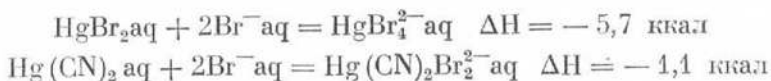


образовании $\text{Hg}(\text{CN})_2\text{Cl}_2^{2-}$ выделяется 0,3 ккал. Аналогично положение и для других галогенидов.

Приведем тепловые эффекты для двух реакций:



Подобного рода закономерности соблюдаются и для свободной энергии. Изменение свободной энергии при присоединении первых партнеров всегда намного больше, чем при присоединениях последующих партнеров.

Отсюда видно, что вопрос о взаимном влиянии аддендов является чрезвычайно важным для комплексных соединений.

Ограничивать закономерность трансвлияния только одной кинетикой было бы вредно еще и потому, что мы имеем фактически две принципиально отличающиеся группы комплексных соединений: 1) реагирующих во времени и 2) тех, для которых кинетика не существует. Это комплексы (ртути — меди — цинка и др.), которые разрушаются и образуются мгновенно.

Если считать, что закономерность трансвлияния связана только с кинетикой, то пришлось бы сказать, что к этим комплексам принцип трансвлияния неприменим, а дело обстоит не так.

Что же касается поляризационного представления, то прежде всего оно не дает объяснения, каким образом увеличивается ионный характер связи вследствие поляризации противолежащей связи. Неясно также, как объяснить наблюдавшееся А. А. Гринбергом и др. явление трансвлияния при всех одинаковых заместителях. Затем, с точки зрения поляризационного представления выходит так, что чем сильнее поляризуемость центрального атома, тем сильнее должно проявляться трансвлияние. Таким образом, отрицается наличие трансвлияния у протона, о поляризуемости которого нельзя говорить. А мне кажется, что даже и тут может быть если не трансвлияние, то явление, весьма его напоминающее. На самом деле известны комплексные ионы $[\text{FHF}]^-$, $[\text{HOHOH}]^-$ и т. д. и вместе с тем неизвестны комплексные ионы типа $[\text{NCHCN}]^-$ и т. д.

Циан-ион обладает ярко выраженным трансвлиянием и поэтому к протону не может присоединиться еще один анион. Следует указать, что прочность связи CN^- с протоном весьма велика, но связь здесь значительно более ковалентна, чем в случае HF . Следовательно, и у протона имеются элементы трансвлияния, поляризационные же представления здесь дать ничего не могут.

В. И. Горемыкин (Москва)

Наше совещание, посвященное закономерности трансвлияния, является как бы продолжением состоявшихся совещаний по философии, биологии, языкознанию и химическому строению органических соединений, прошедших под углом зрения борьбы за передовую материалистическую науку, против всяких идеалистических течений, проникших в советскую науку.

Совещание призвано решить задачу — найти пути и методы для установления природы и количественной характеристики трансвлияния.

Если сделать небольшую экскурсию в историю развития науки в нашей стране, то мы увидим, что характерной особенностью в развитии отечественной науки и, в частности, химии являются глубина и широта исследований, дальнейшая разработка и использование богатейшего наследия

корифеев отечественной науки М. В. Ломоносова, Д. И. Менделеева, А. М. Бутлерова.

Отечественная химия была материалистической и вела постоянную борьбу со всякими идеалистическими течениями, такими, как энергетическая школа Оствальда, и другими. Она сохранила эти традиции до наших дней. Когда начала проникать в современную химию вредная для науки идеалистическая по своему существу, так называемая «теория резонанса», то она была разоблачена и получила достойный отпор и была исключена из обихода советских химиков, как лженаука. Эта теория имела поползновение проникнуть и в химию комплексных соединений. Я. К. Сыркин даже предложил «теорию» трансвлияния, исходя из основных положений «резонанса». Некоторые наши товарищи попытались воспользоваться так называемой «теорией резонанса», но вскоре они убедились, что эта «теория» совершенно несостоятельна и находится в противоречии с фактами, и поэтому отбросили ее как непригодную.

И. И. Черняев на методическом семинаре в ИОНХ АН СССР по этому поводу сказал так: «Теория» резонанса есть не шаг вперед, а наоборот — шаг назад в развитии науки, причем в некоторых отношениях эта «теория» дает простор для произвольных построений гораздо больший, чем старые теории радикалов и типов».

Вам известно также и то, что эта «теория» предлагалась Ленинградскому совещанию по химии комплексных соединений, но каждый раз она отвергалась, как несостоятельная. Тем не менее надо признать, что химики-комплексники боролись с этой лжетеорией недостаточно активно и настойчиво. Полное разоблачение этой «теории» и исключение ее из обихода химиков стало возможным лишь после проведения совещания по химическому строению органических соединений.

Отечественная неорганическая химия в первой половине двадцатого века дала советской и мировой химической науке таких выдающихся ученых, как Н. С. Курнаков и Л. А. Чугаев. Они положили основание для развития химии комплексных соединений в нашей стране; их глубокие, оригинальные исследования в настоящее время по праву называются классическими исследованиями.

Огромные достижения Н. С. Курнакова и Л. А. Чугаева в различных областях неорганической химии явились результатом их материалистического подхода к химическим процессам, осуществления единства теории и практики в своих исследованиях, настойчивого отстаивания приоритета и достижений отечественной науки и своих собственных. Из всего вышесказанного видно, что нам есть чему и есть у кого учиться и есть кому подражать.

Н. С. Курнаков и Л. А. Чугаев считали, что предложенная цюрихским ученым А. Вернером координационная теория заслуживает внимания и поддержки, как самая передовая теория, позволяющая решить многие вопросы химии комплексных соединений, но они слепо ей не доверялись. Вскоре Н. С. Курнаков, а затем и Л. А. Чугаев показали своими исследованиями слабые стороны координационной теории А. Вернера, хотя она и в наши дни не утратила своего значения.

Открытие и обоснование И. И. Черняевым закономерности трансвлияния, как это правильно, на мой взгляд, написано в докладе Оргкомитета, — есть дальнейший шаг вперед по пути развития советской химической науки и творческое следствие плодотворной научной деятельности русских химиков предшествующей эпохи.

Закономерность трансвлияния И. И. Черняева является крупным научным обобщением. Она является одним из направлений теории химического строения соединений А. М. Бутлерова, применительно к неорганиче-

ским соединениям высшего порядка (комплексным), открывающим пути для синтеза веществ с наперед заданным составом, строением и свойствами. Эта закономерность должна получить дальнейшее распространение на комплексные соединения неплатиновых металлов и служить основным инструментом для их синтеза.

Значение закономерности трансвлияния для практики очень велико. На ее основе были синтезированы многочисленные комплексные соединения платиновых металлов. Некоторые из этих соединений были использованы для разработки новых и усовершенствования существующих технологических схем получения платиновых металлов из новых видов сырья и при создании новых аналитических методов для контроля производства.

Все это говорит о большом значении этого открытия для науки и практики и о необходимости дальнейшей теоретической разработки закономерности трансвлияния.

Из сказанного видно, что основной задачей нашего совещания является мобилизация всех сил химиков-комплексников на решение проблем, связанных с дальнейшим развитием теории закономерности трансвлияния как путем синтеза новых комплексных соединений, так и с помощью применения современных физико-химических и физических методов (электрических, магнитных, кристаллооптических, рентгеноструктурных и т. д.), а также с постановкой работ по термохимии и термодинамике комплексных соединений, используя для этой цели комплексные соединения не только платиновых, но и неплатиновых металлов, с широким применением внутрисферных заместителей различного состава и строения.

Закономерность трансвлияния выявлена и убедительно показана на соединениях двух- и четырехвалентной платины. Она наблюдалась также на соединениях родия, иридия, кобальта, хрома и др. Ясно, что для решения вопросов в области химии неплатиновых металлов требуется прежде всего планомерная исследовательская работа.

В докладе А. А. Гринберга правильно отмечено, что учение о трансвлиянии является детищем советской химии. Быстрое и плодотворное развитие этого учения стало возможным лишь в условиях, созданных в нашей стране.

Если сравнить результаты, достигнутые школой Л. А. Чугаева — И. И. Черняева, с работами в той же области за рубежом, то легко увидеть, что труды ученых капиталистических стран отличаются отсутствием такой объединяющей идеи; их кратко можно охарактеризовать как чистую неприкрытую эмпирику. Отсюда понятна ведущая роль школы химиков-неоргаников Л. А. Чугаева — И. И. Черняева не только внутри Советского Союза, но и вне его, и назревшая необходимость обсуждения положения дел в области разработки проблем, связанных с трансвлиянием.

Когда я говорю о дальнейшей разработке проблемы трансвлияния, я имею в виду в первую очередь получение и исследование комплексных соединений различных металлов (как в водных, так и в неводных растворах) и изучение свойств комплексных соединений современными физико-химическими и физическими методами как в твердом состоянии, так и в растворах.

Хочу отметить ошибочное положение, выставленное Оргкомитетом в его докладе на стр. 13, абзац третий «Исследование рентгенограмм в принципе может заменить определение строения молекулы химическими путями».

Это положение с методологической стороны неверно, так как нельзя рентгеноструктурным анализом заменить все многообразие и богатство химического исследования. Этот анализ может дать очень много интересных

данных по расстояниям между внутрисферными заместителями и центральным атомом металла для веществ в твердом состоянии, но заменить химические исследования по строению комплексных молекул, конечно, не может.

Имеются ошибки и неточности и в докладах, представленных на этом совещании, которые следует исправить.

Несколько слов о поляризационных методах. Поляризационные представления, за которые так ратует А. А. Гринберг, по моему мнению, содержат методологическую ошибку, которая заключается в том, что здесь не выполняется одно из положений, на которое указывал В. И. Ленин: «Диалектика вещей создает диалектику идей, а не наоборот»¹.

В данном случае все построения базируются в значительной части не на фактах, не на прямых экспериментальных данных, а на множестве допущений при расчетах, которые в конечном счете не отображают реального явления и никоим образом не характеризуют трансвлияния. Это положение необходимо обсудить и дать ему оценку. Очень желательно, чтобы по этому поводу высказались участники совещания — специалисты, работающие в этой или смежной области науки.

Если совещание не рассмотрит состояния химии комплексных соединений и открытой закономерности трансвлияния И. И. Черняева с методологических позиций, не разработает конкретный перспективный план научно-исследовательских работ по этой проблеме для работающих в этой области и не укажет пути для установления природы и количественной характеристики трансвлияния, задачи, поставленные перед данным совещанием, выполнены не будут.

Поэтому все усилия участников совещания должны быть направлены на решение основных кардинальных вопросов, касающихся закономерности трансвлияния, а не на частные краткие сообщения и обсуждение отдельных вопросов, которые могут только отвлечь внимание участников совещания от основных задач, стоящих перед этим совещанием.

А. Н. Фрумкин (Москва)

Я сообщу результаты некоторых работ, которые проводились в Институте физической химии и на кафедре электрохимии МГУ. Как показала впервые Т. А. Крюкова, при электровосстановлении анионов на ртутном катоде наблюдается аномальная зависимость силы тока от потенциала, а именно — при переходе в область отрицательных зарядов сила тока вместо того, чтобы возрастать по мере увеличения наложенного напряжения, начинает падать и может дойти до нуля. Лишь при очень высоких отрицательных потенциалах наблюдается новое возрастание силы тока. Это явление впервые было изучено на анионе $S_2O_8^{--}$; оно объясняется отталкиванием отрицательно заряженных ионов от отрицательно заряженной поверхности электрода, которое мешает приближению реагирующих частиц к металлу и прохождению тока. Такие же явления наблюдались Г. М. Флорианович при восстановлении ряда комплексных анионов металлов платиновой группы, как то: $PtCl_4^{--}$, $PtCl_6^{--}$, $IrCl_6^{--}$, $RhCl_6^{--}$. Прибавление в раствор постороннего электролита, в особенности если он содержит поливалентные катионы, приводит к исчезновению этого эффекта или к сужению области потенциалов, в которой он наблюдается, так как отрицательные заряды поверхности экранируются притянутыми катионами и отталкивание восстанавливаемых анионов делается менее заметным. Описанные явления могут быть объяснены на основе теории замедленного

¹ В. И. Ленин. Философские тетради. Партиздат, Москва, 1933, стр. 189.