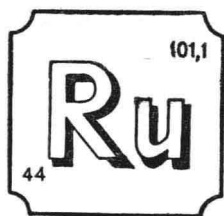


АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ГЕОХИМИИ И АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ
ИМ. В. И. ВЕРНАДСКОГО

Серия: АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РУТЕНИЯ

Т. Д. Автократова



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР
Москва 1962

Главный редактор
академик А. П. Виноградов

Редакционная коллегия:

*И. П. Алимарин, А. К. Бабко, А. И. Бусев, Э. Е. Вайнштейн,
А. П. Виноградов, А. Н. Ермаков, В. И. Кузнецов, П. Н. Палей,
Д. И. Рябчиков, И. В. Тананаев, Ю. А. Черников*

Редакторы тома «Аналитическая химия рутения»
И. В. Тананаев и Д. И. Рябчиков

Адрес редколлегии:
Москва В-334, Воробьевское шоссе, 47а,
Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского
Академии наук СССР

ОТ РЕДКОЛЛЕГИИ

Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского АН СССР приступил к изданию серии монографий по аналитической химии отдельных элементов. Эта серия — «Аналитическая химия элементов» — составит около пятидесяти томов. Потребность в подобного рода издании давно назрела. Вместе с тем у нас накопился огромный опыт многочисленных лабораторий и теперь стало возможным и необходимым его подытожить. Таким образом возникло настоящее издание — серия «Аналитическая химия элементов», — которое осуществляется впервые. Аналитическая химия любого элемента и его различных соединений в настоящее время представляется чрезвычайно разнообразной как вследствие сложности современных объектов исследования и широты диапазона концентраций, которые бывает необходимо определить, так и вследствие разнообразия используемых методов.

В связи с этим для монографий был разработан общий план как в смысле содержания, так и последовательности изложения материала.

В монографиях содержатся общие сведения о свойствах элемента и его соединений. Затем излагаются химические реакции, являющиеся основанием для аналитических целей. Методы, физические, физико-химические и химические излагаются применительно к количественному определению данного химического элемента, начиная с анализа сырья, типичных полупродуктов производства и, наконец, конечной продукции — металлов или сплавов, окисей, солей и других соединений и материалов. Как правило, приводятся принципы определения и, где это необходимо, дается точное описание всего процесса определения. Необходимое внимание уделяется быстрым методам анализа. Самостоятельное место занимает изложение методов определения так называемых элементов-примесей в чистых материалах.

Обращается внимание на точность и чувствительность методов в связи с общей тенденцией повышения чувствительности методов определения следов элементов-примесей.

Монографии содержат обширную литературу, включая литературу последних лет, они рассчитаны на широкий круг химиков, в первую очередь,— на химиков-аналитиков исследовательских институтов и заводских лабораторий различных отраслей хозяйства, а также на химиков-преподавателей и студентов химических высших учебных заведений.

К составлению монографий привлечены наши крупнейшие специалисты, имеющие опыт работы в области аналитической химии того или иного химического элемента.

Отдельные тома серии «Аналитическая химия элементов» будут выходить самостоятельно, по мере их подготовки. Вышли в свет монографии, посвященные торию, таллию, урану, рутению, готовятся к печати монографии по аналитической химии плутония, молибдена и других элементов.

Мы обращаемся с просьбой ко всем читателям присылать свои замечания и отзывы о монографиях.

Редколлегия

ПРЕДИСЛОВИЕ

За последние годы значительно возрос интерес к химии рутения, в частности к аналитической химии этого элемента в связи с проблемой переработки облученного ядерного горючего. Несмотря на то, что свойства соединений рутения изучаются более ста лет, пока еще очень мало известно о состоянии ионов Ru в солянокислых, сернокислых и азотнокислых растворах. Еще менее известны термодинамические константы и физико-химические свойства большого числа соединений рутения, знание которых крайне необходимо как для технологических, так и для аналитических целей. Поэтому монография включает значительное число эмпирических данных, требующих дальнейшего уточнения.

В связи с тем, что до настоящего времени нет монографий по химии рутения на русском языке, в данной книге уделено несколько большее внимание химии этого элемента, чем в других монографиях по аналитической химии отдельных элементов.

Основные химические свойства ряда простых и комплексных соединений рутения и методы получения этих соединений описываются в соответствующих разделах. Так, например, используемые при окислительно-восстановительном титровании комплексные галогениды рутения описаны в разделе, посвященном объемным методам; свойства рутенатов и перрутенатов — в разделе спектрофотометрических методов и т. д.

По замыслу автора, книга рассчитана на химиков-аналитиков, занимающихся анализом платиновых металлов, а также на сотрудников соответствующих научно-исследовательских учреждений.

Раздел «Радиохимические методы определения рутения» написан совместно с Ю. Б. Герлитом.

Автор выражает благодарность академику И. В. Тананаеву и доктору химических наук Д. И. Рябчикову за ценные критические замечания, сделанные при обсуждении рукописи.

Т. Д. Автократова

Глава I

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ И ХИМИКО-АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РУТЕНИЯ И ЕГО СОЕДИНЕНИЙ

Рутений был открыт К. Клаусом в 1863 г. в остатках после переработки уральской платиновой руды. История этого вопроса описана многими авторами [8, 39, 46, 71, 614, 671]. К открытию рутения Клауса привело выделение хорошо кристаллизующегося, растворимого в воде соединения, которое долгое время принимали за комплексный гексахлорид четырехвалентного рутения; впоследствии оно оказалось пентахлоронитрозорутенеатом калия, принадлежащим к наиболее характерному для рутения типу соединений. На открытие нового элемента в остатках уральской платиновой руды указывала также характерная ярко-синяя окраска, возникающая в восстановительной среде и присущая соединениям двухвалентного рутения.

Кларк рутения в земной коре равен $5 \cdot 10^{-6}$ [38]. Кроме земной коры рутений обнаружен в метеоритах в количестве $5 \cdot 10^{-4}$, в растениях [30, 203] и на солнце [655].

Рутений вместе с другими платиновыми металлами содержится в осмистом иридии, залегающем в тяжелых нижних частях остывшей кристаллической магмы, получившей название дунитовой породы, и в пироксенитовых или силикатных породах.

В СССР основная масса рутения находится в осмиево-рутениеово-иридиевой полосе, расположенной на восточном склоне Урала [38]. Содержание рутения в отдельных месторождениях осмистого иридия достигает 20%. О составе и свойствах осмистого иридия см. [44, 1496, 218, 622]. Минерал лаурит, встречающийся вместе с самородной платиной и золотом, содержит в основном сульфиды рутения и осмия, состав которых, по данным отдельных авторов, можно выразить следующими формулами: RuS_2 ; $(\text{Ru}, \text{Os})\text{S}_2$; $12\text{Ru}_2\text{S}_3 \cdot \text{OsS}_4$; [17, 765]. Искусственно полученные сульфиды рутения [242] имеют

кристаллическую структуру пирита [583, 594]. Другие рутениевые минералы содержат следующие количества этого элемента: рутениевый невьянскит — от 4,7 до 19%; рутениевый сысерскит — от 10,2 до 18,3%, осмит — 5,5% и ауросмирид — 3,5% [218].

Рутений наряду с другими платиновыми металлами встречается в россыпных месторождениях или самородных сплавах, которые часто находятся вместе с так называемыми черными шлихами, состоящими из магнетита, хромита, ильменита, рутила, циркона, касситерита, гарниерита и других тяжелых минералов [83]. Он также встречается в породах, содержащих тугоплавкие окислы алюминия, магния, кальция и других металлов.

Шлиховая платина содержит от 70 до 90% платиновых металлов, причем максимальное количество рутения составляет 2,32% [38]. В некоторых рудах неблагородных металлов рутений содержится в следующих количествах (в мг/т): в сурьмяном блеске — 0,4; колумбите — 0,01—0,02; молибдените — 0,006; ильмените — 0,004; танталите — 0,002; рутиле — 0,01 и касситерите — следы [38]. Качественно рутений обнаружен в гадолините, геландите, монаците, пиролюзите, жилломелане, молаконе, розовой китайской глине [716], а также в природных соединениях лантанидов [743].

Количество платиновых металлов, добываемых в разных странах, приводится Кокраном [218]. Один грамм рутения в 1924 г. стоил 1,68 доллара [581].

Рутений находится в восьмой группе периодической системы Д. И. Менделеева и относится к семейству платиновых металлов.

Его последняя электронная оболочка имеет следующую конфигурацию: $4d^7 5s^1$ [74].

Рутений проявляет валентности 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 и 8, причем наиболее многочисленны и наиболее устойчивы соединения трех- и четырехвалентного рутения. К этим валентным состояниям относится большая часть комплексных галогенидов рутения, двуокись рутения и другие соединения.

Для рутения известны изотопы с массовыми числами 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, [111].

В отличие от других платиновых металлов [171] рутений кристаллизуется по типу гексагональной плотной упаковки (рис. 1). Координационное число кристаллической решетки шесть, размеры кристаллической решетки рутения имеют следующие значения: $a=2,7015\text{Å}$, $c/a=1,5828$ [107]*. Длина диполя вычисляется по формуле Ормонта [78].

* Размеры кристаллической решетки осмия и рутения даны и в других работах [489, 599].

Для рутения характерны аморфное и кристаллическое состояния. Аморфный рутений — это черный порошок, образующийся при восстановлении металла из растворов. После перекристаллизации аморфного рутения из расплава с 5—6-кратным количеством олова и обработки плава хлористым водородом получают светло-серые кристаллы кубической формы [243].

Ягер и Розенбом [409, 410—412] показали, что для кристаллического рутения известны четыре полиморфных модификации, отвечающие α -, β -, γ - и δ -формам, превращения которых происходят при следующих температурах: $\alpha \rightleftharpoons \beta$ при 1035° , $\beta \rightleftharpoons \gamma$ — при 1190° и $\gamma \rightleftharpoons \delta$ — примерно при 1500° . Высказывается предположение [412] о возможности существования пятой аллотропической формы рутения, наблюдаемой при 310° . Однако, по данным Рудницкого и Поляковой, полиморфные превращения у рутения отсутствуют до 1250°

[107]. Компактный рутений — это твердый, хрупкий металл, не поддающийся обработке давлением даже при высоких температурах

[107]. Атомный вес рутения 101,1 [757]. Удельный вес металла 12,2, температура плавления 2500° , кипения 4900° , твердость по Бринелю 220, по Моосу 6,5 [74, 432]. Радиус атома рутения составляет 1,30—1,32 Å [74, 330], иона Ru^{4+} — 0,657 Å [74].

Атомная теплоемкость рутения 1,01 [490]; энтропия и другие физические свойства рутения см. [491]

Данные о магнитной восприимчивости рутения приведены рядом авторов [109, 337, 361].

Рутений в мелкодисперсном состоянии или рутениевая чернь получается восстановлением соединений рутения гидразин-гидратом или солями гидразина в щелочной или кислой среде. Сорбция водорода и кислорода рутениевой чернью изучалась Бельневичем [13]. Автор показал, что максимальное количество водорода, которое может быть поглощено рутением при определенных условиях, приблизительно отвечает формуле RuH_2 [13]. При нормальном давлении и давлении в 10^{-4} мм рт. ст. и 20° водород не сорбируется рутением и полностью удаляется из металла при 650° [566]. Последнее обстоятельство имеет большое практическое значение в аналитической химии, так как конечная операция весового опреде-

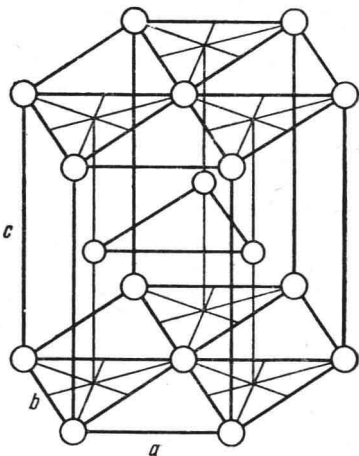


Рис. 1. Кристаллическая решетка металлического рутения.

ления рутения — прокаливание в токе водорода и охлаждение металла в токе углекислого газа [544]. Изотермы и изобары сорбции водорода рутениевой чернью описаны в нескольких работах [13, 359, 566]. О применении черней платиновых металлов в качестве катализаторов см. [67].

Компактный металлический рутений не окисляется в сухом и влажном воздухе при нормальных условиях, в то время как тонкоизмельченный металл быстро окисляется при нагревании на воздухе. Максимальное количество кислорода, которое может поглотить рутений, составляет 31,3%, в то время как содержание кислорода в двуокиси рутения составляет 31,5%.

По данным Гутбира [352], продукт взаимодействия рутения с кислородом содержит кислорода несколько меньше, чем это соответствует формуле RuO_2 . При температуре выше 600° образуется летучая четырехокись рутения.

Взаимодействие рутения с кислородом при разных температурах и различном времени обработки изучали Раншоф [625] и другие исследователи [344].

Нормальный окислительно-восстановительный потенциал рутения, вследствие пассивного и активного состояния металла, может зависеть от способа термической обработки [574]. Разница в потенциалах между пассивным и активным металлом может достигать 0,86 в. По данным Бирюкова [18], нормальный потенциал рутения равен 0,92 в, Латимера 0,79 в [64]. По отношению к воздействию химических реагентов рутений чрезвычайно устойчив: в компактном состоянии металл не растворяется ни в щелочах, ни в кислотах, ни в царской водке, в то время как сплавы рутения с платиновыми металлами частично растворимы в последней [673]. При сплавлении рутения со щелочами в присутствии окислителей образуется растворимый в воде рутенат щелочного металла. Незначительная растворимость аморфного рутения в расплавленном едком натре и карбонате натрия не имеет практического значения [769]. Металлический рутений соединяется с кислородом, бором [199], кремнием [199], германием [731], цирконием [730], титаном [475], фосфором [185], серой, селеном и теллуром [770]. С галогенидами фосфора при 250—300° получаются растворимые в органических растворителях кристаллические соединения, соответствующие составу $\text{Ru}_2\text{P}_5\text{G}_{13}$ [678].

Кислородные соединения рутения, кроме двуокиси и четырехокиси, не имеют определенного состава и мало изучены. Наиболее важным кислородным соединением рутения, имеющим большое аналитическое значение, является четырехокись рутения (свойства четырехокиси рутения и методы ее получения см. стр. 157).

Другое весьма устойчивое кислородное соединение рутения — это двуокись рутения, которая получается нагреванием металла в токе кислорода, восстановлением четырехоксида рутения, а также окислением сухих сульфидов рутения при нагревании. Это соединение может быть получено также прокаливанием хлоридов, разложением рутената аммония при доступе воздуха и другими методами [423, 466, 676, 767]. Об электронной проводимости окислов рутения см. [479].

Двуокись рутения RuO_2 — аморфный черно-коричневый порошок, который при нагревании в вакууме до 958° переходит в индигово-синюю кристаллическую форму, изоморфную двуокисям осмия, иридия, олова и титана [506].

Кристаллическая структура двуокиси рутения описана многими авторами [12, 331, 403, 623]. Теплота образования, вычисленная на основании приближенной формулы Нернста, равна $52,9 \text{ ккал/моль}$ [633], по другим данным, 72 ккал/моль . Термическая диссоциация двуокиси рутения начинается при $930\text{—}950^\circ$. Двуокись рутения может быть полностью восстановлена до металла водородом [326].

Свежевысушенная двуокись рутения легко растворяется в соляной кислоте; в серной и азотной кислотах она плохо растворима. Прокаленная двуокись рутения не растворяется в кислотах и может быть переведена в раствор лишь сплавлением со щелочами и окислителями [326].

Кроме четырехоксида и двуокиси рутения возможно существует окисел Ru_2O_5 , который был получен анодным окислением сульфата трехвалентного рутения и по предположению автора [342] представляет собой твердый раствор соединений четырех- и шестивалентного рутения. Этот окисел был получен также окислением $\text{Ru}(\text{OH})_2$ кислородом воздуха и восстановлением RuO_4 в герметически закрытых сосудах [632].

Существование окислов RuO , Ru_2O_3 , Ru_5O_6 , Ru_4O_9 и RuO_3 не доказано. Предполагалось, что RuO и Ru_2O_3 могут быть получены обезвоживанием гидратов двух- и трехвалентного рутения в токе углекислого газа или сплавлением солей двухвалентного рутения с карбонатами [50]. Ru_5O_6 рассматривалась как смесь $3\text{RuO} + \text{Ru}_2\text{O}_3$, которая может образоваться при нагревании металлического рутения до температуры белого каления. Ru_4O_9 получали нагреванием четырехоксида рутения до 100° [423], RuO_3 — нагреванием $\text{H}_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]$ или $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6] \cdot 0,5 \text{ H}_2\text{O}$ до 540° [146].

Кислородные соединения рутения описаны в работах многих авторов [50, 234, 235, 244, 360, 632, 652].

Гидроокиси рутения, имеющие большое значение в аналитической практике, описаны в гл. III — в разделе «Определение рутения в виде гидроокисей».

Галоидные соединения известны для валентных состояний рутения (I), (II), (III), (IV), (V) и (VI).

Соединения одновалентного рутения, по данным Маншо [520—522], обнаружены в растворах, полученных восстановлением хлоридов или цианидов двухвалентного рутения. Потенциал окисления Ru^{1+} в Ru^{2+} в 0,1 *N* растворе HCl равен $+0,03—0,05$ в [339].

Темно-коричневый дихлорид рутения, нерастворимый в воде, кислотах, щелочах и абсолютном спирте, но растворимый в 25%-ном спирте, получают сухим хлорированием металла в присутствии окиси углерода [395]. По-видимому, продукт реакции не соответствует стехиометрическому составу, так как при сухом хлорировании возможно образование смеси хлоридов различного состава [377, 430].

Дихлорид рутения получают также электролизом раствора трихлорида рутения [328, 522] или восстановлением последнего амальгамами [290, 638, 639]. Продукт электролиза трихлорида рутения — устойчивый в 2 *N* растворе HCl синий раствор, из которого после выпаривания в вакууме, в атмосфере водорода выделяется голубовато-черный кристаллический порошкообразный RuCl_2 , растворимый в воде. В менее кислых растворах происходит диспропорционирование по схеме [339]



Потенциал окисления Ru^{2+} в Ru^{3+} в 1,53—6,8 *N* растворе соляной кислоты равен $+0,084 \pm 0,005$ в [339].

Кристаллическая структура дихлорида рутения аналогична структуре дихлоридов платины, палладия, марганца и железа [603].

Описаны свойства дибромидов и диiodидов рутения [289] и продуктов присоединения PBr_5 к дибромиду рутения [678].

Трихлорид рутения получают при сухом хлорировании металла [457, 518]. По последним данным [51], продуктом взаимодействия рутения с хлором (при давлении хлора в 1 *атм* и 850°) является трихлорид рутения, известный в двух кристаллических формах. Получена также растворимая аморфная форма трихлорида рутения. До настоящего времени считали, что трибромиды и триiodиды рутения трудно получить в чистом состоянии. Триiodид рутения известен в виде двух аллотропических форм, из которых одна растворима в воде. При кипячении соединений трехвалентного рутения с иодистым калием образуется RuI_3 , нерастворимый в воде, избытке KJ и спирте [212]. Недавно трибромид рутения был получен обработкой металла бромом в течение 30—35 час. при 450° и 15—20 *атм*. Продукт реакции не растворим в воде, едком натре, минеральных кислотах, спирте, бензоле, эфире,

четырёххлористом углероде и других растворителях. В отличие от галогенидов некоторых элементов, тригалогениды рутения не извлекаются эфиром. Общее для этого класса соединений свойство — проявление склонности к реакциям присоединения, причем соединения типа $\text{Ru}\Gamma_3 \cdot 7\text{NH}_3$, где $\Gamma = \text{Cl}^-$, Br^- , окрашены в яркие цвета и представляют собой красители.

Из галоидных соединений четырехвалентного рутения в литературе описано соединение $\text{RuCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Это — красные гигроскопичные кристаллы, хорошо растворимые в воде и исчезающие при нагревании на водяной бане в токе хлора раствора $\text{H}_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в концентрированной соляной кислоте [147—149]*.

При выпаривании на водяной бане солянокислого раствора четырехокси рутения получается $\text{RuCl}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, где $n < 5$. Количество молекул кристаллизационной воды зависит от времени выпаривания раствора и температуры [212]. Галоидные соединения четырехвалентного рутения легко подвергаются гидролизу, причем в водных, спиртовых и солянокислых растворах RuCl_4 образуется гидроксохлорид рутения RuOHCl_3 [640, 644]. Для шестивалентного рутения характерно образование оксигалогенидов. Хлористый рутенил — RuO_2Cl_2 образуется при взаимодействии четырехокси рутения с хлористым водородом [146]. Известен также продукт взаимодействия хлористого рутенила с хлористым водородом, плавящийся при 120° , разлагающийся водой и соответствующий формуле $\text{H}_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [146]. Последнее соединение в виде красных игольчатых кристаллов получают также при взаимодействии четырехокси рутения с хлористым водородом и хлором. Все соединения этого типа диамагнитны.

Для рутения очень характерно образование комплексных галогенидов, хотя структура их до сих пор достаточно не изучена. Известны комплексные фториды, хлориды, бромиды и иодиды рутения. Краткие сведения о фторидах рутения даны на стр. 234. Комплексные галогениды трех- и четырехвалентного рутения, весьма характерные для этого элемента, описаны в гл. III — в разделе «Объемные методы».

Комплексные галогениды двухвалентного рутения отвечают общей формуле $\text{Me}_2[\text{Ru}\Gamma_4]$, где $\text{Me} = \text{Rb}^+$, Cs^+ и NH_4^+ и $\Gamma = \text{Cl}^-$ и Br^- . Для двухвалентного рутения известно также соединение $\text{K}_3[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$, интересное тем, что оно получено при облучении солянокислого раствора четырехокси рутения ультрафиолетовым светом [468]. Для комплексных галогенидов двух-, трех- и четырехвалентного рутения характерно присоединение органических молекул.

* Существование такого соединения подвергается сомнению.

Соединения типа $\text{H}_2[\text{RuCl}_4] \cdot \text{A}$, где А — молекула пиридина, этилендиамина или дипиридила, получают при добавлении реактива к растворам солей двухвалентного рутения [328].

Продуктам взаимодействия галогенидов трехвалентного и четырехвалентного рутения с аминами приписаны следующие формулы:

$\text{H}_2[\text{Ru}\Gamma_5] \cdot 2\text{A}$, $\text{H}_2[\text{Ru}\Gamma_5] \cdot 4\text{A}$ и $\text{H}_2[\text{Ru}\Gamma_6] \cdot 2\text{A}$, где $\Gamma = \text{Cl}'$ и Br' , $\text{A} = \text{NH}_2\text{R}$; NHR_2 ; NR_3 ; и $[\text{NR}_4] \text{X}$; $\text{R} = \text{CH}_3$, C_2H_5 , C_3H_7 , C_4H_9 и C_5H_{11} . А — может быть также молекулой пиридина, этилендиамина, хинолина или другим органическим аддендом [347, 349, 350, 355—357, 784].

Сульфаты рутения также имеют значение в аналитической химии этого элемента, так как четырехокись рутения, на образовании которой основаны многие методы отделения рутения от других элементов, часто выделяется из сернокислых растворов. Зеленый сульфат шестивалентного рутения, содержащий ион $[\text{RuO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$, получается восстановлением четырехокиси рутения в разбавленном растворе серной кислоты такими восстановителями, как NaNO_2 , Na_2SO_3 , FeSO_4 , N_2H_4 и NH_2OH [529]. Взаимодействие четырехокиси рутения с серным ангидридом при ультрафиолетовом облучении приводит к образованию $\text{RuO}_2\text{S}_2\text{O}_7$, при растворении которого в разбавленной серной кислоте при 0° образуется $[\text{RuO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$. Если растворение производить при комнатной температуре, то получается раствор сульфата четырехвалентного рутения и осаждается двуокись рутения [370].

Раствор сульфата четырехвалентного рутения получается также при взаимодействии рутената бария с избытком серной кислоты [143]. При пропускании сернистого газа раствор становится сначала фиолетовым, затем голубым, и, наконец, образуется светло-желтый раствор RuS_2O_6 , устойчивый при высоких температурах [142]. В качестве промежуточного продукта получается RuSO_4 [142], который при избытке сернистого газа переходит в желтовато-голубоватый, растворимый в воде и кислотах дитионат рутения, не реагирующий с избытком сернистой кислоты и отщепляющий при 80° сернистый ангидрид, а при более высокой температуре — серный ангидрид.

Комплексные нитриты платиновых металлов, в частности комплексные нитриты рутения, очень устойчивые соединения. В аналитической химии они имеют большое значение, так как из нитритных растворов платиновых металлов благородные металлы осаждаются в виде гидроокисей или карбонатов. Состав комплексных нитритов рутения приведен в табл. 1.

Строение $\text{Ru}_2\text{O}(\text{NO}_2)_4 \cdot 8\text{KNO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, по-видимому, не соответствует приведенной формуле. Все нитриты рутения диамагнитны. Это указывает на то, что если они являются соедине-

Таблица 1

Комплексные нитриты рутения

Состав нитритов рутения	Способ получения и свойства	Ссылка на литературу
$\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Получается взаимодействием RuCl_3 с NaNO_2 при $60-80^\circ$ в виде желтых, растворимых в воде кристаллов моноклинной системы, или в виде оранжевых кристаллов, растворимых в воде, спиртах, кетонах и других органических растворителях	[275, 433]
$\text{K}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}]$	Получается из RuCl_3 и рассчитанного количества KNO_2 в виде оранжево-красных кристаллов моноклинной системы. $a : b : c = 0,2948 : 1 : 0,56720$	[433, 434]
$\text{Ru}_2\text{O}(\text{NO}_2)_4 \cdot 8\text{KNO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Получается из RuCl_3 и избытка KNO_2 в виде желтых или оранжевых кристаллов, мало растворимых в воде	[425, 433, 434]

ниями трехвалентного рутения, то в их состав входит нитрозо-группа*.

Нитриты рутения хорошо растворимы в воде. При взаимодействии с соляной кислотой они переходят в нитрозопентахлорорутенеаты металлов. Большая склонность рутения к образованию нитрозосоединений отличает химию этого элемента от химии других платиновых металлов. Нитрозосоединения имеют значение и в аналитической химии. Наиболее характерные типы нитрозосоединений рутения и их свойства описаны в гл. III — в разделе «Электрохимические методы».

Оксалаты рутения отвечают общей формуле $\text{Me}_3[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot x \text{H}_2\text{O}$, где $\text{Me} = \text{K}^+, \text{Na}^+, \text{NH}_4^+$. Смешанные соли, содержащие во внешней сфере ионы натрия и калия, серебра и калия, бария и калия, имеют более сложный состав [212].

Соединения рутения с сернистой кислотой представляют интерес для аналитической химии, так как обладают большим разнообразием окрасок. Состав этих соединений сложен, а

* При нагревании $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с 1 М растворами кислот две нитрогруппы замещаются на кислотные остатки, что, по мнению авторов, связано с трансвлиянием нитрогруппы и указывает на черты сходства между нитрозонитритными соединениями рутения, соединениями трехвалентного кобальта и четырехвалентной платины [275].

Сульфитные соединения рутения

Состав соединений	Исходные продукты для получения соединений	Ссылка на литературу
$2\text{RuSO}_3 \cdot 7\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, где $x = 7$ и 9	RuCl_3 , конц. HCl и Na_2SO_3	[630]
$2\text{RuOHSO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	RuCl_3 и K_2SO_3	[630]
$3\text{RuSO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	RuCl_3 и K_2SO_3	[630]
$\text{Na}_3[\text{Ru}(\text{SO}_3)_3] \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$ и Na_2SO_3	[552]
$\text{K}_{12}[\text{Ru}_2(\text{SO}_3)_8\text{O}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_3[\text{Ru}(\text{SO}_3)_3] \cdot 2\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и KOH	[552]
$\text{Ru}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 8\text{Na}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{K}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$ и избыток NaHSO_3	[631]
$\text{Ru}_2(\text{SO}_3)_3 \cdot 2\text{RuSO}_3 \cdot 4\text{Na}_2\text{SO}_3$	$\text{K}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$ и недостаток NaHSO_3	[631]
$\text{H}_3\text{Na}_3[\text{Ru}(\text{SO}_3)_4]$	Хлориды рутения и $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$	[664]
$\text{Na}_4[\text{Ru}_2\text{O}(\text{NO})_2(\text{SO}_3)_4]$	$\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$ и Na_2SO_3	[552]
$\text{K}_4[\text{Ru}(\text{SO}_3)_3] \cdot x\text{H}_2\text{O}$	—	[631]

формулы их, приведенные некоторыми авторами (табл. 2), не укладываются в представления координационной теории и требуют дальнейшего изучения.

Аммиачные соединения двух- и трехвалентного рутения типа гексамминов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{X}_3$, пентамминов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ и тетраамминов $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{X}_2]\text{X}$ описаны Глю и другими авторами [314—324]. Для характеристики многообразия комплексных соединений рутения интересно указать на комплексные карбонилы рутения. Из солей типа $\text{RuG}_2(\text{CO})_2$, которые получены для всех галоидов, кроме фтора [517], диамагнитный $\text{Ru}(\text{CO})_2\text{J}_2$, имеющий пару неподеленных электронов, присоединяет *o*-фенантролин, трифенилфосфин, трифениларсин, трифенилстибин, трициклогексилфосфин и другие молекулы, образуя $[\text{RuA}_2(\text{CO})_2\text{J}_2]$. Последнее соединение с цианистым калием образует типичное комплексное соединение следующего состава: $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{J}_2(\text{CN})_2]$ [375]. Ароматические изонитрилы замещают в этих соединениях окись углерода и ион CN^- , образуя комплексное соединение $[\text{Ru}(\text{P}—\text{CN}—\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3)_4\text{J}_2]$ [375]. Простые карбонилы рутения интересны тем, что, например, $\text{Ru}(\text{CO})_2$ получен в аморфной и кристаллической формах [555, 556]. Летучая, бесцветная жидкость $\text{Ru}(\text{CO})_5$ под действием света или нагревания переходит в $\text{Ru}_2(\text{CO})_9$, который при растворении в органических растворителях дает яркие, устойчивые окраски [523, 524] и обратимо реагирует с окисью азота, образуя $\text{Ru}(\text{NO})_5$. Интересно указать, что получен карбонил одновалентного рутения RuCOBr [519]. Карбонилы Ru см. [374, 555, 687].