

с химическими и физико-химическими исследованиями структурные работы составят важное звено в дальнейшем развитии наших взглядов на природу трансвлияния.

Б. В. Итицын (Ленинград)

Закономерность трансвлияния, установленная И. И. Черняевым, имеет одну отличительную особенность, которая характерна вообще для всех крупных обобщений. Она заключается в том, что к ней очень быстро привыкаешь, и довольно скоро наступает момент, когда кажется странным, каким образом раньше можно было обходиться без этой закономерности.

В своем докладе И. И. Черняев детально и полно привел экспериментальный материал, который лег в основу закономерности трансвлияния, и указал на факты, не укладывающиеся в эту закономерность.

А. А. Гринберг в своем докладе указал на то, что сделано в области понимания самого процесса трансвлияния. Он отметил, что координационные представления, которыми пользовались он и Б. В. Некрасов, сыграли, несомненно, положительную роль, потому что они впервые позволили представить, чем объясняется эффект трансвлияния. Может быть это было недостаточно глубоко и полно, но все же это было первое представление о механизме этого процесса, и поэтому эти поляризационные представления сыграли, несомненно, положительную роль.

Эффект трансвлияния устанавливает, как известно, в каком направлении могут протекать процессы во внутренней сфере комплексного соединения. Если мы попробуем представить себе, какие это процессы, то можем прийти к следующему выводу. Во-первых, внутренняя сфера комплексного соединения может отщеплять в силу транс-эффекта адденды. Этот процесс аналогичен диссоциации внутренней сферы на составляющие ее части и он может быть до некоторой степени охарактеризован константами нестойкости. Ясно, что в этом процессе колоссальную роль играют молекулы воды и далеко не последнюю роль играет теплота гидратации аддендов. При прочих равных условиях та частица, которая легче гидратируется, будет легче отщепляться и труднее вступать в соединение с центральным атомом.

Хорошо известно, что молекулы аммиака обладают способностью вытеснять хлор из внутренней сферы платины несмотря на то, что они связаны с платиной менее ковалентной связью и обладают меньшим в сравнении с ним трансвлиянием. Это можно объяснить тем, что теплота гидратации аммиака примерно в 10 раз меньше теплоты гидратации иона хлора.

Во-вторых, направление течения реакции во внутренней сфере может заключаться в том, что между центральным атомом и аддендом могут происходить окислительно-восстановительные взаимодействия. Подобное взаимодействие приводит к отщеплению атомов из внутренней сферы и оно, конечно, связано с уменьшением валентности центрального атома.

Эти окислительно-восстановительные взаимодействия, как уже неоднократно докладывалось в этой аудитории, легли в основу объяснения механизма установления окислительно-восстановительного потенциала в обратимых системах, состоящих из комплексных галогенидов платины, палладия и придия. Признавалось, что в этих обратимых системах установление окислительно-восстановительного потенциала на индифферентном электроде происходит благодаря наличию в растворе свободных галогенов, концентрация которых определяется константой равновесия окисли-

тельно-восстановительной диссоциации, имеющей для платины такой вид:



Эта диссоциация происходит легче всего в том случае, когда восстановительные свойства адденда будут максимальными, т. е. она происходит в наибольшей степени у иода и в наименьшей степени у хлора. Тот факт, что до сих пор не получены нитро- и цианопроизводные четырехвалентной платины — $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{NO}_2)_6]$ и $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_6]$, объясняется тем, что у этих соединений подобная диссоциация будет практически полной.

Таким образом, мы можем прийти к выводу, что процессу ионной диссоциации из внутренней сферы благоприятствуют незначительная окислительная способность центрального атома и незначительные восстановительные свойства адденда, а окислительно-восстановительному отщеплению будут благоприятствовать, наоборот, высокие окислительные свойства центрального атома и высокие восстановительные свойства адденда.

Процесс ионной диссоциации можно охарактеризовать величиной константы нестойкости. Константа нестойкости комплексных соединений определяется самыми разнообразными методами, но хотя мы имеем в настоящее время довольно большой материал по этому вопросу, вряд ли можно считать, что этот материал является достаточным. Все же основным является метод, основанный на электрохимическом определении активности соответствующего иона.

Измерение константы нестойкости сводится, в сущности говоря, к измерению активности продукта диссоциации внутренней сферы, т. е. либо центрального иона, либо ионов аддендов. Этот второй путь, теоретически мыслимый, мы пытаемся в настоящее время осуществить. Для этой цели могут быть применены электроды, обратимые относительно аниона.

Одним из таких электродов является серебряно-оксалатный электрод, потенциал которого определяется активностью иона оксалата. Имеются литературные данные по нормальному потенциалу этого электрода. Эти данные нам представляются не вполне надежными и поэтому в настоящее время мы заняты их проверкой как основным путем, т. е. измерением потенциала этого электрода в растворах щавелевой кислоты, так и путем определения величины произведения растворимости оксалата серебра.

Анионный электрод обладает некоторыми особенностями, которые отличают его от металлических электродов. Потенциал обыкновенного металлического электрода зависит от активности только ионов металла. Потенциал электрода, обратимого по отношению к анионам, в частности оксалатносеребряного, зависит от активности всех анионов, влияющих на активность ионов серебра, т. е. ионов оксалата и всех других отрицательных ионов, в первую очередь отрицательных комплексных ионов. Поэтому теория этого электрода несколько сложнее теории металлического электрода. Однако в настоящее время имеются пути правильного решения этого вопроса. Теоретически мыслимо использование не только оксалатносеребряного электрода, но, например, хлоросеребряного или бромосеребряного, с помощью которых можно было бы определить активность ионов хлора или брома. Для этой же цели могут служить и ртутные электроды.

Применение подобных электродов сулит нам довольно большие возможности в деле определения констант нестойкости различных комплексных соединений.

Можно считать установленным на весьма большом количестве фактов, что процесс комплексообразования, связанный с возрастанием степени

ковалентности связи, является процессом окислительно-восстановительным. К этой точке зрения пришли А. А. Гринберг и А. Д. Гельман и практически все занимающиеся этим вопросом. А. Д. Гельман прямо говорит, что в $[\text{PtC}_2\text{H}_4\text{Cl}_3]^-$ платина ведет себя практически как четырехвалентная, а не как двухвалентная.

Из этого вытекает принципиальная возможность, отмеченная мною на совещании по комплексным соединениям в 1948 г., использования окислительно-восстановительного потенциала в качестве меры степени ковалентности связи, а следовательно, и меры трансляния, поскольку величина трансляния, являющаяся в основе своей величиной термодинамической, определяется степенью ковалентности связи данного адденда и его восстановительными свойствами.

Один из путей, по которому можно было бы идти для решения этого вопроса, представляется мне следующим. Величины окислительно-восстановительных потенциалов по водородной шкале представляют собой, как известно, расположение энергетических уровней электронов данной частицы относительно энергетического уровня электрона атома водорода, определяющее возможность перехода электрона с одной частицы на другую.

Если знать расположение энергетического уровня водородного атома, то тогда эти относительные окислительно-восстановительные потенциалы (E_0) можно было бы превратить в абсолютные (\mathcal{E}_0). Вычисление абсолютного окислительно-восстановительного потенциала системы $\text{H}^+ + \bar{e} \rightleftharpoons \text{H}^\circ$ было впервые произведено Гэрни, который нашел эту величину с помощью уравнения:

$$\mathcal{E}_0 = I_{\text{H}} - W_{\text{H}} + \frac{1}{2} D_{\text{H}_2},$$

где I_{H} — потенциал ионизации атома H, W_{H} — теплота гидратации H^+ -иона и D_{H_2} — энергия диссоциации молекулы H_2 .

Гэрни принимает $I_{\text{H}} = 13,53$ э. в.; $W_{\text{H}} = 12,0$ э. в.; $\frac{1}{2} D_{\text{H}_2} = 2,24$ э. в. и получает для абсолютного окислительного потенциала водородной системы величину $\mathcal{E}_0 \cong 3,8$ э. в.

Если для теплоты гидратации H^+ -иона принять величину в 11,5 э. в., приводимую К. Б. Яцимирским в его книге «Термохимия комплексных соединений», то тогда величина \mathcal{E}_0 для водородной системы окажется равной $\sim 4,3$ э. в.

Е. Н. Гапон, идя совершенно иным путем, вычислил значения \mathcal{E}_0 для систем: $\text{Fe}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$ и $\text{Cr}^{3+} + \bar{e} \rightleftharpoons \text{Cr}^{2+}$ с помощью уравнения: $nF\mathcal{E}_0 = \text{H} - T\Delta S^\circ$.

Величину энтальпии электрода (H) он нашел исходя из теплот образования и растворения MeCl_2 и MeCl_3 , электронного сродства атома Cl, энергии диссоциации молекулы Cl_2 и теплоты растворения иона Cl^- . Изменение энтропии электрода

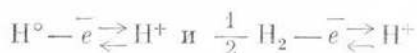
$$\Delta S^\circ = S_{\text{Me}^{3+}} - S_{\text{Me}^{2+}}$$

было им найдено из значений абсолютных энтропий соответствующих ионов, вычисленных при условии, что $S_{\text{H}^+} = 0$.

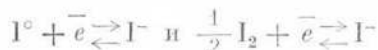
В итоге Е. Н. Гапон пришел к следующему результату:

	E_0	\mathcal{E}_0	$\mathcal{E}_0 - E_0$
$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+} + 0,748$		4,64	3,89
$\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+} - 0,40$		3,34	3,74

Средняя разность $\mathcal{E}_0 - E_0$, представляющая собой абсолютный окислительно-восстановительный потенциал водородной системы, равна 3,82, т. е. она совпадает с величиной, найденной Гэрни. Эти данные дают возможность построить шкалу абсолютных потенциалов обратимых окислительно-восстановительных систем, что и было сделано Гэрни, а также А. Н. Терениным в его книге «Фотохимия красителей». Естественно, что по этой шкале величины \mathcal{E}_0 для систем:



а также для систем:



будут отличаться друг от друга на $\frac{1}{2}D_{\text{H}_2}$ и $\frac{1}{2}D_{\text{I}_2}$, где D_{H_2} и D_{I_2} — энергии диссоциации молекул H_2 и I_2 .

Величина \mathcal{E}_0 для водородной системы определена весьма ориентировочно и на ней пока еще нельзя строить серьезных расчетов. Но когда она, в чем сомневаться нельзя, будет найдена с достаточной точностью, то перед нами откроется принципиальная возможность определения энергий связи аддендов с центральным атомом, ясная из следующего примера. Представим себе систему, состоящую из газообразных ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} . Абсолютный окислительно-восстановительный потенциал этой системы, т. е. энергия отрыва электрона от иона-восстановителя, будет равен третьему потенциалу ионизации атома Fe. Возьмем далее систему, состоящую из растворенных ионов, например $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ и $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$. Зная теплоты гидратации этих ионов и значение \mathcal{E}_0 для растворенной системы, найдем абсолютный окислительно-восстановительный потенциал этой системы в газообразном состоянии, а сравнив его с соответствующей величиной для свободных ионов Fe^{3+} и Fe^{2+} , мы сможем определить энергию связи адденда с центральным атомом, т. е. количественную характеристику изменения валентности в процессе комплексообразования, поскольку этот процесс является процессом окислительно-восстановительным. Следует отметить, что термохимические расчеты величин, характеризующих свойства комплексных соединений, произведенные К. Б. Яцимирским, значительно приблизили реальную возможность осуществления такого пути.

Степень ковалентности связи, т. е. степень взаимного окисления центрального атома и адденда, и связанная с ней величина трансвлияния смогут при этом получить количественную характеристику, и таким образом может быть решен вопрос, о котором говорили И. И. Черняев и М. М. Якшин. И. И. Черняев отметил, что трансвлияние есть понятие надвалентное, ибо его величину нельзя характеризовать в терминах обычной валентности, потому что тогда для каждого значения величины трансвлияния надо было бы давать свою особую валентность.

Мне кажется, что этот путь может привести нас к решению основной проблемы — количественной характеристике величины трансвлияния.

А. В. Аблов (Кишинев)

Закономерность трансвлияния, открытая И. И. Черняевым на соединениях двухвалентной платины, обобщила данные опыта, позволила предсказывать химическое поведение этих соединений и намечать пути синтеза новых соединений. Эта закономерность была распространена И. И. Черняевым на соединения четырехвалентной платины, где она также оправдалась и дала столь же плодотворные результаты.