов вышеуказанных металлов перманганатом калия и по интенсивности окраски, сравнением со стандартами судили о количестве продуктов окисления, образующихся за определенное время. Аналогично определялся выход продуктов восстановления ионов NO_2 иодистым калием.

Хлориды вышеперечисленных металлов оказывают очень сильное и разнообразное влияние на выход продуктов окисления и восстановления ионов NO_2 . Можно отметить (фиг. 1), что $CoCl_2$ понижает, $NiCl_2$ повышает выход продуктов окисления ионов NO_2 , а при замене окислителя восстановителем (фиг. 2) их влияние обращается: $CoCl_2$ повышает, а $NiCl_2$ понижает выход продуктов восстановления ионов NO_2 . Это указывает на то, что влияние $CoCl_2$ и $NiCl_2$ на окислительно-восстановительные превращения ионов NO_2 не связано непосредственно с природой окислителя или восстановителя, а обусловлено характером изменения окислительно-

восстановительных свойств ионов NO_2' при координации их возле ионов кобальта и никеля, причем эти изменения находятся в зависимости от природы комплексообразователя.

Изменения окислительно-восстановительных свойств ионов при их координации находятся в зависимости не только от природы центрального иона, но и от числа координированных групп. Справедливость этого подтверждают следующие «нормальные» потенциалы систем, характеризующие окислительно-восстановительные превращения ионов $\text{S}_2\text{O}_3''$, координированных возле ионов одновалентной меди:



Потенциалы были определены нами из кривых потенциометрического титрования иодом 0,1 н. растворов тиосульфатных комплексов меди, полученных смешением рассчитанных количеств 0,1 н. растворов $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и CuSO_4 (фиг. 3). Значение потенциалов наглядно показывает, что при координации одного иона $\text{S}_2\text{O}_3''$ его восстановительные свойства изменяются сильнее, чем при координации двух ионов $\text{S}_2\text{O}_3''$.

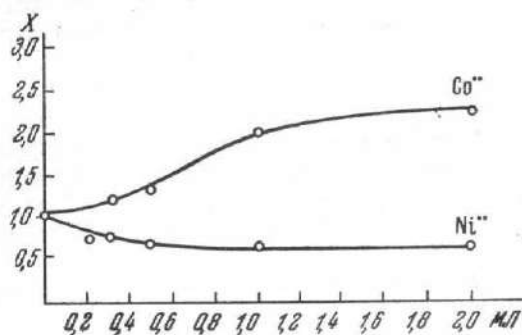
В связи с описанным явлением иногда наблюдается раздельное окисление нескольких равноценных координированных групп.

А. А. Гринберг и Д. И. Рябчиков [4] наблюдали раздельное окисление двух ионов $\text{C}_2\text{O}_4''$, входящих в состав комплексных соединений платины.

Мы наблюдали раздельное окисление ионов серы, координированных возле ионов пентавалентной сурьмы. На фиг. 4 изображены кривые титрования 0,1 н. растворов Na_3SbS_4 и Na_2S иодом, причем из фигуры видно раздельное окисление ионов S'' , входящих в состав соли Шлиппе. Первый скачок на кривой титрования соли Шлиппе наблюдается, когда окислено $\frac{3}{5}$ всех связанных ионов серы, причем из раствора выпадает осадок Sb_2S_5 . Второй скачок потенциала обусловлен окислением Sb_2S_5 и соответствует окислению одного иона серы.

Зависимость окислительно-восстановительных свойств координированных ионов от их числа можно объяснить тем, что каждая координированная группа испытывает влияние только со стороны центрального иона, причем влияние равномерно распределено по всем координированным группам. Поэтому чем меньше координированных групп, тем в большей степени сказывается влияние центрального иона на каждую координированную группу.

На фоне указанного общего положения иногда обнаруживается влияние особенностей строения комплексных соединений на окислительно-восстановительные свойства координированных групп.



Фиг. 2. Влияние NiCl_2 и CoCl_2 на выход продуктов восстановления ионов NO_2' иодистым калием

При рассмотрении фиг. 3 нетрудно заметить, что кривая титрования $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, располагаясь между кривыми титрования $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ и $\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)]'$, смещается от среднего положения в сторону кривой титрования $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Это смещение кривой титрования от среднего положения, повидимому, связано с особенностями строения ионов $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ и $[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)]'$. Вероятно, первый имеет линейное, а второй циклическое строение.

При образовании комплексных соединений ионы, являющиеся центрами координации, и ионы, являющиеся аддентами, часто изменяют свои окис-

лительно-восстановительные свойства в противоположных направлениях.

Из вышеприведенной табл. 1 видно, что координация ионов Cl' , Br' , J' и CN' возле различных комплексообразователей приводит к повышению нормальных потенциалов этих ионов по сравнению с потенциалами тех же ионов, находящихся в свободном состоянии.

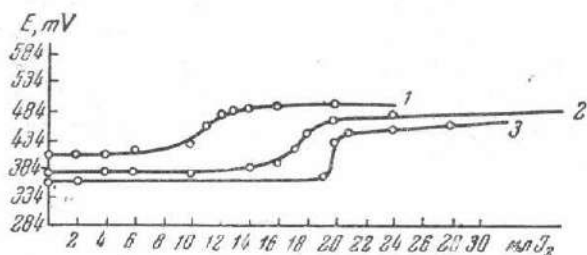
Наряду с этим потенциалы, характеризующие свойства ионов, возле которых координируются ионы Cl' , Br' , J' и CN' , претерпевают изменения в обратном направлении.

Аналогичные явления наблюдаются при определении выхода продуктов окислительно-восстановительных превращений отдельных составляющих комплексных соединений.

При координации ионов NO_2' возле ионов двухвалентного кобальта повышается выход продуктов восстановления ионов по сравнению со свободными ионами. Ионы NO_2' в свою очередь стимулируют окисление двухвалентных ионов кобальта до трехвалентных (фиг. 5). В комплексном соединении $\text{Na}_2[\text{WO}_3(\text{C}_2\text{O}_4)\text{H}_2\text{O}]$, где ионы вольфрама занимают центральное место, они не поддаются восстановлению металлическим цинком, тогда как те же ионы, входя в состав гетерополиоксидов фосфора и бора, занимают места во внутренней сфере и восстанавливаются до синих окислов не только металлами (фиг. 6), но даже органической пылью из воздуха.

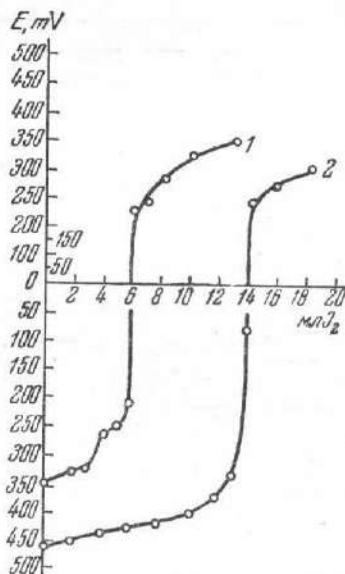
Гидратированные ионы никеля, кобальта и хрома с трудом поддаются восстановлению цинком до металла, но эти ионы стимулируют разряд ионов водорода, благодаря координации возле себя молекул H_2O [5].

Существующие в настоящее время теории окислительно-восстановительных свойств комплексных соединений не учитывают в должной сте-



Фиг. 3. Окисление 0,1 н. растворов тиосульфатных комплексов меди.

1 — $\text{Na}[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)]'$; 2 — $\text{Na}_2[\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$; 3 — $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



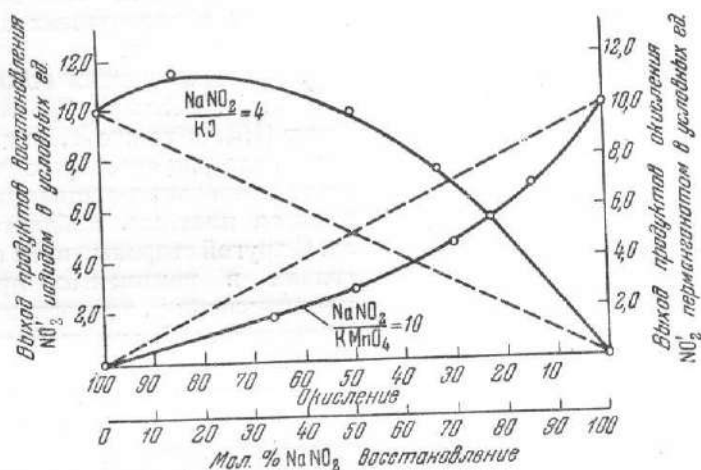
Фиг. 4. Окисление 0,1 н. раствора Na_3SbS_4 иодом.

1 — Na_3SbS_4 ; 2 — Na_3S .

пени ни того факта, что при комплексообразовании изменяются окислительно-восстановительные свойства всех участников этого процесса, ни характера происходящих при этом изменений.

Популярная теория Михаэлиса [2] рассматривает окислительно-восстановительные свойства только центральных ионов и не касается аналогичных свойств координированных групп.

По Михаэлису, сущность влияния координированных групп на свойства центральных ионов заключается в том, что эти группы изолируют центральный ион от окружающей среды.



Фиг. 5. Окислительно-восстановительные превращения в системе, содержащей NaNO_2 и CoCl_2 .

Так как центральный ион не может изолировать несколько координированных групп, то теория Михаэлиса не способна объяснить механизм влияния центральных ионов на свойство этих групп.

По сравнению с теорией Михаэлиса в работах А. А. Гринберга и сотрудников [1, 6—8] уделяется значительно больше внимания окислительно-восстановительным свойствам координированных групп. Из разнообразных координированных групп Гринберг выделяет адденды с резервными электронами, которые способны восстанавливать центральный ион. В связи с этим Гринберг говорит, что среди координированных групп имеются восстановители центральных ионов. Происходящие в этих случаях окислительно-восстановительные распады комплексов имеют большое значение в механизме возникновения потенциалов в системах, состоящих из комплексных ионов платины и ее аналогов. Гринберг и его сотрудники учитывают также возможность некоторого изменения окислительно-восстановительных свойств любых ионов и групп при координации их возле центрального иона. Вместе с тем в работах Гринберга и его сотрудников основное внимание уделяется попрежнему центральному иону, а окислительно-восстановительные свойства координированных групп имеют преимущественно подчиненное значение. В отношении аддендов, не имеющих «резервных» электронов, Гринберг придерживается взглядов Михаэлиса.

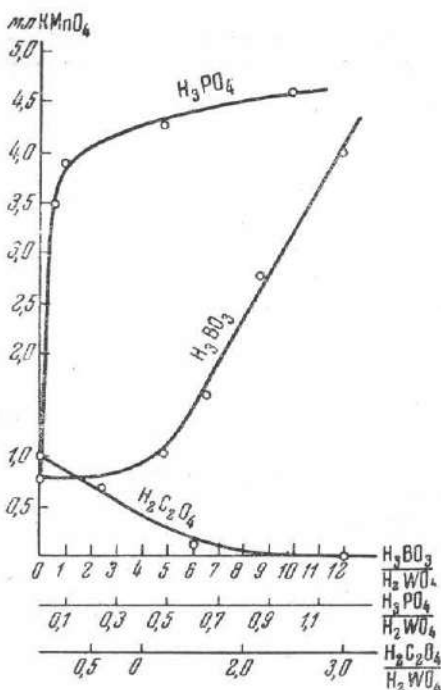
Окислительно-восстановительные свойства комплексных соединений заставляют отказаться от примитивной точки зрения, не учитывающей изменений состояния ионов при образовании комплексных соединений. Термины «центральный ион», «координированные ионы», уравнения

реакций, в которых фигурируют «простые» и комплексные ионы, имеют в виду прежде всего способ изучения. Он заключается в сравнении потенциалов окислительно-восстановительных систем, констант равновесия или скоростей реакций, характеризующих свойства отдельных «простых» ионов

и то, чем стали ионы, войдя в состав комплексного соединения. Способ изучения, сам по себе, не дает непосредственных указаний относительно природы связи в комплексных соединениях; они могут быть ионными, ковалентными или донорно-акцепторными.

Учет ковалентных связей позволил А. Д. Гельман [9], А. А. Гринбергу [10], а также Л. Паулингу [11] объяснить ряд своеобразных особенностей отдельных составляющих комплексов платины, кобальта и железа. С другой стороны, идея об ионных связях в комплексах приводит к представлениям, аналогичным теории Михаэлиса, обладающей существенными недостатками.

Я высказал предположение [5, 12—14], что для понимания окислительно-восстановительных свойств комплексных соединений необходимо допустить, что при комплексообразовании возникают донорно-акцепторные связи и что окислительно-восстановительные свойства компонентов комплексного соединения зависят от функций, которые они выполняют при образовании этой связи.



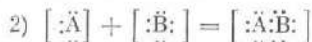
Фиг. 6. Влияние H_3PO_4 , H_3BO_3 и $H_2C_2O_4$ на выход синих окислов вольфрама при восстановлении Na_2WO_4 цинком в серной кислоте

Для выяснения характера указанной зависимости рассмотрим окислительно-восстановительную реакцию между некоторыми реагентами А и В.

Эту реакцию можно провести непосредственно в соответствии со следующим уравнением:



Ее также можно провести путем образования комплексного соединения АВ:



которое подвергается далее окислительно-восстановительному распаду



Очевидно, что изменение свободной энергии при непосредственном проведении окислительно-восстановительной реакции ΔF_1^0 должно равняться сумме изменений свободных энергий при комплексообразовании ΔF_2^0 и при окислительно-восстановительном распаде соединения ΔF_3^0 . Выражая изменение энергии ΔF_1^0 через разность окислительно-восстановитель-

ных потенциалов ($E_B^0 - E_A^0$); ΔF_2^0 — через константу нестойкости комплексного соединения K ; ΔF_3^0 — через некоторую внутрикомплексную разность окислительно-восстановительных потенциалов ($E_B' - E_A'$), получим следующее уравнение:

$$(E_B' - E_A') = (E_B^0 - E_A^0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{1}{K}.$$

Из уравнения видно, что если второй член уравнения оказывается больше первого, то окислительно-восстановительная реакция не произойдет, несмотря на значительную разность окислительно-восстановительных потенциалов.

Это обусловлено тем, что пара электронов донора (координированной группы) оказывается прочно закрепленной акцептором (центральный ион) в донорно-акцепторной связи. Такое закрепление электронов делает невозможным окислительно-восстановительный распад комплексного соединения и снижает окисляемость координированной группы. Вместе с тем акцептор приобретает инертногазовую электронную оболочку, в которой нет места для восстанавливающих электронов, ввиду чего снижается его способность к восстановлению. Необходимо отметить, что указанные изменения окислительно-восстановительных свойств составляющих комплекса должны обнаруживаться как при термодинамических, так и при кинетических измерениях.

Из изложенного следует, что при образовании устойчивого комплексного соединения, когда реализуются все возможные координативные связи, затрудняются восстановления ионов, выполняющих функции акцептора электронов, и окисление ионов (групп), играющих роль донора электронов.

Ввиду указанной зависимости существуют такие комплексные соединения, как цианид ртути, несмотря на то, что потенциал C_2N_2 значительно отрицательнее, чем потенциал меди.

По тем же причинам окислительно-восстановительные свойства ионов вольфрама зависят от положения их в комплексных соединениях. В соединении $Na_2[WO_3(C_2O_4)H_2O]$ ионы вольфрама выполняют функции акцептора электронов и поэтому восстанавливаются с трудом. В гетерополи-кислотах ионы вольфрама входят в состав групп, выполняющих функции донора электронов, и восстанавливаются легко.

Если считать кислотой соединение, способное быть акцептором электронов, а основанием — соединение, выполняющее функции донора электронов в кислотно-основном (комплексобразующем) взаимодействии, то, с нашей точки зрения, нормальные потенциалы металлов в щелочных средах должны быть отрицательнее, чем в кислых средах. Для многих металлов это в действительности имеет место.

В щелочной среде ионы WO_4^{2-} не восстанавливаются цинком и другими металлами, а в сернокислой среде восстановление происходит сравнительно легко, причем выход продуктов восстановления возрастает с увеличением количества связанных вольфрамовым соединением ионов водорода (табл. 2).

В щелочной среде ионы WO_4^{2-} ведут себя, как кислота, причем, возможно, возникают ионы $[WO_4(OH)]^{3-}$, в которых ионы вольфрама выполняют функции акцепторов электронов и реализуют всевозможные донорно-акцепторные связи.

В кислых средах кислородсодержащие ионы вольфрама ведут себя подобно основаниям, образуя метавольфрамовую кислоту, и выполняют функции доноров электронов.

Таблица 2

Зависимость выхода синих окислов вольфрама от концентрации серной кислоты при восстановлении 0,1 М раствора гетерополивольфрамата цинком

Нормальность серной кислоты	Выход (в г)	Связывание ионов водорода (в г-ионах на литр)	Примечание
0,2	0,8	—	Выход продуктов восстановления определялся посредством титрования их KMnO_4
0,29	1,1	0,108	
0,35	1,3	—	
0,40	1,6	—	
0,45	—	0,149	Связывание H-ионов определялось титрованием КОН с метиловым оранжевым
0,50	1,8	—	
0,64	1,9	0,20	
0,77	2,6	0,212	
0,8	3,0	—	
1,00	3,7	0,000	
1,4	—	0,295	
2,0	5,2	0,340	

Из того факта, что восстановление акцептора и окисление донора затруднено, следует, что при окислении комплекса в первую очередь должен окисляться центральный ион, а затем координированная группа. Такая последовательность окисления составляющих комплексных соединений наблюдается при окислении оксалатов двухвалентной платины [1, 4] и в других случаях.

При образовании комплексных соединений не всегда реализуются все возможные координационные связи. В этих случаях у акцептора могут остаться «вакантные места» для восстанавливающих электронов. Эти места могут беспрепятственно заполняться электронами восстановителя, так что произойдет восстановление центрального атома (акцептора) от высшей степени окисления до более низкой без предварительного разрушения комплексного соединения. Но как только все вакантные места окажутся заполненными электронами восстановителя, в ряде случаев обнаруживается затрудненность дальнейшего восстановления.

Вакантные места для восстанавливающих электронов имеются во многих комплексных соединениях четырехвалентной платины, трехвалентного железа, двухвалентной меди и других элементов. Число вакантных мест часто оказывается численно равным разности между эффективным атомным номером центрального иона (акцептора) и атомным номером ближайшего инертного газа. Например, в ионах WO_4^{2-} имеется два вакантных места $[86 - (74 + 2 \cdot 4 + 2) = 2]$. В соответствии с этим ионы WO_4^{2-} легко восстанавливаются металлами до окислов четырехвалентного вольфрама, а дальнейшего восстановления не происходит. В отдельных случаях после заполнения вакантных мест образуются неустойчивые комплексные соединения, которые легко распадаются, и тогда процессы восстановления, начавшиеся благодаря наличию вакантных мест, могут продвинутся далеко.

Следующие результаты наглядно доказывают возможность окислительно-восстановительных превращений компонентов комплексов без предварительного их разрушения, если восстановитель или окислитель имеет

доступ к реагирующему компоненту комплекса благодаря его координационной ненасыщенности.

В совместной работе с А. К. Мустаевым были изучены реакции вытеснения сурьмы из паров ее трехокси различными металлами. При этом было установлено, что при пропускании паров Sb_2O_3 , разбавленных азотом, при 750° через трубчатую печь, в которую были помещены навески различных металлов, происходит энергичное вытеснение сурьмы железом, свинцом, оловом и цинком. При указанной температуре практически исключается возможность термической диссоциации Sb_2O_3 на атомы. Специальные опыты по влиянию кислорода в газовой фазе на процессы восстановления привели к выводу, что реакция происходит также в условиях значительного парциального давления кислорода, подавляющего возможную диссоциацию.

В случае взаимодействия паров Sb_2O_3 со свинцом образуются металлическая фаза, представляющая сплав сурьмы и свинца, и канареечно-желтая стекловидная неметаллическая фаза, имеющая состав $\text{Pb}_3(\text{SbO}_3)_2$. Анализы этой фазы привели к следующим результатам:

Навеска:	0,28102 г	соли дали	0,0838 г	Sb_2O_3
»	0,3016 г	»	0,0914 г	Sb_2O_3
»	0,2415 г	»	0,0740 г	Sb_2O_3
Найдено:	Sb_2O_3 29,81; 30,3; 30,63%.			
Вычислено для	$\text{Pb}_3(\text{SbO}_3)_2$: Sb_2O_3 — 30,34%.			

Количество сурьмы в солевой и металлической фазе находится в отношении 1 : 1. Эти результаты приводят к выводу, что процесс взаимодействия паров Sb_2O_3 со свинцом происходит в две стадии. Вначале образуются неметаллическая Sb и PbO , которые по мере образования реагируют с парами Sb_2O_3 , давая $\text{Pb}_3(\text{SbO}_3)_2$. Такое взаимодействие Sb_2O_3 со свинцом объясняется тем, что Sb_2O_3 ведет себя, как кислота по отношению к PbO , т. е. выполняет функцию акцептора электронов в процессе комплексобразования. Выполнение этой функции приводит к невозможности восстановления Sb_2O_3 в соединении $\text{Pb}_3(\text{SbO}_3)_2$ металлическим свинцом. В свободной Sb_2O_3 , однако, благодаря особенностям строения соединения, металлический свинец способен непосредственно передать ионам сурьмы свои электроны и поэтому вытесняет сурьму из паров ее трехокси, несмотря на отсутствие предварительной термической диссоциации на атомы.

Из вышеприведенного уравнения для внутрикомплексной разности окислительно-восстановительных потенциалов следует, что если образуются неустойчивые комплексные соединения ($\frac{1}{K} \gg 1$), то внутрикомплексная разность потенциалов $E'_B - E'_A$ оказывается больше, чем разность нормальных потенциалов между составляющими комплекса, когда они находятся в свободном состоянии. В этих случаях временные связи электронов донора с акцептором вызывают изменение окислительно-восстановительных свойств составляющих комплексное соединение в направлениях, противоположных ранее рассмотренным: восстановление акцептора и окисление донора облегчаются по сравнению с аналогичными превращениями реагентов в свободном состоянии. Комплексные соединения, при образовании которых имеет место указанная зависимость свойств их составляющих от донорно-акцепторных функций, возникают в промежуточных стадиях каталитических и индуцированных реакций. При окислении энергичными окислителями комплексных соединений двухвалентной меди с аммиаком, бензидином и некоторыми оксикислотами наблюдаются окислительно-восстановительные распады комплексов, благодаря которым в продуктах реакции обнаруживаются, наряду с продуктами окисления аддендов внутренней сферы, соединения одновалентной меди.

Соединения двухвалентного железа индуцируют окисление щавелевой кислоты перманганатом калия. С нашей точки зрения механизм этого процесса заключается в том, что в сравнительно устойчивом комплексном оксалате двухвалентного железа первоначально центральный атом окисляется до пятивалентного состояния. При этом возникает совершенно неустойчивое комплексное соединение, которое подвергается окислительно-восстановительному распаду с образованием CO_2 и соединения трехвалентного железа.

Гринберг и его сотрудники доказали, что комплексные галогениды четырехвалентной платины медленно, но самопроизвольно распадаются с образованием галогенидов двухвалентной платины и свободных галогенов. С точки зрения нашего уравнения для внутрикомплексной разности потенциалов указанные распады возможны при координации восстановителей $[E_B^0 - E_A^0 > 0]$, если при этом образуются комплексы с небольшой константой нестойкости $[\frac{1}{K} > 1]$, так что внутрикомплексная разность потенциалов $E_B' - E_A'$ оказывается больше нуля, но недостаточно большой для того, чтобы распад комплекса произошел быстро.

ВЫВОДЫ

Важнейшим выводом из всего вышеизложенного следует считать тот факт, что при образовании комплексных соединений изменяются окислительно-восстановительные свойства всех участников этих процессов и что указанные изменения происходят в зависимости от функций, которые выполняют составляющие комплексных соединений при образовании донорно-акцепторной связи.

Эта зависимость проявляется в разнообразных формах. В тексте приводится ряд конкретных примеров, иллюстрирующих отдельные варианты этой зависимости. При ее помощи представляется возможным объяснить многие своеобразные окислительно-восстановительные превращения в сложных системах и в определенной степени управлять ими.

Киргизский филиал АН СССР.
Химический институт

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Гринберг. Введение в химию комплексных соединений. Госхимиздат, М.—Л., 1945.
2. Л. Михаэлис. Окислительно-восстановительные потенциалы и их физиологическое значение. М., 1936.
3. W. M. Latimer. Oxidation Potentials. N. Y., 1938.
4. А. А. Гринберг и Д. И. Рябчиков. ДАН СССР, 1937, 14, 120; ЖФХ, 1938, 12, 59.
5. Я. Д. Фридман и Р. Х. Булатова. ЖОХ, 1950, 20, 1533.
6. А. А. Гринберг. Изв. АН СССР, ОХН, 1943, 5, 350.
7. А. Шамсиев. Окислительно-восстановительные потенциалы систем галогенопаладат — галогенопаладат и галогеноиридат — галогеноиридат. УзФАН СССР, Ташкент, 1941.
8. Б. В. Птицын. Окисление тиосульфата и тетратионата различными окислителями (диссертация). Л., 1944.
9. А. Д. Гельман. Комплексные соединения платины с ненасыщенными молекулами (диссертация). М., 1941.
10. А. А. Гринберг и Б. З. Орлова. ЖПХ, 1949, 22, 441.
11. Л. Паулинг. Природа химической связи, Госхимиздат. М.—Л., 1947.
12. Я. Д. Фридман. Труды Хим. ин-та КирФАН СССР, 1946, 1, 117.
13. Я. Д. Фридман. ЖОХ, 1948, 18, 1027.
14. Я. Д. Фридман. Изв. Сектора физ.-хим. анализа, 1949, 19, 352.