

И. И. ЧЕРНЯЕВ и А. М. РУБИНШТЕЙН

О ТРИАМИНСУЛЬФИТЕ СТРОМГОЛЬМА

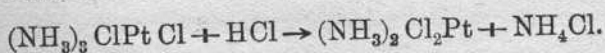
Исследование триаминсульфита было предпринято нами для решения следующих вопросов.

1. Нельзя ли при окислении триаминсульфита $(\text{NH}_3)_3\text{PtSO}_3$ перейти к хлориду триамина Клеве, так как получение триамина Клеве другими путями в экспериментальном отношении представляет большие трудности?

2. Что произойдет при окислении триаминсульфита, если в нем будет окисляться внутрисферная группа SO_3 ?

3. Нельзя ли получить при окислении триаминсульфита двухвалентной платины триамин четырехвалентной, содержащий во внутренней сфере сернисто-кислый остаток, подобный соединению Стромгольма, который, как известно, получил соединение $(\text{NH}_3)_3(\text{SO}_3)_2\text{Pt}$. Триамин Стромгольма $(\text{NH}_3)_3\text{SO}_3\text{Pt}$ мы получали по его рецепту действием аммиака на растворы моносульфита платины, причем аналитическая проверка данных Стромгольма подтвердила полностью его данные.

Для того чтобы выяснить действие кислот на триамин Стромгольма, мы растворяли триамин в соляной кислоте и действовали на раствор хлороплатинатом натрия, при этом сразу получился небольшой осадок хлороплатината аммония, который увеличивался при долгом стоянии раствора. Стромгольм, изучая действие кислот на триамин, указывает, что при действии кислот сначала остается триаминовая группировка и только после нагревания происходит отщепление аммиака. Из вышеуказанного опыта следует, что отщепление аммиака при действии на триамин кислот происходит и на холоду, так как получение хлороплатината аммония может идти только за счет аммиаков, полученных при отщеплении от триамина при действии соляной кислоты по реакции



Изучая поведение триамина при окислении, Стромгольм приходит к заключению, что при окислении триаминсульфита происходит окисление SO_3 и в растворе остаются триаминовые соединения, которые только при последующем упаривании теряют один аммиак, т. е. потеря аммиака триамином происходит после окисления SO_3 до SO_4 и является побочным

процессом, которого, следовательно, можно избежать. Для окисления он применял хромовую кислоту. Наши исследования начались с изучения окисления $(\text{NH}_3)_3\text{SO}_3\text{Pt}$ хлором; при этом окисление велось при различных условиях, иногда при долгом пропускании хлора, а иногда хлор пропускали только до тех пор, пока триаминсульфит не переходил в раствор. Если пропускать избыток хлора, то изолировать вещество, содержащее триаминную группировку, не удастся. Раствор с HCl , с $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ и др. осадка не дает. При упаривании выпадает желтый крупно-кристаллический осадок, который по анализам на платину отвечает $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$, т. е. трансдиамину. $\text{Pt} = 52.47\%$; теория в $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt} = 52.6\%$.

Если во взмученный раствор триаминсульфита пропускать хлор только до того момента, когда еще небольшая часть триаминсульфита остается нерастворенной, затем отфильтровать оставшуюся часть триаминсульфита, то после некоторого стояния, уже без упаривания, выпадает осадок, который по своим анализам отвечает второму основанию Рейзе. $\text{Pt} = 64.76\%$. Иногда получалась смесь $(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2\text{Pt} + (\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4\text{Pt}$. Отношение азота к платине практически равно 2, что проверено путем одновременного анализа на азот.

Из этих опытов можно сделать заключение, что отщепление аммиака при окислении идет не при упаривании, а происходит при самом окислении $(\text{NH}_3)_3\text{SO}_3\text{Pt}$, что подтверждается тем, что при окислении хлором, не допуская его избытка, нам удалось изолировать соль второго основания Рейзе без всякого упаривания.

Для того чтобы выяснить, не является ли отщепление аммиака при окислении хлором следствием специфического поведения хлора, который дает при окислении соляную кислоту, способную отщеплять аммиак, мы попробовали окислить триаминсульфит перекисью водорода в кислой и щелочной среде. При этом можно было ожидать получения аква- и гидрохлоридов триамина, если процесс отщепления аммиака является вторичным. При действии избытка 30% раствора перекиси водорода на триаминсульфит происходит после некоторого стояния растворение триаминсульфита. Раствор бесцветный, SO_2 не пахнет. Чтобы изолировать вещество, полученное при окислении, мы воспользовались тем, что при действии на раствор $(\text{NH}_3)_3\text{PtSO}$ хлороплатинатом натрия выпадает желтый хлороплатинат. Анализ этого хлороплатината показал, что отношение азота к платине есть 2.039, т. е. на одну платину приходится два азота. Отсюда следует, что при окислении перекисью водорода уже в самый момент окисления происходит отщепление аммиака.

Окисление в щелочной среде также показало, что при этом происходит отщепление аммиака. NaOH брался в определенном количестве на одну молекулу $(\text{NH}_3)_3\text{SO}_3\text{Pt} - 2$ молекулы NaOH , т. е. такое количество, какое требуется для окисления SO_2 . Избыток NaOH двойной. При окислении в щелочной среде триаминсульфит переходит в раствор быстрее благодаря тому, что он сильнее растворим в щелочах

и процесс окисления идет быстрее. Раствор после окисления желтого цвета.

Для того чтобы выделить полученные соединения, мы воспользовались нерастворимостью сульфата. К раствору по каплям прибавляем двадцати пяти процентную серную кислоту, при этом сразу появлялось белое облачко, которое скоро исчезало (видимо получающийся сульфат растворим в NaOH). После нейтрализации всей щелочи выпал белый кристаллический осадок.

Анализ: при просушивании соль теряет от 9.7% до 9.3%, при этом переходит в желтый цвет. Анализ на платину на сухую желтую соль: 60.52%, 60.83%. Анализ на азот, на сухую навеску: 9.15%. Отношение азота к платине 2.09, 2.11 и т. д.

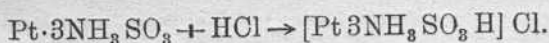
Из анализа видно, что при этом получается сульфат $(\text{NH}_3)_2\text{PtSO}_4(\text{nH}_2\text{O}_2)$, при нагревании которого происходит улетание присоединившейся перекиси водорода.

Из этих опытов мы можем сделать заключение, что и в щелочной среде, когда нет шансов для вторичной реакции, все равно происходит отщепление аммиака. Следовательно, транс-аммиак отщепляется независимо от природы окислителя и концентрации водородных ионов. В работе, которую один из нас делает сейчас совместно с В. И. Горемыкиным над окислением гидросиламиновых соединений платины, получились сходные результаты, которые своевременно будут опубликованы.

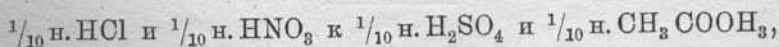
Для того чтобы определить валентность платины в сульфате, обрабатываем его крепкой HCl, при этом соль приобретает желтый цвет, переходя в соль второго основания Рейзе. Желтая соль растворялась в крепком аммиаке, аммиак нейтрализовали HCl и к раствору прибавляли K_2PtCl_4 ; при этом после некоторого стояния образовывалась зеленая соль Магнуса $[(\text{NH}_3)_4\text{Pt}] [\text{PtCl}_4]$.

Для решения вопроса, не влияет ли на растворимость триаминсульфита сила кислот, нами было проделано определение растворимости сульфита в децинормальной HCl, H_2SO_4 , HNO_3 и CH_3COOH .

Можно было представить, что растворимость зависит только от концентрации водородных ионов и не зависит от природы самой кислоты. При этом процессе можно свести к следующему схематическому уравнению:



По этой схеме мы должны были получить последовательное уменьшение растворимости триаминсульфита при переходе от



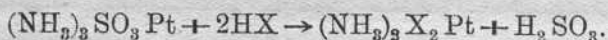
отвечающее понижению концентрации водородных ионов различных кислот.

Определение растворимости производилось в термостате при 25°. Сухой остаток определялся после прокаливании с H_2SO_4 в виде метал-

лической платины. По количеству платины производится перерасчет на процент растворимости триамина. Результаты растворимости:

Растворимость триаминсульфита	в воде	0.1113%	0.1156%
"	" " $\frac{1}{10}$ н. HCl	0.3585	0.364
"	" " HNO ₃	0.166	0.181
"	" " H ₂ SO ₄	0.259	
"	" " CH ₃ COOH	0.1139	0.1143

Результаты определения растворимости показывают, что процесс растворения не всегда идет по схеме, изображенной выше, так как для азотной кислоты по этой схеме мы должны были получить растворимость, близкую к растворимости в соляной кислоте, что опытом не подтверждается. Отсюда можно заключить, что растворимость зависит еще от природы самой кислоты, т. е. частично растворимость повышается из-за наличия реакции:



Далее мы произвели опыт определения растворимости в едком натре. Результаты растворимости 0.125%, т. е. при растворении в децинормальной NaOH растворимость $(\text{NH}_3)_3\text{SO}_3\text{Pt}$ дает очень небольшое увеличение по сравнению с растворимостью в воде, в то время как в концентрированных растворах NaOH растворение $(\text{NH}_3)_3\text{SO}_3\text{Pt}$ повышается очень значительно.

ВЫВОДЫ

1. При окислении триаминсульфита $(\text{NH}_3)_3\text{SO}_3\text{Pt}$ в первую очередь окисляется остаток SO_3 .
2. Одновременно с окислением SO_3 происходит отщепление трансаммака.
3. Благодаря этому отщеплению переход от триаминсульфита к триаминхлориду является невозможным.
4. Измерено повышение растворимости $(\text{NH}_3)_3\text{SO}_3\text{Pt}$ в $\frac{1}{10}$ н. кислотах и едком натре.

(Поступило в Редакцию 7 апреля 1934 г.)