

ОТДЕЛ ВТОРОЙ

Р. ШАРОНА

## ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ РУТЕНИЯ<sup>1</sup>

То обстоятельство, что рутений встречается в природе редко, умаляет его практическое значение, но все же он представляет интерес с разных точек зрения. Это единственный химический элемент, который обнаруживает все восемь возможных степеней валентности и в соединениях имеет сходство с  $\text{Fe}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{III}}$ ,  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{S}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Mn}^{\text{VII}}$  и  $\text{Os}^{\text{VIII}}$ .

Особенно близка его аналогия с железом, низшим гомологом, и с осмием, высшим гомологом периодической системы. Нужно заметить, что атомный вес рутения составляет почти среднее геометрическое весов железа и осмия ( $\text{Ru} : \text{Fe} = 1.821$ ;  $\text{Os} : \text{Fe} = 1.877$ ). Каково же положение рутения с химической точки зрения между осмием, который дает ярко выраженные комплексные соединения и имеет тенденцию к восьмизначности, и железом, у которого в общем тенденция к комплексообразованию слаба и имеется стремление к трехвалентности.

Когда я начал изучение рутения в 1921 г., я был поражен некоторыми его особенностями. Большая часть его комплексных соединений отклонялась от обычных типов. У рутения нет гексамина и пентамина, но есть такие соединения, как красный аммиакат  $\text{Ru}_2(\text{OH})_2\text{Cl}_4(\text{NH}_3)_7$ ; нет гексанитритов, но есть нитриты, как  $\text{Ru}(\text{NO}_2)_5\text{K}_2$  и  $\text{Ru}_2\text{O}(\text{NO}_2)_{12}\text{K}_8$ , прочные нитро-зосоединения  $\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_5\text{M}_2$  и два хлорида  $\text{RuCl}_5\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , описанные Вернером в конце его книги «Новые взгляды в области неорганической химии».

Он отметил эту изомерию как необъяснимую с точки зрения его комплексной теории. Таким образом, химия рутения, казалось, могла бы послужить испытанием для теории Вернера и, быть может, расширить ее границы.

Для того, чтобы уточнить определение валентности и координационного числа рутения в его соединениях, наиболее часто встречающихся, я должен был найти типическое соединение, притом прочное, способное кристаллизоваться и укладывющееся в хорошо изученный ряд соединений. Руте-

<sup>1</sup> R. Charonnat. Recherches sur les combinaisons complexes du ruthénium, Ann. de Chemie, 10-me série, T. XVI, 1—121 (1931), перевод А. Н. Федоровой под ред. Б. Г. Карпова.

ний-III-триоксалат калия послужил мне пробным камнем. Соотношения его с вышеупомянутыми комплексными хлоридами показали, что только один из них отвечает трехвалентному рутению. Стехиометрическое различие есть и между этими двумя солями, которое исключает изомерию. Так как эти соли получаются из раствора так называемого треххлористого рутения, следовательно этот раствор содержит рутений двух различных валентностей. Дополнительное изучение комплексных хлоридов и оксалатов показало, что рутений, кроме обычного координационного числа 6, имеет еще координационное число 8.

В этом исследовании я старался осветить как аналогии, так и различия между соединениями рутения и других трехвалентных металлов. Комплексные соединения могут быть сведены к небольшому числу типов. Сходство свойств одного типа зависит, главным образом, от природы и расположения внешних составляющих комплексного иона. Влияние центрального атома лучше всего обнаруживается при изучении скоростей реакций образования или распада. Изоморфизм и физические свойства представляют собой более надежный критерий при изучении молекулярного строения, чем химические превращения, так как эти последние могут сопровождаться неожиданными перегрузками. Можно извлечь многое поучительного, наблюдая за постепенным изменением физических и химических свойств известного типа соединений, являющихся функциями центрального атома. Такого рода изучение едва намечено для многочисленных представителей комплексных хлоридов и оксалатов. Я имею в виду впоследствии этим заняться. Наконец, я использовал исключительную устойчивость Ru-IV-нитрозопентахлорида калия для осуществления известного числа замещений, чтобы проверить, приложима ли стереохимия к рутению комплексных соединений.

Изложение моих исследований состоит из следующих отделов:

**Вступление.** Растворение рутения и техника анализа.

### Часть первая. Хлоросоли.

1. Предполагаемая изомерия комплексных хлоридов калия.
2. Хлориды рутения.
3. Рутений-III-гексахлориды; рутений-III-аквопентахлориды.
4. Пиролиз комплексных хлоридов рутения.
5. Комплексные соединения рутения с координационным числом 8.

### Часть вторая. Оксалаты.<sup>1</sup>

1. Приготовление и описание рутений-III-триоксалатов.
2. Свойства рутений-III-триоксалатов.

<sup>1</sup> Здесь помещен перевод лишь первой части труда Шарона.—Редакция.

3. Промежуточные продукты и продукты изменения в процессе приготовления рутений-III-триоксалата калия.
4. Действие аммиака и аминов на рутений-III-триоксалат калия.

### Часть третья. Нитрозосоединения.

1. Нитрозохлориды (иодиды) и нитрозооксалаты.
2. Пиридиновые нитрозомоамины. Разложение на оптические антиподы рутений-III-нитрозопиридинодиоксалатов.
3. Диширидинонитрозосоединения.
4. Этилендиаминнитрозосоединения.

## ВВСТУПЛЕНИЕ

### Растворение рутения и техника анализа

Я пользовался продажным рутением, почти чистым, в виде губки, и, главным образом — рутением, оставшимся от прежних исследований металлов платиновой группы, сохранившихся в виде остатков бумажек и порошков, где рутений был перемешан с металлами как благородными, так и неблагородными. Так как соединения рутения имеют способность кристаллизоваться в той или другой степени вместе с соединениями осмия, железа, родия и иридия, то прежде всего важно было отделить рутений от этих металлов.

С другой стороны, все остатки от моих препаратов, маточные растворы, клочки бумаги, пропитанные растворами, остатки от анализов — все это тщательно сохранялось. Драгоценный металл получался прокаливанием его соединения. Так как металл не был загрязнен другими металлами, способными давать изоморфные соединения, то предварительная обработка рутения могла быть упрощена.

А. Переведение рутения в раствор в присутствии других металлов, способных сопровождать его в его соединениях.

В этом случае единственный способ, допускающий хорошее отделение, — это переведение его в летучую четырехокись, характерную для рутения и осмия. Осмий, трудно отделяемый от рутения в смесях металлов, может быть легко отделен в растворимых соединениях.

Я следовал методу Claus (2,3), видоизмененному Debray и Joly (4). Сырой рутений тщательно восстанавливается при красном калении в токе светильного газа, затем в токе водорода, и много раз промывался слабой соляной кислотой, затем водой для извлечения железа, щелочных и щелочноzemельных металлов. Металлический рутений, хорошо измельченный и

высущенный, переводят в перрутенат калия плавлением с едким калием и селитрою. Я применял на 1 ч. рутения 8 ч. KOH и 2.5 ч. KNO<sub>3</sub>.<sup>1</sup>

KOH расплывается в серебряном толстостенном и объемистом тигле, селитра растирается с рутением, порошкообразная смесь вводится маленькими порциями в едкий калий, и смесь нагревается до полного расплавления в течение 2 часов при непрерывном перемешивании шпателем. В заключение содержимое тигля выливают на полированную сухую поверхность. Сплав застывает там в виде тонкой пластинки, которая легко отстает. Сплав окрашен в темнозеленый цвет перрутената и при соприкосновении с влажным воздухом приобретает оранжевый цвет рутената.

100 г сплавленной массы обрабатывают 1 л дестиллированной воды, смесь взбалтывают и подвергают декантации. В остатке — непрореагировавший рутений и другие металлы платиновой группы. Если рутений сильно измельчен (осажден восстановлением из водного раствора), то переведение его в раствор с помощью KOH и KNO<sub>3</sub> происходит быстро и полно, если же рутений был получен восстановлением при высокой температуре или если он смешан с платиной или иридием, то взаимодействие неполно, и обработка должна быть повторена несколько раз. Декаптированный раствор сливают в перегонную колбу, емкостью в 2 л, которая помещается на водянную баню. Колба снабжена предохранительной и подводящей трубками. Последняя доходит до дна. Через нее идет ток хлора, очищаемый промыванием в серной кислоте. Отводящая трубка, которая должна начинаться в нижней части шейки колбы, переводит капельки четырехокиси рутения в середину балона с тубусом и длинной шейкой, заключающего в себе 250 см<sup>3</sup> HCl уд. в. 1.19 и 50 см<sup>3</sup> 95%-ного алкоголя. Шейка баллона соединена с промывной склянкой с водою, предназначеннай для удержания хлористого рутения, неизбежно увлекаемого хлором. Аппарат заканчивается приемником, содержащим едкую щелочь для поглощения избытка хлора.

<sup>1</sup> Количество реагентов для щелочного плавления рутения сильно изменяется различными авторами. Именно, на 1 ч. рутения применяли:

Claus (3) 8 ч. KOH и 2.66 ч. KNO<sub>3</sub>

Claus (3) 4 ч. » » 4 » »

Bebray Joly (4) 8 » » 2.5 » »

Gutbier a. Trenckner (5) 8.3 ч. KOH и 1 ч. KNO<sub>3</sub>

Krauss u. Küenthal (12) 7.5 » » 1 » »

Ruff u. Vidic (14) 20 » » 2 » »

Antony u. Lucchesi (1) 6 » » » » »

Howe (9) брал перекиси натрия в 3—4 раза больше объема рутения. По Claus применение селитры или бертолетовой соли облегчает окисление, но не является необходимым.

Сначала пропускают умеренный ток хлора в холодный раствор рутената. Когда хлор перестанет поглощаться, начинают нагревать водяную баню, все время увеличивая скорость тока хлора. Когда водяная баня закипит, четырехокись рутения перегоняется, быстро увлекаемая хлором. Когда в перегонной трубке, при охлаждении ее мокрой бумагой, не будет больше образовываться капелек четырехокиси и содержимое перегонной колбы станет почти бесцветным, операция заканчивается.

Иногда с самого начала нагревания происходит выделение газов, количество которых значительно превосходит дебит тока хлора. Это — выделение кислорода, получающегося в результате вторичной реакции хлора с едким калием, усиливаемой присутствием рутения.

В этих условиях может случиться, что четырехокись рутения не станет перегоняться. В таком случае нужно прервать перегонку, заменить воду в водяной бане холодной водой, ввести через предохранительную трубку 50 см<sup>3</sup> раствора KOH и снова начать нагревать при очень медленном токе хлора.

Содержимое перегонной колбы сохраняется, выпаривается и прокаливается, чтобы выделить затем небольшое количество рутения, которое не перегналось, и иридия, который оказался частично в растворе.

Солянокислый раствор содержит соединение хлористого водорода и хлористого рутения. Если есть осмий в исходном продукте, то он сопровождается рутением и дает последовательно осмиат, четырехокись и хлорид. Достаточно нагреть солянокислый раствор с небольшим количеством азотной кислоты, чтобы на стенах трубы образовались маслянистые капельки четырехокиси осмия и появился очень характерный резкий запах этого соединения ( $2 \cdot 10^{-5}$  мг в 1 см<sup>3</sup>). В этих же самых условиях рутений не дает четырехокиси.

Если реакция на осмий дает положительный результат, то весь солянокислый раствор нагревается с HNO<sub>3</sub> уд. в. 1.34 в перегонном аппарате до прекращения отгонки четырехокиси осмия. Весь рутений остается в растворе в форме нитрозохлорида. Этот раствор непосредственно может быть использован для выделения нитрозохлоросоединений. Но для приготовления соединений без нитрозогруппы приходится идти обратно к металлу, так как нитрозогруппу невозможно удалить непосредственно. Раствор выпаривается досуха и восстанавливается в водороде, или к четырехокиси прибавляется большой избыток KOH и после насыщения хлором нагревается. Полученный чистый рутений обрабатывается по-предыдущему или одному из методов, описанных ниже.

В. Переведение рутения в раствор при отсутствии металлов, могущих его сопровождать в его соединениях. В этом случае можно применить: а) сухой метод [Claus (2), Joly (11), Miolati (13)], б) метод смешанный, сухим путем или

мокрым [Claus (3), Debray et Joly (4), Krauss и Kükenthal (12)] или с) метод мокрый.

а) Рутений, нагретый в токе хлора в присутствии хлористого натрия, превращается в комплексный хлорид натрия, как иридий и родий. Этот метод применим, но я им редко пользовался. Он будет рассмотрен дальше.

б) Метод водной окиси. Этот метод позволяет избежать образования четырехокиси рутения, а также неприятного применения хлора. Рутений по-предыдущему переводится в рутенат, оранжевый раствор рутената декантируется и фильтруется через асбест, чтобы отделить непрореагировавший рутений или гидроокись, осевшую из раствора под влиянием углекислоты воздуха. Этот раствор, обработанный азотной кислотой [Claus (3), Gutbier (8)], или алкоголем [Claus (3), Debray и Joly (4), Gutbier (6, 8), Krauss (12)], дает водную окись, которая легко превращается в хлорид действием соляной кислоты.

Метод Krauss и Kükenthal (12). Масса, образующаяся при щелочном плавлении 10 г рутения, растворяется в 500 см<sup>3</sup> воды; жидкость, декантированная и профильтрованная, нагревается до 40°, затем к ней прибавляют 250 см<sup>3</sup> 95%-ного алкоголя и нагревают на водяной бане до образования осадка, последний отделяют и промывают водой. Эта гидроокись удерживает щелочные соли. Gutbier и его ученики наблюдали, что промывание в течение 29 дней не освободило гидроокиси от всех щелочных солей. Krauss и Kükenthal рекомендуют следующий метод для получения чистой гидроокиси: нечистую гидроокись растворяют в разбавленной соляной кислоте, и раствор выпаривают досуха. Остаток растворяют в воде и к бурой жидкости прибавляют едкого кали или щелочного карбоната в количестве, достаточном для осаждения гидроокиси, причем жидкость должна оставаться кислой. Осадок отделяют, промывают и высушивают. По Krauss'у осадок не содержит ни щелочи, ни хлора. Мне ни разу не удалось этим путем получить осадок, совершенно свободный от щелочи и хлора. Эта гидроокись, чрезвычайно растворимая в соляной кислоте, совершенно нерастворима в серной. Продолжительное кипячение с разбавленной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> хорошо освобождает осадок от калия, но последний удерживает в большом количестве H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. С 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> большая часть гидроокиси переходит в состояние коллоидального раствора черного цвета и очень устойчивого.

Для приготовления хлоридов рутения метод четырехокиси неизбежен. Когда дело идет о приготовлении комплексных солей калия, что для меня являлось наиболее частым случаем, метод Krauss'a вполне удовлетворителен.

с) Метод гипохлорита. Когда рутений чист и хорошо измельчен, можно избежать приготовления рутената сплавлением KOH и KNO<sub>3</sub>. Рутений тотчас растворяется в хлорноватистых солях [Schönbein (15)]. Joly предложил этот способ для приготовления малых количеств четырехокиси

и Howe и Morger (9)—для количественного определения рутения. Эти последние авторы показали, что растворы рутения в хлорноватистых солях устойчивы и не выделяют четырехокиси в присутствии небольшого избытка щелочи. Степень измельчения оказывает большое влияние на скорость растворения, которая больше для хлорноватистонатриевой соли, чем для калиевой.

Приготовление калиевого хлорида рутения основывается на следующих положениях:

1. Хлорноватистокалиевая соль растворяет рутений с образованием четырехокиси, которая может быть удержана избытком щелочи в форме рутената при интенсивном выделении кислорода.<sup>1</sup>

2. Этот рутенат достаточно прочен, так что можно ускорять растворение, доводя до кипения, причем избыток хлорноватистой соли разлагается.

3. Полученный раствор, обработанный соляной кислотой, выделяет гидроокись рутения, которая растворяется в избытке кислоты. В присутствии хлористого калия, образующегося в растворе из гипохлорита, почти весь рутений осаждается в виде хлорорутената калия; при нагревании KCl хорошо растворим и уменьшает растворимость рутениевого соединения. Следующий метод позволяет меньше чем в 2 часа получить несколько граммов хлоросоли. Раствор едкого кали, приблизительно нормальный, насыщается на холода хлором. К 9 объемам гипохлорита прибавляют 1 объем первоначального раствора щелочи. Губка рутения обрабатывается в колбе этим раствором сначала на холода, затем при кипении. Раствор фильтруется через асбест, прибавляется HCl уд. в. 1.19, до тех пор пока не растворится при подогревании весь образовавшийся осадок. Раствор кипятят и сгущают, пока не выкристаллизуется бурая хлоросоль и не начнут выделяться из горячего раствора кристаллы хлористого калия; тогда быстро фильтруют кипящий раствор и два раза перекристаллизовывают полученную соль. Необходимость применять избыток хлорноватистой соли делает этот метод непрактичным для приготовления больших количеств рутения, но он более удобовыполним, чем все другие, для получения растворимой соли рутения.

### Методы анализа

Количественное определение рутения в его соединениях без труда осуществляется накаливанием последних до 600° в течение  $\frac{1}{2}$  часа или 1 часа в струе водорода и охлаждением в той же самой атмосфере. Во всяком случае металл получается в свободном виде.

Если соединение является галогенидом рутения, комплексной кислотой, аммиачной солью или амином рутения, то остаток в лодочке

<sup>1</sup> Гипобромит натрия растворяет рутений гораздо сильнее, чем гипохлорит, и хлорная вода дает, кроме того, летучую четырехокись. Другие соли окисей хлора не растворяют рутения.

представляет собою чистый рутений, который можно непосредственно взвесить. В этих условиях получается белый блестящий металл.

Если анализируемое вещество представляет собою щелочные или щелочноземельные соли хлорорутената, то остаток состоит из растворимого хлорида и металлического рутения, который выделяется в виде черни. Достаточно обработать его водой, чтобы растворить хлорид. Нерастворившийся металл собирается на беззольный фильтр и сжигается. По наблюдениям Joly рутений содержит при этом небольшие количества щелочного металла, и нужно его снова восстановить, промыть и прокалить. Howe и я сам наблюдали, что количества удержанной щелочной соли незначительны, порядка 1%, но указанная обработка необходима при точном определении рутения. При сжигании фильтра металл всегда частично переходит в двуокись, а потому необходимо подвергать его восстановлению водородом при нагревании. Так как способность рутения поглощать водород ничтожна, то охлаждение можно производить в струе водорода. Накаливание не должно продолжаться слишком долго, так как выше 600° рутений начинает образовывать летучую четырехокись.

При анализе рутениевых оксалатов рутений после восстановления обрабатывается таким же способом; карбонат, сопровождающий его, переводится в сульфат для количественного определения щелочного или щелочноземельного металла.

При хлоридах растворимый остаток переводят частью в сульфат для определения щелочи, частью в хлористое серебро — для определения хлора. Образующаяся при восстановлении HCl в одних случаях собирается в раствор ляписа или улавливается  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , нейтральным и свободным от хлора, нагретым до красного каления в конце трубки; если во время восстановления выделяется  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , то применения раствора ляписа для удержания всей HCl недостаточно. Галоид определяется в виде галоидного серебра общезвестными способами. Оксалатогруппы в рутениевых комплексах определяются объемным путем с помощью титрования перманганатом калия в кислой среде после разложения вещества небольшим избытком едкой щелочи, отделения образовавшейся гидроокиси и промывания ее раствором сернокислого калия.

Вода чаще всего определяется по потере в весе при соответствующей температуре после того, как было проверено, что потеря действительно состоит из воды. В некоторых случаях я прибегал к прямому определению воды: измельченная соль, смешанная с сухой окисью меди, нагревалась в трубке диаметром в 5 мм, длиною в 20 см, закрытой с одного конца, вода собиралась в трубку с пемзой, смоченной серной кислотою. Во многих случаях прямое определение невозможно или слишком трудно выполнимо. Тогда содержание воды вычислялось по разности после точного определения остальных компонентов. Аммиак определялся измерением азота при дей-

ствии гипобромитом. Отгонка и титрование в большинстве случаев дают ценные результаты. Определение пиридина отгонкой большей частью дает слишком грубые результаты, чтобы на них можно было полагаться. Определение рутения и хлора достаточно для вычисления количества присутствующих молекул пиридина в комплексном соединении, принимая во внимание высокий молекулярный вес последнего. В некоторых сомнительных случаях микроопределение азота позволило подтвердить искомый состав соединений, заключавших пиридин и этилендиамин.<sup>1</sup>

### ЛИТЕРАТУРА

1. V. Antony et A. Lucchesi. Gazz. chim. ital., **29** [II] 82, (1899).
2. G. Claus. J. prakt. Chem., **34**, 173 (1845).
3. G. Claus. Bull. Acad. Sc. St-Pétersbourg, [2] **1**, 97 (1859), d'après J. prakt. Chem., **79**, 28 (1860).
4. H. Debray et A. Joly. C. R., **106**, 328 (1888).
5. A. Gutbier et G. Trenckner. Ztschr. anorg. Chem., **45**, 166 (1905).
6. A. Gutbier et F. Ransohoff. Ztschr. anorg. Chem., **45**, 243 (1905).
7. A. Gutbier, G. A. Leuchs et H. Wiessmann. Ztschr. anorg. Chem., **95**, 177 (1916).
8. A. Gutbier. Ztschr. anorg. Chem., **109**, 187 (1920).
9. J. L. Howe. J. am. chem. Soc., **23**, 775 (1901).
10. J. L. Howe et F. N. Merger. J. am. chem. Soc., **47**, 2926 (1925).
11. A. Joly. C. R., **107**, 994 (1888).
12. F. Krauss et H. Küenthal. Ztschr. anorg. Chem., **132**, 315 (1924).
13. A. Miolati et C. C. Tagiuri. Gazz. chim. ital., **30** [II], 511 (1900).
14. O. Ruff et F. Vidic. Ztschr. anorg. Chem., **136**, 49 (1924).
15. C. F. Schönbein. Ann. Chim. Phys., [4], **7**, 103 (1866).

## ЧАСТЬ ПЕРВАЯ

### Глава I

#### ХЛОРОСОЛИ

##### Так называемая изомерия комплексных хлоридов калия

Рутений образует 4 комплексных хлорида калия, известных более или менее давно. Природа одного из них, красной нитрозосоли  $(\text{RuNOCl}_5)\text{K}_2$ , хорошо установлена с 1888; три остальные: черный хлорид  $(\text{RuCl}_6)\text{K}_2$ , бурый  $[\text{RuOHCl}_5]\text{K}_2$  и красный  $[\text{Ru}(\text{OH})_2\text{Cl}_5]\text{K}_2$  были предметом много-

<sup>1</sup> В формулах символ Ru обозначает пиридин  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  и символ En — этилендиамин  $\text{NH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}_2$ ; M<sup>III</sup> обозначает трехвалентный металл, M<sup>I</sup> — металлы одновалентный.

Библиографические сокращения такие же, как приняты в *Traité de chimie minérale*.

численных сообщений. Проверяя формулу бурой хлоросоли, я был в состоянии установить их истинные соотношения в 1925 г. Мои заключения, сначала отвергнутые различными авторами, в конце концов были приняты. Критическое изложение этого весьма спорного вопроса я и намереваюсь представить в дальнейшем.

\* \* \*

Клаус, который открыл рутений в 1844 г., описал в 1845 г. (12) 2 калиевых хлорида рутения. Первая соль была получена, исходя из металла, плавлением с селитрой, осаждением из раствора рутената небольшим количеством азотной кислоты черной гидроокиси, растворением ее в соляной кислоте и прибавлением к конц. раствору хлористого рутения насыщенного раствора хлористого калия. Таким образом Клаус получил кристаллический порошок, бурый с фиолетовым отливом. При увеличении в 400 раз он представлялся состоящим из кубических и октаэдрических кристаллов. Это соединение было мало растворимо в воде, его водный раствор разлагался при нагревании: становился черным, мутным и давал обильный черный осадок. Клаус заметил неоднородность хлоросоли, выделяющейся при различных способах получения. Он говорил, что три кристаллические формы соответствуют трем степеням соединения хлора с рутением. Соли, кристаллизующейся в прозрачных желтых октаэдрах, он приписывал формулу  $2\text{KCl}_2 + \text{Ru}_2\text{Cl}_6$  при  $\text{Ru}=52$ , что при современном начертании выражается формулой  $\text{K}_2\text{RuCl}_5$ .

Найдено:  $\text{Ru}=28.96\%$ ;  $\text{K}=21.45\%$ ;  $\text{Cl}$  неподвиг.— $19.35\%$ ; всего  $\text{Cl}=48.30$  и  $48.95\%$ .

Sainte-Claire Deville и Debray в 1859 г. (15) приготовили эту темнобурую соль, исходя из кристаллического окисла ( $\text{RuO}_2$  — призмы с квадратным основанием — форма, сходная с окисью олова). Они не дали никаких других указаний на способ приготовления соли.

При анализе получено:  $\text{Ru}=29.7\%$ ;  $\text{Cl}$  летуч.— $30.2\%$ ;  $2\text{KCl}=40\%$ .

В 1860 г. Клаус (13) уточнил способ приготовления и свойства другой калиевой соли, красной, чрезвычайно растворимой в воде, одного из наиболее прочных соединений рутения. Он приписывает этой соли формулу  $\text{KCl} \cdot \text{RuCl}_2$ , что по современному отвечает формуле  $\text{K}_2\text{RuCl}_6$ . По Клаусу эта соль идентична с той, которую Берцелиус принимал за двойную соль полторахлористого иридия и хлористого калия.

Истинная природа этого хлорорутената была установлена значительно позднее, в 1888 г. Joly (29). Этот хлорорутенат содержит 5 атомов хлора, а не 6, как думал Клаус (который определял только хлор, связанный с калием), нитрозогруппа занимает место предполагаемого шестого хлора.

Итак, красная, очень растворимая хлористая соль есть рутений Ru-IV — нитрозопентахлорид калия.

Темнобурой мало растворимой соли до последнего времени приписывалось то строение, которое ей придал Клаус. Эта точка зрения также неправильна.

Antony и Lucchesi (1) в 1899 г. снова приготовили калиевый хлорид рутения. Он был получен следующим образом: рутений сплавлялся с едким кали, селитрой и бертолетовой солью (во второй работе плавление производилось только с едким кали и бертолетовой солью), раствор рутената обрабатывался соляной кислотой, смесь выпаривалась досуха, растворялась в воде, и избыток хлористого калия отделялся повторной кристаллизацией. Эта соль была получена в виде мелких кристаллов буро-красного цвета, едва растворимых в холодной воде, нерастворимых в присутствии хлористого калия. Они растворяются в горячей воде с частичным изменением. Авторы придали ей формулу  $\text{RuCl}_4 \cdot 2\text{KCl}$ , основываясь на следующих результатах анализа:

	Ru	Cl	летуч.	KCl
Найдено . . . . .	25.912	35.074		37.936
Вычислено . . . . .	25.897	36.109		37.993

Хлор был определен из навески 1.289 г, как потеря в токе водорода; в другом анализе был определен весь хлор из навески 1.025 г сплавлением с содой. Найдено 54.146%, вычислено 54.163%.

Несмотря на точность аналитических данных, условия приготовления, бурый цвет, нерастворимость в холодной воде заставляют думать, что соль d'Antony и Lucchesi не рутений-IV-гексахлорид калия, а, по крайней мере в большей части, рутений-IV-гидроксопентахлорид.

В 1900 Miolati и Tagiuri (32) приготовили темнобурую соль другим путем. Уже Joly (29) отметил, что если нагревать смесь рутения с хлористым калием или натрием в струе хлора, то получается полуторахлористый рутений, при всех способах хлорирования хлорорутената не получается (заключение, неприемлемое в настоящее время).

Miolati и Tagiuri также действовали хлором на смесь рутения с хлористым натрием. Продукт хлорирования выщелачивался водою. Раствор буро-красного цвета, смешанный с крепким раствором хлористого калия, быстро выделяет осадок бурого цвета с фиолетовым отливом. Этот осадок, промытый раствором хлористого аммония, а затем спиртом с примесью хлористого водорода и высушенный, дал при анализе следующие числа:

	Ru	Cl (потеря)	KCl
Найдено . . . . .	27.11	33.01—32.73	39.31
Вычислено для $\text{RuCl}_6\text{K}_2$ . . .	25.9	36.11	38.0
»       » $\text{RuCl}_5\text{K}_2$ . . .	28.47	29.77	41.77
»       » $\text{RuCl}_5\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	27.10	33.14	39.76

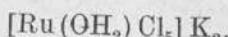
Авторы приняли для своего соединения формулу  $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{KCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Маточный раствор при сгущении выделяет из горячего раствора почти черный порошок, образующий малорастворимые кристаллы, для которых они вывели из потери в токе водорода (29.96%) ангидридную формулу  $\text{RuCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$ .

Чтобы объяснить образование хлорорутениата, Miolati и Tagiuri допускали, что сначала образуется соль, отвечающая четыреххлористому рутению, которая изменяется при разбавлении раствора или при соприкосновении с органическим веществом (бумага фильтра). Howe в 1901 (23), затем в 1904 г. (24) сделал весьма существенный вклад в дело изучения рутения.

Он подготовил эти соединения, исходя из хлорида, который он рассматривал как трихлорид, и получал их из четырехокиси и соляной кислоты или гидроокиси, полученной обработкой четырехокиси спиртовым раствором едкого калия. Прибавление хлористых щелочей дало бурье хлористые соли. Howe описывает рубидиевые и цезиевые соли с 1 молекулой воды. Он поручил одному из своих учеников, Graybill, проверить, действительно ли соль, полученная по методу Miolati, отвечает формуле  $\text{RuCl}_5\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Howe открыл новый ряд хлоросолей, подвергая разбавленные растворы хлоридов предварительному продолжительному кипячению с соляной кислотой и алкоголем. Цвет постепенно изменяется, из темнокрасно-желтого переходит в более светлый; если теперь выпарить раствор с хлористой щелочью, то получаются красные кристаллы, отличающиеся от первых. Howe описывает красные соли цезия и рубидия (23), затем и соль калия (24). Он отмечает, что изменение окраски может быть вызвано и другими реагентами, не только алкоголем; так действуют щавелевая кислота или хлористое олово. Он назвал новые соли «акво»-хлорорутенатами  $\text{X}_2\text{Ru}(\text{OH}_2)\text{Cl}_5$ , темнобурые соли — гидратами хлорорутенитов  $\text{X}_2\text{RuCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Первые устойчивы при  $140^\circ$ , но быстро теряют воду при  $180^\circ$ , оставляя соль  $\text{RuCl}_5\text{K}_2$ , раствор которой дает реакцию аквосоли. Наиболее характерной реакцией аквосолей является действие газообразного хлора (или брома), причем раствор чернеет и выделяются хлорорутенаты  $\text{X}_2\text{RuCl}_6$  (или броморутенаты). Хлорорутенат калия — соль черного цвета с зеленоватым отливом, очень растворимая в воде и быстро разлагающаяся в холодной воде. Таким образом Howe обратил внимание на существование трех пар изомеров:

$\text{RuCl}_5\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	— хлорорутенит одноводный;
$\text{Ru}(\text{OH}_2)\text{Cl}_5\text{K}_2$	— «акво»-хлорорутенат;
$\text{RuCl}_5\text{K}_2$	— хлорорутенит Миолати;
$\text{RuCl}_5\text{K}_2$	— «акво»-хлорорутенит обезвоженный;
$\text{RuCl}_6\text{K}_2$	— хлорорутенат Antony et Lucchesi;
$\text{RuCl}_6\text{K}_2$	— хлорорутенат Howe.

Вернер (38) в последних строках первого издания своей «Теории комплексных соединений» поместил эти изомеры среди образований, необъяснимых его гипотезами; он приписал соли Howe формулу



В 1905 г. Gutbier и Trenckner (20) приготовили бурые соли цезия, рубидия, калия и аммония, исходя из солянокислого раствора, четырехокиси рутения. Соли были получены в безводном состоянии и выражены формулой  $\text{RuCl}_5\text{M}_2$ .

Belluccien в 1912 (4), сравнивая хлорорутенаты калия Antony и Lucchesi с хлорорутенатами Howe, сделал попытку применить к этому случаю изомерии, не предусмотренной теорией Вернера, теорию Briggs (6), который объяснял существование 2 феррицианидов калия  $[\text{FeC}_{\text{u}}_6]\text{K}_2$ , приписывая ионам калия различное положение во внешней сфере относительно комплексного иона. Для случая железосинеродистых солей калия потребность в объяснении отпала, так как изомерии не оказалось.

В 1921 г. Gutbier, Falco и Vogt (21) вновь предприняли изучение бурых солей калия. Они исходили из раствора хлористого рутения, приготовленного из четырехокиси и соляной кислоты, в котором объемным путем было определено 6.9% хлористой соли, рассматриваемой как  $\text{H}_2\text{RuCl}_5$ . К этому раствору на холода было прибавлено хлористого калия в теоретическом количестве, полученный осадок был перекристаллизован из слабой кислоты несколько раз до полной однородности вида осадка под микроскопом. Авторы настаивали на том любопытном факте, что хлористый рутений, обработанный хлором, затем хлористой щелочью, не дает гексахлорида; полученный продукт, перекристаллизованный из соляной кислоты, насыщенной хлором, тоже не дает гексахлорида, а только пентахлорорутениат.<sup>1</sup> На этот раз соль всегда получалась водною  $[\text{RuCl}_5]\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  в форме очень мелких октаэдров буро-красного цвета.

Эта соль, устойчивая на воздухе, теряет воду при нагревании, но при этом сама разлагается, что заметно по изменению цвета лакмусовой бумагки из синего в красный, если ее держать над солью. Авторы отмечают, что соль рубидия тоже содержала воду; соль цезия только один раз была получена с водой.

Вот результаты анализов (в %), на основании которых авторы выводят формулу  $\text{RuCl}_5\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ :

<sup>1</sup> В номенклатуре Вернера и немецких авторов валентность центрального атома обозначается гласной буквой, которая предшествует окончанию «ат»: рутений двувалентный  $[\text{Ru}(\text{OH}_2)\text{Cl}_5]\text{K}_2$  — аквопентахлорорутеноат, рутений трехвалентный  $(\text{RuCl}_5)\text{K}_2$  — пентахлорорутениат, рутений четырехвалентный  $(\text{RuCl}_6)\text{K}_2$  — гексахлорорутеат.

	Ru	Cl весов.	K	H <sub>2</sub> O
Вычислено . . .	27.10	47.26	20.84	4.80
Найдено: 1) . . .	27.07—27.06 —	47.46	21.39	3.10 при 180°
	— 27.03			
2) . . .	27.12—26.08	46.75	19.74	
3) . . .	27.43—27.15			
	26.82—26.79	47.21	20.63	4.12 при 275°
4) . . .	26.90—26.92	47.07—47.04	21.08	5.06—5.46 при 275°
	27.34—27.29			

1. Октаэдры очень мелкие буро-красного цвета.
2. Те же кристаллы после 9 мес. стояния на воздухе в очень жаркое лето.
3. После насыщения хлором и перекристаллизации из соляной кислоты, насыщенной хлором.
4. Большие кристаллы, полученные над крепкой серной кислотой.

Авторы также стремились получить безводные соли. Получены следующие аналитические данные (вес. %):

	Ru	Cl
После нагревания на воздушной бане при 125° до постоянного веса . . . . .	28.88	29.00
После нагревания в токе хлора . . . . .	28.01	49.52
Вычислено для RuCl <sub>5</sub> K <sub>2</sub> . . . . .	28.47	49.64

Krauss в 1912 г. (30) в аналогичных условиях получил гексахлорорутенаты. Он приготовил раствор хлористого рутения с 1.7% рутения, действуя большим избытком соляной кислоты на четырехокись рутения, раствор разбавляя водою и приливая 5%-ный раствор хлористого калия. Осадок фильтровался и промывался горячей разбавленной соляной кислотой. Соли рубидия и цезия буро-красного цвета содержали 1 молекулу воды. Результаты анализа, удовлетворительные для соли цезия, немного отличаются от теории для солей калия:

	Ru	Cl
Найдено . . . . .	25.63—26.23—26.30%	49.40—50.93—40.24%
Вычислено для RuCl <sub>6</sub> K <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	24.76%	51.81%
»      » RuCl <sub>6</sub> K <sub>2</sub>	25.90	54.18
»      » RuCl <sub>5</sub> K <sub>2</sub> ·H <sub>2</sub> O	27.10	47.26

Krauss заметил, что соли калия и рубидия под микроскопом кажутся не вполне однородными и, повидимому, содержат немногого пентахлорорутената — RuCl<sub>5</sub>X<sub>2</sub>.

✓ Aoyma (3) уточнил условия приготовления солей рутений-IV-гексахлоридов калия и аммония. Соль калия кристаллизуется без воды. Она была получена исходя из четырехокиси рутения и крепкой соляной кислоты; выпаривание велось на водяной бане в токе хлора и хлористоводородного газа, к сгущенному раствору приливался горячий крепкий раствор хлористого

калия в крепкой соляной кислоте. Осадок промывался соляной кислотой, насыщенной хлором, затем 3 раза безводным алкоголем. Он подобно осадку Howe представляет собою кристаллы, весьма растворимые в воде, что отличает их от препарата Antony. Этот рутений-IV-гексахлорид калия при нагревании в токе сухого хлористого водорода до  $500^{\circ}$  не претерпевает никакого изменения, но выше этой температуры теряет хлор, и вес его становится постоянным между  $540$  и  $560^{\circ}$ . Остаток представляет собою калиевый пентахлорид рутения  $\text{RuCl}_5\text{K}_2$ , который Аоуама называет солью  $\gamma$  в противоположность двум первым солям с той же формулой, которые сравнивал Howe: безводный аквопентахлорорутенит, или соль  $\beta$  и бурая безводная соль, или соль  $\alpha$ . Gutbier и Niemann (22) почти сразу показали идентичность солей  $\beta$  и  $\gamma$ .

В вышеизложенных фактах есть серьезные противоречия. Раствор хлористого рутения, насыщенный хлором, дал Gutbier; Falco и Vogt — хлоросоль рутения-III. В аналогичных условиях Аоуама получил соль, отвечающую явно четырехвалентному рутению. Удивительно, что темный хлорорутенит не дает хлорорутената при действии хлора, тогда как этот переход совершается так легко, исходя из красного хлорорутенита. Эти противоречия устраняются, если допустить, что бурая соль отвечает не трехвалентному, а четырехвалентному рутению. Тогда соли бурая и красная не будут изомерами; различаясь по степени валентности рутения, они не могут обладать одинаковым строением. Различие в валентности отражается на формуле уменьшением водорода на 1 атом: соль  $\beta$  красная имеет формулу  $\text{Ru}^{III}\cdot\text{OH}_2\text{Cl}_5\text{K}_2$ , а соль бурая  $\alpha$  —  $\text{Ru}^{IV}(\text{OH})\text{Cl}_5\text{K}_2$ . Первая соль — рутений-III-аквопентахлорид, вторая — рутений-IV-гидроксопентахлорид. Определение рутения, хлора и щелочного металла не дает возможности различить эти два соединения; они отличаются друг от друга на  $1/_{375}=0.0026$ . Конечно, определение хлора можно выполнить с такой точностью, но чистота анализируемых веществ, в особенности бурой соли, трудно очищаемой, отнимает всякую надежду на достижение столь точных результатов. Многие уже изложенные факты позволяют обосновать гипотезу, опубликованную в 1925 г. (10, 11).

1. Красные соли образуются из бурых только при продолжительном действии восстановителей: алкоголя, щавелевой кислоты, хлористого олова (Howe). Обратно — хлор превращает красные соли в рутений-IV-гексахлориды (Howe, Gutbier), где четырехвалентность рутения вне сомнения.

2. Красные соли теряют молекулу воды между  $140^{\circ}$  и  $180^{\circ}$ . Опыты Howe в этом отношении вполне убедительны. Напротив, бурые соли почти всегда содержат воды менее, чем требуется по формуле  $\text{RuCl}_5\text{K}_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ . При достаточно высокой температуре  $[\text{Ru OHCl}_5]\text{K}_2$  должен терять 1 молекулу воды на 2 молекулы рутения. Gutbier нашел 3.10% при  $180^{\circ}$ . Нужно поднять температуру до  $275^{\circ}$ , чтобы выделить 4.12, 5.06, 5.46%. Но тогда,

как заметил Gutbier, вместе с водой выделяется и часть соляной кислоты. Для 1 молекулы воды теоретическая потеря равняется 4.8%, или 2.4% для полумолекулы. Остаются некоторые сомнения в связи с существованием безводной бурой соли  $\text{RuCl}_5\text{K}_2$ . Анализ Miolati и Tagiuri в этом случае не вполне убедителен. Бурые соли калия и рутения, безводные по Gutbier'у и Trenckner'у, образовались из ряда гидратов Gutbier'a, Falco и Vogt'a, Frevelener'a. Обезвоживание рутений-IV-гидроксопентахлорида калия может привести к образованию соли  $[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}]\text{K}_2$ , состав которой по анализу не будет отличаться от состава  $\text{RuCl}_5\text{K}_2$ .

Я обосновываю свою гипотезу еще двумя аргументами опытного характера.

1. Чтобы точно выяснить отношение степеней валентности в этих различных комплексах, важно знать такое соединение, в котором степень валентности была бы определена вполне точно. Я думал, что можно было бы взять за образец рутений-III-триоксалат калия, который будет описан ниже, так как это соединение в самом строгом смысле изоморфно с солью родий-III-триоксалат калия, а родий не обладает валентностью ни 2, ни 4. Рутений III-триоксалат калия в конц. растворе под действием соляной кислоты дает на холода красную соль Howe, соляная кислота вытесняет щавелевую; обратное замещение осуществляется в нейтральной среде: красная соль при обработке 3 молекулами среднего щавелевокислого калия почти количественно переходит в рутений-III-триоксалат калия. Эти превращения будут описаны дальше.

2. Переход хлористых солей рутения-IV в соли рутения-III может быть обнаружен выделением атома иода на каждый атом рутения. Бурые соли в разбавленных растворах, приготовлены ли они по методу Klaus'a или по методам Gutbier'a и Miolati, в присутствии иодистого калия и соляной кислоты немедленно выделяют атом иода на атом рутения; красные соли в тех же условиях не выделяют иода, разве только через долгое время под влиянием кислорода воздуха.

В то же время этот любопытный случай изомерии изучал Briggs. Он уже в 1921 г. в статье о валентности и координации отметил, что существование двух солей  $\text{RuCl}_6\text{K}_2$  сомнительно и что формула аквопентахлорорутениата должна быть  $2\text{RuCl}_5\text{K}_2$ .

По Briggs'у (8) различие в свойствах между бурой и красной солью обусловлено не различием в степени валентности рутения, а в небольшом различии степени гидратации солей. Briggs приготовил соли серии  $\alpha$ , — которую он называет серией Miolati, — из четырехокиси, соляной кислоты и хлористого калия. Неоднородный осадок был перекристаллизован из подкисленного горячего раствора и дал соль, довольно близко подходившую к формуле  $\text{RuCl}_5\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , и соль, ближе отвечающую формуле  $2\text{RuCl}_5\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Он приготовил соли  $\beta$  по методу Howe. Вот способ, указанный как

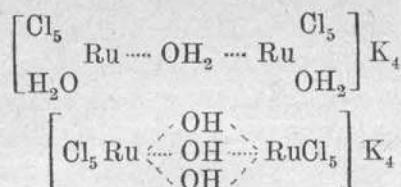
наилучший: 450 см<sup>3</sup> воды, 450 см<sup>3</sup> алкоголя, 7 см<sup>3</sup> крепкой соляной кислоты, 2.8 г продажного треххлористого рутения и 2 г хлористого калия нагревают до кипения с обратным холодильником 20 минут, алкоголь отделяется перегонкой, раствор оставляется на неделю, после чего выпаривается на водяной бане до кристаллизации. Кристаллы соответствуют формуле  $2\text{RuCl}_5 \cdot \text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Он восстановливал также соль Miolati, предварительно выделив ее, и получил в одном опыте красную одноводную соль, а в другом — красную двуводную.

По Briggs'у переход солей серии Miolati в серию Howe обусловливается негидратированными ионами H; роль алкоголя — увеличение концентрации этих несольватированных ионов. С этой точки зрения соль Howe может быть приготовлена в отсутствии алкоголя с большим количеством соляной кислоты, что Briggs и осуществил, нагревая в продолжение 4 час. 1 объем раствора бурой соли с 4 объемами крепкой соляной кислоты. Полученный буровкрасный раствор при выпаривании дал соль  $2\text{RuCl}_5\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  триаквадекахлорорутениат [найдено: Ru 26.7%; Cl 45.9%; K 20.4%; H<sub>2</sub>O (по разности) 7.0%; вычислено для вышеуказанной формулы: Ru 26.6%; Cl 45.1%; K 20.2%; H<sub>2</sub>O 7.1%].

Мне представляется невозможным, чтобы в этом препарате Briggs получил чистую соль Howe с близкой степенью гидратации. Раствор этой соли в солянокислой среде не буро-красный, но бесспорно красного цвета. Бурый цвет указывает на присутствие четырехвалентного рутения. В условиях сгущения, приведенных выше, полное превращение происходит не в 20 мин., а по меньшей мере в 1 час. Неудивительно, что соляная кислота произвела некоторое превращение, которым Briggs удовольствовался. По наблюдению автора, соль Howe дает в воде раствор бурого цвета, когда он крепок, и розового, когда раствор сильно разбавлен. Мне всегда казалось, что крепкий раствор этой соли — красный и что разбавленный раствор, первоначально розовый, более или менее скоро становится бурым.

Briggs также изучал действие воздуха и хлора на соль Howe.

Он не мог получить соли  $\text{RuCl}_6\text{K}_2$  действием хлора. Действие воздуха на солянокислый раствор соли Howe, продолжавшееся несколько дней при температуре водяной бани, привело к образованию черного соединения, формула которого отвечает  $\text{RuCl}_5\text{K}_2 \cdot \text{RuCl}_5\text{OHK}_2$ . Из этих фактов Briggs выводит заключение, что в этих солях координационное число рутения не 6, а 7 или 8. Координационное число 7 было бы в согласии с теорией Sidgwick (37). Рутений-IV-гексахлориды с 1 молекулой воды также как будто отвечает этой координации — 7. Он добавляет, что может быть серии Miolati и Howe представляют комбинации с разными координационными числами: 7 в одной, 8 в другой. Число 7, если допустить, что 2 атома рутения соединены одним атомом хлора или одной молекулой воды, и 8 — если допустить, что связь осуществляется тремя атомами или молекулами.



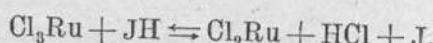
Результаты, которые я опубликовал в 1935 г., спачала были отвергнуты авторами, занимавшимися изомерией комплексных хлоридов рутения. Howe, обсуждая результаты Briggs'a, заметил, что трудно объяснить столь глубокие различия в свойствах такими малыми различиями в степени гидратации. Отвечая на мою статью, он замечает: 1) что выделение иода солью  $\alpha$ , а не солью  $\beta$ , недоказательно; 2) что превращение рутений-III-триоксалата калия в рутений-III-аквопентахлорид калия не более убедительно, так как соль  $\beta$  получается из  $\alpha$  действием щавелевой кислоты; 3) если серия  $\beta$  происходит от серии  $\alpha$  вследствие продолжительного действия различных восстановителей, но все же не может быть уверенности, что образование соли серии  $\beta$  обусловлено восстановлением. Howe пытался уточнить условия превращения соли  $\alpha$  в соль  $\beta$ . Если к одному и тому же объему раствора бурой соли, достаточно сгущенному и подкисленному, прибавить различные количества алкоголя (20, 50, 100 см<sup>3</sup>) и медленно кипятить, то превращение совершается быстрее с 50 см<sup>3</sup>, чем с 20 или 100 см<sup>3</sup>. Если взять два раствора одной концентрации с одним и тем же количеством алкоголя и к одному прибавить несколько кристаллов соли  $\beta$ , то последний раствор превращается быстрее, что указывает на каталитическую роль соли  $\beta$ .

Алкоголь можно заменить другими реагентами. Превращение быстро достигается сахарозой, декстрозой, фенолом, медленнее — пропиловым спиртом, бутиловым и амиловым спиртом; метанол действует очень медленно, а уксусная кислота вовсе не действует, пирокатехол и хлористое олово также вызывает превращение. С хлористым оловом Howe получил при выпаривании октаэдры, цвет которых изменялся от светло-желтого до темнорозового. Эти кристаллы были образованы окрашенным хлоростаннатом. Howe смог получить те же кристаллы, кристаллизуя хлоростаннат калия в присутствии соли  $\beta$ , он всегда получал твердый раствор, содержащий очень мало рутения. Howe, хотя отвергал мои заключения, но по существу подчеркнул то, что я утверждал, а именно, что только вещества окисляющиеся оказывают действие (уксусная кислота трудно окисляется, она и не производит действия), а переход  $\alpha$ -соли в  $\beta$ -соль заключается действительно в восстановлении первой, так как из хлористого олова образуется хлоростаннат. Правда, хлоростаннат мог бы образоваться под влиянием воздуха, соляной кислоты и каталитического действия соли рутения. Далее увидим, что спирт эффективно действует как восстановитель.

В ответе Howe Briggs уточнил некоторые пункты своей статьи и предложил стереохимическое объяснение своих формул, принимая 8 за координационное число. Критикуя мои результаты, он ограничился утверждением, что серия  $\alpha$  образуется непосредственно из треххлористого рутения и хлористого калия согласно Miolati и Tagiuri, Falco и Vogt, что восстановитель вовсе не необходим для превращения соли  $\alpha$  в аквасоль и что окисление аквасоли кислородом не дает  $\alpha$ -соли, но — определенное соединение формулы  $\text{RuCl}_5\text{K}_2$ ,  $\text{RuCl}_5\text{OHK}_2$ . На самом деле эта соль мало отличается от соли формулы  $\text{RuCl}_5\text{OHK}_2$ . Анализы Briggs не дают возможности выбрать между этими двумя солями, а указывают лишь на трудность получения соли строго определенного состава.

Я уже отверг второй аргумент Briggs'a; первый устранился тем, что природа так называемого треххлористого рутения чисто гипотетическая, и позднейшие исследования показали, что эта соль и не могла быть чистым хлористым рутением.

Howe в 1926 г. (26) ограничился тем, что отверг формулу Briggs'a  $2\text{RuCl}_5\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  для красной соли. В 1927 (28) он обращает внимание на то, что в анализах Briggs'a прямые определения воды могли заключать ошибки в сторону увеличения вследствие нагревания в кислороде, что могло повлечь образование летучей четырехокиси рутения. Нагревание в воздухе дает более низкие результаты. В этой последней статье Howe в конце концов становится на мою точку зрения. Он утверждает однако, что выделение иода из одистого калия  $\alpha$ -солью не дало удовлетворительных результатов, и в подтверждение своего мнения цитирует Gall'a и Lehmann'a (16), которые из других опытов вывели заключение о равновесии между треххлористым рутением и иодистоводородной кислотой:



На самом деле, если обратиться к статьям Gall'a и Lehmann'a (16 и 17), то об этой реакции можно найти строк пять, где говорится, что эта реакция по всей вероятности идет в растворах очень кислых — условие, которое отсутствовало при моих определениях. В дальнейшем я покажу, что выделение иода в этих условиях может быть приписано совсем другому явлению — окислению воздухом.

Howe предпочитал титровать четырехвалентную соль хлористым оловом. Переход  $\text{Ru}^{IV}$  в  $\text{Ru}^{III}$  заметен по изменению буро-красного цвета в бледнорозовый. Он получал количество реагента, эквивалентное одному атому рутения. Howe дал много анализов рутений-IV-гидроксопентахлорида калия, которые подтверждают формулу  $\text{RuOHCl}_5\text{K}_2$ , приписываемую бурой соли. Я собрал здесь результаты анализов Howe, так как они дают ответ на критические замечания, сделанные раньше (цифры означают проценты).

	Ru	Cl летуч.	KCl	H <sub>2</sub> O (по разн.)	H <sub>2</sub> O (прямое опред.)
Вычислено для RuOHCl <sub>5</sub> K <sub>2</sub>	27.18	28.43	39.85	4.54	2.40
Найдено	1) 27.68	28.35	40.49	2.85	2.11
»	2) 27.90	28.38	40.56	2.62	—
»	3) 27.75	28.82	40.56	2.48	0.99
»	4) 27.88	28.97	40.35	2.74	—
»	5) 28.03	27.82	40.28	3.76	1.62
»	6) 28.36	27.14	40.08	3.79	{ 0.89—2.24 1.05—2.12
»	7) 27.80	28.92	39.91	2.82	1.53
»	8) —	27.85	—	4.04	2.79
»	9) 27.42	30.35	39.60	1.95	—
»	10) —	—	—	—	2.23

Соль 8, продукт 2-й кристаллизации из 5N соляной кислоты; соль 10, продукт 3-й кристаллизации той же соли; соль 9 получена пиролизом Ru·Cl<sub>6</sub>K<sub>2</sub> и содержала немного гексахлорида; соль 6 по Howe содержала немного аквосоли. Эти аналитические данные показывают, как трудно получить соль строго определенного состава. Отсутствие точности кристаллических форм вопреки Gutbier'у не дает возможности легко констатировать однородность этих солей. Рутений в этих солях был определен объемным путем с помощью хлористого олова и иода с крахмалом как индикатором в предположении, что рутений теряет одну степень валентности при восстановлении. Вот результаты, относящиеся к некоторым солям, упомянутым выше (Ru в %):

Вычислено Ru	27.18		
Найдено:	5)	24.68	24.05
»	6)	20.12	19.89
»	7)	25.68	25.68
»	8)	25.54	24.84
»	9)	26.64	

Howe также проделал несколько иодометрических определений, титруя тиосульфатом и пользуясь крахмалом в качестве индикатора. Вот результаты, вычисленные в количествах атома иода, выделенного одним атомом рутения:

Найдено: 6) 0.960—0.854—0.904%  
5) 1.020%

Он указал, что при этом титровании конечный пункт не очень отчетлив. Я заметил, что он становится гораздо яснее, если пользоваться бензolem или хлороформом. Иодометрический метод дает результаты по меньшей мере столь же точные, как и метод хлористого олова. Howe вновь предпринял анализ соли  $\beta$ , и его результаты как будто подтверждают существование полуторного гидрата.

	Ru	Cl летуч.	KCl	H <sub>2</sub> O
Вычислено:				
для RuCl <sub>5</sub> (OH <sub>2</sub> )K <sub>2</sub> :	27.09	28.35	39.75	4.80
для RuCl <sub>5</sub> K <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O:	26.40	27.68	38.82	7.03
Найдено:	1) { 26.84 26.84	27.78	39.30 40.27	6.07 (140—180°) 4.82 в токе воздуха над P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 7.05 сожжен. и поглощ. CaCl <sub>2</sub>
"	2) { 26.7 26.7	—	—	7.0 7.1

Наоборот, соль цезия в точности отвечает формуле RuCl<sub>5</sub>(OH<sub>2</sub>)Cs<sub>2</sub>, и отсюда Howe заключает, что общая формула хлорорутенитов вероятно будет [RuCl<sub>5</sub>OH<sub>2</sub>] M<sub>2</sub>. Как и во многих главах неорганической химии, так и здесь мы встречаемся с трудностью вполне точного определения степени гидратации соли. Кристаллы часто плохо образованы, и нет надежного критерия для определения их однородности. Можно также задать себе вопрос, нет ли систематических ошибок в определении воды, так как определения рутения и хлористого калия, которые сами по себе весьма точны, всегда расходятся с соответствующими числами полуторного гидрата. Хотя я подготовил множество препаратов и проделал много анализов красной соли, но по-видимому ни один опыт не дал мне доказательств в пользу существования полуторного гидрата. В гл. III я приведу наблюдения, показывающие, что обычная форма красной калиевой соли содержит одну молекулу воды.

Growell и Yost (14), как и я, пользовались иодометрическим методом титрования хлоридов рутения. Они работали в двунормальной солянокислой среде с раствором крахмала как индикатором и получили согласные результаты. Они распространяли на рутений-IV-гидроксопентабромид калия результаты, полученные для хлористых солей. Иодометрическое титрование было подтверждено электрометрическим титрованием, применяя в качестве восстановителя сернокислый титан, который переводит рутений в двувалентную форму.

Remy и Wagner (33) вновь предприняли изучение калиевых хлоридов рутения. Вполне осведомленные о мнении Howe, появившемся в Science (27), они отвергли мои результаты и присоединились к точке зрения Gubrier'a, Falco и Vogt'a. Хлористый рутений, полученный из четырехокиси и соляной кислоты или из рутената калия, спирта и соляной кислоты, приводит без выделения хлора к тетрахлорорутениату калия:

#### Анализ:

H<sub>2</sub>O найдено 2.41 — 2.60 — 3.25%; на безводное вещество: Ru : 28.62 — 28.41%; Cl — 29.76 — 29.43%; KCl — 41.62 — 42.16%.

Вычислено для RuCl<sub>5</sub>K<sub>2</sub>: Ru — 28.47%; Cl — 29.78%; KCl — 41.75%

Этот пентахлорорутениат, обработанный амальгамой натрия, дает раствор, желтый или темно-зеленый, затем темноголубой. Допуская в принципе, что рутений в этом пентахлорорутениате трехвалентен, Remy и Wag-

нер так же, как Zintl и Zaimis (39), вынуждены были допустить, что голубой раствор отвечает одновалентному рутению — заключение, расходящееся с таковым Gall'a и Lehmann'a (16), которые только что выделили продукт восстановления и установили в нем двувалентность рутения.

Remy и Lührs в 1928 г. (34), наконец, признали, что бурая соль соответствует четырехвалентному рутению, но приписали ей другую формулу —  $\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}\text{K}_4$ : оксодекахлорорутениат калия. Они ее приготовили: 1) рекристаллизацией гексахлорорутениата, полученного по методу Antony и Lucchesi; 2) окислением соли Howe хлором; 3) по методу Gutbier'a. Четырехвалентность рутения была подтверждена с помощью альмальгамы натрия. Но недостаточная точность этого метода и сомнение в величине валентности конечного продукта лишают этот метод убедительности и авторитетности.

Авторы не дали никаких точных указаний относительно метода очистки. Результаты анализов (в %).

		Ru	Cl летуч.	KCl
Вычислено:				
для	$[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_5]\text{K}_2$	27.18	28.43	39.85
»	$[\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}]\text{K}_4$	27.85	29.13	40.83
Найдено:	1) первая кристаллизация . . .	27.90	29.01	41.26
1)	вторая      »      . . .	27.73	28.81	40.55
2)	первая      »      . . .	27.63	29.29	40.38
3)	»      . . .	27.95	29.06	40.64 соль Remy
3)	вторая      »      . . .	27.86	29.02	40.52 соль Wagner'a
4)	первая      »      . . .	27.60	27.90	40.92

В последнем они определили кислород нагреванием в струе водорода и взвешиванием воды: найдено 0.88% воды (формула  $\text{Ru}_2\text{OCl}_{10}\text{K}_4$  требует 2.47%). Те же авторы снова приготовили красную соль по методу Howe (5 час. кипячения со спиртом и соляной кислотой и кристаллизация по удалении спирта). Анализы:

	Ru	Cl летуч.	KCl	
Найдено:	26.56	27.61	38.82	высуш. над $\text{CaCl}_2$ при $t=70^\circ$
»	26.78	27.61	38.95	высуш. над $\text{CaCl}_2$
Вычислено для $2\text{RuCl}_5\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	26.48	27.68	38.82	

Данные соответствуют формуле Briggs'a, но не формуле Howe. Несмотря на это, авторы не отрицают существования моногидрата. Было бы интересно сравнить кристаллические формы этих гидратов и степень связанности (dis-simulation) воды. К сожалению, в статье нет на этот счет никаких указаний.

Gall и Lehmann (17) весьма серьезно критиковали основы этой работы. В очень оживленной полемике, возникшей в 1928—1929 гг. между Krauss'ом (31), Gall'ом (18, 19) и Remy (35) по химии рутения, многие противоречия остались неустранимыми, но те соотношения между бурой и красной солями, на которые я указывал в 1925 г., были приняты окончательно.