

Второй отдел.

(рефераты, обзоры)

Рутений и его соединения.

Рефер. О. Звягинцев.

В последние годы у химиков появился интерес к рутению. Недавно напечатан ряд работ, посвященных изучению этого металла.

О четырехокиси рутения.

1. *Krauss F. Zeit. anorg. u. allg. Ch. Bd. 119 (2), p. 217, 1921* и
2. *Krauss F. Там-же. Bd 131, p. 348, 1923.*

RuO_4 очень мало изучен и данные различных авторов (Клаус, Вейнланд, Чугаев, Девилль и Дебре, Нове и др.) расходятся.

Краусс приготовил весьма чистый препарат RuO_4 пропуская струи хлора через раствор хлорорутената калия и охлаждением паров RuO_4 в колбе. Для этой цели был устроен особый прибор, позволявший работать очень чисто. Полученный препарат очищался повторной возгонкой. Анализ чистого препарата показал, что состав его в точности отвечает формуле RuO_4 .

RuO_4 , полученный охлаждением паров, представляет собою желтое кристаллическое тело с сильным запахом, кристаллизующееся в виде длинных игл. Эти кристаллы легко растворимы в воде на холоду. Точка плавления 25°C . При этой температуре RuO_4 плавится и сейчас же переходит из желтой формы в бурую, которая сохраняется и после охлаждения. Это зернышки бурого цвета с двойным лучепреломлением. Угол наибольшего угасания в поляриметре — 26° . Бурая форма слабо пахнет, плавится при 27°C , испаряется при 40°C . Раствори-

мость ее в воде гораздо меньше, чем желтой и для растворения необходимо нагревание. После возгонки из паров выкристаллизовывается снова желтая модификация. Непосредственный переход из бурой модификации в желтую невозможен.

Был проделан следующий демонстрационный опыт: в запаянной W-образной трубке, где в обоих коленах находился RuO_4 в виде желтых кристаллов, одно из колен подогревалось для перевода желтой формы RuO_4 в бурую. Затем оба колена погружались в воду, нагретую до температуры 26°C . При этих условиях желтая форма расплавлялась и оставалась в жидком состоянии, бурая же — оставалась твердой.

Химический анализ как той, так и другой формы показал, что их состав одинаков и отвечает формуле RuO_4 .

Водный раствор RuO_4 представляет собою слабую кислоту и дает со щелочами соли. Были получены соли NH_4 , K , Li , Rb , Cs . Попытки измерить электропроводность раствора RuO_4 не привели к положительному результату: цифры колеблются между $69,1 \cdot 10^{-6}$ и $4,4 \cdot 10^{-6}$. При долгом стоянии RuO_4 улетучивается из раствора, а в закупоренном сосуде разлагается, выделяя черный осадок.

RuO_4 растворяется также в разбавленном аммиаке, водном растворе KOH , CsOH и др. При соприкосновении с крепким аммиаком получается взрыв.

RuO_4 сильный окислитель, из KJ в кислом растворе она выделяет свободный иод. Этим свойством Краусс пользовался для определения RuO_4 титрованием.

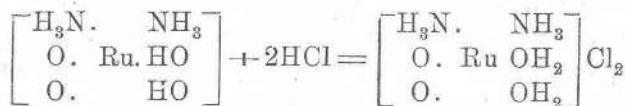
Рутенаты.

3. *Krauss* F. Zeit. anorg. u. allg. Ch. 132 (4), p. 301, 1924.

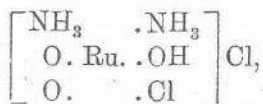
Автор излагает результаты работ по изучению щелочных рутенатов. Сплавлением металлического Ru со смесью едкого калия и азотнокислого калия, последующим растворением сплава как обычно и отгонкой, получается рутенат калия K_2RuO_4 (см. ниже). Действием аммиака на крепкий раствор этой соли получается трудно растворимое в воде и серной кислоте кристаллическое тело, состава, отвечающего формуле $(\text{NH}_4)_2\text{RuO}_4$. Черные кристаллы этой соли вспыхивают при соприкосновении с пламенем горелки.

Кроме этой соли получено еще другое аммиачное соединение, состав которого не был точно установлен. Оно получается действием разбавленного аммиака на разбавленный же раствор K_2RuO_4 и представляет собою бурные кристаллы, не вспыхивающие на огне. Автор получил также и органическое производное от рутената аммония, а именно триметиламмоний-рутенат $[NH(CH_3)_3]_2RuO_4$ действием триметиламина на рутенат калия.

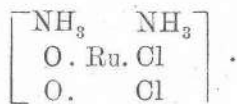
Координационная формула $(NH_4)_2RuO_4$ выясняется из реакции его с соляной кислотой: эта соль присоединяет к себе две частицы HCl . Можно представить себе эту реакцию тремя способами:



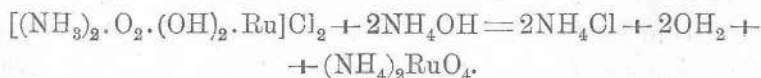
или же получается



или



Первое предположение является наиболее вероятным, ибо продукт реакции имеет кислую реакцию (признак аква-соли); оба Cl реагируют с ляписом и кроме того с аммиаком получается:



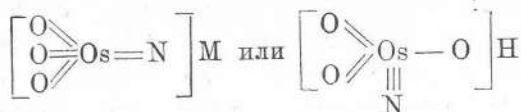
Кроме аммонийной соли получены и проанализированы:



Оба по своим составам напоминают K_2RuO_4 .

Состав бурого соединения, получающегося при воздействии разбавленного водой 1:5 аммиака на K_2RuO_4 вполне выяснить не удалось. Оно не имеет группы аммония и содержит также же

количество Ru, как и $(\text{NH}_4)_2\text{RuO}_4$, вероятно по аналогии с осмиевым соединением



оно имеет подобное ему строение¹⁾.

Солянокислый раствор его имеет следующие свойства: 1) бурет при прибавлении KOH; 2) от H_2S на холоду выпадает красно-бурый осадок, при нагревании — черный, фильтрат бесцветный; 3) при восстановлении цинком выпадает черный осадок, но окраска раствора не дает при этом обычной игры цветов.

При действии аммиака на Rb_2RuO_4 получаются те же явления, что и с K_2RuO_4 . CsRuO_4 дает с аммиаком коричневую соль, не вспыхивающую в пламени и вполне растворимую в воде. Состав ее не изучен.

4. *Krauss F. und Kükenthal H.* (Zeit. anorg. Ch. 132, p. 315, 1924) дали новый способ получения рутениевых солей из металлического рутения. Обычно переводение Ru в растворимое состояние и дальнейшее получение солей связано с длительной и неприятной операцией перегонки с хлором и производится так²⁾: рутений прокаливается со смесью KOH и KNO_3 , сплав выщелачивается водой и переводится в колбу или реторту, откуда Ru в виде RuO_4 отгоняется с хлором. RuO_4 улавливают в соляную кислоту, при чем образуется пентахлоро-рутеновая кислота H_2RuCl_5 , которая и может служить для дальнейших опытов.

Авторы реферируемой статьи придумали следующий простой способ, не требующий отгонки. Сплавляли в серебряном тигле 4 гр. рутения с 30 гр. KOH и 4 гр. KNO_3 . Нагревание продолжали до тех пор пока плавление делалось спокойным и пузырьки переставали выделяться. По охлаждении, сплав растворяли в 200 куб. см. воды и, если в нем была муть, фильтровали. Затем к раствору, нагретому до 40° , прибавляли 100 куб. см. этилового спирта при постоянном помешивании и нагревали

¹⁾ Weinland. Einführung in die Chemie der Komplexverbindungen, 1919, стр. 285.

²⁾ Clauss. Cbl. 1859, p. 961 и Gutbier. Zeit. angew. Chem. 22, p. 487, 1909.

на водяной бане до тех пор пока прекращалось дальнейшее выделение осадка. Жидкость отстаивалась и фильтровалась. Осадок промывался водой и растворялся в разбавленной соляной кислоте. Получившийся солянокислый раствор выпаривался досуха на водяной бане и остаток растворялся в воде. К полученному темно-бурому, прозрачному раствору прибавлялось столько КОН или K_2CO_3 , чтобы произошло полное осаждение Ru в виде гидрата окиси, но чтобы жидкость оставалась при этом еще слабо кислою. Осадок промывался декантацией, отфильтровывался и высушивался. Полученный черный осадок служил исходным материалом для дальнейших опытов; он не содержит щелочей и хлора и растворим в минеральных кислотах.

Краусс находит нужным заметить, что описанный процесс может быть применен для выделения Ru из платиновых остатков.

5. F. Krauss und Kükenthal. Zur Kenntniss der Ruthenium-Hallogenide. Zeit. anorg. Ch. 137, p. 32, 1924.

О двуххлористом рутении.

Впервые двуххлористый рутений был получен Жоли¹⁾, затем получил и изучил это соединение Хоу²⁾. Авторами реферируемой статьи был применен тот же способ получения $RuCl_2$, что и указанными авторами, т. е. прямым действием хлора на рутений при небольшом нагревании. Рутений помещался в лодочку и ее ставили в стеклянную трубку, нагреваемую до температуры около 200—250°, по которой пропускали хлор, смешанный с двуокисью углерода. Последняя необходима для ускорения процесса хлорирования, идущего без катализатора чрезвычайно медленно. Через 15—20 минут ток газа прекращался и лодочка оставалась в атмосфере хлора.

При температурах более высоких 360—440° получается продукт, который имеет состав близкий к Ru_2Cl_5 , а при более продолжительном действии хлора приближается к $RuCl_3$ (Жоли). Поэтому рекомендуется не повышать температуру слишком сильно. Полученный $RuCl_2$ анализировался, при чем анализ показал совпадение с требуемым формулой „ $RuCl_2$ “.

1) A. Joly C. R. 114, 291, 1892.

2) J. L. Howe с сотрудн. Journ. Amer. Chem. Soc. 46, 335, 1924.

Двухлористый рутений представляет из себя бурый порошок, нерастворимый в обычных растворителях. Со спиртом он реагирует, давая соединения неизученного еще состава. Сернистая кислота, сероводород и азотно-кислое серебро действуют на него, но реакция идет медленно. С азотно-кислым серебром вначале образуются комплексные соли, которые при нагревании или при долгом стоянии разрушаются, выделяя AgCl . С щелочами RuCl_2 дает комплексные соли типа X_2RuCl_4 , соответствующие координационному числу 4.

О трехгалогидном рутении.

Были получены соединения RuCl_3 , RuBr_3 и RuJ_3 ; RuF_3 получить не удалось. RuCl_3 получился действием хлора на $\text{Ru}(\text{OH})_3$ ¹⁾ при 110° ²⁾. Получение RuCl_3 путем хлорирования RuO_4 ³⁾ неудобно, так как реакция не идет количественно и, кроме того, опасна, так как может идти со взрывом. Анализ треххлористого рутения дал 48,76% Ru и 50,57% Cl, что очень близко к теоретической формуле RuCl_3 (49,88% Ru и 51,12% Cl). RuCl_3 — хрупкая масса, красная с металлическим блеском. На воздухе притягивает влагу при нагревании снова теряет воду.

RuBr_3 получен обработкой $\text{Ru}(\text{OH})_3$ бромистым водородом при 105 — 110° . Анализ дал близкое сходжение с вычисленным по формуле содержанием составных частей. RuBr_3 темно-фиолетовая с металлическим блеском, хрупкая, немного гигроскопическая масса. Ее растворимость в воде и спирте гораздо меньше чем RuCl_3 . RuJ_3 готовится аналогичным образом (см. Gutbier Zeit. anorg. Chem. 45, 181, 1905), он представляет из себя бархатисто-черный порошок, совсем не гигроскопичный и трудно растворимый в воде и спирте.

Свойства трех-галогидных солей Ru приведены в таблице:

1) О приготовлении $\text{Ru}(\text{OH})_3$, см. Zeit. anorg. Chem. 132, 315, 1923, изложенное выше.

2) О приготовлении RuCl_3 , прямым действием хлора на рутений, см. A. Joly. C. R. 114, 291, 1892 и H. Remy. Zeit. anorg. u. allg. Chem. 137, 365, 1924.

3) О приготовлении RuCl_3 из RuO_4 , см. St. C. Deville, A. Debray C. R. 80, 457, 1874 и Debray et Joly C. R. 106, 188, 1888, A. Gutbier. Zeit. anorg. Chem. 45, 147, 1905; 109, p. 202, 1920 и Krauss, Zeit. anorg. Chem. 117, 117, 1921.

	Внешний вид.	На воздухе.	И с с т в и:				Раствора цианистого кали.
			Вода.	Соляной кислоты.	Спирт.	Аммиак.	
RuCl_3	Темно-красная с металлическим блеском хрупкая масса.	Очень гигроскопичен, расплывается в красную жидку.	Легко растворим. Раствор бурый.	Растворим. Раствор бурый, после кипячения красней.	Легко растворим. Раствор красновато-бурый.	Растворим. Раствор бурый.	Растворим. Раствор бурый, после кипячения желто-зеленый 2).
RuBr_3	Темно-фиолетовая с металлическим блеском масса.	Немного гигроскопичен.	Растворим, раствор бурый.	Растворим. Раствор бурый, после кипячения красней.	Растворим. Раствор фиолетовый.	Растворим. Раствор зеленой, после кипячения красней. (Weinrot).	Растворим. Раствор темно-зеленый, после кипячения фиолетовоголубой 2).
RuJ_3	Бархатно-черный порошок.	Не гигроскопичен.	Трудно растворим.	Очень трудно растворим.	Очень трудно растворим.	Частично растворим. Раствор темно-красный. Осадок черный 1).	Растворим. Раствор бурый, после кипячения фиолетовый 2).

1) Набл. еще Gutbier (I. с.).

2) После пропускания в цианистый раствор трехвалентного рутения — сероводорода, получается прозрачный бесцветный раствор. Если к этому последнему прибавить азотной кислоты, выпадает синий осадок, растворимый в соляной кислоте и аммиаке.

6. F. Kruss. Zeit. anorg. und allg. Chem. Bd. 117, p. 111, 1921.

О хлорорутенатах.

В этой статье автор приводит целый ряд литературных ссылок на предшествующие работы. До его работы были известны следующие типы щелочных хлорорутенатов:

- I $X_2[RuCl_5]$ пента-хлоро-рутенаты^{1) 3) 4)}.
 II $X_2[RuCl_5]H_2O$ пента-хлоро-рутенаты-гидраты^{1) 4)}.
 III $X_2[Ru(OH)_2Cl_3]$ аква-пента-хлоро-рутенаты²⁾.
 IV $X_2[RuO_2Cl_4]$ окси-тетра-хлоро-рутенаты¹⁾.
 V $X_2[RuCl_6]$ гекса-хлоро-рутенаты^{1) 3) 5)}.

Соли второго типа получают действием соляной кислоты при нагревании на RuO_4 , при чем желто-красный раствор становится темно-красным, далее при прибавлении раствора HCl (где X —щелочный металл) получается $X_2[RuCl_5]H_2O$. Ноуе получил $Cs_2[RuCl_5]H_2O$ и $Rb[RuCl_5]H_2O$ темно-бурые порошки. При нагревании эти соли теряют воду и переходят в соли первого типа.

Соли четвертого ряда получают подобно предыдущим, но при недостаточных количествах HCl и хлористых щелочей. Рубидиевая и цезиевая соли представляют собою темно-пурпуровые кристаллы, растворимые в соляной кислоте с розово-красной окраской, при разбавлении переходящей в желтую.

Для получения аква-солей типа III очень разбавленный раствор хлорного рутения кипятят с соляной кислотой и спиртом, при чем окраска раствора меняется от красного до светло-желтого. Из этого раствора может быть выкристаллизована аква-соль. При температуре 140° аква-соль переходит в соль типа $X_2[RuCl_5]$.

¹⁾ Jas Lewis Howe. Journ. Amer. Chem. Soc. 23, p. 775, 1901.

²⁾ Тот же автор и тот же журнал. Т. 26, p. 543, 1904.

³⁾ A. Gutbier. Zeit. anorg. Chem. 109, p. 187, 1904. Mylius. Zeit. anorg. Chem. 89, p. 1, 1914.

⁴⁾ A. Gutbier. Zeit. anorg. Chem. 115, 225, 1921.

⁵⁾ A. Gutbier und F. Krauss. Journ. prakt. Chem. (2) 91, p. 103, 1905.

Соли типа V получают при пропускании струи хлора в раствор пента-хлоро-рутената в соляной кислоте. Реакция идет при нагревании, после охлаждения из жидкости выкристаллизовывается гекса-хлоро-рутенат.

Краусс таким путем получил, кроме известной ранее аммониевой соли, гекса-хлоро-рутенаты Rb, Cs и K.

Свойства их приведены в таблице:

1. Внешний вид.	<i>Соль цезия:</i> мелкие красно-бурые кристаллы.	<i>Соль рубидия:</i> черные чешуйки.	<i>Соль калия:</i> черные с красным отливом чешуйки.
2. Вид под микроскопом.	Небольшие красно-бурые кристаллы. В проходящем свете просвечивают не одинаково.	Черные непрозрачные чешуйки. Некоторые светлее прочих. Не однородны.	Черные чешуйки, изредка более светлые, просвечивают красным.
3. При нагревании.	Выделяют воду.		
4. При выпаривании слабых растворов.	Изменение цвета от светлого к темному. Окраска сильна только при большой концентрации.	Изменения цвета незначительны.	
5. В разбавленной нагретой соляной кислоте.	Легко растворимы с красивой светло-красной окраской, которая быстро изменяется в темно-красную.		
6. При прибавлении к солянокисл. раствору щелочи до щелочной реакции.	На холоду раствор становится бурым. При нагревании переходит в зеленый; одновременно с этим выпадают зеленые хлопья, растворимые в соляной кислоте с желто-бурой окраской и снова выпадают от прибавления щелочи.		
7. От аммиака.	Раствор на холоду делается бурым, при кипячении красно-бурым; никакого осадка.		
8. Со спиртом.	Красный осадок, исчезающий при нагревании, при остывании снова выпадает.		
9. При пропускании сероводорода.	Черный осадок, фильтрат бесцветный.	Черный осадок, фильтрат после кипячения бесцветный.	Черный осадок, фильтрат голубой и даже после кипячения содержит рутений.
Рутений выделяется количественно.			

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что H_2S различно относится к солям K и Rb , Cs .

Анализ солей показал, что их состав таков: $\text{K}_2[\text{RuCl}_6]$ $\text{Rb}_2[\text{RuCl}_6]$.

Цезиевая же соль не отвечает формуле такого типа и близко подходит к составу $\text{Cs}_2[\text{RuCl}_6]\text{H}_2\text{O}$.

Калиевая соль также гидратизирована, но в очень малой степени.

На примере цезиевой соли Краусс, таким образом, установил существование солей типа VI $\text{X}_2[\text{RuCl}_6]\text{H}_2\text{O}$ — гекса-хлорорутенаты-гидраты.

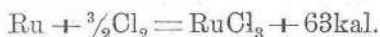
7. H. Remy. Zeit. anorg Chem. 137, p. 365, 1924 г.

Теплоты образования треххлористого рутения и двуокиси рутения.

RuCl_3 получался по методу Жоли прямым действием хлора на Ru при высокой температуре (840°).

Измерения производились по методу и аппаратурой Wöhler'a¹⁾.

Установлено, что при высокой температуре RuCl_3 распадается на элементы, не давая промежуточных продуктов. Теплота образования:



На один Mol хлора, выделяющегося при разложении RuCl_3 , выделяется 41,8 калорий.

Получены кривые разложения для RuCl_3 и сопоставлены с кривыми для IrCl_3 . Температура распада RuCl_3 находится между 689 и 841° .

Для RuO_2 установлено, что при высоких температурах не образуется окислов с меньшим содержанием кислорода. Температура распада находится между 930 и 955° . Теплота образования (при комнатной температуре):



Вычисления теплот делались по формуле Нернста.

¹⁾ Ber. 46, 2, 1913, стр. 1577—87.

О валентности рутения.

Место рутения в периодической таблице элементов не совсем твердо установлено: Л. Н. Менделеев¹⁾, Лотар Мейер²⁾ и другие авторы относили осмий и рутений к 7 группе, считая их аналогами марганца; Вернер³⁾, Абегг⁴⁾ и др. считали их восьмивалентными. В 1913 г. Руфф⁵⁾ доказал, что осмий дает соединение OsF_8 и т. о. должен быть отнесен к восьмой группе. Относительно рутения мы могли судить лишь по аналогии, не имея прямых доказательств его восьмивалентности. По этому вопросу в 1924 г. были опубликованы одновременно две работы, изложенные ниже, которые различными путями приводят к выводу, что рутений в соединении RuO_4 является восьмивалентным, а в других соединениях бывает шестивалентным, четырехвалентным и трехвалентным.

8. *Otto Ruff und Ernst Vidic. Wertigkeit des Rutheniums, Rutheniumtetroxyd und Rutheniumhalogenide. Zeit. f. anorg. und allg. Chem.* **136**, p. 49, 1924.

Четырехокись рутения получилась следующим образом: 1 грамм рутения сплавлялся в серебряном тигле с 2 гр. перманганата и избытком (15—20 гр.) едкого кали в течение 1—2 часов. Плав черно-зеленого цвета растворялся в воде (при этом раствор кипел) и получался мутный темно-оливкового цвета раствор, из которого при стоянии выделяется черный осадок, а жидкость окрашивается в буро-желтый цвет. Раствор этот вносился в прибор, состоящий из перегонного сосуда, соединенного трубками с двумя последовательными приемниками. В первый из них наливалась холодная вода, во второй 7% раствор едкого натра. К указанному раствору прибавлялось еще некоторое количество раствора KMnO_4 в разб. (1:3) серной кислоте до кислой реакции, цвет жидкости при этом переходил из зеленого в красный и выделялся осадок MnO_2 аq. Колба нагревалась до 40—50° и через нее пропускался ток воздуха с углекислотой, в колбе появлялись желтые пары и в первом

1) Zeit. f. Ch. **12**, p. 405, 1869.

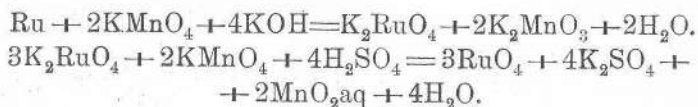
2) Lieb. Ann. **7**, p. 356, 1870.

3) Ber. **38**, p. 2026, 1905.

4) Ber. **38**, p. 2332, 1905.

5) Ber. **46**, 927, 1913.

приемнике образовывались кристаллы четырехоксида рутения, легко растворимые в воде, во 2 приемнике жидкость окрашивалась в мутно-оливковый цвет, который переходил при стоянии в оранжево-красный (перрутеноат переходил в рутенат). Когда большая часть четырехоксида была отогнана, температура повышалась до кипения и весь рутений переходил в приемники. Реакции, происходящие здесь, могут быть изображены следующими уравнениями:



Четырехокись рутения и галоидо-водородные кислоты.

а) *Фтористо-водородная кислота*, при прибавлении ее к водному раствору RuO_4 , не производила на холоду никаких изменений, при нагревании большая часть рутения испарялась, а оставшийся давал осадки неопределенного состава. Соединения рутения с фтористо-водородной кислотой в заметных количествах не удалось получить.

б) *Хлоро — и бромоводородные кислоты* соединяются с RuO_4 , восстанавливая рутений до 4 или 3 валентного.

Милиус и Мацукелли¹⁾ считают, что восстановление идет до трехвалентного, а предшествующие авторы, а также и Краусс²⁾ полагают, что при растворении RuO_4 в галоидо-водор. кислотах получаются соединения четырехвалентного рутения. Влияние температуры, концентрация кислот, а также скорости реакции совершенно не изучены.

Авторы статьи произвели ряд опытов, выясняющих эти вопросы. В перегонную колбу прибора, того-же, что для получения RuO_4 , вливался раствор четырехоксида рутения с заранее определенным содержанием Ru и прибавлялось определенное количество соляной кислоты или бромисто-водородной. Смесь оставалась стоять один час при обыкновенной температуре и в течение получаса при температуре кипения. Приемники прибора, в которые улавливался выделяющийся хлор или бром, наполнялись 5% раствором иодистого кали. Для предохра-

1) Zeit. anorg. Chem. 89, p. 1, 1914.

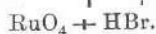
2) Zeit. anorg. Chem. 117, p. 111, 1921.

нения галоидных соединений рутения и подистого кали от разложения в аппарат пропускался CO_2 . Приемники охлаждались льдом. Через определенные промежутки времени бралась проба жидкости из приемника и свободно-выделившийся под влиянием хлора или брома под титровался $\frac{1}{10}$ норм. раствором гипосульфита. Результаты опытов в следующих таблицах:



I. 0,0852 гр. рутения в виде RuO₄ растворялись в 50 к. с. 9,36% HCl.
II. 0,0776 " " " " " " " 130 " " 9,03% HCl

Минут.	к.с. $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.	Замечания.	Минут.	к.с. $n/10$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.	Замечания.
30	13.83	Вычислено для	20	30.80	Вычислено для
60	14.30	$\text{Ru}^{\text{VIII}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{IV}}$: 13.88 кс.	50	30.53	$\text{Ru}^{\text{VIII}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{IV}}$: 30.52 кс.
90	14.39	$\text{Ru}^{\text{VIII}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$: 17.35 кс.	80	30.81	$\text{Ru}^{\text{VIII}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$: 33.15 кс.
		$n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.			$n/10 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.



I. 0,1009 гр. Ru в виде RuO_4 растворялось в 100 к. с. 15,24% HBr.
II. 0,0490 " Ru " " " " " " 65 " " 14,40% "

Минут.	к с. $\frac{n}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.	Замечания.	Минут.	к.с. $\frac{n}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.	Замечания.
30	33.59	Вычислено для	15	18.25	Вычислено для
60	41.17	$\text{Ru}^{\text{VIII}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{IV}}$: 89.68	45	21.25	$\text{Ru}^{\text{VIII}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{IV}}$: 19.27
90	42.86	$\text{Ru}^{\text{VIII}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$: 49.6	75	23.33	$\text{Ru}^{\text{VIII}} \rightarrow \text{Ru}^{\text{III}}$: 24.09
120	44.74	к.с. $\frac{n}{10}$ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.	105	25.11	к.с. $\frac{n}{10}$
			135	35.59	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Эти таблицы, а также кривые, составленные на основании их, показывают, что восстановление рутения при реакции идет быстро до четырехвалентного. Дальнейший переход из четырех в трехвалентное происходит более медленно, с HBr скорее, чем с HCl .

с) *Иодо-водородная кислота*, как описали Гутбир и Тренкнер¹⁾

1) A. Gutbier und Trenkner, Zeit. anorg. Chem. 45, p. 176, 1905.

выделяет из раствора трех-хлористого рутения черный осадок трех-подистого рутения, нерастворимого в воде, подистом кали и спирте. RuO_4 при реакции с HJ образует RuJ_3 :



Рутений переходит при этом из восьмивалентного в трех-валентный. В количественных опытах свободный иод титровался гипосульфитом.

Для того, чтобы учесть выделение иода под влиянием воздуха делались контрольные опыты (без рутения).

Определение рутения в растворе RuO_4 производилось так: раствор брался пипеткой и вливался в алкоголь; образующийся черный раствор подкислялся HCl и выпаривался в платиновом тигле на водяной бане. Остаток прокаливался и взвешивался.

Оксидиметрическое определение валентности посредством перманганата калия.

Если солянокислый раствор 4-х валентного рутения окислять перманганатом, то буро-красный раствор переходит в зеленый и потом в золотисто-желтый цвет: *образуется RuO_4* . Конец реакции можно заметить по прекращению разложения перманганата.

Серноокислые растворы не дают такой ясной картины.

Окисление хромовой кислотой также не было полно и, повидимому, шло лишь до образования 6-валентного рутения.

В щелочных растворах реакция окисления RuIV идет лишь до RuVI .

Количественные опыты велись таким образом: раствор соли четырехвалентного рутения обрабатывался избытком едкого натра, причем выпадал черный, рыхлый коллоидный осадок. При нагревании до $70-80^\circ$ осадок делался плотным и падал на дно.

Этот раствор вместе с осадком титровался перманганатом. В маленьких отдельных пробах раствор испытывался разбавленной серной кислотой на избыток перманганата. Окраска перманганата исчезала сразу, раствор переходил в золотисто-желтый и, наконец, в красный цвет. Осадок растворялся, и вместо него появлялся новый — MnO_2 . Избыток перманганата не меняет картины, но при подкислении раствор меняет окраску.

При подкислении появляется запах RuO_4 и выпадает осадок RuO_2 ¹⁾. Результаты опытов согласуются с данными, вычисленными для $\text{RuIV} \rightarrow \text{RuVI}$.

Была сделана попытка получения бариевого нерастворимого рутения; для этого вместо NaOH был взят Ba(OH)_2 , но благодаря получавшемуся осадку $\text{Ba(MnO}_4)_2$ количественный учет опыта не удался.

9. *F. Krauss und H. Kükenthal*. Die Wertigkeit des Ruthenium im Tetroxyd. Zeit. anorg. und allg. Chem. **136**, p. 62, 1924.

Реакция RuO_4 с соляной кислотой.

Клаус, Жоли, Хоу и Гутбир считали, что RuO_4 с соляной кислотой дает реакцию: $2\text{RuO}_4 + 16\text{HCl} = \text{Ru}_2\text{Cl}_6 + 5\text{Cl}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$, и Remy²⁾ также полагает, что при взаимодействии RuO_4 с соляной кислотой дает треххлористый рутений.

Авторы реферируемой статьи изучили эту реакцию. Они поступали так: обрабатывали RuO_4 соляной кислотой, выделяющийся хлор действовал на прибавленный раствор KJ и выделяющийся J титровали $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Брались следующие количества веществ: к раствору 0,3—0,5 гр. KJ в 25 к.с. концентрированной соляной кислоты уд. в. 1,175 прибавлялось 25 к.с. раствора с известным содержанием RuO_4 , равным 0,014—0,016 гр. Раствор разбавлялся 300 к.с. воды и J титровался $\frac{1}{10}$ норм. гипосульфитом.

Опыты показали, что количество хлора, выделяемого одной молекулой RuO_4 , равно 5 молекулам. Разница в валентности Ru до и после реакции с соляной кислотой равна 5.

Валентность рутения в рутенате калия.

Предыдущий ряд опытов устанавливает, как изменяется валентность Ru при переходе от RuO_4 к Ru_2Cl_6 . Следующие опыты показывают изменение валентности при переходе от RuO_4 к рутенатам.

Давно известно, что при прибавлении крепкой соляной кислоты к раствору рутената калия выпадает осадок черного

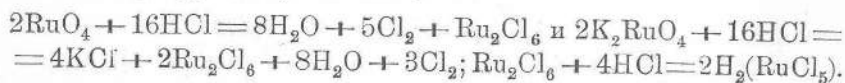
1) Осадок вновь растворим в избытке кислоты.

2) Journ. prakt. Chem. [2], **101**, p. 341, 1921.

цвета. В таком случае нельзя воспользоваться этой реакцией, применяя метод титрования. Но, оказывается, осадок не образуется, если вливать раствор рутената калия в кислоту. При этом получается красно-бурый раствор хлористого соединения такого же вида, как и в предыдущих опытах. Титровальным методом установлено, что при этом выделяется 3 эквивалента хлора. То-есть разница между валентностью Ru в Ru_2Cl_6 и рутенате калия равна 3-м и между RuO_4 и рутенатом калия — 2.

Валентность рутения в пента-хлоро-рутеновой кислоте.

Реакция воздействия соляной кислоты на RuO_4 и на рутенат калия дает Ru_2Cl_6 , который образует с соляной кислотой пента-хлоро-рутеновую кислоту.



Комплексные соли типа $\text{X}_2[\text{RuCl}_5]$ и некоторые органические производные пента-хлоро-рутеновой кислоты были изучены Гутбиром и его учениками¹⁾.

Для полноты этой работы необходимо было установить валентность Ru в пента-хлоро-рутеновой кислоте, получив в чистом виде треххлористый рутенат и $\text{Ru}(\text{OH})_3$.

$\text{Ru}(\text{OH})_3$ впервые получен Клаусом²⁾ осаждением щелочью из хлоридов. Позже этим соединением занимались Жоли³⁾ и Гутбир⁴⁾. Последний промывал это соединение в течение недели и все же не получил его в достаточно чистом виде.

Авторы реферируемой работы получали $\text{Ru}(\text{OH})_3$ выпариванием пента-хлоро-рутеновой кислоты до суха, растворением в воде и осаждением несколькими каплями щелочи так, что раствор еще оставался кислым (См. реферат 4). Анализ показал, что полученный $\text{Ru}(\text{OH})_3$ соответствует формуле и рутений здесь должен считаться трехвалентным.

RuCl_3 получался обработкой $\text{Ru}(\text{OH})_3$ газообразным хлором при температуре 110° . Анализ его показал полное совпадение с теоретическим содержанием элементов.

1) Zeit. anorg. Chem. 115, 225, 1921. Journ. prakt. Chem. [2], 91, p. 103, 1915.

2) Lieb. Ann 59, p. 234, и Cbl. 1846, p. 817.

3) C. R. 114, 291, 1892.

4) Zeit. anorg. Chem. 45, 253, 1905; 95, p. 185, 1916; 109, p. 206, 1920.

Кроме этих опытов произведены наблюдения перехода соединений 4-хвалентного Ru в трехвалентные. Первые бесцветные — вторые окрашенные. Получение бесцветных растворов интересовало авторов потому, что оказалось невозможным выделить из них Ru осаждением сернистым натром. Авторы предупреждают, что бесцветные растворы при обработке сернистым натром платиновых остатков, могут содержать рутений.

10. S. Aoyama: „Die Reaktionsprodukte von Rutheniumtetroxyd mit Chlorwasserstoffsäure“, Zeit. anorg. Chem. **138**, p. 249, 1924. (С. Ойама. „Продукты реакции четырехокси рутения с хлористо-водородной кислотой“).

Различные авторы расходятся во мнениях относительно продуктов соединения RuO_4 с соляной кислотой. Одни утверждают, что получаются комплексы типа MeRuCl_5 или $\text{MeRuCl}_5 \cdot \text{H}_2\text{O}$, другие относят их к типу Me_2RuCl_6 , т. е. производному от RuCl_4 . Ойама изучил реакцию Ru_4O с HCl , проделав целый ряд интересных опытов. Рутений им был получен из осмистого иридия из месторождения Хоккадо (Hokkaido) в количестве около 10 гр.

Реакция RuO_4 с газообразным хлороводородом.

Прибор, в котором производились опыты, состоял из реакционного сосуда, куда по трубкам поступали смесь хлора с хлористым водородом и четырехокись рутения, и приемника. Продукты реакции отчасти осаждались в реакционном сосуде, большей частью в трубках, соединяющих сосуд с приемником и частью поглощались соляной кислотой, налитой в приемник. Содержимое трубок после реакции можно было взвесить и проанализировать. После нескольких часов пропускания RuO_4 , HCl и Cl через прибор на стенках сосуда и трубки появились капли бурой жидкости, которые потом затвердевали в иглообразные кристаллы. Это вещество было проанализировано и соответствует формуле: $\text{H}_2\text{RuO}_2\text{Cl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а реакция образования его следующая:



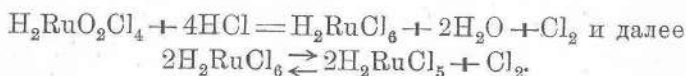
Вновь полученная тетра-хлор-диокси-рутеновая кислота обладает следующими свойствами:

1. Крайне гигроскопична, расплывается на воздухе в бурую жидкость.

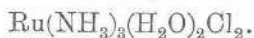
2. Легко растворима в воде и спирте. Водный раствор дает кислую реакцию. Разведенный раствор легко гидролизуется и дает черный коллоидальный раствор. Крепкий или подкисленный соляной кислотой раствор стабилен.

3. Хлористый аммоний, прилитый к раствору тетра-хлор-окси-рутеновой кислоты, дает черный кристаллический осадок состава $2[(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{RuCl}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}] + (\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_5$. Раствор пахнет при этом. Соль $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_4\text{O}_2$ получить не удалось.

4. При действии соляной кислоты на хлор-окси-рутеновую кислоту получается красно-бурый раствор и выделяется хлор. Повидимому реакция идет так:



5. Если к раствору хлор-окси-рутеновой кислоты прибавить аммиака, то сперва получается белый осадок, который потом растворяется и дает красно-бурый раствор. Из последнего выпадает серо-зеленый осадок, переходящий в черный. Этот осадок растворяется в избытке аммиака с зеленовато-голубой окраской, при кипячении переходящий в синий, а после испарения свободного аммиака в темно-фиолетовый. При выпаривании раствора до суха остается фиолетовый осадок, содержащий хлористый аммоний, на 90% отмываемый спиртом. Анализ фиолетового осадка показывает состав близкий к формуле:



6. При нагревании в водороде хлор-окси-рутеновая кислота теряет при 90—100° большую часть воды; при 120° расплавляется; при 140° образуется черная масса и начинает улетучиваться хлористый водород и хлор; при 260° остается графитообразная двуокись рутения, которая при дальнейшем нагревании восстанавливается до металла.

7. При нагревании в кислороде получается RuO_2 .

Получение водного гекса-хлор-рутената аммония и его свойства.

RuO_4 улавливался в соляную кислоту уд. вес 1,19 и через раствор при нагревании пропускался несколько часов газ-об-р. HCl и Cl . Затем раствор охлаждался в струе хлора. При-

готовленный таким образом раствор вливался в раствор 4,5 гр. хлористого аммония в 400 гр. насыщенной хлороводородом соляной кислоты. Оба раствора предварительно охлаждались льдом. Из раствора выпадали кристаллы, которые отфильтровывались через азбест и промывались крепкой соляной кислотой абсолютным спиртом и высушивались в эксикаторе или на водяной бане. Кристаллы темно-бурого цвета, похожие на октаэдры, не имеющие резких граней. Они соединены по три звездочками и звездочки положены друг на друга так, что лучи нижних приходятся между лучами верхних. Анализ соединения показывает состав: $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$.

Главные свойства:

1. В воде легко растворяется с красно-бурой окраской. При разбавлении наступает гидролиз: окраска переходит в зеленую, а потом выпадает черный осадок. В присутствии соляной кислоты гидролиза не наблюдается.

2. В алкоголе и крепкой соляной кислоте растворимость очень мала.

3. Аммиак и едкие щелочи изменяют окраску раствора и высаживают при стоянии осадок.

4. Фиолетовая реакция Хоу (с тиосульфатом) удается, но не так хорошо, как с K_2RuCl_6 .

5. Бромная вода не изменяет раствор.

6. Сероводород дает несколько иной эффект, чем с солями трехвалентного рутения: трехвалентный рутений дает при пропускании сероводорода лазорево синее окрашивание, а потом осадок. Четырехвалентный — дает сперва бурую окраску, а потом мутный раствор. При кипячении его получается осадок, но раствор остается бурым. Синей окраски совсем не наблюдается.

7. При нагревании в токе водорода до 130° изменений не происходит; при 140 — 160° улетучивается вода; при 155 — 200° — выделение HCl , а при 170° начинает улетучиваться NH_4Cl . Около 360° остается металлический рутений.

8. При нагревании в кислороде или воздухе получается RuO_2 . Интересно, что при нагревании металлического рутения в кислороде нельзя получить двуокиси, как при прокаливании солей. Обычно, нагревая рутений, можно получить RuO и Ru_2O_3 или смесь их: $3\text{RuO} \cdot \text{Ru}_2\text{O}_3$.

Получение гекса-хлоро-рутената калия и его свойства.

Совершенно аналогичным путем, вливая солянокислый раствор $\text{H}_2\text{RuO}_2\text{Cl}_2$ в насыщенный хлором горячий раствор хлористого кали и нагревая в течение 5 часов, получается K_2RuCl_6 . Можно также соединять и холодные растворы, но кристаллы получатся мельче, чем при медленном охлаждении горячего. Кристаллы отфильтровываются, промываются насыщенной хлороводородом соляной кислотой и высушиваются на водяной бане. Кристаллы представляют собой октаэдры темно-бурого цвета, располагающиеся неправильно друг к другу. Анализы дали состав, соответствующий формуле K_2RuCl_6 .

Главные свойства:

1. Легко растворяется в воде. Разбавленный раствор желтого цвета, легко подвергается гидролизу.
2. В спирте и соляной кислоте почти нерастворим.
3. При кипячении разбавленного раствора получается светло-фиолетовая окраска, которая очень усиливается от капли соляной кислоты и пропадает от избытка ее.
4. От бромной воды раствор K_2RuCl_6 темнеет.
5. От аммиака выпадает грязно-белый осадок.
6. Раствор едкого натра окрашивает раствор K_2RuCl_6 в желтый цвет, а потом дает грязный коллоидный раствор, из которого при кипячении выделяется черный осадок, имеющий, вероятно, состав $\text{Ru}(\text{OH})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$.
7. Сероводород дает лазорево-синее окрашивание и, потом, медленно выпадает осадок.
8. При нагревании в струе хлора K_2RuCl_6 при $540-550^\circ$ выделяет один атом хлора и переходит в K_2RuCl_5 .

Пента-хлоро-рутенат калия.

Полученный при нагревании K_2RuCl_6 в струе хлора пента-хлоро-рутенат калия при анализе дал полное совпадение с формулой K_2RuCl_5 . Однако свойства этой соли несколько отличаются от получаемой обычным путем. Точно также она отлична и от соли, полученной Хоу и имеющей ту же формулу, но иные

чем обычно, свойства. Нужно, следовательно, признать, что здесь имеется на лицо три изомера одной и той же соли¹⁾.

Свойства этих трех изомеров в следующей таблице:

Реакция.	Соли, полученные обычн. путем, α .	Соли, полученные Хоу, β .	Соли, полученные Ойамой, γ .
Вода.	Плохо растворим.	Легко растворим.	Очень легко раство- рим.
Цвет концен- триров. раст- вора.	Красновато-бурый.	Розовый.	Желтый.
Разбавлен. раствор.	Желтый, дает при стоянии коллоидный раствор.	Желтый, дает при стоянии муть.	Желтый, в течении неск. дней не меняется
Фиолетовая реакция Хоу.	Дает.	Дает.	Дает.
Бромная вода.	Цвет делается гуще.	Сразу черный осадок.	Сразу черный осадок.
Раствор аммиака.	Раствор делается грязно-зеленым, потом бурый осадок.	Окраска пропадает, появляется осадок.	Зеленая окраска, переходящая в бурую.
Раствор едкого натра.	Окраска исчезает, получается грязно- зеленый коллоидный раствор.	Сперва грязно-белый коллоидный раствор, потом черный осадок.	Сперва глубокое синее окрашивание, потом переходит в зелено-голубое, затем образуется грязно-зеленый коллоидный раствор, наконец черный осадок.
Сероводород в кислом рас- творе.	Окраска пропадает, потом делается коричневой, затем медленно выпадает осадок и simulta- нно появляется слабое синее окраши- вание. После 2 дней окраска исчезает.	Цвет исчезает совер- шенно, потом стано- вится желто-бурым и постепенно выпа- дает осадок. Заметно слабое синее окраши- вание.	Раствор медленно переходит в зеленый, потом в лазорево- синий, наконец обра- зуется черный осадок. Синий раствор сохра- няется в продолжении 8 дней.

1) Эта изомерия необъяснима с точки зрения координационной теории Вернера. (примеч. 0.3).