

### Личные наблюдения

#### Приготовление буровой хлоросоли.

Эта соль была получена различными путями, указанными выше.

а) Метод Claus'a. Я использовал гидроокись, осажденную из раствора рутената спиртом или азотной кислотой; в обоих случаях я получал бурую соль, обладающую свойствами, указанными Claus'ом. Эти соли промывались ледяной водой, спиртом и эфиром и высушивались на воздухе (анализ см. дальше: вещество *a* и *a-bis*).

б) Способ Gutbierg'a. Соль была осаждена из раствора соли № 2 (стр. 205) и очищена, как указано ниже (вещество *b*).

в) Способ Antonu и Lucchesi. Я воспроизвел как можно тщательнее препарат Antonu и Lucchesi (плавление 2 г рутения, 12 г едкого калия и 4 г бертолетовой соли). Продукт плавления был растворен в 30 см<sup>3</sup> воды, раствор декантирован и профильтрован. От прибавления соляной кислоты наблюдалась небольшая потеря четырехокиси рутения, черный осадок затем растворялся при нагревании. Раствор вышаривался досуха. Остаток был вновь растворен в слабой соляной кислоте. Горячий раствор выделил соединение, во всех отношениях похожее на соль *a*. Оно было очищено новой обработкой слабой соляной кислотой (вещество *c*).

г) Способ Joly, Miolati и Tagiuri. Я изложу здесь некоторые детали этого приготовления, слишком кратко описанного в статье Joly, а также Miolati и Tagiuri (32).

1 г чистого рутения был смешан в ступке с 6 г хлористого натрия, сухого и тонко измельченного. Смесь, помещенная в лодочку, нагревалась в электрической печи в трубке, через которую пропускался ток чистого и сухого хлора. Хлор пропускался и до нагревания, чтобы вполне вытеснить воздух из трубки. Во время постепенно усиливающегося нагревания я наблюдал при 390° весьма явственное поглощение хлора, а при 400° — улетучивание неизначительного количества черновато-красного вещества. Температура была снижена до 350° и поддерживалась в продолжение 1.5 час. Ток хлора поддерживался и во время охлаждения. Содержимое лодочки обнаруживало на поверхности тонкий слой мелких кристаллов зеленого цвета, принявших красноватый оттенок. За исключением непрореагировавшего металла, все растворилось в 10 см<sup>3</sup> холодной воды. Сильно окрашенный бурокрасный раствор был профильтрован через бумажный фильтр без заметных признаков восстановления. Этот раствор был похож на хлороиридат натрия, полученный в тех же условиях, и не смачивал стекла. Прибавление теплого раствора 3-град. хлористого калия обусловило немедленное выделение осадка темно-бурового цвета с фиолетовым отливом. После 2 час. стояния осадок был отделен и промыт, согласно указаниям Miolati, насыщенным раствором хлористого аммония, затем 90%-ным спиртом с подмесью соляной кислоты, наконец,

абсолютным алкоголем. Сухой продукт с виду был совершенно такой, как вышеописанные три соли. Выпаривание маточного раствора дало продукт того же состава.

Так как можно было подозревать, что при очищении бурой соли может несколько измениться ее состав, то я проанализировал также неочищенные соли *f*, *g*, полученные в следующих условиях: раствор сырой соли (№ 6, стр. 205) был насыщен хлором, затем хлористоводородным газом и к нему добавлено 2.5 молекулы хлористого калия в виде насыщенного раствора (соль *f*); соль *g* приготавлялась в тех же условиях, только насыщение хлористым водородом производилось раньше, чем хлором. Соли промывались небольшим количеством 5*N* соляной кислоты, затем абсолютным спиртом и сушились в экскаторе над едким кали.

	Ru	Cl летуч.	KCl
Вычислено для RuOHCl <sub>5</sub> K <sub>2</sub> :	27.18	28.43	39.85
» » Ru <sub>2</sub> OCl <sub>10</sub> K <sub>4</sub> :	27.85	29.13	40.83
<i>(Ru = 101.7; Cl=35.46; K=39.10)</i>			
	Ru	Cl летуч.	KCl
<i>a</i> 0.2357 г вещества . . . . .	27.53	28.85	40.06
<i>a-bis</i> 0.2520 » . . . . .	27.41	28.60	40.23
<i>b</i> 0.2053 » . . . . .	27.29	28.61	40.01
<i>c</i> 0.1893 » . . . . .	27.35	28.62	40.51
<i>d</i> 0.1951 » . . . . .	27.28	28.57	39.95
<i>e</i> 0.2130 » . . . . .	27.46	28.69	40.23
<i>f</i> 0.3316 » . . . . .	27.83	27.35	41.28
<i>g</i> 0.2800 » . . . . .	28.11	29.36	37.68

Пять солей: *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, имеют состав, гораздо лучше отвечающий формуле RuOHCl<sub>5</sub>K<sub>2</sub>, чем формуле Ru<sub>2</sub>OCl<sub>10</sub>K<sub>4</sub> или Ru Cl<sub>5</sub>K<sub>2</sub>.

В соли *f* содержание рутения и хлористого калия приближается к формуле Ru<sub>2</sub>OCl<sub>10</sub>K<sub>4</sub>. Повышение этих чисел обусловлено просто недостатком летучего хлора. Соль *g* содержит примесь хлористого рутения.

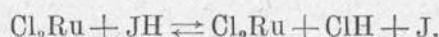
#### Приготовление красной хлоросоли

Я следовал указаниям Howe (23, 24). Очень трудно получить красную соль совершенно свободную от бурой соли. Наилучшие результаты были получены при следующем способе: 25 г бурой соли, 50 см<sup>3</sup> соляной кислоты, 200 см<sup>3</sup> спирта и 2 л воды нагревались в колбе с обратным холодильником. Нагревание продолжалось до тех пор, пока не прекращалось ослабление окраски, профильтрованная жидкость сгущалась до объема в 200 см<sup>3</sup> и снова кипятилась в колбе с 20 см<sup>3</sup> спирта, после чего оставлялась для кристаллизации.

	Ru	Cl летуч.	KCl
0.3315 г высуш. при 120° . . . . .	27.04	28.41	39.35
0.2518 » высуш. над KOH . . . . .	27.19	28.30	39.78
Вычислено для Ru(OH <sub>2</sub> )Cl <sub>5</sub> K <sub>2</sub> . . . . .	27.11	28.35	39.74

### Иодометрическое титрование бурой соли

Когда к солянокислому раствору бурой соли прибавляется иодистый калий, то наблюдается немедленное выделение иода. Появление свободного иода в окрашенном растворе может быть обнаружено с помощью крахмала, или еще лучше — взбалтывая раствор в делительной воронке с небольшим количеством хлороформа или бензола, которые поглощают иод и окрашиваются. Если такой опыт проделать с раствором чистой красной соли в присутствии или отсутствии соляной кислоты, то выделения иода не наблюдается, по крайней мере в продолжение нескольких минут. Однако со временем иод появляется в системе: раствор красной соли + соляная кислота + + иодистый калий. Не следует это явление рассматривать как результат реакции:



как предполагают Gall и Lehmann. Солянокислый раствор иодистого калия содержит иодистоводородную кислоту, которая довольно быстро окисляется на воздухе, и эта реакция окисления повидимому ускоряется присутствием рутения. Следующие опыты подтверждают это.

Раствор 1 г чистой красной соли в 100 см<sup>3</sup> воды был разделен на 5 равных частей, к каждой я прибавил по 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты, приблизительно 2N, к 4 первым пробам было прибавлено 0.5 г иодистого калия в кристаллах, и все сохранялось в одинаковых пробирках при температуре воздуха лаборатории.

Первый раствор, немедленно взболтанный с хлороформом, не окрасил его; после 3 минут появился легкий фиолетовый оттенок; после 2 час. окраска, вызванная иодом, исчезла от 0.20 см<sup>3</sup> 0.1N раствора тиосульфата. Во 2-й пробирке через 24 часа понадобилось 3.3 см<sup>3</sup> 0.1N раствора тиосульфата для уничтожения подной окраски. А в 3-й через 7 дней потребовалось 7 см<sup>3</sup> тиосульфата. Если воздух вытеснить угольной кислотой, выделение иода прекращается. Пятая пробирка, без прибавления иода, за тот же период времени сохранила цвет раствора неизмененным, тогда как другие постепенно темнели. В 4-й пробирке после удаления иода я смог выделить нерастворимый в хлороформе и слаборастворимый в воде черный осадок, содержащий рутений, иод и калий и соответствующий более или менее измененному иодорутениту. Итак, действие иодистого калия на красную соль в кислой среде есть реакция замещения иодом хлора, сопровождаемая медленным окислением иодистоводородной кислоты.

Совершенно иная реакция иодистого калия с бурой солью: в среде сильно или слабокислой один атом иода немедленно выделяется на каждый атом рутения. Титрование производилось следующим образом: 0.20 г бурой соли, 100 см<sup>3</sup> дестиллированной воды, 15 см<sup>3</sup> примерно 2N соляной кислоты, 0.5 г КJ в кристаллах, не содержащих свободного иода, взбалтывались

с 3 см<sup>3</sup> хлороформа, затем прибавлялся 0.1N раствор гипосульфата натрия до исчезновения окраски хлороформа. Я применял в качестве индикатора также и крахмал, но тогда конец реакции заметен не так отчетливо. Вот результаты, полученные с бурой солью, приготовленной по четырем указанным методам (от *a* до *d*). Соль *a* была перекристаллизована 3 раза из 2N соляной кислоты (*e*). Отношение J : Ru равняется:

$$\frac{n \text{ см}^3 \text{ тиосульфата } 0.1N \times 0.0127}{127} \times \frac{101.7}{\text{вес Ru}} = \frac{n \times 0.01017}{\text{вес Ru}}$$

Навеска в г	Ru в г	0.1N тио- сульфат в см <sup>3</sup>	J/Ru
<i>a</i> 0.1984	0.0546	5.50	1.02
<i>b</i> 0.2053	0.0560	5.55	1.00
<i>c</i> 0.1893	0.0518	5.10	1.00
<i>d</i> 0.1951	0.0532	5.20	1.02
<i>e</i> 0.2130	0.0585	5.70	0.99

Эти наблюдения нужно сопоставить с тем фактом, что при действии иодистоводородной кислоты на четырехокись рутения отщепление пяти атомов иода приводит к образованию трехиодистого рутения (36). Эта форма является наиболее устойчивой из иодистых соединений рутения в условиях опыта (стр. 206). Если красная соль не отщепляет иода сразу, то это значит, что замещение сразу достигает трехиодида. Для бурой соли трехиодид достигается только одновременным отщеплением одного атома иода за счет неустойчивых тетраиодида или гидроксотрехиодида. Итак, в бурой соли рутений четырехвалентен.

Так объясняется предполагавшаяся изомерия бурой и красной солей. Настоящий аквохлорорутенит, Ru-III-аквопентахлорид, по современной номенклатуре, есть прежний «аквохлорорутенат»; прежний водный хлорорутенит есть гидроксохлорорутенит или Ru-IV-гидроксонентахлорид калия.

#### *Обнаружение малых количеств рутений-IV-гидроксонентахлорида [в рутений-III-аквопентахлориде калия]*

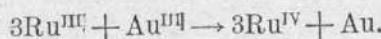
Если обработать десятью частями воды красную соль, содержащую примесь бурой соли, или красную соль, полученную не совсем полным восстановлением спиртом бурой соли, соль быстро растворяется с красной окраской. Если отделить последние нерастворившиеся кристаллики, то оказывается, что они не красные, а бурые, более или менее приближающиеся к черному цвету, они не дают красного раствора, а бурый или желтый. Рутений-IV-гидроксонентахлорид не кристаллизуется совместно с рутений-III-аквопентахлоридом калия, и в кристаллах, примерно одного размера,

второй растворяется гораздо быстрее первого. Это весьма простое наблюдение позволяет открыть 1—2 сотых грамма бурой соли, подмешанной к красной. Этот метод точнее, чем титрование двуххлористым оловом.

#### *Обнаружение малых количеств рутений-III-аквопентахлорида в рутений-IV-гидроксопентахлориде калия*

Титрование хлористым оловом, равно как и иодометрический метод, не дают возможности надежно определить следов красной соли в бурой.

Если к раствору рутений-III-аквопентахлорида калия прибавить раствор треххлористого золота или золото-III-тетрахлорида калия, то красная окраска моментально переходит в бурую, характерную для четырехвалентного рутения, и через несколько минут выделяется слой золота. Происходит обмен валентности:



Атом золота теряет три валентности и переходит в металлическое состояние, и эти 3 валентности присоединяются к 3 атомам трехвалентного рутения, который становится четырехвалентным.

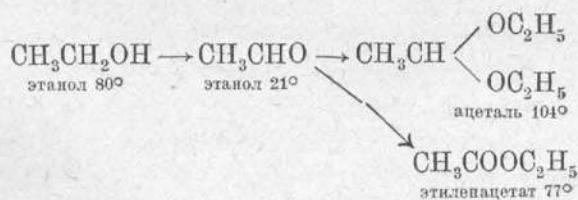
Если бы эта реакция была количественной, то она могла бы служить очень удобным весовым методом определения трехвалентного рутения, но я никогда не мог добиться полного превращения, как ни варирировал и относительные количества обоих металлов, и концентрации их, и степень кислотности и, наконец, время осаждения. Нехватка золота весьма значительна, она больше всего, когда взаимодействуют один атом золота на 3 атома рутения. Например, 0.400 г, растворенные в 20 см<sup>3</sup> воды, подкисленной 2 см<sup>3</sup> крепкой соляной кислоты, смешаны с 1 см<sup>3</sup>, с 4 см<sup>3</sup>, с 7 см<sup>3</sup> (теоретическое количество), 10 см<sup>3</sup> раствора золота, содержащие 15 мг золота в 1 см<sup>3</sup>. После 2 час. взаимодействия я нашел следующие потери: 25; 35; 3; 15%. Золото, осажденное таким образом, не растворяется заметно в растворе рутений-IV-гидроксопентахлорида калия. Для качественного исследования эта реакция все же интересна: 0.396 г [RuOHCl<sub>5</sub>]K<sub>2</sub> и 0.0088 г [Ru(OH<sub>2</sub>)Cl<sub>5</sub>]K<sub>2</sub> растворены в 20 см<sup>3</sup> воды, прибавлено 2 см<sup>3</sup> соляной кислоты и к ним 2 см<sup>3</sup> раствора золота, как в предыдущем случае; после 20 минут кипячения и достаточно долгого стояния явственно был виден слой отложившегося золота. Итак, можно открыть присутствие примерно 2% красной соли в бурой.

#### *Роль спирта в изменении бурой соли*

Howe первый указал на этиловый спирт как реагент для перевода бурой соли в красную. После он убедился, что переход далеко не всегда совершается количественно, что эта реакция довольно капризна, и он, как и Briggs, допустил, что спирт не играет роли восстановителя.

Если кипятить раствор красной соли со слабой соляной кислотой, то раствор остается постоянным, незаметно ни малейшего изменения цвета и запаха чистого спирта. Бурая соль в тех же условиях претерпевает изменение цвета, скорость которого зависит от концентрации соли и кислоты, и с самого начала реакции появляется запах альдегида. Окисление этанола в этанал могло быть и следствием действия кислорода воздуха при катализитическом влиянии соли рутения. Но установлено, что это образование альдегида практически прекращается, как только исчезает четырехвалентный рутений, и что оно идет даже в отсутствии воздуха. Так что появление альдегида есть результат действия бурой соли как окислителя.

Я пытался определить продукты этого окисления и узнать, ограничивается ли оно образованием альдегида. 5 г бурой соли были растворены в 200 см<sup>3</sup> воды, 200 см<sup>3</sup> 96%-ного спирта, 50 см<sup>3</sup> соляной кислоты (уд. в. 1.19) и нагреты в течение 2 час. в колбе с обратным холодильником. Потом обратный холодильник был заменен прямым и произведена отгонка таким образом, что были собраны 4 фракции по 100 см<sup>3</sup>. Две первые фракции дали с реагентом Шиффа интенсивную окраску, характерную для альдегида. Эти две фракции были смешаны и снова перегонаны до тех пор, пока дестиллят не перестал окрашивать реагента. Остаток после прибавления слабой серной кислоты снова был перегонян и дал опять обильный перегон альдегида, удержанного в форме ацетала. Часть этанола, образовавшегося во время окисления, вошла в соединение благодаря избытку спирта и соляной кислоты:



Третий и четвертый перегонки были нагреты с обратным холодильником со слабым раствором едкого натра, затем выпарены почти досуха. Остаток при нагревании со слабой серной кислотой выделил незначительное количество уксусной кислоты, которая была раньше связана в форме этилацетата.

Рутений-IV-гидроксопентахлорид калия, как и все другие окислители спирта, не прекращает своего окислительного действия на стадии альдегида. Это подтверждается тем, что параальдегид (CH<sub>3</sub>CHO)<sub>2</sub> может заменить спирт в реакции перевода бурой соли в красную.

Степень кислотности имеет значение для скорости реакции и для качества ее продуктов; 0.25 г бурой соли были растворены в 150 см<sup>3</sup> воды. Желтая на ходу окраска при нагревании перешла в бурую, и раствор стал слегка кислым. Кипячение с 50 см<sup>3</sup> 96%-ного спирта в продолжение 2 час. в колбе с обратным холодильником не уменьшило окраски. Кипячение,

продолжавшееся 6 час., привело к образованию на дне колбы блестящего зеркала, нерастворимого в крепкой соляной кислоте, но растворимого в хлорноватистонатровой соли и, следовательно, образованного металлическим рутением. Восстановление в сильно кислой среде не приводит к выделению металла даже после 12-часового кипячения. Если вышеописанный раствор слить с осадка рутения и прибавить 10 см<sup>3</sup> соляной кислоты (уд. в. 1.19), то менее чем через час он принимает обычный беднокрасный цвет.

### *Превращение рутений-III-триоксалата калия в рутений-III-аквопентахлорид калия*

Валентность рутения в рутенотриоксалате калия (часть II, гл. 1) вполне определена благодаря изоморфизму с родий-III-триоксалатом калия и тому факту, что у родия нет валентностей 2 и 4. Действие соляной кислоты превращает рутенотриоксалат калия в красную соль. В тех же условиях родий-III-триоксалат калия превращается в родий-III-аквопентахлорид калия. Правда, можно возразить, как то и делали Howe и Briggs в 1925 г., что освобожденная щавелевая кислота может действовать здесь так же, как при превращении бурой соли в красную. Но обратный переход красной соли в рутенотриоксалат калия при действии нейтрального оксалата калия без выделения газа и без образования карбоната необходимо требует признания однаковой валентности рутения в хлориде и в оксалате, а именно трехвалентности.

| Превращение красной хлоросоли в рутений-III-триоксалат будет изучено дальше. Здесь я ограничусь обратной реакцией — действия кислоты на Ru-III-триоксалат. Ее нельзя рекомендовать как метод приготовления красной соли, так как она дает плохие выходы. Она служила мне лишь для установления меры степеней валентности рутения в его комплексных хлоридах.

3 г чистого рутения-III-триоксалата калия были растворены в 12 см<sup>3</sup> воды, и раствор обработан на кипящей водяной бане 9 см<sup>3</sup> соляной кислоты (уд. в. 1.19). Замещение идет быстро, и промежуточного продукта заметить не удается. При сгущении приблизительно до 10 см<sup>3</sup> и последующем охлаждении я получил в первую очередь бархатистые иголочки темнокрасного цвета. Они были промыты сначала разбавленным спиртом, потом крепким, наконец эфиром и имели характерный вид красной соли. Затем они были перекристаллизованы из разбавленной соляной кислоты. Дальнейшие фракции были загрязнены щавелевой кислотой, растворимой в спирте и эфире. Затем выделялся чистый оксалат и трудноотделимый хлористый калий.

Ru Cl летуч. KCl

Навеска 0.208 г дала . . . . .	27.01	28.27	39.87	(потери при 110° нет)
» 0.1638 » . . . . .	26.91	28.01	40.04	» » 110° »
Вычислено для [Ru(OH) <sub>2</sub> Cl <sub>5</sub> ]K <sub>2</sub> . .	27.10	28.35	39.74	

*Переход рутений-III-аквопентахлорида в рутений-IV-гидроксопентахлорид и в рутений-IV-гексахлорид калия*

После 1925 г. мне удалось выяснить отношения этих трех соединений и этим подтвердить предыдущие наблюдения. Переход 1-го в 3-е был в первый раз осуществлен Howe (24). Briggs (8) не мог получить гексахлорорутената в тех же условиях. При действии хлора на слабые растворы красной соли он замечал черное окрашивание, которое затем исчезало; раствор становился желтым и выделял четырехокись рутения. В присутствии большого количества кислоты почернение не достигалось, так что Briggs приписал это почернение коллоидальному веществу  $(\text{HO})_4 \text{Ru}$ , которое перешло в  $\text{RuO}_4$ . В крепком и кислом растворе он получил черные кристаллы состава, близкого к  $[\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_5]\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , а при выщаривании — бурые кристаллы состава  $2 \text{RuCl}_5\text{K}_2$ ,  $\text{RuCl}_4\text{K}$ ,  $3\text{H}_2\text{O}$ . Howe (26) заметил, что Briggs работал с раствором слишком слабокислым (8 г соли,  $27 \text{ cm}^3$  воды и  $1 \text{ cm}^3$  крепкой соляной кислоты). При действии хлора на насыщенный раствор красной соли в соляной кислоте (уд. в. 1.19) получается мелкокристаллический черный осадок с зеленоватым отливом, под микроскопом обнаруживает правильные октаэдры, вполне схожие с хлориридатом и хлороплатинатом калия.

Хлорорутенат калия кристаллизуется совместно с хлороплатинатом. Совместную кристаллизацию можно осуществить следующим образом: к раствору хлороплатината натрия прибавляют немного хлористого рутения-III, затем равный объем соляной кислоты уд. в. 1.19 насыщают хлором; прибавление насыщенного раствора хлористого калия вызывает выпадение кристаллов, представляющих однообразно черными. Если, как думает Kraus, существует гидрат рутений-IV-гексахлорида, то наверное есть и безводная калиевая соль, как платина-IV-гексахлорид калия.

Если действовать хлором на раствор рутений-III-аквопентахлорида в 2N соляной кислоте, то получается рутений-IV-гидроксопентахлорид.

Анализ:

	Ru	Cl летуч.	KCl
Навеска 0.1487 г . . . . .	27.29	28.51	39.97
Вычислено . . . . .	27.18	28.43	39.85

Склонность к образованию гидроксосоединений ясно выражена, несмотря на значительную кислотность последнего раствора. Рутений-IV-гексахлорид, растворенный в 3N соляной кислоте, в большей своей части переходит в бурую соль. Обратное превращение не удается осуществить полностью. Водный раствор рутений-IV-гидроксопентахлорида калия, насыщенный при температуре в  $20^\circ$ , был насыщен хлористым водородом: бурый цвет перешел в красный, но при  $0^\circ$  не выделилось ни одного кристалла, а при выщаривании в пустоте над фосфорным ангидрилом я получил только смесь черных и бурых кристаллов. Повидимому, полученный красный раствор содержит гексахлорид, так как насыщенный его раствор, который

можно получить из рутений-III-аквопентахлорида, соляной кислоты и хлора, имеет явственно темнокрасную окраску. Гидролиз  $[RuCl_6]K_2 \rightarrow [RuOHCl_5] \cdot K_2 + HCl$  увеличивается при нагревании, так как растворы, которые на холода окрашены в красный цвет и не выделяют соли, образуют рутений-IV-гидроксопентахлорид калия при простом нагревании без стужения.

Рутений-III-аквопентахлорид калия, как и все другие соединения трехвалентного рутения, окисляется на воздухе. Это окисление медленно в кислой среде, но не ничтожно; конц. быстрее, чем меньше кислотность среды.

Итак я первый показал отсутствие изомерии между калиевыми хлоридами рутения, в особенности между красной солью Howe и бурой Claus'a; первая соль — рутений-III-аквопентахлорид, а вторая — рутений-IV-гидроксопентахлорид калия. Этот последний был получен в работах Antony и Lucchesi, а также Miolati. В каждом из них можно констатировать следы другого. Я показал взаимоотношения между рутений-IV-гидроксопентахлоридом и рутений-IV-гексахлоридом калия.

Существование солей  $2RuCl_5K_2 \cdot 3H_2O$  и  $Ru_2OCl_{10}K_4$  сомнительно.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. U. Antony et A. Lucchesi. Gazz. chim. ital., **29** [I], 312 (1899).
2. U. Antony et A. Lucchesi. Gazz. chim. ital., **29** [II], 82 (1899).
3. S. Aoyama. Ztschr. anorg. Chem., **138**, 249 (1924).
4. I. Bellucci. Gazz. chim. ital., **42** [III], 532 (1912).
5. J. J. Berzélius. Traité Chimie minérale, végétale et animale; 5-e édit.; 2 édit. fr., trad. Hoefer et Esslinger, IV, 347 (1847).
6. S. H. C. Briggs. J. chem. Soc., **99**, 1019 (1911).
7. S. H. C. Briggs. J. chem. Soc., **119**, 1876 (1921).
8. S. H. C. Briggs. J. chem. Soc., **127**, 1042 (1925).
9. S. H. C. Briggs. J. am. chem. Soc., **48**, 2127 (1926).
10. R. Charonnat. C. R., **180**, 1271 (1925).
11. R. Charonnat. C. R. Congrès Soc. Sav. (Sciences), **177** (1925).
12. C. Claus. Bull. phys. math. Acad. St.-Pétersbourg, **3**, 353 (1844), d'après Ann. Physik, **65**, 200 (1845).
13. C. Claus. Bull. Ac. Sc. St.-Pétersbourg, **1**, 122 (1860), d'après J. prakt. Ch., **79**, 28 (1860).
14. W. R. Crowell et Don. M. Yost. J. am. chem. Soc., **50**, 374 (1928).
15. H. Ste-Claire Deville et H. Debray. Ann. Chim. Phys., [3] **56**, 411 (1859).
16. H. Gall et G. Lehmann. Ber., **59**, 2856 (1926).
17. H. Gall et G. Lehmann. Ber., **61** B., 1573 (1928).
18. H. Gall. Ztschr. angew. Chem., **41**, 1070 (1928).
19. H. Gall. Ztschr. angew. Chem., **42**, 290 (1929).
20. A. Gutbier et C. Trenckner. Ztschr. anorg. Chem., **45**, 166 (1905).
21. A. Gutbier, F. Falco et Th. Vogt. Ztschr. anorg. Chem., **115**, 225 (1921).
22. A. Gutbier et W. Niemann. Ztschr. anorg. Chem., **141**, 312 (1924).

23. J. L. Howe. J. am. chem. Soc., **23**, 775 (1901).
24. J. L. Howe. J. am. chem. Soc., **26**, 543 (1904).
25. J. L. Howe et L. P. Haynes. J. am. chem. Soc., **47**, 2920 (1925).
26. J. L. Howe. J. am. chem. Soc., **48**, 2129 (1926).
27. J. L. Howe. Science, **65**, 503 (1927).
28. J. L. Howe. J. am. chem. Soc., **49**, 2381 (1927).
29. A. Joly. C. R., **107**, 994 (1888).
30. F. Krauss. Ztschr. anorg. Chem., **117**, 111 (1921).
31. F. Krauss. Ztschr. angew. Chem., **41**, 413 (1928).
32. A. Miolati et C. C. Tagiuri. Gazz. chim. ital., **30** [II], 511 (1900).
33. H. Remy et Th. Wagner. Ztschr. anorg. Chem., **168**, 1 (1927).
34. H. Remy et A. Lührs. Ber., **61** B., 917 (1928).
35. H. Remy. Ztschr. angew. Chem., **42**, 289, 291 (1929).
36. O. Ruff et E. Vidic. Ztschr. anorg. Chem., **136**, 49 (1924).
37. N. W. Sidgwick. J. chem. Soc., **123**, 725 (1923).
38. A. Werner. Neuere Anschaungen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie 1-re édit., Braunschweig, 189 (1905).
39. E. Zintl et P. Zaimis. Ber., **60**, 842 (1927).

## Г л а в а II

### Хлориды рутения

Изучение простых хлоридов рутения еще сложнее, чем изучение хлоридов комплексных по причине трудности отделения определенных соединений. Оно чаще всего опиралось на изучение соединений, образуемых с хлоридами щелочей.

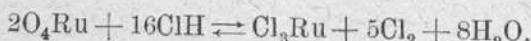
Я изложу здесь все, что касается хлоридов, получаемых мокрым путем как с четырехокисью, так и гидроокисью рутения, осажденного из растворов рутената, и оставляю в стороне хлориды, получаемые прямым хлорированием металла или одним хлором, или с помощью окиси углерода. Я буду последовательно останавливаться на всем, что имеет отношение к состоянию рутения в растворе его хлоридов, на попытках изолировать отдельные хлориды рутения-IV и рутения-III, наконец, на продуктах восстановления хлоридов рутения-IV; в заключение я изложу мои личные наблюдения в указанном направлении.

#### 1. Хлориды рутения, получаемые из четырехокиси

Joly (22) показал, что четырехокись рутения разлагается при соприкосновении с крепкой соляной кислотой, образуя бурую жидкость с выделением хлора. По его мнению (37а), жидкость содержала хлоргидрат полуторахлористого рутения. При выпаривании жидкости на песчаной бане до консистенции сиропа, а затем при  $160^{\circ}$  в струе хлористого водорода оста-

валась масса, состав которой приближался к  $\text{Cl}_3\text{Ru} \cdot \text{ClH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ . При более высокой температуре в атмосфере того же газа образовывался со вспениванием и выделением хлористого водорода черный твердый остаток, расплывающийся на воздухе и растворимый в воде. Он имел состав гидрата трихлорида  $2\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , содержащего еще немного соляной кислоты. При  $300^\circ$  этот остаток перешел в безводный хлорид со свойствами, одинаковыми с трихлоридом, получаемым сухим путем.

Howe (20) в 1910 г. изучал эту реакцию и наблюдал, что быстрота превращения зависит от крепости кислоты и от температуры. В присутствии 5N соляной кислоты четырехокись рутения оказывается еще не вполне разложенной после 5 дней взаимодействия. Ruff и Mugdan (35) тоже отметили, что разбавленная соляная кислота не реагирует с четырехокисью. Howe обрабатывал четырехокись спачала водой, в которой она мало растворима, затем концентрированным раствором хлористого цезия или рубидия и небольшими количествами соляной кислоты и получил оксихлоросоль  $[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]\text{M}_2$ , соответствующую шестивалентному рутению. Наоборот, прибавляя щелочной хлорид к солянокислому раствору четырехокиси, он получил бурую соль, которую рассматривал как производную треххлористого рутения. Gutbier и Trenckner (17) изображали реакцию четырехокиси с крепкой соляной кислотой следующим образом:



так как раствор также давал им бурые хлориды калия, аммония, рубидия и цезия, связанные с трихлоридом. Выпаривая продукт реакции на водяной бане, они получили вещество, которое считали за треххлористый рутений (найдено: Ru 48.70—48.80%; Cl 51.13—50.90%; вычисл. для  $\text{Cl}_3\text{Ru}$ : Ru 48.89%; Cl 51.11%).

Mylius и Mazzuchelli (29), прибавляя хлористый аммоний, осадили бурую соль, которой они приписали формулу гексахлорорутената  $[\text{RuCl}_6](\text{NH}_4)_2$ . Их аналитические данные довольно посредственно согласуются с числами, вытекающими из этой формулы. Gutbier (19), критикуя их статью, пришел к заключению, что их вещество было хлорорутенитом  $[\text{RuCl}_5](\text{NH}_4)_2 \cdot \text{OH}_2$ . В этой новой статье Gutbier сделал допущение, что раствор хлористого рутения заключал комплексную кислоту  $[\text{RuCl}_5]\text{H}_2$ , хотя не было выделено никакого производного, соответствующего этой кислоте. Он признал, что вышеуказанный метод не мог привести к образованию чистого трихлорида рутения.

Krauss (23) обрабатывал четырехокись большим избытком соляной кислоты, полученный продукт, разбавленный водою, после прибавления 5% хлористой щелочи выделил однородный гексахлорорутенат цезия  $[\text{RuCl}_6]\text{Cs}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  и соли рубидия и калия, содержащие немного бурой соли. Итак, у этих авторов один и тот же раствор давал соль, соответствующую рутению-IV, или соль, рассматриваемую как производное треххлористого рутения.

В 1924 г. Krauss и Kükenthal (25) оставили мысль о четырехвалентности рутения в солянокислом растворе четырехокиси. Они вместе с Gutbier'ом приняли, что рутений в этом растворе всегда трехвалентен, будет ли он бурым или красным. Переход от красного к бурому есть следствие разведения: достаточно прибавить соляной кислоты, чтобы перевести бурую окраску в красную. При обратном превращении не выделялся хлор; оба раствора, ни бурый, ни красный, не поглощали иода.

Многие авторы, допустив в принципе восьмивалентность рутения в его четырехокиси, старались определить прямым путем, насколько понижается валентность рутения при переходе четырехокиси в хлористое соединение при действии соляной кислоты. Remy (31) в 1921 г. в связи с исследованием четырехокиси осмия показал различие между осмием и рутением: концентрированная соляная кислота снижает у первого валентность до 4, а у второго до 3.

Krauss и Kükenthal (24) прибавляли к водному раствору четырехокиси определенного содержания равный объем соляной кислоты (уд. в. 1.175) и иодистого калия. В сильно разбавленном растворе они титровали выделившийся иод 0.1*N* раствором тиосульфата. Они обнаружили, что каждый атом рутения освобождает 5 эквивалентов иода, что подтверждало мнение Remy.

Krauss и Kükenthal также получили трихлорид, действуя сухим хлористоводородным газом на четырехокись рутения в U-образных трубках при  $t=105-115^\circ$ .

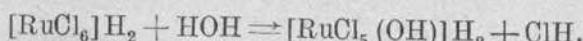
В то же время и с тою же целью Ruff и Vidic (39) использовали другой прием: водный раствор четырехокиси обрабатывался галоидоводородной кислотой; выделяющийся галоид (хлор или бром) уносился током угольной кислоты и принимался в раствор иодистого калия, выделяющийся иод титровался 0.1*N* раствором тиосульфата. Когда степень валентности рутения понижается на единицу, освобождается один атом иода. С соляной кислотой валентность быстро падает с 8 до 4, затем медленно снижается до 3. Наоборот, с иодистоводородной кислотой рутений сразу переходит в трехвалентный.

Это обстоятельство объясняет ошибку Krauss'a и Kükenthal'я, которые обрабатывали четырехокись смесью иодистого калия и соляной кислоты, т. е. иодистоводородной кислотой. Здесь промежуточное четырехвалентное соединение рутения не смогло быть обнаружено.

В реакции четырехокиси рутения с крепкой соляной кислотой Aoyma (1) в 1924 г. смог изолировать промежуточную кислоту, соответствующую шестивалентному рутению  $\text{RuO}_2\text{Cl}_4\text{H}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , соли которой описал Howe. Действие крепкой соляной кислоты, а затем хлористого аммония, приводит к получению солей, которые Aoyma рассматривал как  $[\text{RuCl}_6] \cdot (\text{NH}_4)_2$  и  $[\text{RuCl}_5] (\text{NH}_4)_2$ , что его привело к следующему изображению реакции:

- 1)  $O_4Ru + 4ClH \rightarrow RuO_2Cl_4H_2 + Cl_2 + 2H_2O;$
- 2)  $RuO_2Cl_4H_2 + 4ClH \rightarrow RuCl_6H_2 + Cl_2 + 2H_2O;$
- 3)  $2RuCl_6H_2 \rightarrow 2RuCl_5H_2 + Cl_2.$

Напротив, выпаривая раствор четырехокиси в атмосфере хлора и хлористого водорода, затем прибавляя соляной кислоты, насыщенной хлором и хлористым аммонием, Аоуата получил чистый рутений-IV-гексахлорид аммония. Пентахлорорутенит Аоуата в большей своей части должен быть рутений-IV-гидроксоцентахлоридом. Вышеизложенные результаты таким образом не противоречат выводам Ruff'a и Vidic'a. Вместо реакции (3) идет главным образом гидролиз:



В зависимости от условий разбавления и температуры Аоуата получал смесь солей, в которой отношение хлора к рутению колебалось от 5 до 6. Реакция (3) в первоначальном виде кроме того соответствует побочному явлению, наблюдавшемуся Ruff'ом и Vidic'ом: рутений-IV-гексахлорид калия при высокой температуре и соответствующая кислота при невысоком повышении температуры теряют 1 атом хлора с образованием соединения рутения-III.

Это свойство кроме того встречается у четыреххлористого рутения. Wöhler и Balz (42) показали, что треххлористый рутений, очень тонко измельченный, не переходит в четыреххлористый даже в присутствии жидкого хлора при  $50^\circ$  и 15 ат. давления и 15 дней реагирования. При  $15^\circ$  и 5 ат. давления не заметно перехода в течение 2 месяцев. Согласно этим авторам, хлорид, полученный при выпаривании раствора четырехокиси в соляной кислоте, переходит в трихлорид при простом высушивании (найдено Ru 48.54%; вычисл. 48.85%). Этот трихлорид начинает улетучиваться и разлагаться с  $500^\circ$ . Нагретый до  $800^\circ$  в струе хлора он не теряет хлора. Remy (32), изучая упругость диссоциации треххлористого рутения, приготовленного сухим путем, показал, что она достигает 1 ат. при  $840^\circ$  и что соль разлагается немедленно на свои элементы.

Легкость, с которой совершается переход от четыреххлористых соединений к треххлористым, заставила вновь подвергнуть обсуждению вопрос о состоянии, в котором находится рутений, когда его четырехокись растворяется в соляной кислоте: переходит ли рутений быстро из первоначально четырехвалентного в трехвалентный? Изучая в это время природу хлоросолей, которые при этом образуются, я обратился также к изучению и раствора, или вернее продукта выпаривания, который я назвал сырым хлоридом. Из предыдущих указаний можно было бы вывести, что этот хлорид, по крайней мере в большей своей части, треххлористое соединение. Я произвел несколько опытов, результаты которых были опубликованы в 1925 г. в мало распространенном сборнике (3), чтобы отметить лишь время; опи-

могли пройти и незамеченными. Многие из этих соединений, оставшиеся оригинальными, будут изложены в дальнейшем историческом сборнике. Иодометрическое изучение хлористого соединения показало, что раствор всегда заключал в преобладающем количестве четырехвалентный рутений, изменяющийся в зависимости от условий приготовления.

Позже Аоуата (2) указал условия приготовления гидрата четыреххлористого соединения. Нужно обрабатывать кислоту  $[RuO_2Cl_4]H_2$  током хлора и хлористого водорода и медленно выпаривать в атмосфере хлора под серной кислотой или часто переменяемым фосфорным ангидридом при комнатной температуре. В 3 или 4 месяца получаются большие кристаллы буро-красного цвета, достигающие 15 мм длины. Они чрезвычайно гигроскопичны и отвечают формуле  $RuCl_4 \cdot 5H_2O$ ;  $\frac{1}{2} H_2O$  удерживаются при  $100^\circ$ .

Remy и Wagner (33) описали новый способ приготовления трихлорида, исходя из бурого раствора. Его нужно выпарить в струе тщательно высушенного хлористого водорода и преимущественно при температуре  $150-160^\circ$ . Продукт, который содержит уже хлор и рутений в отношении 3 : 1, удерживает еще немного воды, которую он теряет при нагревании в пустоте до  $400^\circ$  в продолжение 2-х часов в присутствии едкого калия. Остаток представляет собою продукт гигроскопичный, но во всяком случае менее, чем обычный продукт выпаривания. Этот трихлорид растворяется в воде с буро-красным цветом ( $Ru$  — 48.54%; 49.58%; 49.34%; 49.04%;  $Cl$  — 51.12%; 50.87%; 50.24%; 50.87%; вычисл. для  $Cl_3Ru$ :  $Ru$  — 48.87%;  $Cl$  — 51.13%). Remy и Lührs (35) повторили этот способ приготовления: нагревание в пустоте уменьшает растворимость продукта,—достаточно в конце высушивания поднять температуру до  $180^\circ$  в струе хлористоводородного газа, затем закончить высушивание над хлористым кальцием или серной кислотой, переменяя их ежедневно. Конечный продукт медленно растворяется в подкисленной воде, окрашивая раствор в зависимости от концентрации в желтый или красно-бурый цвет, а в чистой воде при долгом стоянии — в зеленый. Степень валентности рутения в этих соединениях была определена с помощью амальгами натрия. Анализ дал следующие результаты (в %):  $Ru$  48.75; 49.02;  $Cl$  51.12; 50.88;  $H$  0.04—0.03. Присутствие водорода на мой взгляд указывает, что это еще не совсем чистый трихлорид, так как водород входит в соединение в виде воды гидроксила или хлористоводородной кислоты.

Gall и Lehmann утверждали, что в этих условиях невозможно получить трихлорид. Раствор четырехокиси в соляной кислоте, несколько раз выпаренный в присутствии кислоты, не дал им вещества определенного состава, но смесь хлористого рутения-III и рутения-IV, приблизительно 4/3 эквивалента. Однако по Krauss'у (27), если выпаривать много раз досуха раствор четырехокиси в соляной кислоте, вновь растворяя каждый раз в крепкой соляной кислоте, то в конце концов получается раствор, в котором большая часть рутения или даже весь содержится в виде трехвалентного.

Последняя статья Remy и Lührs'a (36) уточнила соотношения между этими различными хлоридами. Свежий раствор четырехокиси в соляной кислоте повидимому содержит четыреххлористый рутений. Если избегать нагревания, то прибавление хлоридов щелочей приводит к образованию рутений-IV-тексахлорида. Нагревание раствора вызывает гидролиз, и четыреххлористое соединение переходит в форму гидроксотрихлорида, который с прибавлением хлористой щелочи образует бурые соли или рутений-IV-гидроксолентахлориды. Во-вторых, нагревание заканчивает переход в треххлорид той части рутения, которая осталась в форме четыреххлористой. Если гидролитическое разложение не закончено, то ток инертного газа, проходящий через раствор, может удалить свободный хлор из раствора; но если гидролиз закончен, выделение хлора более невозможно. Рутений-III-гидроксотрихлорид получается при обработке четырехокиси крепкой соляной кислотой, затем выпариванием после ночи стояния. Даже при нагревании с соляной кислотой крепости 1.19 раствор не выделяет большого количества хлора при пропускании углекислого газа, что указывает на отсутствие в нем заметных количеств тетрахлорида, у которого упругость диссоциации повышена.

Если выпаривать раствор четырехокиси в соляной кислоте (уд. в. 1.19) много раз до состояния сиропа и снова растворить в кислоте, то все же не более половины рутения-IV перейдет в рутений-III. После 4, 9, 12 выпариваний досуха остается соответственно 97, 51, 52% четырехвалентного рутения.

## 2. Хлориды рутения, приготовленные из гидроокиси

Первый хлорид рутения был приготовлен Claus'ом (5) действием соляной кислоты на гидроокись, осажденную из рутената.

Krauss и Kükenthal (25) рекомендовали аналогичный способ, который уже был описан выше; этот метод давал возможность приготовить безводный трихлорид из сухих остатков (26). Гидроокись, высушенная в атмосфере азота во избежание малейшего окисления, обрабатывалась при 105° в лодочке хлористоводородным газом, лишенным воздуха. Реакция начинается тотчас по достижении указанной температуры, выделившаяся вода сразу удаляется, и реакция заканчивается в несколько минут. Полученный продукт по охлаждении отвечает формуле  $\text{RuCl}_5$  (найдено: Ru 48.74%; Cl 50.52%; вычислено: Ru 48.78%; Cl 50.62%).

Хлорид, полученный таким образом, представляет собою блестящую пористую массу, очень гигроскопичную, сильно растворимую в воде и дающую бурый раствор.

Гидроокись, осажденная спиртом из раствора рутената, по Claus'у, соответствует Ru-III (5). Gutbier (19) и Krauss (24), Debray и Joly (7) придавали ей формулу  $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , т. е. смеси двуокиси с трехокисью,

неподдающихся разделению. Gutbier и Rabsohoff рассматривали ее как соединение неопределенное (*mal défini*). По Wohler'у, Balz'у и Metz'у (43), эта гидроокись при прокаливании в токе углекислоты дает двуокись.

Crowell и Jost (6) иодометрически определили валентность рутения в вышеописанном растворе и констатировали, что четверть рутения там находится в форме четырехвалентного; наоборот, в том же самом растворе, обработанном хлором, рутений нацело переходит в четырехвалентное состояние.

Для этого раствора также, как и для раствора четырехокиси в соляной кислоте, многократное вышаривание досуха по Krauss'у (27) достаточно для переведения большей части рутения или даже всего в трехвалентную форму.

Remy и Lührs (35) титровали тот же раствор хлористым оловом и нашли 90% рутения в четырехвалентном состоянии. Если окись деканттировать и высушить в отсутствии воздуха, то количество четырехвалентного рутения в солянокислом растворе падает до 76 и даже до 47%.

### 3. Продукты восстановления хлоридов рутения

Многие восстановители в растворах хлоридов рутения вызывают весьма характерную голубую окраску. Эту реакцию впервые наблюдал Claus (5). Он заметил, что при нагревании жидкость становится зеленой, как у полуторахлористого хрома, и утверждал, хотя и без убедительных доказательств, что голубое вещество есть дихлорид рутения. Joly (22) получил такой же темноголубой раствор из трихлорида, приготовленного сухим путем, и 95%-ного спирта; заметив, что абсолютный спирт не производит никакого действия, он рассматривает образовавшееся вещество, как оксихлорид  $\text{Ru(OH)}\text{Cl}_2$ . По Gutbier'у и Trenckner'у это вещество — дихлорид. Howe получил то же вещество электролитическим восстановлением и пытался выделить соответствующую цезиевую соль. Remy (30), восстанавливая солянокислый раствор четырехокиси амальгамой натрия, получил голубой раствор и также принял гипотезу двувалентного рутения, но так как он вместе с тем получил немного металлического рутения, он предположил, что кроме того рутений мог находиться и в форме одновалентного.

Рутений, не вполне охлоренный сухим путем, также дает в разбавленном спирте раствор хлорида двувалентного рутения [J. L. Howe, J. L. Howe младший и S. C. Ogburn младший (21)]. По Wohler'у и Balz'у (42) дихлорид образуется не при хлорировании, а при восстановлении спиртом. Gall и Lehmann (14), исходя из трихлорида, полученного по методу Krauss'a и Kükenthal'я, или из солянокислого раствора четырехокиси, приготовили голубой хлорид в спиртовом растворе каталитическим восстановлением

водородом в присутствии платиновой черни. Восстановление шло медленно и вызвало одновременное образование металлического зеркала рутения. Раствор, отфильтрованный в атмосфере водорода и выщаренный в пустоте, дал черно-голубой остаток, растворимый в воде; отношение хлора к рутению в этом остатке  $2 : 1$ . В солянокислом растворе восстановление заканчивается в течение нескольких часов без выделения металла. Отношение  $\text{Cl} : \text{Ru} = 2 : 1$  также хорошо соответствовало бы соединению  $\text{RuCl}_2 \cdot \text{ClH}$ . Поэтому авторы измеряли степень валентности металла в голубом хлориде по количеству водорода, поглощенному при восстановлении; найденные количества близки к тем, которые соответствуют двувалентному рутению. Они заметно отличаются от теоретических потому, что вещество, принимаемое за трихлорид, должно было содержать значительное количество тетрахлорида или окси-трихлорида. Remy и Wagner (34) повторили исследование восстановительного действия амальгамы натрия. В зависимости от того, работали ли они в крепком или слабом солянокислом растворе, они получали или слабожелтый или темнозеленый растворы. Чисто зеленая окраска получалась, когда для восстановления применялось количество водорода, соответствующее одному эквиваленту водорода на 1 атом рутения. Если брать больше амальгамы, то получается голубая окраска, и чтобы достичь максимальной интенсивности голубой окраски, необходимо два эквивалента водорода на 1 атом рутения, остающегося в растворе, так как часть металла осаждается. Хлорид, полученный сухим путем, и пентахлорорутенинат дали тоже голубой раствор. Допуская принципиально, что рутений в исходных растворах был трехвалентным, они пришли к выводу, что темноголубой раствор соответствует одновалентному рутению, который образует комплексную кислоту вроде  $[\text{RuCl}_3]\text{H}_2$ .

Zintl и Zaimis (44) изучали восстановление хлорида рутения с помощью потенциометрического титрования. Они пользовались раствором хлорида, приготовленным по методу Krauss'a и Kükenthal'a, а восстановителями служили сульфаты хрома-II и титана-III. При действии восстановителя бурый раствор постепенно переходит в светложелтый. Точка перегиба кривой титрования соответствует одному эквиваленту, следовательно, рутению-II, так как авторы предполагают вначале рутений трехвалентным. Первая же капля избыточного реагента окрашивает раствор в голубой цвет, который, таким образом, соответствует одновалентному рутению. Авторы рассматривают  $\text{RuCl}_2$  Gall'a и Lehmann'a как смесь рутения одновалентного и двувалентного, причем первый в виде кислоты  $\text{RuCl}_2\text{H}$ . Они отмечают трудности потенциометрического титрования, и расхождения Gall и Lehmann приписывают частичному восстановлению до валентности = 1.

Crowell и Jost (6) также применяли потенциометрическое титрование с помощью сульфата титана-III и наблюдали те же явления, что и Zintl и Zaimis.

Они пользовались в качестве исходного материала определенным раствором: раствор хлорида был предварительно обработан хлором и, следовательно, содержал четырехвалентный рутений. Нужен один эквивалент восстановителя, чтобы первоначальный оранжево-красный цвет раствора перешел в светло-желтый. Затем цвет быстро переходит в оливково-зеленый и темноголубой, который отвечает Ru-II. Только переход к светло-желтому цвету оказывается довольно определенной точкой на кривой измерения потенциалов.

Gall и Lehmann (15) повторили их результаты по методу Remy. Амальгама натрия должна применяться очень осторожно, она не дала вполне точных результатов. Они показали, что голубой раствор не может соответствовать  $\text{RuCl}_2\text{H}$ . Рутений в нем определенно двувалентный, судя по количеству перманганата (метод Ruff'a и Vidic'a) или мanganата калия, необходимого для перевода в рутенат. По их опытам появление зеленой окраски получается с 0.25—0.50 эквивалента восстановителя на атом рутения, так что зеленый раствор не отвечает определенной степени валентности.

Remy и Lührs (35), принимая четырехвалентность рутения в бурой хлоросоли, в конце концов допустили, что голубая окраска соответствует рутению-II, а зеленая — рутению-III. Gall и Lehmann подвергли критике основные положения этой последней работы, в особенности гипотезу Remy и Lührs'a о степени валентности рутения в первом веществе. Они установили, что зеленая окраска — результат смеси бурой и голубой, и допускали, что, может быть, есть и зеленое вещество — комплексное соединение формулы  $[\text{Ru}^{III}\text{Cl}_5]\text{Ru}^{II}$ .

Вышеизложенные результаты долгое время обсуждались в вышеуказанных полемических статьях. Вследствие этой полемики Krauss присоединился к старой точке зрения Remy, что рутений двувалентен в его светло-желтом растворе и одновалентен в голубом. Gall (16) и Remy (37) пришли к соглашению о двувалентности его в голубом растворе.

| Наиболее поздняя работа по восстановлению хлоридов рутения — это работа Krauss'a и Brückhans'a (28). Бурый раствор, полученный по методу Krauss'a и Kükenthal'я (24) был восстановлен током водорода при воздействии ультрафиолетовых лучей короткой волны в прозрачный светло-оранжевый раствор. Рутений, судя по титрованию мanganатом калия, двувалентен, и авторы смогли выделить рутений-II-аквопентахлорид цезия  $[\text{RuCl}_5(\text{OH}_2)]\text{Cs}_3$  в кристаллах. Эта соль содержит молекулу воды, а не гидроксил, так как результат одинаков, взвешивать ли воду, выделенную накаливанием в токе водорода, или в токе кислорода. Водный раствор под влиянием щелочи дает белый осадок, который быстро темнеет и наконец становится черным. Эта белая гидроокись в противоположность черной гидроокиси легка растворима в избытке едкого натра.

### Собственные наблюдения

#### 1. Хлорид, приготовленный из четырехокиси рутения и крепкой соляной кислоты.

Хлорид был получен в условиях, указанных во вступлении. Я исключил однако алкоголь при изготовлении препаратов, предназначавшихся для изучения степени валентности. Концентрированный раствор выдерживался в эксикаторе над негашеной известью и серной кислотой (уд. в. 1.84) до тех пор, пока не оставалась черная масса с зеркальной поверхностью. Хорошо высушенная, она легко отстает от стенок сосуда. Излом яснокристаллический. Масса чрезвычайно гигроскопична и растворима в воде. Этот сухой остаток я буду называть сырьим хлоридом. Состав варирует в зависимости от продолжительности высушивания. Он еще больше изменяется, если раствор до высушивания на холodu был поставлен на водянную баню. Вот анализы нескольких образцов с указанием способа их изготовления.

- 1) высушивание на холodu в течение 10 дней,
- 2)      »      »      »      »      1 месяца
- 3)      »      »      »      »      3      »
- 4,5 и 6) предварительное нагревание на водяной бане.

Вещество в г	Ru в %	Cl в %	Cl:Ru	Приблизит. формула
1) 0.4840	33.75	51.91	4.42	
2) 0.4600	35.58	49.39	3.98	
3) 0.5133	36.20	50.05	3.96	
4) 0.2079	30.44	45.31	4.27	
5) 0.4088	29.91	47.87	4.59	
6) 0.3704 0.5043	37.50 37.25	46.00 45.88	3.51 3.50 }	Cl <sub>4</sub> Ru · 2 <sup>1/3</sup> H <sub>2</sub> O Cl <sub>7</sub> Ru <sub>2</sub> · 5H <sub>2</sub> O

Не нагревавшиеся продукты сильно пахнут хлором, нагревавшиеся пахнут слабее.

Хлорид 4) содержал избыток соляной кислоты; нагретый в продолжение 1<sup>1/2</sup> час. при 180° в токе угольной кислоты он выделил воду и соляную кислоту, собранную в приемник с AgNO<sub>3</sub>. Хлорид 5) в тех же условиях выделял соляную кислоту медленно при 100°, быстрее при 200°, и выделил только следы хлора. В этих продуктах избыток хлора сверх формулы RuCl<sub>3</sub> содержится в виде хлора или хлористого водорода.

#### *Подометрическое определение сырых хлоридов*

Все описанные выше хлориды в растворе в разбавленной соляной кислоте освобождают иод при прибавлении кристаллического подистого калия. Любопытно, что иод, выделяемый в обычных условиях, различен для трех гомологических элементов: железа (J<sub>2</sub>Fe), рутения (J<sub>3</sub>Ru) и осмия (J<sub>4</sub>Os).

Совершенно иное получается, если прибавить иодистого калия к четыреххлористому рутению; выделяются продукты разложения тетрахлорида: один атом иода и триiodид рутения.

Реакция осложняется чрезвычайной легкостью окисления  $\text{RuJ}_3$ , он еще легче окисляется, чем хлоросоли. Аоуата (1) отметил его окисляемость при  $200^\circ$ . Wöhler, Balz и Metz (43) предлагали приготовить окись Ru-IV, нагревая трихлорид в кислороде при  $600-700^\circ$ . Я наблюдал, что уже при  $85^\circ$  скорость окисления трихлорида на воздухе заметна (сухой хлорид, нагретый до  $100^\circ$  в атмосфере углекислоты до прекращения выделения хлора, затем нагревается на воздухе). Наоборот, триiodид чрезвычайно быстро окисляется даже при комнатной температуре. В концентрированном растворе сырого хлорида (№ 3) с избытком иодистого калия в кристаллах я получил через несколько часов тяжелый мелкий осадок, очень мало растворимый. Отделенный, он содержал свободный иод, который был удален промыванием раствором иодистого калия, затем осадок был промыт небольшим количеством воды, в которой он слегка растворим, наконец, алкоголем и эфиrom. Состав его близок к составу триiodида (навеска: 0.3045 г, Ru 20.01%; J 74.15%; J : Ru = 2.98. Вычислено для  $\text{J}_3\text{Ru} : \text{Ru} = 21.08\%$ ; J 78.92%).

После 24 часов стояния на воздухе этот иодид оставлял пятна иода на бумаге, на которой он лежал, и сильно окрашивал сернистый углерод (вещество, промытое  $\text{Cs}_2$ , и высушеннное; навеска 0.2979 г; Ru 22.89%; J 72.20%; J : Ru = 2.53); 0.1428 г иодида, промытого сероуглеродом, потеряли при  $100^\circ$  в течение 30 мин. 0.0088 г, в течение 3 часов — 0.0252 г; в течение 12 часов — 0.0888 г и в продукте, нагревавшемся в течение 12 часов, содержание рутения повысилось до 62.9%.

Постепенное выделение иода триiodидом делает иодометрическое определение трихлоридов рутения более трудным, чем комплексных хлоридов. Строго говоря, следовало бы работать при полном отсутствии воздуха, но можно достичь удовлетворительных результатов быстрым титрованием в присутствии небольшого количества хлороформа, как индикатора на свободный иод. Я брал около 20 г сырого хлорида, 10 см<sup>3</sup> воды, 5 см<sup>3</sup> соляной кислоты примерно 3N, 1 см<sup>3</sup> хлороформа, прибавляя 0.20 г иодистого калия, затем 0.1N тиосульфата, чтобы обесцветить хлороформ.

	Навеска в г	Ru в г	Тиосульфат 0.1N в см <sup>3</sup>	J/Ru
3)	0.2018	0.0730	6.8	0.93
4)	0.1680	0.0566	4.1	0.74
5)	0.2101	0.0620	5.0	0.51

Продукт 3 после 2 лет хранения над известью не выделял больше заметных количеств иода. Таким образом сырой хлорид в большей своей части

состоит из тетрахлорида с небольшим количеством трихлорида. Если он не был нагрет, то его состав очень близок к составу тетрахлорида.

### *Переход от сырого хлорида к калиевым хлоросолям*

Этот двойственный характер сырого хлорида обнаруживается также при изучении получаемых из него калиевых солей. Прибавление двух молекул хлористого калия на каждый атом рутения в растворе хлорида № 6 в 2N соляной кислоте дает обильный осадок бурой соли. Если маточный раствор сгущать в пустоте, то под конец получаются красные кристаллы Howe, которые растворением в холодной воде могут быть отделены от сопровождающей их бурой соли. Прямое образование  $[Ru(OH)Cl_5]K_2$  из нагретого раствора хлорида Ru-IV подтверждает присутствие гидроксотрихлорида  $(HO)Cl_3Ru$  или его соединения с соляной кислотой.

### *Пиролиз сырого хлорида*

Я исходил из сырого хлорида № 2, который дал по анализу: навеска 0.4600 г; Ru 35.58%; Cl 49.39%; Cl/Ru = 3.98; вычисл. для  $Cl_4Ru \cdot 2\frac{1}{3}H_2O$ : Ru 35.62%; Cl 49.68%. Этот продукт я подвергал различным воздействиям и анализировал оставшееся вещество. Через 3 часа нагревания при 100° в токе углекислого газа вещество потеряло немного хлора, 2 часа дополнительного нагревания не изменили его состава (навеска 0.3593 г.; Ru 36.07%; Cl 49.00%; Cl/Ru = 3.9; вычислено для  $Cl_{3.09}Ru + 2\frac{1}{3}H_2O$ : Ru 36.06%, Cl 49.04%).

При нагревании в продолжение 10 час. в струе сухого хлористого водорода исходный продукт равным образом потерял немного хлора (навеска 0.5385 г; Ru 35.65%; Cl 49.04%; Cl/Ru = 3.93).

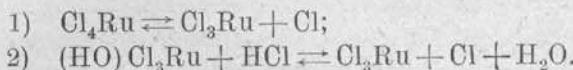
При 200° в струе сухого углекислого газа обнаруживается значительное изменение; продукт остается растворимым в воде (навеска 0.4743 г; Ru 45.56%; Cl 48.65%; Cl/Ru = 3.06; вычисл. для  $Cl_{3.06}Ru \cdot 0.7H_2O$ : Ru 45.64%; Cl 48.69%).

При 360° в токе сухого хлористого водорода получается следующий состав: навеска 0.2702 г; Ru 47.37%; Cl 49.47%; Cl/Ru = 3.00; вычисл. для  $Cl_3Ru$ : Ru 48.88%; Cl 51.12%; для  $Cl_3Ru \cdot 0.37H_2O$ : Ru 47.35%, Cl 49.51%; продукт остается растворимым в воде, особенно при нагревании.

Наконец, вещество, нагретое до 300° в струе углекислого газа, оказалось следующего состава: навеска 0.2044 г; Ru 47.26%; Cl 49.41%; Cl/Ru = 3.00; вычислено для  $Cl_3Ru \cdot 0.4H_2O$ : Ru 47.24%; Cl 49.41%. Хлорид, обработанный таким образом и простоявший 3 недели во влажном воздухе, распылся. Он растворялся хорошо в воде, образуя сначала фиолетовый раствор, потом буро-красный, который при нагревании с соляной кислотой становился красным.

Этот же хлорид при нагревании до 400° в струе хлористого водорода, вполне лишенного воздуха, дал продукт, совершенно нерастворимый в воде (навеска 0.3738 г; Ru 48.82%; Cl 51.14%, т. е. состав чистого трихлорида). После 9 дней соприкосновения с водой последняя слегка окрасилась в голубой цвет; следы этого хлорида растворились в кипящей крепкой кислоте.

Что происходит при этом нагревании? Если рассматривать только простые хлориды, то можно представить 2 реакции:



Состав остаточного хлорида зависит от температуры и продолжительности нагревания, а не от того, был ли применен углекислый или хлористоводородный газ. Сырой хлорид, которым я пользовался, разлагался по первому уравнению, а не по второму. Он содержал, следовательно, по крайней мере в большей части, тетрахлорид рутения. Эти опыты подтверждают вывод Joly. Продолжительное нагревание при высокой температуре необходимо для превращения сырого хлорида в трихлорид, а этот последний проявляет свойства трихлорида, полученного сухим путем, в особенности — нерастворимость в воде.

В противовес этому можно спросить, как же различные авторы получили трихлорид безводный и растворимый в воде, вышаривая сырой хлорид в соляной кислоте при низкой температуре?

## 2. Хлорид, полученный по методу Krauss'a и Kükenthal'a.

Я приготовил гидроокись, исходя из 4 г чистого рутения и строго следуя указаниям авторов. Я получил 3 г черной гидроокиси, которая была высушена в пустоте при комнатной температуре.

### Анализ:

Навеска 0.1880 г; Ru 66.2; Cl следы.

Содержание рутения хорошо отвечает формуле  $\text{Ru}(\text{OH})_3$ , которую ему приписывает Krauss (24) (вычисл. Ru — 66%), но это ничего не доказывает, так как существуют многие двуокиси, более или менее обезвоженные, анализ которых равным образом соответствует формуле  $(\text{HO})_2=\text{Ru}=\text{O}$ . В разбавленной соляной кислоте эта гидроокись легко растворяется, давая сперва зеленовато-бурую окраску, которая отвечает какому-то гидрату хлорида. При обычной температуре нужно несколько часов, при температуре же кипения несколько секунд, чтобы раствор принял буро-желтый цвет; 0.1540 г гидроокиси было растворено в избытке соляной кислоты, прибавлено 200 см<sup>3</sup> воды, 0.5 г иодистого калия, выделившийся под определен 0.1N раствором тиосульфата в присутствии крахмала. Было израсходовано

7.1 см<sup>3</sup> тиосульфата, эквивалентных 0.71 атома иода на 1 атом рутения, следовательно,  $\frac{3}{4}$  гидроокиси отвечают четырехвалентному рутению.

0.2223 г гидроокиси были нагреты в токе хлористого водорода, хорошо высушенного и очищенного от воздуха. Температура поднималась до 120° в течение 1 часа. Я заметил обильное выделение водяных паров. Температура поддерживалась в течение  $\frac{1}{2}$  часа. Охлаждение происходило в токе газа. Вещество прибавилось в весе (0.2300 г) и стало гигроскопичным (0.002 г поглощено в 15 мин.).

#### Аналisis:

Навеска 0.1127 г, Ru — 48.0, Cl — 49.5%.

Вычислено для Cl<sub>3</sub>Ru: Ru — 48.87; Cl — 51.13%.

Другой образец хлорида, приготовленный таким же способом, немедленно был растворен в воде с темнобурой окраской. В присутствии соляной кислоты окраска не уменьшалась в течение 1 часа. Слегка нагретый раствор окрасился в темный оранжево-красный цвет, пройдя промежуточный зеленый, весьма быстро проходящий. Это не свойственно окраске кислых растворов трехвалентного рутения.

Этот же хлорид был нагрет в токе хлористоводородного газа, хорошо очищенного от воздуха, сначала при 120°, затем при 400° по мельчайшей мере в продолжение 1 часа. Конечный продукт оказался почти нерастворимым в воде и разведенной соляной кислоте.

Итак, метод Krauss не приводит к получению чистого трихлорида рутения, но к смеси Cl<sub>3</sub>Ru и (HO)Cl<sub>3</sub>Ru; нужно весьма долго нагревать в струе хлористого водорода, чтобы удалить гидроокись и воду и приблизиться, как в сыром хлориде, к составу трихлорида, нерастворимого в воде.

Я не думаю, что присутствие рутения-V в гидроокиси обязано единственному окислению при высушивании.

В щелочной среде, где гидроокись осаждается в присутствии воздуха, ожидающий гидроксид рутения-III может немедленно перейти в гидроксид рутения-IV.

Нужно заметить, что вода, образовавшаяся при реакции между гидроокисью и соляной кислотой, выделяется при низкой температуре, тогда как вода, первоначально связанная хлоридом, выделяется лишь при значительно более высокой.

### 3. Кислотные производные треххлористого рутения

#### A. Красная кислота

Из гл. I ясно, что для того, чтобы получить раствор хлорида рутения в точности отвечающего трехвалентному рутению, самый простой способ — это кипятить некоторое время солянокислый раствор четырехвалентного

рутения с избытком спирта. Полученный красный раствор после фильтрования весьма легко образует с хлоридами щелочей соль Howe. Можно было бы предположить, что он содержит комплексные кислоты  $[Ru(OH_2)Cl_5]H_2$  или  $Cl_3Ru \cdot 2ClH \cdot H_2O$ . Пытаясь выделить эту кислоту продолжительным высушиванием над крепкой серной кислотой или над известью, я смог получить лишь кислоту с меньшим содержанием хлористого водорода и большим содержанием воды, отвечающую составу  $Cl_3RuClH \cdot 2H_2O$ . Таким образом хлористоводородная кислота, более летучая, удаляется быстрее, чем вода. Может быть, можно было бы получить кислоту  $Cl_3Ru \cdot 2ClH \cdot H_2O$ , поглощая только пары воды фосфорным ангидридом в атмосфере хлористоводородного газа, но тогда нельзя было бы в остаточном продукте установить разницу между хлористым водородом, действительно присоединенным и удержаным в избытке.

Кислота  $Cl_3Ru$  и  $ClH \cdot 2H_2O$  образует темнокрасного цвета иголочки, очень расплывающиеся и образующие с водой темнокрасный раствор, который остается красным в течение некоторого времени даже при разбавлении.

**Анализ:** навеска, высушенная на пористой пластинке, 0.2175 г; найдено: Ru — 36.37%, Cl — 50.80%; вычислено для  $Cl_3Ru \cdot ClH \cdot 2H_2O$ : Ru — 36.25%; Cl — 50.55%

Никогда не была выделена кислота состава  $Cl_3M \cdot 2ClH \cdot H_2O$ , но было охарактеризовано много кислот  $Cl_3M \cdot ClH \cdot 2H_2O$ . Хлорное железо [Sabatier (40), Engel (12)], хлорное золото [Thomsen (41)] дают кристаллическое образование этого типа.

В 1911 г. Duffour (10) обнародовал существование определенной тетрахлоридиевой кислоты  $IrCl_4H \cdot nH_2O$ , но затем признал, что этот состав был преходящим: его кислота, проанализированная после более продолжительного высушивания, оказалась содержащей меньше HCl, чем требуется по выше приведенной формуле. Неустойчивость комплексных кислот хорошо известна. Тот факт, что соединение, подобное  $Cl_3M \cdot ClH \cdot 2H_2O$ , теряет довольно легко хлористый водород и воду, недостаточен, чтобы отрицать ее существование. Кислота тетрахлоррутенистая обладает теми же свойствами. Так как я смог выделить соль  $[Ru(OH_2)Cl_4]M$  (стр. 226), то реальность кислоты  $Cl_3Ru \cdot ClH \cdot 2H_2O$  не оставляет сомнения. Ей нужно придать формулу  $[Ru(OH_2)Cl_4]H$ , а не формулу  $[RuCl_4]H \cdot 2H_2O$ .

### Пиролиз красной рутений-III-диаквотетрахлоркислоты

Красная кислота, приготовленная так, как только что было описано, помещалась в 2 лодочки, которые ставились в 2 стеклянные трубы, нагревавшиеся в одной и той же масленой бане. Ток чистой углекислоты проходил сквозь обе трубы, затем при выходе из одной пропускался через раствор азотнокислого серебра, а из другой — через подкисленный раствор

иодистого калия. Температура внутри трубки поднималась до 200°. Выделение хлористоводородного газа началось при 120°, никакого выделения хлора не было заметно. 0.4757 г кислоты в течение 2 часов потеряли при 200° 0.1161 г, т. е. 24.4% (вычисл. для  $\text{ClH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  на  $\text{Cl}_3\text{Ru} \cdot \text{ClH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : 25.6%); остаток 0.3596 г содержал 0.1740 г рутения и 0.1809 г хлора;  $\text{Cl}/\text{Ru}=3$ . Таким образом, она была образована хлоридом, содержащим еще 1.2% воды.

В другом опыте я наблюдал потерю в 18.3% при нагревании до 100° в течение 2 часов в токе сухого хлористоводородного газа. Остаток, освобожденный от поглощенного газа в пустоте в присутствии кусков едкого кали, выделял еще хлористоводородную кислоту (4.2% первоначального веса) при нагревании в струе углекислого газа до 200°. Кислота  $[\text{Ru}(\text{OH}_2)\text{Cl}_4]\text{H}$  теряет таким образом последовательно воду и хлористоводородную кислоту, которые не могут быть полностью удалены долгим нагреванием при 100°. Вода удаляется последней, продолжая удерживаться.

### В. Зеленая кислота

Если разбавленный раствор тетрахлорида, восстановленного спиртом, выпарить на водяной бане до появления твердой пленки и растворить ее в 96%-ном спирте, получается тот же красный раствор. Но если снова выпарить на водяной бане спиртовый раствор и остаток растворить в 96%-ном спирте без прибавления соляной кислоты, то красная окраска постепенно исчезает и после 3 или 4 обработок уступает место темнозеленой окраске. Эта зеленая окраска по своей интенсивности напоминает окраску, описанную Remy и Gall'ом и Lehmann'ом, которые наблюдали ее в различных условиях. Эта темнозеленая окраска появлялась каждый раз, когда красный раствор нагревался со спиртом. Достаточно нагреть зеленый раствор с избытком соляной кислоты, чтобы вновь быстро появилось красное окрашивание. Зеленый раствор, так же как и красный, не выделяет иода тотчас по прибавлении соляной кислоты и иодистого калия. Зеленый раствор при выпаривании в пустоте при тех же условиях, что и красный, образовал черную пленку, отделяющуюся в виде блестящих пластинок, раствор которых в воде или спирте, даже очень разбавленный, интенсивно зеленого цвета. Твердое вещество имеет состав очень близкий к формуле  $\text{Cl}_3\text{Ru} \cdot \text{ClH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

**Анализ:** вещество, полученное испарением над серной кислотой и едкой щелочью: навеска 0.5150 г.; найдено: Ru — 35.82%; Cl — 49.95%; вычислено: Ru — 36.25%; Cl — 50.55%.

При обработке водным спиртом в течение нескольких часов на водяной бане это зеленое вещество нацело переходит в лазурноголубое, которое по Gall'у и Lehmann'у (13) есть хлорид двувалентного рутения. Темноголубой раствор, оставленный на воздухе в виде тонкого слоя, перешел менее

чем в 24 ч. в зеленый раствор, окраска которого удерживалась в течение многих дней при прибавлении небольшого количества соляной кислоты и перекиси водорода; голубой раствор или зеленый немедленно превращаются в буро-желтые растворы, восстановление которых спиртом привело к их первоначальной красной окраске. В этих хлоридах, таким образом, переходы рутения-IV в рутений-III, рутений-II и обратный легко осуществимы. Итак, восстановление спиртом не останавливается на трехвалентной форме, если его вести более энергично.

Можно задать себе вопрос, не есть ли зеленый хлорид, как это предполагали Dall и Lehmann, смесь или соединение двух хлоридов, отвечающих двум состояниям валентности рутения. Во всяком случае смесь темноголубого раствора (Ru-II) с раствором розовым или желтым (Ru-III) или бурым (Ru-IV) никогда не давал столь интенсивной окраски. Анализ не позволяет утверждать, что рутений действительно трехвалентен в зеленом хлориде, так как соединение  $\text{Cl}_2\text{Ru} \cdot \text{ClH}$  практически приведет к тем же аналитическим результатам, что трихлорид  $\text{Cl}_3\text{Ru}$ . Напротив, пиролиз в атмосфере хлористоводородного газа, удалая из хлорида рутения хлористоводородную кислоту, которую он удерживает, позволяет определить настоящую природу простого хлорида.

#### *Пиролиз зеленой кислоты*

Я подверг пиролизу 2 различных образца зеленого хлорида в тех же условиях, которые применялись для красной кислоты. Первый образец был получен, исходя из 3 г сырого хлорида (37% Ru), восстановлением спиртом в солянокислой среде, выпариванием на водяной бане и 4 последовательными растворениями сухого остатка в 50 см<sup>3</sup> 96%-ного спирта. При предпоследнем растворении на краях кристаллизатора появилось немного голубого и в то же время запах альдегида. При последнем растворении в спирту голубой оттенок усилился. Раствор в общем сохранял довольно интенсивный зеленый цвет; 0.2735 г вещества, высущенного на водяной бане и в пустоте над  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в продолжение 24 часов, потеряли 0.0370 г при 200° в течение 2 часов в атмосфере хлористоводородного газа.

Анализ остатка: навеска 0.2365 г, Ru 0.1202 г, Cl 0.1044 г, Cl/Ru=2.49.

{ Очевидно, что хлорид, полученный в этом случае, есть смесь ди- и трихлорида рутения. Однако можно остановиться на зеленом хлориде, в точности отвечающем трехвалентному рутению.

Второй подвергнутый пиролизу продукт был получен, исходя из 2 г того же сырого хлорида, восстановлением в слабом растворе соляной кислоты и спирта, фильтрованием, выпариванием сухого остатка 1-й раз в 30 см<sup>3</sup> 96%-ного спирта, 2-й раз в 30 см<sup>3</sup> спирта и 10 см<sup>3</sup> воды, 3-й раз в 10 см<sup>3</sup> спирта. Три обработки необходимы для получения продукта изумрудно-

зеленого цвета. Это вещество очень гигроскопично и нацело растворимо в воде. 0.5047 г вещества, высушенного на водяной бане и в пустоте над  $H_2SO_4$  в течение 24 часов, потеряли 0.0865 г (т. е. 17.13%) в течение 2 часов при  $200^\circ$  в атмосфере хлористоводородного газа.

**Анализ остатка:** навеска 0.4182 г; Ru 0.2054 г; Cl 0.2118 г; Cl/Ru = 2.96.

Хлорид, обработанный при  $200^\circ$ , содержал еще небольшое количество воды и растворялся в воде с зеленой окраской. Окрашивающая способность оставшегося хлорида значительна: водный раствор 1:1 000 000 толщиной в несколько сантиметров обладает еще заметным зеленым оттенком, сохраняющимся в течение многих дней. Водный раствор 1:1000 с темно-зеленой окраской, нагретый до кипения, быстро становится голубым, фиолетовым, затем бурым.

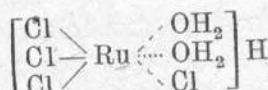
Таким образом зеленая кислота, как и кислота красная, имеет состав  $[RuCl_4(OH)_2]H$ , который впрочем сильно изменен нагреванием и продолжительным высушиванием. В октаэдрическом изображении Werner эта формула соответствует 2 изомерам, смотря по тому, занимают ли 2 молекулы воды смежные или противоположные вершины октаэдра. Так что зеленая и красная кислоты суть два изомера: один — цис, а другой — транс одной и той же рутений-III-диаквотетрахлоркислоты.

#### Примечания к пиролизу хлоридов рутения

Результаты, полученные при пиролизе кислотных хлоридов рутения, должны быть сопоставлены с результатами, полученными M. Delépine'ом с кислотными хлоридами иридия (8) или родия (9). Более значительная устойчивость соединений иридия позволяет выделить хлороидиевую кислоту  $IrCl_6H_2 \cdot 6H_2O$ , которая при обезвоживании приближается к гидрату  $IrCl_6H_2 \cdot 4H_2O$ , но теряет даже на холодах хлор и хлористоводородную кислоту. При нагревании до  $450^\circ$  в струе хлористоводородного газа это вещество переходит в хлорид с формулой  $IrCl_{3.15}$  и, согласно M. Delépine'у, его нужно нагревать выше  $450^\circ$ , чтобы достичь  $IrCl_3$ . Это соединение обнаруживает большую устойчивость, чем соответствующее соединение рутения. С гидратами иридиевых хлоридов были получены аналогичные результаты. Восстановление спиртом кислоты  $IrCl_6H_2$  или осаждение соляной кислотой из иридий-III-гексахлорида серебра приводят после выщаривания над  $H_2SO_4$  и KOH к хлороидиевым кислотам общей формулы  $Cl_3Ir \cdot mClH \cdot nH_2O$  с  $m < 1$  при нагревании до  $100-200^\circ$ . Эти кислоты теряют HCl и  $H_2O$  и ассоциируются, так как молекулярный вес их при криоскопическом определении оказывается увеличенным. M. Delépine (8) не смог выделить ни  $IrCl_6H_3$ , ни  $[Ir(OH_2)Cl_5]H_2$ . Безводный хлорид иридия, в который переходят при нагревании до  $450-500^\circ$  в токе хлористоводородного газа все предыдущие хлориды, совершенно нерастворим в воде, как хлорид,

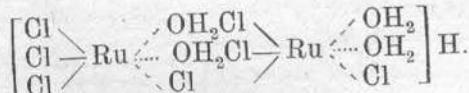
получающийся прямым хлорированием металла. Растворение замечается только после нескольких дней, и тем позже, чем выше было нагрето вещество. Таким образом, по Delépine'у, трихлорид иридия есть предел обезвоживания ряда соединений с последовательно уменьшающейся гидратацией. Каков же механизм этого обезвоживания? Можно предположить, что пиролиз комплексной кислоты совершается с изменением координации центрального атома. В случае вышеописанной красной кислоты потеря 1 молекулы хлористоводородной кислоты сначала приводит к соединению вроде  $[\text{Ru} \cdots (\text{OH}_2)_2\text{Cl}_3]$  или  $[\text{Ru}(\text{OH}_2)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ , потеря же 1 молекулы воды, затем 1 молекулы  $\text{HCl}$  дала бы последовательно:  $[\text{Ru}(\text{OH}_2)\text{Cl}_4]\text{H} \rightarrow [\text{Ru}(\text{OH}_2)\text{Cl}_3]$ , повидимому, с координационными числами 5 или 4. Но эта низшая координация должна быть подтверждена для рутения. Формулы плохо объясняют увеличение молекулярного веса, наблюдавшегося в серии иридия, и уменьшение растворимости.

Теория Werner'a позволяет дать более правдоподобное изображение пиролиза. Допустим, что исходная молекула рутений-III-диаквотетрахлоркислоты:

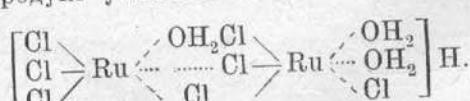


(черточки изображают электровалентные связи или главную валентность, пунктирные линии — ковалентные связи или валентность побочную).

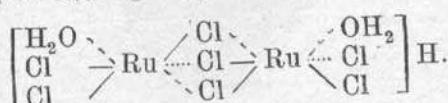
Когда молекула  $\text{HCl}$  удаляется, то координационное число 6 (ниже для краткости будем обозначать к. ч.) может быть сохранено только при одновременном вхождении другой молекулы, которая по необходимости будет одной из первичных. Соединение не может осуществиться прямым путем от рутения к рутению, оно осуществляется через посредство промежуточного атома хлора или молекулы воды, и первый продукт уплотнения будет следующий:



Выделение одной молекулы воды может пойти без изменения координационного числа 6 и нового уплотнения, «побуждая соединение двух рутениевых групп». Второй продукт уплотнения:



Отнятие новой молекулы воды приводит к  $2\text{Cl}_3\text{Ru} \cdot \text{ClH} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которое может быть:



С момента удаления новой молекулы  $\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{HCl}$  координационное число 6 может быть сохранено только уплотнением с другой молекулой, будь то молекула первичная или уже ассоциированная, и повторением механизма реакции, подобно описанному; по мере того как увеличивается уплотнение, содержание воды уменьшается, но эта вода долго остается прочно связанный. Когда молекула в точности отвечает молекуле  $\text{Cl}_3\text{Ru}$ , тогда достигается наибольшее уплотнение. Настоящий трихлорид рутения нерастворим в воде, как хлориды  $\text{Ir}^{\text{III}}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}}$ , или как полиоксиметилен. Улетучивание обусловливается разрывом ковалентных связей и дает молекулы менее ассоциированные; при отрыве от твердого тела термическая диссоциация отвечает разрыву ковалентных связей, сопровождаемых разрывом связей электронавалентных.

В заключение я попыталось выделить из массы противоречивых указаний некоторые факты относительно хлоридов рутения. Раствор так называемого трихлорида рутения содержит преобладающее количество хлорида рутения-IV, который находится по преимуществу в виде  $(\text{HO})\text{Cl}_3\text{Ru}$  после нагревания и в виде  $\text{Cl}_4\text{Ru}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , если был приготовлен на холода.

Я указал, в каких условиях образуется истинный трихлорид, который представляет собою соединение, нерастворимое в воде.

Были выделены 2 изомерные комплексные кислоты: одна красная, другая зеленая, соответствующие истинному трихлориду.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. S. Aoyama. Ztschr. anorg. Chem., **138**, 249 (1924).
2. S. Aoyama. Ztschr. anorg. Chem., **153**, 246 (1926).
3. R. Charonnat. C. R. Congrès Soc. Sav. (Sciences), 177 (1925).
4. R. Charonnat. C. R., **181**, 866 (1925).
5. G. Claus. Ann. Physik, **65**, 200 (1845).
6. W. R. Growell et Don M. Yost. J. am. chem. Soc., **50**, 374 (1928).
7. H. Debray et A. Joly. C. R., **106**, 328 (1888).
8. M. Delépine. Ann. Chim. Phys., [9] **7**, 277 (1917), et Bull. Soc. Chim., [4] **9**, 829 (1911) et **15**, 231 (1914).
9. M. Delépine. Bull. Soc. chim. Belg., **36**, 108 (1927).
10. A. Duffour. C. R., **152**, 1393 (1911).
11. A. Duffour. Ann. Chim. Phys., [8] **30**, 204 (1913).
12. R. Engel. C. R., **104**, 1708 (1887).
13. H. Gall et G. Lehmann. Ber., **59**, 2856 (1926).
14. H. Gall et G. Lehmann. Ber., **60**, 2491 (1927).
15. H. Gall et G. Lehmann. Ber., **61** B., 1573 (1928).
16. H. Gall. Ztschr. angew. Chem., **41**, 1070 (1928); **42**, 290 (1929).
17. A. Gutbier et C. Trenckner. Ztschr. anorg. Chem., **45**, 166 (1905).
18. A. Gutbier et F. Ransohoff. Ztschr. anorg. Chem., **45**, 243 (1905).
19. A. Gutbier. Ztschr. anorg. Chem., **109**, 201 (1919).
20. J. L. Howe. J. am. chem. Soc., **23**, 775 (1901).