

## О реакциях окисления комплексных соединений платины.

Статья первая<sup>1)</sup>.

Окисление при помощи перекиси водорода и озона.

Л. А. Чугаев и В. Г. Хлопин.

Обработал и составил Э. Фрицман.

„Среди многочисленных типичных реакций, получивших широкое применение к изучению органических соединений, как известно, особенно выдающуюся роль играют реакции окисления, обратившие на себя общее внимание уже в самом начальном периоде развития органической химии. Напомним, что реакции окисления привели не только к возможности по желанию обогащать молекулы органических тел кислородом, вводя в них водные остатки, создавая карбоксильные группы и т. д., но и позволили осуществлять постепенное расщепление сложной химической молекулы на более простые и потому более доступные непосредственному изучению частицы, сохраняющие, притом, известные черты химического строения исходного вещества“.

„Путем систематического изучения подобных реакций на объектах, уже известных, удалось установить ряд замечательных правильностей, которые являются неоцененным вспомогательным средством при определении химической структуры новых или мало изученных углеродистых соединений“.

„Стоит вспомнить о той роли, которую сыграло в органической химии применение таких окислителей, как азотная кислота и хромовый ангидрит, особенно же окислители, менее энергично действующие и в меньшей степени изменяющие основные черты химического строения исходной молекулы: перманганат, употребление которого в надлежащих условиях привело Е. Е. Вагнера к открытию его классического метода, а в самое последнее время озон, введенный Гарриесом, и надбензойная кислота, предложенная Н. А. Прилежаевым. В от-

<sup>1)</sup> Введение и общая часть относительно окисления перекисью водорода была набросана самим Л. А. Чугаевым и отмечена ковычками.

дельных случаях ценные услуги оказали и другие окислители, напр. кислород воздуха, перекись водорода, перекись марганца, перекись свинца, кислота Каро и другие“.

„Тесная аналогия, несомненно существующая между органическими соединениями и комплексными соединениями минеральной химии, заставляет и для этих последних искать и систематически исследовать такие общие реакции, которые позволяли бы осуществлять взаимные переходы между отдельными индивидуумами (и группами таковых) и определять строение этого рода веществ с той же степенью легкости и с той же определенностью, как это мы можем делать в области органической химии“.

„Между тем число таких общих и успешно применяемых реакций — для комплексных соединений — весьма ограничено. Наибольшее значение здесь имеют реакции присоединения и отщепления, гидролиза и дегидратации и замещения. Но применимость каждой из этих групп реакций ограничена здесь сравнительно узким кругом. В последнее время, благодаря блестящим стереохимическим исследованиям А. Вернера, к этим реакциям присоединился еще процесс расщепления на оптические антиподы соединений, обладающих диссиметрией молекулы“.

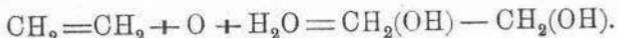
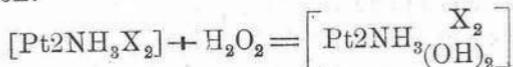
„Относительно реакций окисления в применении к комплексным соединениям пока еще очень мало известно. Наиболее интересные факты, сюда относящиеся, касаются условий образования комплексов кобальта и отчасти хрома, причем здесь дело идет преимущественно о процессах аутоксидации. Но и для этих случаев механизм реакций и правильности, которым они подчиняются, почти еще не исследованы, так как соответствующими химическими процессами до сих пор пользовались почти исключительно, как средствами для получения различных кобальтиаковых и хромиаковых соединений. Роль этих реакций оставалась чисто служебной“.

„Еще меньше известно об окислительных процессах в применении к комплексным соединениям платиновых металлов“.

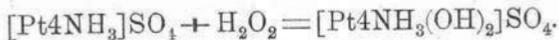
„Цель настоящей работы, предпринятой в связи с рядом других аналогичных исследований, намеченных в нашей лаборатории, и заключается в пополнении этого пробела, прежде всего по отношению к соединениям основного металла данной группы — самой платины“.

„В качестве окислителей были избранны: перекись водорода, озон, соли надсерной кислоты, а в некоторых специальных случаях и свободный кислород. Более систематически было изучено отношение ряда комплексных соединений к перекиси водорода и озона. Эта часть работы была выполнена главным образом совместно с В. Г. Хлопиным. Окисление с помощью других окислителей, главным образом персульфатов и свободного кислорода, изучение которого было выполнено совместно с И. И. Черняевым, составит предмет второго сообщения, которое в ближайшем будущем также появится в печати“.

„При действии перекиси водорода на соединения двухвалентной платины, последняя, как правило, переходит в четырехвалентное состояние. При этом, если только в условиях реакции исключена возможность образования свободного галоида, к каждому атому платины присоединяется по две гидроксильных группы. Происходящая при этом реакция таким образом, *mutatis mutandis*, аналогична перманганантной реакции Е. Е. Вагнера, где присоединение двух водных остатков совершается по месту двойной связи:



„Первый случай подобного окисления был отмечен Клеве. По его наблюдениям, при действии перекиси водорода соли I основания Рейзе переходят в соответствующие соли платидигидроксо-тетрамина:



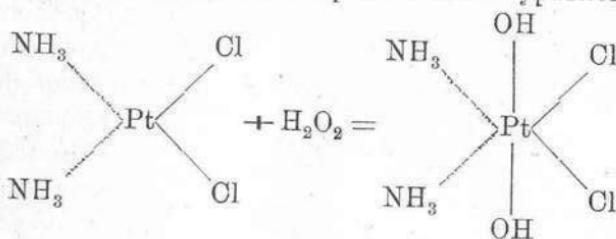
Этот факт был позднее подтвержден А. Вернером“.

„По нашим опытам, совершенно аналогичным образом ведут себя изомерные соли, отвечающие общей формуле  $[\text{Pt}.2\text{NH}_3\text{Cl}_2]$ . Именно из соли Пейроне, при нагревании с разбавленной перекисью водорода, получается дигидроксо-соединение

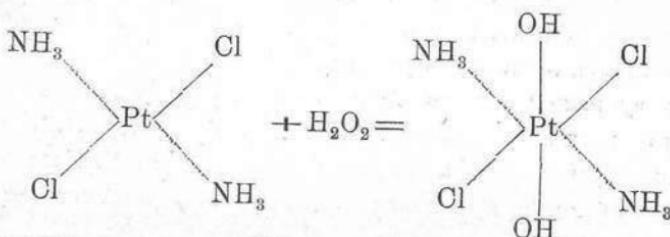


подобно исходному веществу принадлежащее к типу неэлектролитов“.

„Это превращение можно выразить таким уравнением:

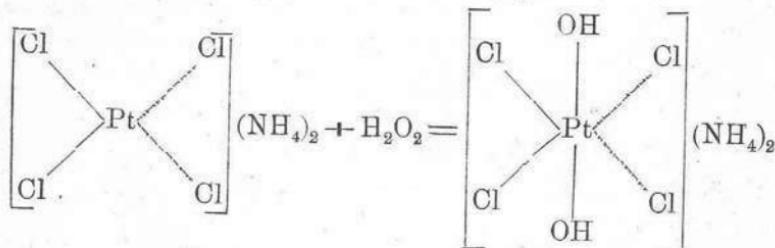


„Подобным же образом относится к перекиси водорода и хлорид II основания Рейзе, причем продуктом реакции является изомер (стереоизомер по А. Вернеру) предыдущего соединения:

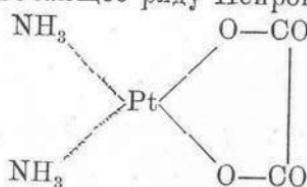


описанный в свое время Жераром“.

„В особых условиях, именно в присутствии избытка углекислого аммония, перекись водорода гладко присоединяется также к хлорплатиниту аммония, причем последний переходит в аммонийную соль дигидроксо-тетрахлор-платиновой кислоты (дигидроксо-тетрахлор-платинат аммония):



Не совсем еще законченные опыты одного из нас (Л. А. Чугаева) показывают, что аналогичным образом относится оксалато-соединение, отвечающее ряду Пейроне:



а также ряд производных органических аминов (моноаминов и этилендиамина). Об этих работах будет опубликовано в отдельной статье<sup>1)</sup>“.

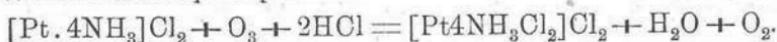
„Совокупность всех этих фактов заставляет считать рассматриваемую реакцию общей в применении к ряду соединений двухвалентной платины“.

„Интерес, связанный с ее изучением, еще повышается тем обстоятельством, что, благодаря ей, удалось найти удобный прием для получения некоторых гидроксо-соединений, ранее представлявшихся мало доступными“.

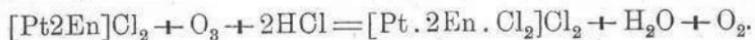
Окисление озоном было нами изучено в кислой и щелочной среде. При пропускании тока озонированного кислорода через водные растворы хлороплатинитов калия и аммония, очень скоро начинается образование соответствующих хлороплатинатов, постепенно выделяющихся в виде осадка:



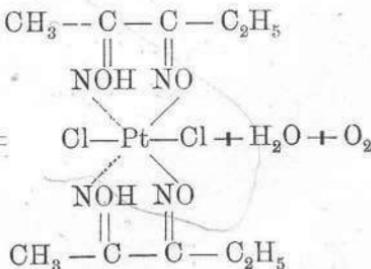
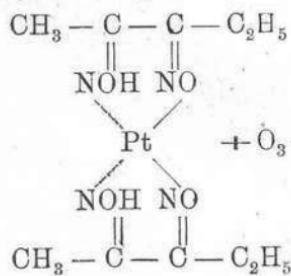
Подобным образом хлорид I основания Рейзе переходит в хлорид плати-дихлор-тетрамина:



Аналог соли I основания Рейзе плато-диэтилен-диаминахлорид в этих же условиях превращается в хлорид плати-дихлор-диэтилендиамина:



Наконец плато-метил-этил-глиоксимин под влиянием озона в кислом растворе дает соответствующий дихлорид. Эта реакция, следовательно, является совершенно аналогичной той, которая характеризует платодиоксимины, способные присоединять бром и образовывать дигалогениды  $\text{PtD}_2\text{H}_2\text{Br}_2$ .

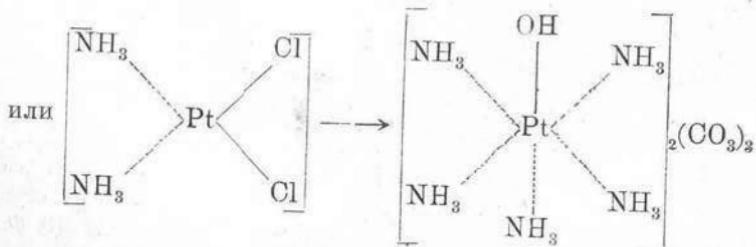
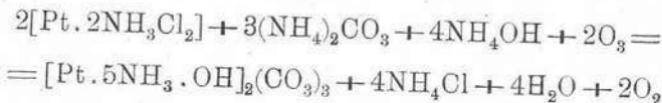


1) К сожалению я не мог найти материалов относительно этих работ и, таким образом, соответствующая статья не может быть мною составлена (9. Ф.).

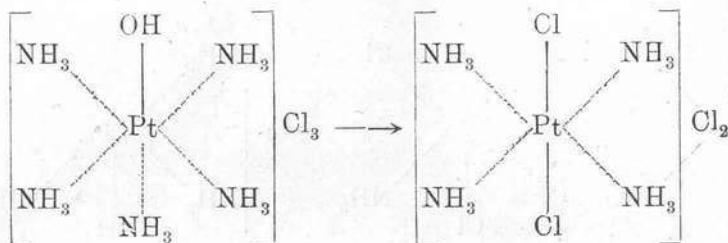
Из этого следует, что при действии озона в соляно-кислой среде на соединения двухвалентной платины, валентность центрального атома увеличивается до 4 и два атома освободившегося хлора внедряются вследствие этого во внутреннюю координационную сферу, другими словами к каждому атому платины присоединяется по два атома хлора.

Если же окисление озоном вести не в кислой, а в щелочной среде, например в присутствии углекислого аммония, то реакция протекает гораздо сложнее и разнообразнее, причем большое влияние имеет структура окисляемого комплексного соединения. В этом отношении очень интересно окисление изомерных дихлорплатодиаминов, хлорпдов Пейроне и II основания Рейзе.

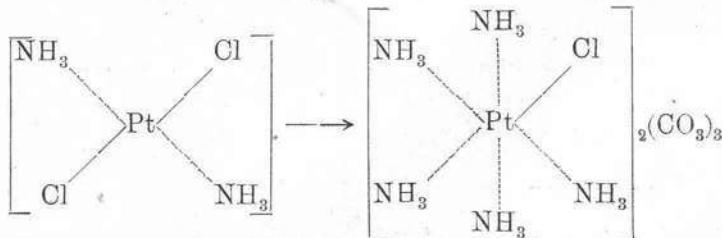
При действии озона на цис-изомер, т. е. на хлорид Пейроне, в присутствии углекислого аммония, происходит очень своеобразная реакция окисления, приведшая в свое время к открытию совершенно нового ряда платигидроксопентаминовых соединений; при этом присутствие углекислого аммония играет существенную роль, так как без него реакция протекает иначе и в результате получается сложная смесь различных продуктов. Роль углекислого аммония, по всей вероятности, заключается главным образом в удалении образующегося пентаминового соединения из круга взаимодействующих веществ в виде трудно растворимого соединения. В результате окисления валентность центрального атома платины увеличивается, гидроксильные и аммиачные группы присоединяются и частично замещают симметрично расположенные атомы хлора. Эта сложная реакция, пока подробно не изученная, может быть выражена схематически следующим образом:



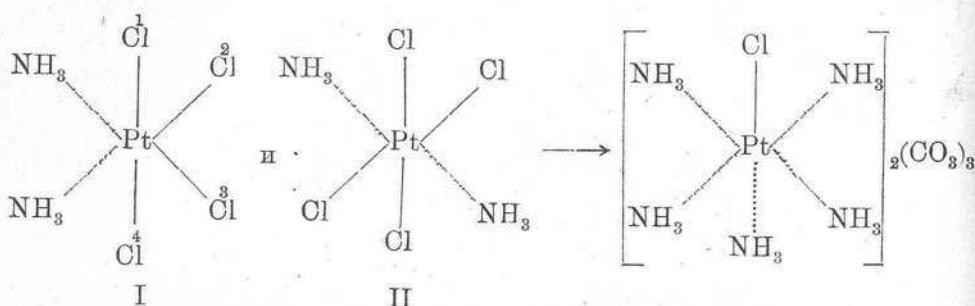
Следовательно, здесь оба атома хлора одинаково способны к замещению, а присоединившаяся к центральному атому платины гидроксильная группа, под влиянием пяти амиачных групп, приобретает очень большую устойчивость, так что все попытки заместить ее хлором до сих пор не увенчались успехом, и только при высокой температуре ( $150^{\circ}$ ) хлористый водород вызывает отщепление одной молекулы аммиака с образованием дихлортетраамминхлорида



Если же взять транс-изомер, хлорид II основания Рейзе, и обработать озоном в присутствии углекислого аммония, то происходит аналогичное окисление, с тою характерной разницей, что порядок замещения атомов хлора иной: один атом хлора, благодаря большей неустойчивости трансконфигурации, является более подвижным, сравнительно легко может переходить во внешнюю сферу, и в данном случае замещается группой  $\text{NH}_3$ , вследствие своей большой реакционной способности; другой же атом хлора является более устойчивым, с меньшей реакционной способностью, и потому не замещается, оставаясь во внутренней сфере. В итоге получается соединение  $[\text{Pt} \cdot 5\text{NH}_3 \cdot \text{Cl}] \text{Cl}_3$ , в котором хлор внутренней сферы чрезвычайно устойчив и не замещается другими атомами или радикалами (за исключением гидроксила, при действии  $\text{KOH}$ ,  $\text{KCN}$  и  $\text{NH}_4 \cdot \text{OH}$ )



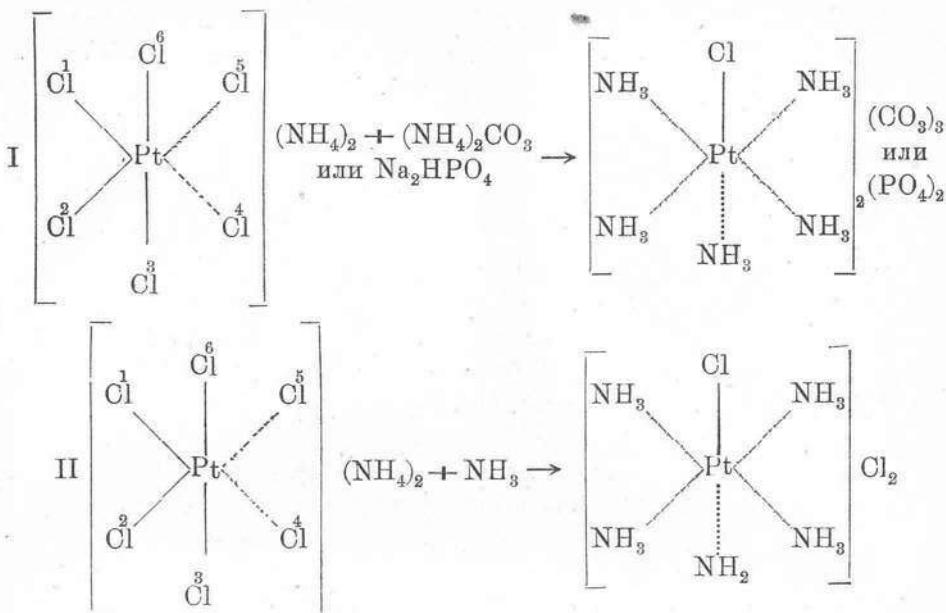
В связи с этим фактом, отметим здесь аналогичные явления, связанные исключительно с явлениями замещения, наблюдаемые при получении пентаминовых соединений другими способами<sup>1)</sup>. В этом отношении большой интерес представляет тот факт, что при действии углекислого аммония на изомерные плати-тетрахлордиамины, т. е. на цис-хлорид Клеве и транс-хлорид Жерара, получается один и тот же главный продукт хлорпентамин карбонат:



Из литературы известно, что в цис-соединении (I) хлор ведет себя как  $\text{Cl}_3\cdot\text{Cl}$ , а в транс-соединении (II) — как  $\text{Cl}_2\cdot\text{Cl}_2$ , что хорошо понятно и с Вернеровской точки зрения. Следовательно, в первом случае главный продукт реакции, пентаминовое соединение, является нормальным продуктом, ибо три атома хлора в равной степени замещаются аммиачными группами, а один атом хлора остается без изменения, т. е. атомы хлора 2 и 3 как бы находятся в положении цис, а атомы хлора 1 и 4 в положении транс, причем один из последних более деятелен, другой менее деятелен. Образование того же продукта из транс-хлорида (II) является более сложным. Во всяком случае реакции эти подробнее не изучены. Надо надеяться, что исследование относительных количеств главного и побочных продуктов, относительных скоростей реакций, изучение всех остальных продуктов даст ценные указания относительно сущности механизма этих реакций.

Такое же соотношение мы имеем и при взаимодействии хлороплатината аммония с углекислым аммонием, с двузамещенным фосфорнокислым натрием и с жидким аммиаком:

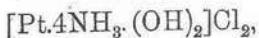
1) Zeit. f. anorg. u. allgem. Chem. 137, S. 22, 19, 21 и 18 (1924).



Кроме главного продукта, пентаминового соединения в I случае и хлорида амидохлортетраамина в II случае, образуется и гексаминовое соединение, хотя в различных количествах, в зависимости от того, чем действуют на исходное вещество. И здесь выступает та же картина. Парные атомы хлора 1,2 и 5,4 находятся как бы в цис-положении и легко замещаются аммиачными группами, тогда как атомы хлора 3,6 находятся как бы в транс-положении, причем один из них замещается аммиачной или амидной группой, а другой остается без изменения, приобретая во всех описанных случаях чрезвычайную устойчивость.

Итак, мы имеем во всех только что разобранных случаях чрезвычайно интересное явление удивительной пассивности одного из атомов хлора, всегда связанной с транс-положением, как в хлоридах II основания Рейзе, солях Клеве и Жерара (парное транс-положение), так и в хлороплатинатах.

Далее, если мы обратимся к хлориду I основания Рейзе  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{Cl}_2$  и подвернем его окислению озоном в тех же условиях, то в результате мы получим соединение



т. е. происходит присоединение двух гидроксильных групп.

Наконец, если озонированный воздух пропустить в раствор плато-метил-этил-глиоксимина в едком натре, то реакция протекает тоже иначе, чем в кислой среде. Как известно, плато-диоксимины отличаются своим отношением к щелочам: они растворяются в них с буровато-желтым цветом, образуя солеобразные соединения. В данном случае удалось впервые выделить такое солеобразное соединение в виде желтого кристаллического вещества и установить путем титрования, что на 1 мол.  $\text{PtD}_2\text{H}_2$  присоединяется 1 атом натрия. Если такой буровато-желтый раствор солеобразного соединения упомянутого глиоксимина окислять озоном, то раствор быстро обесцвечивается, образуя видимо новое соединение, состав которого не определен.

Из этих немногих данных можно вывести заключение, что реакция окисления озоном в щелочной среде подобна реакции окисления перекисью водорода, причем к центральному атому присоединяются две гидроксильные группы, при наличии достаточного числа амиачных групп во внутренней сфере; при недостаточном же числе амиачных групп, происходит присоединение таковых и замещение таковыми, при условии, конечно, что в реакционной среде находятся свободные ионы гидроксина и аммония.

Во всяком случае эти интересные наблюдения над окислением комплексных соединений озоном и затронутые в связи с этим вопросы далеко не закончены и требуют дальнейшего изучения и надо надеяться, что, в будущем, озонный метод окисления окажется в химии комплексных соединений таким же прекрасным средством определения структуры сложной молекулы, каким он является в органической химии, благодаря работам Гаррисса, ибо эти начатые Л. Чугаевым исследования открывают нам дорогу в совершенно новую, многообещающую область.

### Часть экспериментальная.

#### I. Действие перекиси водорода.

Для реакций окисления всюду применялась 10% перекись водорода (разбавленная 30% Мерка), которую заставляли действовать на различные комплексные соли в водной среде.

1. При действии перекиси водорода на холоду на водный раствор хлороплатинита аммония в присутствии углекислого

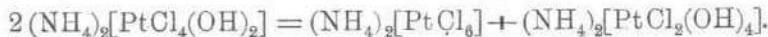
аммония или на раствор хлороплатинита калия в присутствии хлористого аммония и углекислого аммония моментально получается кристаллический осадок оранжевого цвета, который по данному анализа соответствует составу  $[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2](\text{NH}_4)_2$ .

Для  $\text{PtCl}_4\text{N}_2\text{H}_{10}\text{O}_2$

Вычислено: Pt 47,91%; Cl 34,89%; N 6,88.

Найдено: Pt 48,16; 47,86%; Cl 35,00%; N 7,13.

При нагревании полученное соединение в водной среде распадается согласно следующему уравнению:



Если на водный раствор дигидроксохлороплатината аммония подействовать первым основанием Рейзе, то получается вещество розового цвета, растворимое в воде, состава

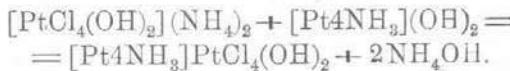


для которого анализ дал:

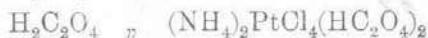
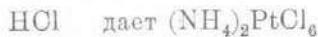
Вычислено: Pt 61,54%; N 8,83%.

Найдено: Pt 61,51%; N 9,08%.

Следовательно, здесь протекает следующая обменная реакция:



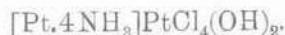
В соединениях  $(\text{NH}_4)_2[\text{PtCl}_4(\text{OH})_2]$  и  $[\text{Pt}4\text{NH}_3]\text{PtCl}_4(\text{OH})_2$  гидроксил легко выменивается на кислотный остаток при непосредственном действии на них вычисленным количеством кислоты, так, напр.,



Последние две соли очень легко растворимы и поэтому для анализа они предварительно были переведены в более трудно растворимые соединения



взаимодействием с I основанием Рейзе. Те же соединения получаются и при действии соответствующих кислот на



Анализ этих соединений дал следующие числа:

для  $[Pt \cdot 4NH_3]PtCl_4(HSO_4)_2 - 4H_2O$ .

Вычислено: Pt 45,04%; S 7,40%.

Найдено: Pt 45,06%; S 7,58%.

для  $[Pt \cdot 4NH_3]PtCl_4(H_2O_4)_2 - 3H_2O$ .

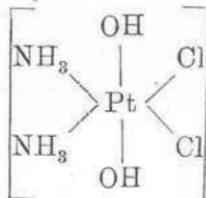
Вычислено: Pt 46,9%; Cl 17,06%.

Найдено: Pt 47,2%; Cl 16,98%.

Заместить металлом водород в кислотном остатке у этих соединений до сих пор не удалось.

Попытки получить соли, содержащие хлор и бром в отношении, соответствующем  $PtCl_4Br_2$ , тоже не удались. Опыты с азотной кислотой были также неудачны.

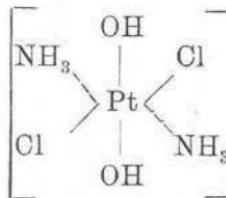
2. При действии перекиси водорода на соль Пейроне  $[Pt \cdot 2NH_3Cl_2]$ , при нагревании и частом взбалтывании реакционной смеси, окисление протекает в течение получаса и образуется вещество следующего состава, подтвержденного анализом:



Вычислено: Pt — 58,40%; Cl 21,23.

Найдено: Pt — 58,40%; Cl 21,01.

3. При действии же перекиси водорода на хлорид II основания Рейзе получается изомерное гидроксо-соединение состава



Вычислено: Pt 58,41%.

Найдено: Pt 58,44%.

4. Наконец, при действии перекиси водорода на хлорид I основания Рейзе, по данным Клеве и Вернера, образуется соединение  $[Pt \cdot 4NH_3(OH)_2]Cl_2$ .

## II. Действие озона.

### а. В кислой среде.

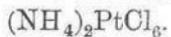
1. Если в раствор хлороплатинита калия, подкисленный соляной кислотой, пропускать ток озонированного воздуха, то вскоре появляется желтый кристаллический осадок, трудно растворимый в воде. Микроскопическое исследование показало тожество осадка с хлороплатинатом калия, что и было подтверждено анализом. Для этого выделившийся осадок отфильтрован, промыт спиртом и высушен при 80—90°. Для анализа венчестро прокаливалось в платиновом тигле с содой, сплав высушивался водой, подкисленной азотной кислотой, и затем отфильтровывалась платина; в фильтрате определялся хлортитрованием по Фольгарду.



Вычислено: Pt 40,12% Cl 48,80%.

Найдено: Pt 40,09% Cl 48,83%.

Заменяя в предыдущем опыте хлороплатинит калия хлороплатинитом аммония и действуя озоном в тех же условиях, получаем хлороплатинат аммония, что установлено микроскопическим исследованием и анализом.



Вычислено: Pt 43,92%.

Найдено: Pt 44,03%.

2. При пропускании тока озона в водный раствор хлорида I основания Рейзе выделяется осадок, который затем был перекристаллизован из горячей воды, высушен и проанализирован.

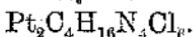


Вычислено: Pt 48,15%.

Найдено: Pt 48,80%.

3. Интерес представляло отношение аналога соли I основания Рейзе, хлористого плато-диэтилендиамина к озону. Как известно, соль эта получается при нагревании хлористого плато-диэтилендиамина с водным раствором этилендиамина до растворения. Избыток этилендиамина был удален нагреванием, затем охладившийся раствор профильтрован и непосредственно применен для озонирования. По окончании воздействия озоном, к полученному раствору, в котором можно было предположить образование хлорида-плати-дихлор-диэтиленди-

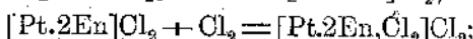
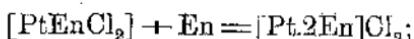
мива, аналогично предыдущему случаю (2), был прибавлен раствор хлороплатината калия; образовавшийся осадок отфильтрован, промыт и высушен до постоянного веса. Анализ осадка дал следующее:



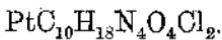
Вычислено: Pt 53,98%.

Найдено: Pt 53,67%.

Следовательно реакции следующие:



4. Плато-метил-этилглиоксимий получен из хлороплатината калия и метилэтилглиоксимиа в виде длинных иголочек (из бензола) темно-бурового цвета с своеобразным металлическим блеском. Соединение это растворено в крепкой уксусной кислоте; к раствору прибавлена соляная кислота и затем пропущен ток озона; выделившийся осадок, предварительно высушенный в вакууме при обыкновенной температуре, проанализирован на азот.



Вычислено: N 10,7%

Найдено: N 10,97%

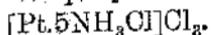
Следовательно к  $\text{PtD}_2\text{H}_2$  присоединились два атома хлора во внутреннюю сферу, с образованием соединения  $\text{PtD}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ .

### б. В щелочной среде.

1. Если пропускать ток озона в смесь из 1 гр. хлорида Пейроне, 2 гр. углекислого аммония, 15 кб. см. воды, 5 кб. см. крепкого аммиака, то очень быстро ярко-желтый цвет осадка начинает бледнеть и по прошествии 2—3 часов переходит в белый. Тогда ток озона прекращают и полученный белый осадок, в котором местами попадаются не прореагировавшие кристаллики соли Пейроне, отфильтровывают, промывают несколько раз водой; затем этот нечистый карбонат растворяют в уксусной кислоте, при чем небольшая примесь непрореагировавшей соли Пейроне остается нерастворенной; последнюю отфильтровывают и из фильтрата осаждают соответствующий хлорид, прибавляя соляной кислоты концентрации  $1\%$ . Для получе-

ния, совершенно однородного и чистого вещества, осажденный сырой хлорид перекристаллизовывается из горячей воды, с прибавлением нескольких капель соляной кислоты или в виде блестящих игл, или в виде ромбических пластинок. Как известно, описанная реакция и метод исторически привели к открытию ряда пентаминовых солей. Свойства получающегося здесь хлористого гидроксопентамина платины подробно описаны в одной из предыдущих статей<sup>1)</sup>. Здесь мы только добавим, что образование нерастворимого в воде и кислотах, но растворимого в щелочах, сульфата при действии серной кислоты или ее солей на раствор хлорида является чрезвычайно чувствительной реакцией, позволяющей обнаружить небольшие количества пяти- и шести-аммиачных соединений платины в присутствии больших количеств четырех-аммиачных соединений: 1 мгр. хлорида в 1 литре раствора еще легко может быть обнаружен с помощью этой реакции. В общем увеличение валентности платины сопровождается кроме нормальных явлений присоединения в этом случае еще реакциями замещения.

2. Если же действовать озоном на изомерное с предыдущим (соль Пейропе) соединение, т. е. на хлорил II основания Рейзе, в тех же условиях, как упомянуто выше, то образуется аналогичное соединение пентаминового ряда, с тую только разницей, что вместо гидроксила оно содержит один из первоначальных атомов хлора; это указывает на то, что один из атомов хлора в транс-положении является подвижным и обладает реакционной способностью, тогда как другой является устойчивым и инертным. Для доказательства состава образовавшегося соединения, полученный карбонат был переведен в хлорид и подвергнут анализу.



Вычислено: Pt 46,20% Cl 38,85%

Найдено: Pt 46,42% Cl 38,42%

Отношение между Pt и Cl = 1 : 3,85

3. При действии озона на хлорид I основания Рейзе в тех же самых условиях получается продукт, совершенно идентичный с Вернеровским соединением, плати-дигидроксо-тетрамин хлоридом.

1) Изв. Платин. Инст. в. 4, стр. 30—35. 1926. Zeit. f. anorg. u. allg. Chem. 137, 26—29 (1924).



Вычислено: Na 4,84; PtD<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 95,87;  
Найдено: Na 5,70; PtD<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 94,84;  
" 5,95; " 94,53.

Отношение Na: PtD<sub>2</sub>H<sub>2</sub> = 1,18 и 1,15.

Следовательно один атом натрия вступает в соединение с 1 мол. PtD<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, т. е. водород в одной из двух групп NOH, обладающих слабокислотными свойствами, замещается металлом.

Если теперь пропускать озон в щелочной раствор плато-метил-этилглиоксимина в едком натре, т. е. в раствор PtD<sub>2</sub>HNa, то реакция протекает видимо иначе, чем в кислой среде; раствор, в начале желтый, быстро обесцвечивается.

Продукты реакции ближе не исследованы и на этом обрывается это интересное наблюдение над окислением диоксимины в щелочной среде.

В заключение необходимо отметить, что анализы даны без навесок по той причине, что черновик исследования не сохранился в бумагах Л. А. Чугаева, и работа эта осталась бы потерянной, если бы у В. Г. Хлопина не нашлись итоги исследования, по которым мне удалось ее восстановить.

Кроме того, в связи с теми вопросами, которые затронуты в настоящей работе, исполненной в 1915—1916 г., невольно возник вопрос, не осталось ли каких-либо материалов относительно реакционной способности различных групп в комплексных соединениях. В связи с этим мною найдены несколько заметок относительно транс-хлора и двойных цис-и транс-хлоров, и лист, помеченный стр. 33, в котором говорится о правиле Иергенсена, о порядке отщепления аммиачных групп и его объяснение с точки зрения расположения электрических зарядов при цис-и-транс положении, о замене их гидразиновыми группами, со слабыми щелочными свойствами. [Это указывает на существование большой теоретической работы, имевшей видимо своей темой некоторые правила, наблюдавшиеся относительно реакционной способности различных групп в комплексных соединениях]. Судя по почерку, формату и бумаге, рукопись была написана после 1917 г.