

21. J. L. Howe, J. L. Howe junior et S. C. Ogburn junior. *J. am. Chem. Soc.*, **46**, 335 (1924).
22. A. Joly. *C. R.*, **114**, 291 (1892).
23. F. Krauss. *Ztschr. anorg. Chem.*, **117**, 111 (1921).
24. F. Krauss et H. Kükenthal. *Ztschr. anorg. Chem.*, **132**, 315 (1924).
25. F. Krauss et H. Kükenthal. *Ztschr. anorg. Chem.*, **136**, 62 (1924).
26. F. Krauss et H. Kükenthal. *Ztschr. anorg. Chem.*, **137**, 32 (1924).
27. F. Krauss. *Ztschr. angew. Chem.*, **41**, 413 (1928).
28. F. Krauss et E. Brückhaus. *Ztschr. anorg. Chem.*, **189**, 64 (1930).
29. F. Mylius et A. Mazzughelli. *Ztschr. anorg. Chem.*, **89**, 1 (1914).
30. H. Remy. *Ztschr. anorg. Chem.*, **113**, 229 (1920).
31. H. Remy. *J. prakt. Chem.*, [2] **101**, 341 (1921).
32. H. Remy. *Ztschr. anorg. Chem.*, **137**, 365 (1924).
33. H. Remy et Th. Wagner. *Ztschr. anorg. Chem.*, **168**, 1 (1927).
34. H. Remy et Th. Wagner. *Ber.*, **60**, 493 (1927).
35. H. Remy et A. Lührs. *Ber.*, **61** B, 917 (1928).
36. H. Remy et A. Lührs. *Ber.*, **62** B, 200 (1929).
37. H. Remy. *Ztschr. angew. Chem.*, **42**, 289 et 291 (1929).
38. O. Ruff et S. Mugdan. *J. prakt. Chem.*, [2], **98**, 144 (1918).
39. O. Ruff et F. Vidic. *Ztschr. anorg. Chem.*, **136**, 1924, 49.
40. P. Sabatier. *Bull. Soc. chim.* [2], **36**, 200 (1881).
41. V. Thomesen. *Ber.*, **10**, 1633 (1877).
42. L. Wöhler et P. Balz. *Ztschr. anorg. Chem.*, **139**, 411 (1924).
43. L. Wöhler, P. Balz et L. Metz. *Ztschr. anorg. Chem.*, **139**, 205 (1924).
44. E. Zintl et P. Zaimis. *Ber.*, **60**, 842 (1927).

Глава III

Рутений-III-гексахлориды. Рутений-III-аквопентахлорид. Рутений-III-диаквопентахлорид

Результаты, полученные Briggs'ом и недавно Remy могли бы возбудить сомнения относительно к. ч. 6 для рутения в вышеописанных соединениях. Я попытался осуществить в серии рутений-III типы хлоросолей с к. ч. 6, которые образуют металлы, и определить, до какой степени простирается аналогия в этих соединениях.

Рутений-III-гексахлориды

Рутений-IV-гексахлориды принадлежат к многочисленным представителям семейства металл-IV-гексахлоридов; таковы хлороплатинаты, серия, наиболее известная и наиболее прочная. Иридий и даже осмий образуют, между прочим, металлы-III-гексахлориды. Ни один рутений-III-гексахлорид не был описан, так как условия его образования довольно своеобразны. Я получил гексахлориды калия, аммония и натрия, опубликованные в 1925 г. (7), а также гексахлорид пиридина.

Рутений-III-гексахлорид калия $\text{RuCl}_6\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Раствор 1 : 10 рутений-III-аквопентахлорида калия, приготовленный по методу Howe, охлажденный в ледяной бане, был обработан током чистого хлористоводородного газа до насыщения. Я получил осадок красных кристаллов, менее окрашенных, чем исходные кристаллы. Под микроскопом они представляются в виде орторомбических пластинок, сгруппированных в ежевидные кустики оранжевого цвета в тонком слое. Соль, осаждающаяся под конец, была загрязнена хлористым калием.

Маточные растворы, насыщенные хлором, немедленно приняли темный цвет и выделили черные кристаллы рутений-IV-гексахлорида калия. Этот последний, очевидно, менее растворим, чем рутений-III-гексахлорид и аквопентахлорид.

Анализ: соль при 115° не теряет заметных количеств воды, а при 120° потеря 4.11 г; на 0.1815 г найдено: Ru 24.47%, Cl летуч. 23.27%; KCl 50.3%; вычислено для RuCl_6K_3 : Ru 23.55%, Cl летуч. 24.6%; KCl—51.8%; для $\text{RuCl}_6\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Ru 22.61%, Cl летуч. 23.66%; KCl 49.73%; H₂O 4.0%.

Раствор рутений-III-аквопентахлорида, содержащий избыток хлористого калия, не выделяет рутений-III-гексахлорида калия. Повидимому, требуется сильное концентрирование в соляной кислоте. Однако я получил этот гексахлорид и из жидкости, которая содержала хлористый калий неизбыток, очень мало соляной кислоты и спирт, к несчастью, в неизвестном количестве, и я не смог снова воспроизвести этот опыт.

Рутений-III-гексахлорид аммония $\text{RuCl}_6(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

5.3 г сырого хлорида рутения подвергались восстановлению спиртом (4 часа) в слабом солянокислом растворе, до тех пор пока жидкость не приняла ясного оттенка цвета красной смородины. Раствор был сгущен в присутствии спирта, прибавлено 2.5 г хлористого аммония, и жидкость оставлена медленно испаряться. Я собрал 2 порции рутений-III-аквопентахлорида аммония в виде кристаллических корок, приставших к стенкам кристаллизатора.

Характер осаждения и вид маленьких орторомбических кристаллов напоминают рутений-III-аквопентахлорид калия и аналогичные соли иридия и родия.

1.6 г аквосоли были растворены в 16 см³ воды; раствор, охлажденный ледяной водой, обработан током чистого хлористоводородного газа до насыщения. Немедленного осаждения не последовало, но в течение 2—3 дней появились маленькие пластиночки с гексагональными контурами, имевшие в точности вид калиевой соли.

Анализ: 0.9820 г вещества, высушенного на воздухе до постоянного веса. Найдено: потеря при 115° — 5.7%; Ru 26.4%; Cl 55.0%. Навеска 0.1083 г: NH_3 13.1%; вычислено для $\text{RuCl}_6(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: H_2O 4.66%; Ru 26.32%; Cl 55.04%; NH_3 13.19%.

Восстановление этой соли водородом оставляет металл в форме кристаллов с сильным металлическим блеском. Это наблюдение отмечено Claus'ом для соответствующей соли родия и Delépine'ом для соли иридия. Эта особенность тем более поразительна, что восстановление трехаквоконтахлоросолей приводит к черному порошку.

Рутений-III-гексахлорид пиридина $\text{RuCl}_6\text{H}_3\text{Py} \cdot \text{H}_2\text{O}$

2 г сырого хлорида были восстановлены, как при изготовлении аммонийной соли. К стущенному раствору я прибавил пиридин и соляную кислоту. После выделения кристаллов, описанных на стр. 239, к маточному раствору был прибавлен равный объем концентрированного раствора хлоргидрата пиридина; раствор был насыщен хлористоводородным газом, смесь помещена в эксикатор над фосфорным ангидридом, постоянно возобновляемым. Через месяц появились пластиинки рубиново-красного, почти черного цвета, в виде довольно заметного слоя. Они были отжаты между листами фильтровальной бумаги, измельчены (порошок тёмнокрасного цвета) и освобождены от избыточной соляной кислоты путем долгого стояния в пустоте над едким калием.

Анализ: навеска 0.1989 г; найдено Ru 17.05%; Cl 37.05%; вычислено для $[\text{RuCl}_6] \cdot \text{H}_3(\text{C}_5\text{H}_5)\text{N}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$: Ru 17.76%, Cl 37.16%; для $[\text{RuCl}_6]\text{H}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{N})_3$: Ru 18.34%, Cl 38.37%.

Вещество теряет хлористоводородную кислоту при высушивании на бане. Его стущенный раствор имеет буро-красный цвет. От прибавления соляной кислоты бурое окрашивание ослабевает и при кипячении уступает место красной окраске, более бледной, чем первоначальная.

Соли, аналогичные рутений-III-гексахлоридам калия и аммония

Изоморфизм щелочных хлоросолей иридия и родия был доказан Duffour'ом (22).

Иридий-III-гексахлорид калия кристаллизуется с 3 молекулами воды [Claus (21); Delépine (15)] в черных, оливково-зеленых или желтых квадратных кристаллах [Dufet (21)]. Цвет зависит от размеров кристаллов. При нагревании в присутствии соляной кислоты [Duffour (23)] или избытка хлористого калия [Delépine (15)] соль получается с одной молекулой воды в псевдоквадратных орторомбических пластинах ($a : b : c = 1.0307 : 1 : 1.3028$). Оба эти гидрата теряют воду при невысокой температуре. Соот-

ветствующая аммонийная соль описана как полутораводная [Claus (11), Carey Lea (5)]. Joly (36) и Dufet (21) исправили эту формулу и показали, что соль кристаллизуется с одной молекулой воды. Она орторомбическая [Keferstein (38), Dufet (21)] с параметрами $a : b : c = 1.0109 : 1 : 1.3022$ [Duffour (22)], очень близкими к параметрам калиевой одноводной соли. M. Delépine (14) наблюдал, что высущенный моногидрат легко снова присоединяет молекулу воды. Родий-III-гексахлорид калия кристаллизуется также с 3 молекулами воды [Claus (9)] в кристаллах квадратной системы [Delépine (17)]. Seubert и Kobbé (56), Leidié (40) описали соль с $1\frac{1}{2}$ молекулами воды, темнокрасного цвета, но анализы Seubert и Kobbé соответствуют так же хорошо одной молекуле воды, как и $1\frac{1}{2}$ молекулы. Duffour (19) на препарате Leidié и M. Delépine (17) нашли 1 молекулу воды. Соль теряет воду при $100-120^\circ$; она кристаллизуется в орторомбических табличках гексагонального контура ($a : b : c = 1.0268 : 1 : 1.2946$). Соответствующая аммонийная соль была описана с $1\frac{1}{2}$ молекулами воды [Claus (9), Leidié (39), Wilm (60), Gutbier и Huttlinger (31)]. Но Claus сам нашел содержание родия, которое лучше согласовалось с 1 молекулой воды, чем с $1\frac{1}{2}$ молекулами. Он допускал выветривание соли. Duffour (22), M. Delépine (17) приняли 1 молекулу воды. Эта соль кристаллизуется в блестящих орторомбических иголочках, весьма похожих на соответствующие соединения иридия и рутения. Keferstein (38) рассматривал ее как изоморфную с солью иридия. По Dufet (21) этот изоморфизм сомнителен, но параметры Duffour'a ($a : b : c = 1.0154 : 1 : 1.3124$) весьма близки к параметрам обеих солей. $\text{IrCl}_6\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{IrCl}_6(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_6\text{K}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{RhCl}_6(\text{NH}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ изоморфны.

Оsmий-III-гексахлорид калия также образует красивые красные кристаллы Jacoby (35). Он кристаллизуется с 3 молекулами воды, может потерять половину своей воды выветриванием на воздухе, остальную же между $150-180^\circ$. Выветривание превращает кристаллы в светло-желтый порошок.

Итак, в строении и кристаллической форме между соответствующими солями Ir, Rh и Ru существует весьма близкая аналогия. Рутений-III-гексахлорид во всяком случае образует только моногидраты. Я не получил тригидратов, что наверное зависело от применения избытка соляной кислоты, применявшейся при изготовлении. Гексахлориды родия и иридия образуются тогда, когда раствор содержит более 3 молекул хлористого аммония или калия на каждый атом благородного металла. Этого условия недостаточно для выделения гексахлорида рутения; нужен, кроме того, избыток соляной кислоты. Были описаны и другие металл-III-гексахлориды калия и аммония. Хром-III-гексахлорид калия Fremy (26), по Godefroy (29), есть смесь аквосоли с хлористым калием. Молибден-III-гексахлорид калия получили Förster и Fricke (25) в виде безводных гексагональных табличек,

так же как и безводная аммонийная соль, полученная теми же авторами и Carobbi (6). Хлороталлат несколько отличается от предыдущего типа. Он встречается в соли цезия $TlCl_6Cs_3 \cdot H_2O$ [Wallace (58)], но Molquori (41), получая систему $Cl_3Tl \cdot ClCs \cdot H_2O$ при 15° , показал образование не только $FeCl_5Cs_3 \cdot H_2O$, но и $TlCl_6Cs_3$ безводный и $Tl_2Cl_9Cs_3$. Таллий-III-гексахлорид калия был описан [Neumann (46), Rammelsberg (50), R. J. Meyer (45)]. По Fock и Henriques (24) он очень похож на Ir-III-гексахлорид калия R. E. Meyer'a (44): та же квадратная бипирамидальная симметрия, те же плоскости, углы и очень близкие параметры. Сравнение этих 2 солей показывает, как трудно определить воду в кристаллах и какое ценное руководящее начало лежит в исследовании изоморфизма. 1-я соль кристаллизуется с 2 молекулами воды, которую она теряет на холода в эксикаторе или при $50-60^\circ$; 2-я соли R. J. Meyer приписал $1\frac{1}{2}$ молекулы воды, и Fock подтвердил эти степени гидратации, опираясь на количество выделенной воды, содержание металла и хлора. Однако, обе соли образуют смешанные квадратные кристаллы, гидратация которых как будто тоже $1\frac{1}{2}$ молекулы воды. Чтобы сохранить значение изоморфизма, Fock допустил, что соль индия изоморфна с солью таллия с $1\frac{1}{2}$ ч. воды, — гидратом, который нельзя выделить даже кристаллизацией при 75° . Эта совместная кристаллизация соединений, слегка отличающихся содержанием воды, была допущена Вырубовым (62). На самом же деле аномалии нет. Wallace (58) показал, что индий-III-гексахлорид калия кристаллизуется с 2 молекулами воды, последние части которой удерживаются еще при 150° . Определения хлора и индия первых исследователей заключали некоторые ошибки, которые искали истинную формулу. Таллий-III-гексахлорид аммония был получен Neumann'ом (46) и R. J. Meyer'ом (45) в табличках серебристобелого цвета. Как и калиевая соль, он содержит 2 молекулы воды и имеет квадратную симметрию [Rammelsberg (50)].

Рутений-III-гексахлорид натрия $RuCl_6Na_3 \cdot 12H_2O$

6 г сырого хлорида рутения с содержанием 37% рутения были восстановлены в обычных условиях. К полученному раствору прибавлено 4 г хлористого натрия (немного более трех молекул на атом рутения), причем не образовалось ни одного кристалла. Выпариванием на водяной бане я получил только кристаллы хлористого натрия. Остаток в два приема был растворен в 21 см³ воды и 5 см³ 96%-ного спирта и вышарен досуха; в конце концов я растворил все в 12 см³ холодной воды, профильтровал и оставил медленно кристаллизоваться. Таким способом я получил темнокрасные ромбодробы и октаэдры длиною до 1 см. Эти кристаллы очень растворимы в воде, выветриваются при температуре руки, плавятся в собственной кристаллизационной воде, которую они теряют при 130° .

Анализ: навеска 0.3100 г, растертая и высушенная на воздухе при 15°, найдено (в %): потеря при сушении в вакууме над серной кислотой в течение 48 час. 30.4; потеря выше 130° 5.5; Ru 16.98, Cl летуч. 17.70, NaCl 29.30; вычислено для $\text{RuCl}_6\text{Na}_3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: Ru 16.96, Cl летуч. 17.75, NaCl 29.25; $10\text{H}_2\text{O}$ 30.02, $12\text{H}_2\text{O}$ 36.03.

Соли, аналогичные рутений-III-гексахлориду натрия

Число известных в настоящее время хлоросолей натрия довольно ограничено из-за трудности их получения.

Hinrichsen и Sachsel (33) показали, что нельзя получить хлороферрата натрия. Родий-III-гексахлорид натрия описали Claus (9), Gutbier и Huttlinger (31) с $12\text{H}_2\text{O}$; после Berzelius (3), Leidié (39, 40) приписывали ему $9\text{H}_2\text{O}$; M. Delépine и Boussi (16) показали, что соль эта хорошо кристаллизуется с $12\text{H}_2\text{O}$, и это было подтверждено Gire (28). Кристаллы — октаэдры [Collet-Descotily (13)] или ромбоэдры [Wollaston (61)].

Между иридием-III-гексахлоридом натрия Claus'a (22) и вышеописанной солью существует полная аналогия. M. Delépine и Boussi установили их изоморфизм. Иридиевая соль образует огромные черные кристаллы, выветривающиеся на воздухе; 10 молекул воды выделились над H_2SO_4 , остальные 2 — при 100°; сухая соль в течение 24 час. снова поглотила 10 молекул воды. Кристаллы-ромбоэдры [Marignac (42, 43)], первоначальные ромбоэдры или совершенные октаэдры образуются из ромбоэдров со сторонами a , проходящими как раз через углы e [Delépine (15)]. Karmrodt и Uhrlaub (37) описали моноклинические октаэдры с несколько отличным составом, но по содержанию воды и по величине вышеуказанных углов они не отличаются от описанных ромбоэдров.

Нужно заметить, что рутений, родий и иридий образуют вместо натриевой аквопентасоли гексахлоросоль, кристаллизующуюся с 12 ч. воды. Тогда как перекристаллизация из гексахлоридов калия дает в первую очередь аквопентахлориды, натриевые гексахлориды всегда дают исходную соль. Это обусловлено тем, что натриевая аквосоль слишком растворима, чтобы ее выделить, что часто наблюдается у комплексных натриевых солей. Во всех случаях гексахлориды менее растворимы, чем аквопентахлориды. Рутений-III-гексахлорид натрия в растворе теряет щелочный хлорид, как калиевая соль. Если бы не мог существовать аквопентахлорид натрия, нужно было бы допустить, что в растворе натрий играет роль в устойчивости комплексного аниона, — что катионы остаются связанными с анионами. Так как соли лития обнаруживают то же самое явление и так как кристаллизация как для одних, так и для других происходит в растворах очень сгущенных, то можно также предположить, что катионы натрия и лития, обладающие степенью обезвоживания, препятствуют присоединению оды к катиону. Рутениевая соль похожа на соль родия. Цвет почти тот же

самый, кристаллические плоскости идентичны. Они одинаковым образом выветриваются на воздухе; хлорорутенит менее быстро, чем хлорородит (рутениевая соль была приготовлена из летучей четырехокиси и вследствие этого абсолютно исключались примеси родия). Соляная кислота препятствует кристаллизации того и другого. Требуется большое количество кислоты, чтобы разделить хлорородит на хлористый натрий, который кристаллизуется, и хлористый родий, который остается в растворе в виде кислой соли; но достаточно небольшого количества соляной кислоты, чтобы разложить хлорорутенит натрия. Более необычна аналогия с хлорталлатом $TiCl_6Na_3 \cdot 12H_2O$. Pratt (49) описывает его как бесцветную расплывающуюся соль, без дальнейших указаний, которые могли бы служить для сопоставления.

Аналогия в серии гексахлоридов вполне ясна только для триады рутений — родий — иридий. Она распространяется на натриевую соль таллия и, может быть, на калиевую соль осмия. У гексахлоридов калия и аммония наблюдается ясно выраженная склонность переходить в водных растворах в аквопентахлориды.

Рутений-III-аквопентахлорид

Рутений-III-аквопентахлориды калия, аммония, рубидия, цезия были описаны Howe (34). Я не считал полезным приготовлять других представителей этой серии, но старался установить более точно сходство калиевой соли с различными солями аналогичной формулы.

Феррум-III-аквопентахлорид калия

$FeCl_5K_2 \cdot H_2O$ была получена Fritzsche (27), Hensgen (32), Neumann (46), Walden (57). Werner (59) приписывал ей формулу $[Fe(OH_2)Cl_5]K_2$. Hinrichsen и Sachsel (34), изучая систему $Cl_3Fe + ClK \cdot H_2O$, установили, как и Fritzsche и Neumann, что хлоросоль образуется только в присутствии избытка хлорного железа: в растворе она диссоциирует на свои 2 простые хлориды при температуре, близкой к 28° .

В этой системе феррум-III-гексахлорида не обнаруживается.

Феррум-III-аквопентахлорид калия образуется даже в природе или изолировано (эритросидерит), или в смешанных кристаллах с аммонийной солью (кремерзит). Scacchi (55) произвел кристаллографические измерения естественных кристаллов вулканического происхождения, род ортотромбической бипирамиды $a : b : c = 0.6911 : 1 : 1.7178$ с видом правильного октаэдра. Соль образует темнокрасные кристаллы цвета ферроцианида калия. Согласно вышеизложенным авторам, молекулу воды этой соли невозможно удалить стоянием над серной кислотой при обычновенной температуре.

Я приготовил эту соль и обнаружил, что она легко теряет свою кристаллизационную воду при 100° , образуя желтый продукт, который легко снова присоединяет эту воду во влажном воздухе и приобретает вместе с этим красный цвет. Если поместить эту соль в закрытый сосуд в присутствии воды при температуре 10° , то она присоединит значительное количество воды, причем быстрее и в большем количестве, чем хлористый кальций $\text{Cl}_2[\text{Ca}(\text{OH}_2)_6]$ в тех же самых условиях. Хлоросоль скоро, впрочем, разлагается вследствие гидратации; в продукте выветривания появляются кристаллы хлористого калия, так что гигроскопичность должна быть отнесена за счет хлорного железа.

Соответствующая соль алюминия мало известна [Neumann (46)]. Хлороалюминаты получены, главным образом, сухим путем: AlCl_4Me (хлорист. шпинель) или AlCl_5Me_3 (криолит) [S-te Claire Deville (18), Band (1)].

Хромовая соль $[\text{Cr}(\text{OH}_2)\text{Cl}_5]\text{K}_2$ была приготовлена Godefroy (29). Это — красная соль с фиолетовым оттенком, которую вода разлагает с образованием зеленого раствора оксихлорида хрома и соляной кислоты. По Godefroy разложение прекращается, когда концентрация соляной кислоты в растворе достигает 32.5%. Хром-III-хлоридов не образуется от прибавления хлористой щелочи к раствору водного трихлорида [Frémy (26)]. Нужно предварительно удалить воду комплексного аниона $\text{Cr}(\text{OH}_2)_6$, чтобы присоединить хлористую щелочь. Необходим избыток хлорного хрома и соляной кислоты. Безводная соль марганца была описана Neumann'ом (46). По Rice'y (54), она одноводна и образует рубиновые кристаллы, которые выше 100° теряют воду и хлор и, повидимому, изоморфны с солью феррум-III.

В серии индия была описана аммонийная соль $[\text{In}(\text{OH}_2)\text{Cl}_5](\text{NH}_4)_2$ [Meyer (45)]. Она кристаллизуется в орторомбических бипирамидах и поразительно похожа на феррум-III-аквопентахлорид калия. По измерениям Wallage (58) можно, изменяя выбор осей, вывести отношение параметров $a : b : c = 0.6891 : 1 : 0.7140$, очень близкое к параметрам железной соли.

В серии таллия только соли рубидия и цезия отвечают формуле $[\text{Tl}(\text{OH}_2)\text{Cl}_5]\text{Me}$ [Pratt (49)], но по Malquori (41) в системе $\text{Cl}_3\text{Tl}-\text{ClC}_3-\text{H}_2\text{O}$ при 15° образуется соль $[\text{Tl}(\text{OH}_2)\text{Cl}_5]\text{Cs}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Калиевая соль одноклиническа и имеет состав $\text{TlCl}_5\text{K}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [Rammelsberg (52)]. Эта формула должна быть сопоставлена с формулой гексахлорида. Степень координации для этих двух солей, повидимому, 8, а таким образом их формулы $[\text{Tl}(\text{OH}_2)_3 \cdot \text{Cl}_5]\text{K}_2$ и $[\text{Te}(\text{OH}_2)\text{Cl}_6]\text{K}_3$.

Молибден-III-аквопентахлорид калия впервые был получен Chilesotti (8); Förster и Fricke (25) изучали соли калия, аммония, рубидия и цезия. Carobbi (6) описал аммонийную соль как красную, дихроичную, орторомбическую ($a : b : c = 0.6862 : 1 : 0.7166$). Кристаллы калиевой соли не могли быть измерены, но они имели те же плоскости, что и аммонийной. Carobbi

смог получить смешанные кристаллы аммонийной и калиевой солей молибдена-III и железа-III.

Еще ближе к рутениевой соли аквохлориды родия и иридия, даже по наружному виду. Все три соли выделяются на дне кристаллизатора в виде корки; при нагревании в запаянной трубке они растрескиваются, теряя воду.

Соль родия была описана Berzélius'ом (4), Claus'ом (9), Seubert'ом и Kobbе (56). Gutbier и Huttlinger (31) приписывали ей состав $\text{RhCl}_5\text{K}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Leidié (39) утверждал, что соль безводна. M. Delépine (17) подтвердил существование в молекуле воды, которая выделяется при 250° с одновременным выделением незначительного количества соляной кислоты. Обезвоженная соль вновь поглощает почти всю потерянную воду в течение 24 час. Это наблюдение вместе с другими показывает, что в такого рода солях вода хорошо скрыта (bien dissimulée), и формула ее $[\text{Rh}(\text{OH}_2)\text{Cl}_5]\text{K}_2$, а не $\text{RhCl}_5\text{K}_2 \cdot \text{OH}_2$. Аквосоль кристаллизуется в орторомбических призмах, сдавленных по p . Параметры $a : b : c = 0.7604 : 1 : 0.6993$ [Dufet (20)] отличаются немного от параметров соединений железа, молибдена и индия.

Иридий-III-гексахлориды известны с давних пор. Иридий-III-аквопентахлориды с несомненностью обнаружены только в 1908 г. [M. Delépine (14)]. Калиевая соль не теряет своей молекулы воды при 140° . Как и соль рутения, она растворима в 10-кратном по весу количестве воды при обычной температуре.

Что касается хлороосмитов, то калиевая соль упоминалась выше. Аммонийная, пурпурового цвета, была описана Berzelius'ом (2). Claus (11) придал ей формулу $\text{OsCl}_5(\text{NH}_4)_2 \cdot 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$, которая делает ее аналогом солей рутения Briggs'a и Remy. Но чтобы подтвердить эту степень гидратации, нужны новые исследования.

Рутений-III-аквопентахлорид калия способен совместно кристаллизоваться с феррум-III-или родий-III-аквопентахлоридами калия.

Совместная кристаллизация Ru-III-аквопентахлорида калия с феррум-III-аквопентахлоридом

Эти две соли образуют чрезвычайно похожие кристаллы, которые отличаются друг от друга только развитием некоторых плоскостей. Осуществление их совместной кристаллизации довольно затруднительно, так как кристаллизация 2-й соли непременно требует большого избытка хлорного железа, тогда как 1-я образуется в растворе, содержащем оба составляющих хлорида в теоретических количествах. К раствору хлорного железа и хлористого калия, который при медленном выпаривании давал только красные кристаллы хлороферрата, я прибавлял насыщенный раствор рутений-III-аквопентахлорида калия. Полученные маленькие кристаллы имели обычный вид рутений-III-аквопентахлорида, но более желтой окраски. Хорошо сжа-

тые и промытые водой, насыщенной хлористым калием, а затем спиртом и эфиром, эти кристаллы обнаружили присутствие железа как отдельной составной части. Аммиак, который не осаждает рутений-III-аквопентахлорида, со смешанными кристаллами дал обильный черный осадок гидрата окиси железа, захвативший рутений. Раствор гидроокиси в соляной кислоте от прибавления ферроцианида калия принял интенсивную окраску de Prusse, которая не образуется с рутением. Все кристаллы, которые отложились в первоначальном растворе, имели форму рутений-III-аквопентахлорида калия. Выпаривание досуха не дало ясно образованных кристаллов феррум-III-аквопентахлорида калия.

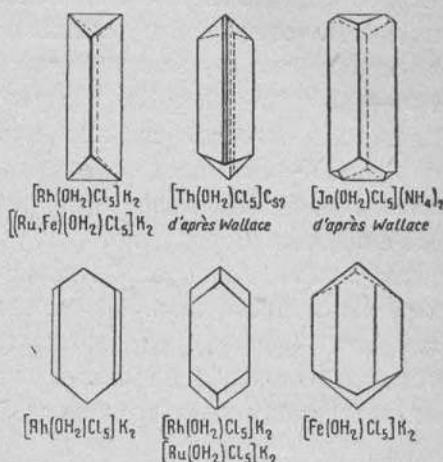
Итак, способность этих двух солей к совместной кристаллизации сомнительна, по крайней мере в широких пределах.

Совместная кристаллизация рутений-III-аквопентахлорида и родий-III-аквопентахлорида калия

0.3 г соли рутения и 0.3 г соли родия были на холodu растворены в 6 см³ воды, подкисленной каплей соляной кислоты; раствор, оставленный для медленной кристаллизации, дал лишь один сорт кристаллов, обладающих видом чистой рутениевой соли и цветом, промежуточным между окрасками краснорозовой и виннокрасной двух составляющих солей.

Анализ кристаллов, собранных в первую очередь: навеска 1.1207 г, потери при 105° нет; Ru + Rh 27.77%; Cl летуч. 27.94%, KCl 38.95%; вычислено для [Ru_{1/2} Rh_{1/2} (OH₂) Cl₅]K₂: Ru + Rh 27.49%, Cl летуч. 28.20%, KCl 39.70%.

Смесь двух металлов, образовавшаяся при восстановлении, была нагрета до 750° в быстром токе кислорода: четырехокись улетучивалась, оставшийся металл, восстановленный в водороде, потерял 1/8 своего веса. В этих условиях рутений должен был быстро перейти в летучую четырехокись. Металл, который не мог улетучиться от кислорода, удерживал еще значительную часть рутения, обнаруженного при плавлении с KOH + KNO. Таким образом этот метод не дает возможности полностью разделить эти два металла. Когда два металла из платиновой группы получены восстановлением при прокаливании смешанных кристаллов, то они относятся



Фиг. 1.

к химическим реагентам не как простые смеси: тот металл, на который реагент не действует, удерживает большое количество металла, подвергающегося действию этого реагента, а растворяющийся металл увлекает значительное количество другого компонента. Guéroult (30) наблюдал этот факт для смесей ирида и платины, которые практически становятся неразделимыми царской водкой, если они получены из смешанных кристаллов хлороиридана и хлороплатината аммония.

Конечный вывод таков: восемь металлов, принадлежащих к разным группам, способны подобно рутению образовывать соли формулы $MCl_5Me_2H_2O$. Сходство химического состава, аналогичность кристаллических форм и возможность совместной кристаллизации в широких пределах были показаны по крайней мере для солей пар: Fe — Mn, Fe — Ni, Fe — In, Ir — Rh, Ru — Rh, Ru — Fe. Все это указывает на то, что всем им должно быть приписано одно и то же химическое строение. Молекула воды в кристалле феррум-III-аквопентахлорида довольно подвижна, чтобы ее считать кристаллизационной; она играет ту же роль, что конституционная вода соли родий-III-аквопентахлорида, которая удалается при 250° . Повидимому, излишне различать воду кристаллизационную от воды конституционной, ибо первая вода конституционная, но чрезвычайно лабильная. Другие примеры того же самого факта будут излагаться в этом труде дальше. Конечно, эти соли обладают весьма различными степенями устойчивости. Но, повидимому, их гидролиз следует по тому же пути, что и у рутениевых соединений.

Рутений-III-диаквотетрахлорид

Железо-III, которое является низшим гомологом рутения, дает некоторое число комплексных хлоридов (53), как например $(FeCl_4H).NH_2CH_3$, в котором коорд. число 4 для центр. атома вне сомнения. Эта изменчивость к. ч., повидимому, связана с несовершенным характером комплексов железа. Комpleксы рутения менее несовершенны; имеют ли они такие же типы с к. ч. 4? Тетрахлоррутениевые кислоты на первый взгляд могли бы быть рассматриваемы как обладающие к. ч. 4. Я уже давно занимаюсь поисками соединений такого рода: я использовал хлоргидраты аминов, образующие тетрахлорферраты, хлоргидраты алкалоидов, тетрахлориды которых мало растворимы (кофеин, хинолин), хлориды комплексных трехвалентных катионов $[RhEn_3] \equiv$, $[CoEn_3] \equiv$, $[Co(NH_3)_6] \equiv$, или одновалентных $[CoEn_2 \cdot Cl_2]$ — и большого молекулярного веса $[RhPy_4Cl_2]$. Я не выяснил условий образования тетрахлорорутенитов и не буду описывать полученных солей, которые большей частью соответствуют аквопентахлоридам, или уплотненным хлоросолям.

Напротив, соль монометиламмония принадлежит к новому типу. Это не рутений-III-тетрахлорид, но рутений-III-диаквотетрахлорид.

Рутений-III-диаквотетрахлорид монометиламмония [Ru(ON₂)₂Cl₄] · (H · NH₂CH₃)

2 г сырого хлорида с 37% рутения были переведены в красную кислоту по методу, изложенному выше, растворены в 5 см³ воды, к раствору прибавлено 0.5 г хлоргидрата монометиламина, растворенного в 5 см³ воды. Я тотчас же получил осадок красных кристаллов, который был промыт водою, спиртом и эфиром и высущен в пустоте над серной кислотой.

Анализ: навеска 0.1660 г; Ru 32.39%; Cl 46.10%; навеска 0.1325 г; N 4.60%; вычислено для Cl₃Ru·ClHNH₂CH₃·2H₂O: Ru 32.65%; Cl 45.52%; N 4.49%; навеска 0.1064 г потеряла только 0.001 г в продолжение 1 часа при 130° и 0.0002 г в 1 час при 150°.

Итак, вода прочно связана в этой соли, которой должна быть приписана формула: [Ru(OH₂)₂Cl₄] (HNH₂CH₃), а не [RuCl₄] (HNH₂CH₃) · 2H₂O.

Эта соль очень растворима в воде. Концентрированный раствор красного цвета. Он становится бурым при разбавлении. От прибавления соляной кислоты и кипячения окраска ослабевает и переходит в бледнорозовую. Я пытался таким же образом приготовить соль, отвечающую зеленому хлориду, рассматриваемому как изомер красного хлорида. Я получил соль в зеленых иголочках, значительно более растворимую, чем красная. Ее можно было выделить только сильным сгущением раствора. Она не получалась однородной. Результаты анализа не соответствовали определенной формуле.

ЛИТЕРАТУРА

1. E. Baud. C. R., **133**, 869 (1901); Ann. Chim. Phys. [8] 4, 8 (1904).
2. J. J. Berzélius. Ann. Chim. Phys., [2] 40, 257 (1829).
3. J. J. Berzélius. Ann. Physik, **13**, 435 (1828).
4. J. J. Berzélius. Traité Chimie miénrale, végétale et animale, 5-e édit.; 2-e édit. fr. trad. Hoefer et Esslinger, IV, 299 (1847).
5. M. Carey Lea. Sillim. am., Journ. Sc. [2], 38, 89.
6. G. Carrobbi. Gazz. chim. ital., **58**, 35 (1928).
7. R. Charonnat. C. R., **181**, 866 (1925).
8. A. Chilesotti. Gazz. chim. ital., **33**, II, 349 (1903).
9. G. Claus. Beiträge zur Chemie der Platinmetalle. Dorpat (1854).
10. C. Claus. Bull. Acad. Sc. St-Pétersbourg, **6**, 157 (1863).
11. C. Claus. J. prakt. Chem., [1] **39**, 88 (1846).
12. C. Claus. J. prakt. Chem., [1] **42**, 348 (1847).
13. H. V. Collet-Descottis. Journal des Mines, **18**, 185 (1805).
14. M. Delépine. C. R., **146**, 1267 (1908); **147**, 198 (1908); Bull. Soc. chim., [4] **3**, 900 (1908).
15. M. Delépine. Ann. Chim. Phys., [9] **7**, 277 (1917).
16. M. Delépine et P. Boussi. Bull. Soc. chim., [4], **23**, 278 (1918).
17. M. Delépine. Bull. Soc. chim. Belg., **36**, 108 (1927).
18. H. Ste-Claire Deville. C. R., **43**, 971 (1856); Ann. Chim. Phys. [3], **43**, 5 (1855).

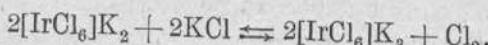
19. H. Dufet. Bull. Soc. Franç. Minéral., **11**, 215 (1888).
20. H. Dufet. Ann. Chim. Phys., [6] **17**, 272 (1889).
21. H. Dufet. Bull. Soc. Franç. Minéral., **18**, 206 (1890).
22. A. Duffour. C. R., **155**, 222 (1912).
23. A. Duffour. Ann. Chim. Phys., [8] **30**, 186 (1913).
24. A. Fock et Henriques. Ztschr. Kryst., **6**, 171 (1881).
25. F. Förster et E. Fricke. Ztschr. angew. Chem., **36**, 458 (1923).
26. E. Fremy. Ann. Chim. Phys., [3] **12**, 361 (1844).
27. J. Fritsche. J. prakt. Chem. (1) **18**, 479 (1839).
28. G. Gire. Ann. Chim. [10] **4**, 382 (1925).
29. L. Goddefroy. C. R., **99**, 141 (1884); Bull. Soc. chim., [2] **40**, 167 (1883) et **42**, 194 (1884).
30. M. Guérout. Contribution à l'étude analytique de quelques métaux de la famille du platine, thèse Doctorat Pharmacie Paris (1929).
31. A. Gutbier et A. Hüttlinger. Ber., **41**, 210 (1908).
32. C. Hensgen. Ber., **11**, 1778 (1878).
33. F. W. Hinrichsen et E. Sachsel. Ztschr. phys. Chem., **50**, 82 (1904).
34. J. L. Howe. J. am. chem. Soc., **23**, 775 (1901) et **26**, 543 (1904).
35. Jacoby, d'après Claus. Bull. Acad. Sc. St-Pétersbourg, **6**, 154 (1863).
36. A. Joly. C. R., **110**, 1131 (1890).
37. C. Karmrodt et E. Uhrlaub. Ann., **81**, 120 (1852).
38. W. Kefferstein. Ann. Physik., **99**, 280 (1856).
39. E. Leidié. C. R., **106**, 1076 (1888); Ann. Chim. Phys., [6] **17**, 257 (1889).
40. E. Leidié. C. R., **111**, 106 (1890).
41. G. Malquori. Gazz. chim. ital., **56**, 37 (1926).
42. Ch. de Marignac. Recherches sur les formes cristallines de quelques composés chimiques. Genève (1855). Jahresh., **16**, 433 (1855).
43. Ch. de Marignac et Lassaulx. Jahresber. Minéral. (1875), **18**, а также Hoffmann: Lexikon der anorganischen Verbindungen, II, 1235.
44. R. E. Meyer. Ann., **150**, 137 (1869).
45. R. J. Meyer. Ztschr. anorg. Chem., **24**, 321 (1900).
46. G. Neumann. Ber., **18**, 2890 (1885).
47. G. Neumann. Ann., **244**, 334 (1888).
48. G. Neumann. Monatsh., **15**, 492 (1894).
49. J. H. Pratt. Sillim. am Journ. Sc., [3] **49**, 401; Ztschr. anorg. Ch., **9**, 27 (1895).
50. C. Rammelsberg. Ber., **3**, 360 (1870).
51. C. Rammelsberg. Ann. Physik, [1] **146**, 592 (1872).
52. C. Rammelsberg. Ann. Physik, [2] **16**, 709 (1882).
53. H. Remy. Ber., **58**, 1565 (1925).
54. C. E. Rice. J. chem. Soc., **73**, 258 (1898).
55. A. Scacchi. Contribuzioni mineralogiche per servire a la descrizione dell'incendio vesuviano del mese di april 1872, A. R. Acad. Sc. Napoli, **6** (1873).
56. K. Seubert et K. Kobbe. Ber., **23**, 2556 (1890).
57. P. T. Walden. Ztschr. anorg. Chem., **7**, 331 (1894).
58. R. C. Wallage. Ztschr. Kryst., **49**, 417 (1911).
59. A. Werner. Ztschr. anorg. Chem., **3**, 267 (1893).
60. Th. Wilm. Ber., **16**, 3033 (1883).
61. W. H. Wollaston. Philos. Trans., 419 (1904).
62. G. Wyrouboff. Bull. Soc. Franç. Minéral., **23**, 65 (1900).

Глава IV

Пиролиз хлоросолей рутения

Рутений, осмий или иридий в смеси с хлористым натрием поглощают хлор при 500° и образуют хлоросоль, соответствующую валентности, равной 4 (стр. 186). Но если перейти эту температуру, то равномерный ток хлора уступает место бурному выделению его. Галоид, сначала поглощенный металлом, отчасти выделяется. Этот факт известен с давних пор.

Gire (3), изучая термическое разложение некоторых солей платиновой руды, показал, что превращение иридий-IV-гексахлорида калия в иридий-III-гексахлорид идет по уравнению:



Разложение хлороиридата начинается немного ниже 500° (упругость хлора: 3 мм при 480° , 760 мм при 737°). Весь хлор, выделенный при разложении, поглощается, если медленно охлаждать систему. Aoymata¹ изучал это разложение для случаев рутений-IV-гексахлорида калия. При нагревании этой соли до 540 — 560° в токе хлористоводородного газа она теряет хлор. Остаток растворим в воде. Он отвечает формуле RuCl_5K_2 . Howe и Haynes (7), которые проделали тот же самый опыт, заметили, что разложение, весьма слабое при 500° , шло быстро при 520° (найденная потеря: 9.534%; вычисленная на 1 атом хлора: 9.45%).

Новая соль имеет тот же состав, что и безводный рутений-III-аквопентахлорид калия, приготовленный в 1904 г. Howe (5). Аквосоль теряет свою молекулу воды при 250° (потеря 1% в 16 дней при 180° ; постоянный вес при 205° ; потеря найденная: 4.77%; потеря теоретическая: 4.80%).

Aoymata назвал γ соединение RuCl_5K_2 , полученное из рутений-IV-гексахлорида калия, β — соединение, полученное обезвоживанием соли Howe, и α — изомер, который должен был соответствовать бурому «хлорорутению». Gutbier и Niemann (4) показали идентичность соединений β и γ , что подтвердили Howe и Haynes (7). Относительные свойства этих различных солей могут быть, согласно этим авторам, сведены к следующей таблице:

Реактив	$\left[\begin{smallmatrix} \text{Ru(OH}_2) \\ \text{Cl}_5 \end{smallmatrix} \right] \text{K}_2 \cdot \frac{\text{H}_2\text{O}}{\beta} \longrightarrow \text{Ru Cl}_5\text{K}_2 \xleftarrow[\gamma]{\text{Cl}} (\text{RuCl}_6)\text{K}_2$
Вода	{ Легкая растворимость, бледнорозовая окраска
Cl_2	{ Чернеет — черный осадок в конце раствора

Легкая растворимость, желтая окраска и слабая флюoresценция

Быстрая растворимость, желто-красная окраска, быстрый гидролиз

Слегка чернеет при долгом стоянии

Без изменения

¹ Не доказано, что хлористый калий участвует в равновесии, и, может быть, равновесие сводится к $2(\text{IrCl}_6)\text{K}_2 \rightleftharpoons 2(\text{IrCl}_2)\text{K}_2 + \text{Cl}_2$.

KON	{	Черный осадок при кипячении	Голубой раствор, переходящий в зеленый, при кипячении грязнозеленый осадок	Грязнозеленый осадок
H ₂ S	{	Обесцвечивание, почернение и черный осадок	Зеленая окраска при долгом действии — темноголубая, сохраняющаяся в течение нескольких дней. Затем черный осадок	Обесцвечивание, буро-красный осадок

α -Соль тотчас может быть отличена по малой растворимости в воде и отсутствию реакции на хлор; α - и β -соли растворяются в слабой соляной кислоте и при кристаллизации образуют аквосоль. В их водном растворе переход безводной соли в аквосоль не моментален; красная окраска раствора аквосоли появляется только через несколько часов, медленно же исчезает и способность принимать голубую окраску при действии щелочи.

По Howe (5) соли RuCl₅K₂, полученные обезвоживанием или обесхлориванием, не могут рассматриваться как определенные соединения с к. ч. 5. Они не были получены в кристаллическом виде. Они той же породы, что SO₄K₂ и [SO₄]₃Al₂ в обезвоженных квасцах.

Я предпринял изучение рутений-III-пентахлорида с целью уточнить вышеизложенные результаты и в изучении свойств поискать указаний на истинную природу этой соли.

Наиболее простой метод приготовления рутений-III-пентахлорида калия — это метод Howe. Трудность получения рутений-IV-гексахлорида калия в чистом виде заставляет отказаться от этого вещества в качестве исходного. Я пытался заменить его другими солями вполне определенного состава, а именно рутений-IV-гидроксопентахлоридом и рутений-IV-нитрозопентахлоридом калия.

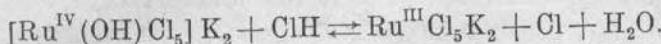
Пиролиз рутений-IV-гидроксопентахлорида калия в атмосфере хлористого водорода

Вещество помещалось в маленькой лодочке, которая ставилась в трубку из стекла Ругех, нагревавшуюся в трубчатой печи сопротивления, причем температура измерялась термоэлектрической парой, помещенной вне трубы (предварительными опытами была установлена разница температур внутри и вне трубы). Через трубку пропускался сухой хлористоводородный газ, и, как только вытеснялся весь воздух, температура постепенно повышалась. Рутений-IV-гидроксопентахлорид, не изменяющийся при 130°, при 300° выделял пары воды, затем при 500° стал выделять хлор. Выделение последнего контролировалось раствором иодистого калия. При 600° это выделение стало весьма обильным: 0.9800 г вещества при 350° потеряли через 1 час 2.32%; когда температура была поднята до 500° и поддерживалась $\frac{3}{4}$

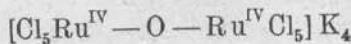
часа, общая потеря достигла 6.56% (потеря 1 мол. воды — 4.54%). Оставшееся вещество, черное при нагревании и красно-буровое при обыкновенной температуре, имело состав, близкий к $\text{Ru}_2\text{OCl}_9\text{K}_4$ (найдено: Ru 29.1%, Cl летуч. 26.8%, ClK 42.7%; вычислено: Ru 29.3%, Cl. летуч. 25.5%, ClK 42.9%; потеря 7.70%).

В другом опыте 0.1278 г вещества после нагревания в течение $3\frac{1}{2}$ час. при 500° дали остаток следующего состава: Ru 29.0%, Cl. летуч. 28.2%, ClK 42.6%; потеря 6.1%.

Ни в одном опыте я не мог получить остатка вполне определенного состава. Термическое разложение не ограничивается реакцией:



Повидимому, образуются следующие промежуточные соединения:



и



Пиролиз рутений-IV-нитрозопентахлорида в атмосфере хлористого водорода

Рутений-IV-нитрозопентахлорид калия, высушенный при 130°, обрабатывался при прежних условиях. Начиная с 500° на холодной части трубы появился беловатый возгон и началось выделение хлора. Это выделение превратилось в бурное при 700°. Вещество утратило свой первоначальный красный цвет. Остаток был бурого цвета и медленно поглощал влагу из воздуха.

0.1628 г, нагретые $1\frac{1}{2}$ часа при 600°, потеряли 8.48% (на остаток, анализ № 1);

0.1385 г потеряли 4.70% в течение 3 час. при 500° и 10.9% после $2\frac{1}{2}$ час. нагревания при 550° (потеря теоретическая для NO — 7.7%); остаток все еще содержал немного нитрозогруппы, так как при восстановлении водородом появлялся возгон хлористого аммония; наоборот, потеря хлора шла далеко (весь хлор; Ru = 4.3%) (на остаток, анализ № 2).

1.8966 г, нагретые в течение 1 часа при 700°, потеряли 12.7% (на остаток, анализ № 3).

Анализ остатков после нагревания (в %):

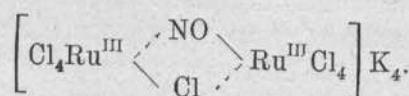
	Ru	Cl летуч.	ClK
№ 1	29.1	26.1	42.8
№ 2	29.7	24.1	43.2
№ 3	29.3	23.4	44.4
Вычислено для $[\text{RuNOCl}_5]\text{K}_2$	26.3	27.4	38.5
$[\text{RuCl}_5]\text{K}_2$	28.47	29.85	41.77
$\text{Ru}_2\text{NOCl}_9\text{K}_4$	28.7	25.0	42.1

Вещество, нагретое до 700°, почти нацело растворилось в воде. Образовалось небольшое количество окиси рутения.¹ Фильтрат, подкисленный соляной кислотой, выделил кристаллы красного цвета, как по окраске, так и по виду отличные от кристаллов исходного соединения; они не образовывались уже при восстановлении водородом хлористого аммония. Соль, полученная таким способом, — рутений-III-аквопентахлорид калия.

Анализ. Вещество, высушенное при 130°: навеска 0.2447 г; найдено: Ru 27.0%, Cl летуч. 28.4%, KCl 40.0%; вычислено: Ru 27.1, Cl 28.3%, KCl 39.7%.

В реакциях рутений-IV-нитрозопентамина в водной среде нитрозогруппа аниона [Ru NO Cl₅] = связана прочнее, чем 5 атомов хлора; эти последние все могут быть удалены от комплексного иона, тогда как нитрозогруппа еще остается. Известна лишь одна реакция, приводящая к вытеснению нитрозогруппы, — это продолжительное кипячение с аммиаком: при этом получаются очень небольшие количества красной соли [Ru₂(OH₂)Cl₄ · (NH₃)₇], не содержащей более нитрозогруппы [Joly (9)]. Восстановители не разрывают связи рутения с азотом [Brizard (2)].

Таким образом, пиролиз в атмосфере хлористого водорода оказывается реакцией, дающей возможность перейти от серии с нитрозогруппой к солям без цитрозогруппы. Под влиянием хлористого водорода при высокой температуре нитрозогруппа разрушается. Удаление ее неполное; оно сопровождается одновременной потерей хлора и, повидимому, приводит к промежуточному соединению:



Оно образуется в значительных количествах лишь при той температуре, когда молекула претерпевает более глубокое изменение с образованием окиси рутения.

Пиролиз рутений-III-аквопентахлорида калия

Рутений-III-аквопентахлорид калия при нагревании до 300° в атмосфере хлористого водорода в течение 1 часа дал рутений-III-пентахлорид темно-бурого цвета, полученный Howe, Aoyama, Gutbier, Niemann.

Анализ. Навеска 0.1813 г; найдено: Ru 28.40%, Cl летуч. 29.82%; ClK 41.70%; вычислено для RuCl₅K₂: Ru 28.47%, Cl летуч. 29.79%, ClK 41.74%.

¹ По Joly (8) нитрозохлорид Cl₃NORu · 5H₂O удерживает 1 молекулу воды при 150° и теряет ее только при 360°. При этой температуре начинается разложение, которое происходит внезапно при 440° в атмосфере углекислого газа или в пустоте; в остатке — безводный хлорид и двуокись. Таким образом комплексный калиевый хлорид рутения оказывается прочнее, чем простой нитрозохлорид.

Поглощение воды рутений-III-аквопентахлоридом калия

0.2408 г вещества, оставленного на воздухе, в лаборатории, поглотили в течение 5 дней 0.0013 г, в 10 дней — 0.0073 г, в 15 дней — 0.0078 г; после 3 час. нагревания при 100° увеличение в весе свелось к 0.0013 г; под колпаком в присутствии воды вещество поглотило в 12 дней 0.0382 г воды, которую в большей части потеряло в более сухом воздухе; после 3 час. нагревания при 100° прибыль в весе свелась к 0.0038 г. Наибольшее количество присоединенной воды соответствует примерно 3 молекулам; найдено 15.86%, вычислено 15.03%.

Эта вода связана очень слабо. Рутений-III-пентахлорид калия, присоединяя таким образом 1 молекулу воды, не обладает свойствами рутений-III-аквопентахлорида калия, который свою молекулу воды удерживает весьма энергично. Если бы можно было рассматривать первую соль как химический индивидуум, то это был бы пример рутений-III-аквопентахлорида калия. Повидимому, вода, поглощенная быстро, затем лишь очень медленно превращается в прочно удерживаемую. Другими словами, из 3 молекул поглощаемой воды ни одна сразу не играет роли молекулы воды в аквосоли, но соль постепенно изменяется в сторону аквосоли. В тех же условиях 0.02882 г аквопентахлорида калия не поглотили и 0.001 г в течение 15 дней.

Поглощение хлора рутений-III-пентахлоридом калия

Рутений-III-аквопентахлорид калия, помещенный в атмосферу сухого хлора при обычной температуре, не поглощает галогена ни при 200°, ни при 2-часовом нагревании, но поглощение идет быстро при 500°, следовательно, при температуре, очень близкой к разложению $\text{Ru Cl}_6 \text{K}_2$. Количество поглощенного хлора и анализ полученного продукта соответствуют образованию $\text{RuCl}_6 \text{K}_2$.

Анализ. 0.2201 г поглотили 0.0216 г Cl, т. е. 9.81%; вычислено 9.93%; найдено: Ru 25.97%; Cl летуч. 35.98%, ClK 37.90%; вычислено для $\text{Ru Cl}_6 \text{K}_2$: Ru 25.92%, Cl летуч. 36.11%, ClK 37.96%.

Эта реакция представляет собой новый способ приготовления рутений-IV-гексахлорида калия, который таким образом можно получить чистым и свободным от гидроксопроизводных.

Действие брома на рутений-III-пентахлорид калия при нагревании

Действие брома на рутений-III-пентахлорид калия при нагревании привело меня к очень интересному наблюдению. Бром не должен был бы вытеснить хлор из хлорида рутения и хлорида калия, соединенных в хлоросоль. Можно было бы надеяться, что просто присоединится один атом брома, как присоединяется один атом хлора. Реакция осуществлялась

пропусканием паров сухого Br, лишенного воздуха, над солью, помещенной в лодочки в кварцевой трубке. При температуре реакции трубки из стекла Рутех и фарфоровые лодочки сильно разъедались с образованием бромистого натрия.

Начиная с 330°, я наблюдал значительное поглощение брома и появление желтовато-белых паров у конца трубки. После 1/2 часа нагревания при 400° изменение веса вещества соответствовало приблизительно замещению одного атома хлора атомом брома, после 1 1/2 час. при 400° оно соответствовало замене двух атомов хлора двумя атомами брома; после нагревания еще в течение 2 час. при 400° вещество приняло свой исходный вес.

Исходный вес в г	0.2455
после 1/2 часа при 400°	0.2721
» 1 1/2 » »	0.3064
» 3 » »	0.2455
Поглощено	Вычислено для (Br — Cl)
(в %)	12.46% RuCl ₅ K ₂
10.83	RuCl ₅ K = 357.2;
24.87	Ru + 2 BrK = 339.7.
24.87	

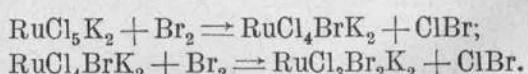
Оставшееся вещество дает бесцветный раствор бромистого калия, а весь рутений остается в нерастворимом остатке. Эта смесь Ru + 2BrK, выдержанная в течение 1 часа в парах брома при 500°, ничего не присоединила.

Бромирование при температуре, едва превышающей температуру поглощения, в надежде избежать разложения, шло крайне медленно: 0.4834 г RuCl₅K₂ при нагревании в течение 2 час. при 360—370° поглотили 0.004 г брома.

Вот анализ рутений-III-пентахлорида калия после нагревания при 500° в парах брома в течение 1 часа.

Навеска 0.1969 г; Ru 20.67%; Cl летуч. 11.1%; Br летуч. 20.1%; BrK 48.8%; вычислено для RuCl_{1.7} Br_{1.3} · 2BrK: Ru 20.14%, Cl летуч. 11.9%; Br летуч. 20.6%; BrK 47.3%.

Простого присоединения брома никогда не наблюдалось. Всегда сначала происходило замещение хлора бромом. Можно себе представить, что прогрессивное замещение хлора бромом есть следствие образования хлористого брома:



В этой серии невозможно выделить последовательные стадии. Когда 2 атома брома заместили 2 атома хлора, то сопротивление молекулы очень сильно уменьшается. Отнятие последних частиц хлора происходит в таких условиях, когда молекула неустойчива, и в конце-концов получается смесь рутения и бромистого калия.

Нужно отвергнуть гипотезу предварительного поглощения брома комплексом Ru-III, превращения рутения в четырехвалентный и затем потерю хлористого брома. На самом деле, обрабатывая в тех же условиях рутений-III-гексахлорид калия, я смог получить такое же последовательное замещение хлора бромом: в $1\frac{1}{2}$ часа при 400° 0.1897 г вещества превратилось в 0.2434 г, поглощение — 27.9%.

Анализ остатка. Найдено: Ru 16.9%; Cl летуч. 13.6%; Br летуч. 10.7%; KBr 59.04%; вычислено для $\text{RuBr}_{0.8}\text{Cl}_{2.2} \cdot 3\text{KBr}$: Ru 16.9%; Cl летуч. 13.0%; Br летуч. 10.6%; BrK 59.4%.

Рутений-III-пентахлорид калия в водном растворе

Эта соль легко растворяется в воде, образуя раствор темнобурого или желтого цвета в зависимости от концентрации, отличающийся от свежего или гидролизированного раствора рутений-III-аквопентахлорида. Его крепкий раствор долгое время остается бурым: его нужно кипятить с разбавленной соляной кислотой или хлористым калием, чтобы в несколько мгновений получить красную окраску рутений-III-аквопентахлорида.

Он сохраняет свою индивидуальность в растворе и может вступить в реакцию двойного разложения; 0.40 г RuCl_5K_2 в 8 см³ холодной воды и 0.2 г хлоргидрата этилендиамина в 5 см³ (т. е. 1.5 моля на 1 атом рутения) дали спустя 10 мин. после смешения осадок бурых пластиночек, к которым скоро примешались красные призмы, свидетельствующие об обратном переходе в аквосоль. Криоскопия показывает, что соль в значительной мере гидролизована. Криоскопическое понижение для 1 г соли, растворенной в 19 см³ воды, равно 0.96, откуда выводится атомный вес, приблизительно равный 101:

$$\frac{\text{RuCl}_5\text{K}_2}{3} = 119; \quad \frac{\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{K}_4}{5} = 143.$$

Рутений-III-пентахлорид может быть получен только гидролизом рутений-III-аквопентахлорида или рутений-IV-гексахлорида калия.

Сухая соль поглощает воду на холода, хлор — при нагревании, но не бром, который разрушает молекулы. В водном растворе она сохраняет некоторое время свою индивидуальность, затем подвергается гидролизу. Нет никаких указаний на то, что молекула состава $[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}]\text{K}_4$, а не RuCl_5K_2 .

Рутений-IV-нитрозонентахлорид оказывает значительное сопротивление термическому разложению. Пиролиз при 700° в атмосфере хлористоводородного газа допускает его превращение в хлоросоль без нитрозогруппы.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Aoyama. Ztschr. anorg. Chem., **138**, 249 (1924).
2. L. Grizard. C. R., **122**, 730 (1896) et **123**, 182 (1896).
3. G. Gire. Ann. Chim., [10] **4**, 382 (1925).
4. A. Gutbier et W. Niemann. Ztschr. anorg. Chem., **141**, 312 (1925).

5. J. L. Howe. J. am. chem. Soc., **26**, 543 (1904).
6. J. L. Howe. J. am. chem. Soc., **49**, 2381 (1927).
7. J. L. Howe et L. P. Haynes. J. am. chem. Soc., **47**, 2920 (1925).
8. A. Joly. C. R., **108**, 854 (1889).
9. A. Joly. C. R., **115**, 4299 (1892).

Глава V

Комплексы рутения с координационным числом 8

В комплексах, изученных до сих пор, трехвалентный и четырехвалентный рутений имел к. ч. 6. Мне не удалось приготовить соединения с меньшим координационным числом, но во многих сериях соединений число это может повыситься до 8.

Координационное число не более устойчиво, чем валентность. Одной и той же степени валентности могут соответствовать многие координационные показатели. Металл, который дает превосходно образованные комплексы и координационное число которого для многих соединений 6, — я имею в виду трехвалентный кобальт, — обладает также и показателем 8, например в кобальт-III-хлорооксалатопенталине $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}]$. Первая из этих двух солей была разложена на два оптических антиподов. Это исключает к. ч. 6 и обычную откаэдрическую конфигурацию и заставляет думать, что к. ч. 8 вполне реально, что координационные места вокруг ц. а. расположены по углам куба [Matsuno (7)].

Среди соединений рутения комплексы с к. ч. 8 вовсе не исключение, но число 6 образует более прочные молекулы.

Gutbier (6) в 1923 г. описал соль рутения, которой он придал формулу $[\text{Hal}_2\text{Ru}(\text{Hal H}_2\text{NR})_4]\text{Hal}$, где Hal обозначает хлор или бром и H_2NR — амин (метил-, этил-, пропил-, изопропил-, норм. бутил-, изобутиламин, пиридин, хинолин и, наконец, эквивалентные двум молекулам мономамина этилен- и пропилендиамины).

Эта формула была принята Gutbier по аналогии с другими комплексными соединениями того же типа, которые он получил в то же время с висмутом, родием и золотом. Формула эта не опирается на экспериментальный факт. Gutbier заботился лишь о том, чтобы сохранить в неприкосновенности к. ч. 6 для центрального атома.

В действительности такие соединения не новы, так как Vincent еще в 1885 г. описал хлорородит монометиламмония с формулой: $\text{RhCl}_7(\text{NH}_3\text{CH}_3)_4$.

Изучая в 1925 г. хлороаурат этилендиаммония, изображенного Gutbier как $\text{Au} \left[\frac{[\text{ClH}_2\text{En}]_2}{\text{Cl}_2} \right] \text{Cl}$, я показал (3), что эта соль совсем не хлорид, но соль этилендиамина; комплексным ионом ее является анион, а не катион. Гораздо вернее изобразить ее $[\text{Au Cl}_7]\text{H}_4\text{En}_2$. Эта соль, повидимому, содержит

жит молекулу воды, которую нельзя обнаружить прямым путем, так как содержание золота также хорошо отвечает формуле $[Au(OH_2)Cl_7]H_4En_2$.

Различные гептахлоросоли, описанные Gutbier'ом, должны иметь аналогичное строение, но его работа страдает большим недостатком, так как соли были приготовлены из растворов якобы трихлорида рутения, которые всегда содержат производные четырехвалентного рутения. Они описаны то красными, то бурьими.

Я изучал соли этилендиамина и пиридина, образованные ионами $[Ru^{IV}(OH)Cl_5]=$, $[Ru^{III}(OH_2)Cl_5]=$ и между прочим также с ионом $[Ru^{IV} \cdot (NO)Cl_5]=$. Как я уже показал для ненормального хлороаурата этилендиамония, необходимым условием для получения гептахлоросоли является применение избытка хлоргидрата основания и достаточная концентрация соляной кислоты.

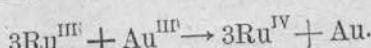
Соли этилендиаммония

Рутений-III-аквогептахлорид этилендиаммония $Ru(OH_2)Cl_7H_4En_2$
 2 г. сырого хлорида, отвечающие 0.74 г рутения, 200 см³ воды, 5 см³ соляной кислоты уд. в. 1.19, 50 см³ 96%-ного спирта кипятились в продолжение 2 час. с обратным холодильником. К красному горячему, сгущенному до 20 см³ раствору я прибавил 4 г хлоргидрата этилендиамина (большой избыток). При охлаждении получился красный осадок в виде блестящих табличек, очень мало растворимых в разбавленной соляной кислоте. Прибавление к маточному раствору крепкой соляной кислоты дало новую партию кристаллов. В общем получено 3 г. Насыщая последний маточный раствор хлористоводородным газом, я получил еще небольшое количество же соли, а затем бесцветный хлоргидрат этилендиамина. Соль представляет собой прямоугольные таблички темнокрасного цвета.

Анализ. 0.2263 г вещества, высушенного в пустоте над едким калием. Найдено: Ru 20.81%; Cl 49.86%; вычислено для $[Ru(OH_2)Cl_7]H_4En_2$: Ru 20.67%; Cl 50.46%; для $[RuCl_7]H_4En_2$: Ru 21.46%; Cl 52.29%.

Вещество изменяется в соприкосновении с водой. При высушивании при 100° оно теряет немного соляной кислоты; восстановление в водороде дает чистый рутений с ярким металлическим блеском.

Эта соль не кристаллизуется совместно с соответствующей солью золота. Наблюдается уже изученное восстановление:



Рутений-IV-гидроксопентахлорид этилендиаммония $Ru(OH)Cl_7H_4En_2$
 | 1 г сырого хлорида (№ 6, стр. 205), растворенный в 10 см³ воды, был обработан 1 см³ пергидроля, чтобы весь рутений перевести в четырехвалентный. К смеси, нагретой на водяной бане, чтобы разрушить избыток перекиси

водорода, после фильтрования я прибавил 5 см³ крепкой соляной кислоты, затем 2 г хлоргидрата этилендиамина, растворенные в 2 см³ воды. По охлаждении я получил несколько последовательных порций хлоросоли в виде бурых табличек (в общем 1.3 г). Все они, повидимому, имеют один и тот же состав.

Анализ. Вещество, высушенное в пустоте над едким кали, 0.2727 — 0.2510 г. Найдено: Ru — 20.7 — 21.0%; Cl — 49.50 — 50.30%; вычислено для $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_5\text{H}_2\text{En}$: Ru 28.4%; Cl 49.5%; для $[\text{RuCl}_6]\text{H}_2\text{En}$: Ru 27.0%; Cl 56.5%; для $[\text{RuCl}_6]\text{H}_4\text{En}_2$: Ru 20.7%; Cl 50.5%.

Восстановление в водороде оставляет рутений в виде черного порошка.

Рутений-IV-нитрозопентахлорид этилендиаммония $\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5[\text{H}_2\text{En}]$

Даже слабый раствор $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{K}_2$ дает осадок при прибавлении хлоргидрата этилендиамина. Большой избыток хлоргидрата и соляной кислоты оказывается недостаточным для получения гептахлоросоли. Так, 0.50 г $\text{RuNOCl}_5\text{K}_2$, растворенных в 200 см³ и 4 г 50%-ного этилендиамина и смешанных с 10 см³ соляной кислоты, дали обильный осадок розовых табличек.

Анализ. Вещество высушено в пустоте над едким кали: 0.3031 г, 0.1771 г. Найдено: Ru 27.3 — 27.4%; Cl 47.6 — 47.4%; вычислено для $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]\text{H}_2\text{En}$: Ru 27.4%; Cl 47.8%.

Восстановление в водороде оставляет рутений в виде черного порошка.

Пиридиновые соли

Несмотря на многочисленные попытки, я не смог с очевидностью доказать существование таких же солей для пиридина и, в частности, приготовить соли, описанные Gutbier'ом (67). Метод работы этого автора, впрочем, описан в очень неопределенных выражениях, а потому нельзя быть уверенным, что его воспроизвести. Я получил соединения другого характера.

Соединения трихлорида рутения, соляной кислоты и пиридина

2 г сырого хлорида, содержащего 0.74 г рутения, 200 см³ воды, 5 см³ хлористоводородной кислоты уд. в. 1.19 и 50 см³ 96%-ного спирта нагревались в продолжение 2 час. с обратным холодильником. Раствор был сгущен до 20 см³. Этот раствор, влитый в смесь 3 см³ чистого пиридина ¹ и 5 см³ соляной кислоты уд. в. 1.19, не дал осадка даже после прибавления еще 5 см³ кисло-

¹ В этих исследованиях я всегда употреблял чистый пиридин, освобожденный от гомологов перегонкой (фракция 115.5—117°), затем кристаллизацией его кислого ферроциангидрата, согласно методу Mohler (8).

ты. Медленное выпаривание на холodu дало еще 0.2600 г маленьких буро-красных кристаллов.

Анализ. 0.2600 г вещества, высушенного в продолжение 36 час. в пустоте над сухим калием; Ru 19.69%; Cl 33.73%; вычислено для $\text{Cl}_3\text{Ru}\cdot 2\text{ClH}\cdot 3\text{Py}$: Ru 19.63%; Cl 34.21%.

Это соединение с координационным числом 6 соответствует, несомненно, формуле $[\text{Ru Py Cl}_5]\text{H}_2\cdot\text{Py}_2$, т. е. пиридиновой соли, аналогичной аквосоли, в которой молекула воды заменена молекулой пиридина. С координационным числом 8 получается формула кислоты $\text{RuPy}_3\text{Cl}_5\text{H}_2$.

Условия, в которых образуется вещество, не позволяют сделать выбора между двумя формулами, но по аналогии с нижеописываемыми солями первая формула наиболее вероятна.

Маточные растворы вышеописанной соли, сгущенные на кипящей водяной бане, дали соль в виде красивых палочек оранжево-желтого цвета, отличающихся по окраске. Они были отжаты и промыты спиртом и эфиром.

Анализ. 0.1857 г, высушенных в пустоте над едким кали: Ru 20.8%, Cl 31.55%; вычислено для $\text{Cl}_3\text{RuClH}\cdot 3\text{Py}$: Ru 21.1%, Cl 29.45%; вычислено для $\text{Cl}_3\text{Ru}_{1.3}\text{ClH}\cdot 3\text{Py}$: Ru 20.65%; Cl 31.20%.

Это соединение, несмотря на красивые однородные кристаллы, в которых оно выделяется, не дает совершенно определенного состава. Оно как будто отвечает соединению $\text{Cl}_3\text{RuClH}\cdot 3\text{Py}$, удержавшему избыток соляной кислоты. Эта соль не что иное, как предыдущее соединение, потерявшее 1 молекулу соляной кислоты, и может быть изображена как $[\text{Ru Py}_2\text{Cl}_3]\text{H}\text{Py}$. Маточные растворы были смешаны с равным объемом концентрированного раствора хлоргидрата пиридина и насыщены хлористоводородным газом. Этим способом я получил рутений-III-гексахлорид пиридина $[\text{QuCl}_6]\text{H}_3\text{Py}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, описанный на стр. 218, затем сиропообразную едва окрашенную смесь, дымящую на воздухе и представляющую собой избыток хлоргидрата пиридина, но не образовалось соли, содержащей более 3 молекул хлоргидрата пиридина на атом рутения.

Соединение хлорида рутения-IV с пиридином

1 г сырого хлорида, соответствующий 0.37 г рутения, растворен в 10 см³ и обработан 1 см³ перекиси водорода, избыток которой разрушен нагреванием на водяной бане. К раствору прибавлено 2 см³ соляной кислоты уд. в. 1.19, затем 4 см³ раствора хлористоводородного пиридина (1 см³ чистого пиридина и 3 см³ соляной кислоты). Тотчас образовался осадок, который был отжат и промыт спиртом и эфиром. После высушивания он весил 1.2 г.

Анализ. 0.4028 г вещества, высущенного в пустоте над щелочью. Найдено: Ru 25.49%, Cl 36.69%; вычислено для $\text{Cl}_4\text{Ru}_2\text{Py}$: Ru 25.33%, Cl 35.32%; для $\text{Cl}_3(\text{OH})\cdot\text{Ru ClH}\cdot 2\text{Py}$: Ru 24.2%, Cl 33.8%.

Таким образом, это вещество очень близко к RuPy_2Cl_4 . Оно очень мало растворимо в воде и спирте и нерастворимо в хлороформе. Оно легко растворяется в крепкой соляной кислоте, причем образуется раствор ярко-красного цвета, который при нагревании переходит в темнозеленый. Эта соль растворима также и в разбавленной 1:4 соляной кислоте, которая ее не изменяет. Она хорошо кристаллизуется из этого солянокислого раствора, в особенности после прибавления хлористоводородного пиридина, и выделяется в виде ромбоидальных табличек. В поляризационном микроскопе эти кристаллы обнаруживают весьма определенный дихроизм. В тонких пластинках окраска изменяется от светло-желтой до буро-желтой.

M. Delépine (4) описал два аналогичных соединения для иридия формулы $\text{Ir Py}_2\text{Cl}_4$. Изомер цис обнаруживает дихроизм от темнозеленого до фиолетово-красного. Изомер транс не дихроичен. Если бы дихроизм рутениевого соединения был подкреплен совместной кристаллизацией с иридевой солью, то тем самым строение первого было бы сразу установлено. Но я не мог найти такой среды, в которой оба вещества кристаллизовались бы вместе при окислении. Спиртовой раствор соединения $\text{Ru Py}_2\text{Cl}_4$ не кисел, его водный 10%-ный раствор кисел и не выделяет запаха пиридина, не осаждает иридий-III-дипиридин-I, 6-гентахлорида аммония $[\text{Ir Py Cl}_4]\text{NH}_4$ (реактив на пиридиновые соли), при кипячении получается черный осадок.

Восстановление рутений-IV-дипиридинетрахлорида в рутений-III-ди-пиридинетрахлорид пиридина

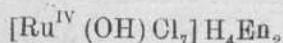
0.60 г высущенной соли и 50 см³ 97%-ного спирта кипятились в течение 7 час. в колбе с обратным холодильником (время, необходимое для перехода всей соли в раствор). После 10 мин. кипения в холодильнике ощущался явственный запах альдегида. Отфильтрованный раствор при сгущении до 6 см³ выделил буро-желтые кристаллы. Из маточного раствора от прибавления хлористоводородного пиридина была выделена новая порция кристаллов. Кристаллы были очень похожи на описанные на стр. 239.

Анализ. 0.1713 г, высущенных в пустоте над щелочью. Найдено: Ru 21.1%; Cl 28.9%; вычислено для $\text{Cl}_3\text{Ru}\cdot\text{ClH}\cdot\text{Py}_3$: Ru 21.1%; Cl 29.4%.

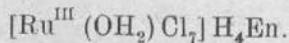
Таким образом, это вещество соответствует соли, описанной на стр. 227, но полученное без избытка соляной кислоты; оно чище. Итак, обе молекулы пиридина остались связанными с рутением во время восстановления. Рутений-III-дипиридинетрахлорид пиридина мало растворим в холодной воде — заметно растворим при нагревании и значительно — в крепком алкоголе.

Его водный раствор имеет кислую реакцию на лакмус и дает осадок от прибавления иридий-III-диширидин-I, 6-тетрахлорида аммония.

Изучение солей этилендиаммония позволило установить существование 2 хлоросолей с координационным числом 8:

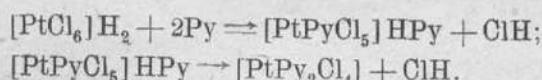


и

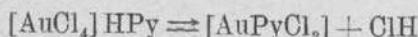


Второй для еще неизвестных октохлоридов является тем же, чем аквотетрахлорид для гексахлоридов. Возникает вопрос, не аквотетрахлоросоли ли также и соединения состава $\text{M}^{\text{III}}\text{Cl}_7\text{H}_4\text{B}_4$ (B — одновалентный амин), которые были описаны. Повидимому, этот тип комплексных соединений довольно распространен, и аммиак может заменять амины. Так, Carrobbi (2) получил с молибденом соединение $\text{MoCl}_7 \cdot \text{NH}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для рутения до сих пор не удалось получить амиачных гептахлоросолей.

Я не мог получить с пиридином гептахлоросолей, описанных Gutbier'ом. Приготовление многих солей пиридина показало, с какой легкостью идет реакция Anderson'a (1) в серии рутения. Эта реакция, собственно говоря, есть превращение гексахлорида платины в дипиридинтетрахлорид платины. Werner показал, что это превращение имеет переходный характер. Внедрение каждой молекулы пиридина в комплексный ион вызывает одновременное выделение молекулы хлористого водорода (10):



Чтобы превратить хлороплатинат, необходимо кипячение в течение нескольких дней. Эта реакция не идет с хлороиридитом, и иридий-IV-диширидинтетрахлориды могут быть получены только косвенным путем (4). Аналогичное превращение хлороаурата пиридина:



осуществлено на холода в разбавленном водном растворе [Francois (5)]. С хлоросолями рутения это превращение происходит даже в присутствии крепкой соляной кислоты.

Рутений-IV дает $[\text{RuPy}_2\text{Cl}_4]$; рутений-III дает ряд $[\text{RuCl}_6]\text{H}_3\text{Py}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$; $[\text{RuPy}_3\text{Cl}_5]\text{H}_2\text{Py}_2$; $[\text{RuPy}_2\text{Cl}_4]\text{HPy}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Anderson. Ann., **96**, 199 (1855).
2. G. Carobbi. Gazz. chim. ital., **58**, 35 (1928).
3. R. Charonnat. C. R. Congrès Soc. Sav. Sc., 428 (1926).
4. M. Delépine. Ann. Chim., [9] 19, 5 (1923).
5. M. François. C. R., **136**, 1557 (1903).
6. A. Gutbier. Ber., **56**, 1008 (1923).
7. Kichimatsu Matsuno. J. Coll. Sc. Imp. Univ. Tokyo, **45**, № 8, 1, (1925), d'après Chem. Abstr., **20**, 877 (1926).
8. J. Mohler. Ber., **21**, 1006 (1888).
9. C. Vincent. C. R., **101**, 322 (1885).
10. A. Werner et F. Fassbender. Ztschr. anorg. Chem., **15**, 423 (1897).



луб. ЧАСЫ