

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»<sup>1</sup>.

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 восстанавливающихся анионов делается менее заметным. Описанные явления могут быть объяснены на основе теории замедленного

<sup>1</sup> В. И. Ленин. Философские тетради. Партиздат, Москва, 1933, стр. 189.

разряда. Однако при изучении электровосстановления соли  $K_2Pt(NO_2)_4$  Н. В. Николаевой и В. Пресняковой были обнаружены новые эффекты, которые, казалось, не укладываются в рамки теории. А именно,  $K_2Pt(NO_2)_4$  весьма медленно восстанавливается на ртутном капельном электроде, если в растворе не имеется посторонних электролитов и концентрация его мала. При прибавлении, например, хлористого калия наблюдается возрастание силы тока, однако не только при тех потенциалах, при которых поверхность заряжена отрицательно, но и при положительном заряде поверхности. Дальнейшие исследования показали, что явление это связано с объемной химической реакцией, а именно, анионы  $Pt(NO_2)_4^{--}$  реагируют с ионами хлора в растворе, причем часть нитрогрупп, очевидно, замещается на хлор; образующиеся при этом анионы обладают большей реакционной способностью, чем исходные анионы  $Pt(NO_2)_4^{--}$ , что приводит к повышению силы тока. Действие посторонних анионов возрастает в последовательности:



что, повидимому, согласуется с результатами других наблюдений.

Сила тока восстановления возрастает при хранении раствора  $K_2Pt(NO_2)_4$  с добавкой KCl постепенно, достигая через некоторое время максимального значения, и далее снижается. Наиболее вероятно, что первым продуктом замещения является анион  $Pt(NO_2)_2Cl_2^{--}$ , а дальнейшее снижение силы тока соответствует замещению оставшихся нитрогрупп ионами хлора.

Мне представляется, что измерение поляризационных кривых восстановления анионов на капельном ртутном электроде окажется весьма чувствительным методом для исследования химических реакций в растворах комплексных анионов.

### Г. В. Божий (Москва)

В области химии наша дискуссия является второй. Интересно сразу же отметить, что в тексте докладов нет никаких ссылок на первую дискуссию «Состояние теории химического строения в органической химии», хотя темы обеих совещаний чрезвычайно близки и вряд ли вообще целесообразно разрывать их искусственным образом.

Я позволю себе начать свое выступление именно с сопоставления этих двух дискуссий. Условия, которые существовали в области органической химии, существенно отличались от условий в области неорганической (или уже — в области химии комплексных соединений). В области органической химии получила распространение порочная идеалистическая теория резонанса, проникшая к нам с Запада.

В области неорганической химии такого положения не было. Закономерность трансвлияния — отечественного происхождения. Она была открыта и развита в Советское время и почти никем явление трансвлияния не отвергалось.

На моей памяти было только одно давнишнее выступление И. А. Казарновского, в котором ставился под сомнение приоритет открытия и его значение, да неудачная попытка Я. К. Сыркина «теоретически» доказать, что эффект трансвлияния является кажущимся эффектом, связанным с представлением о «дис-закреплении». Оба эти выступления не имели сколько-нибудь широкого распространения и по существу не оказали никакого влияния на развитие работ по трансвлиянию. По вопросу о трансвлиянии скорее можно говорить лишь о его недооценке, о замалчивании этого явления, но не о его критике.