

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

РУТЕНИЙ

Ru

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

Серия: АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ЭЛЕМЕНТОВ

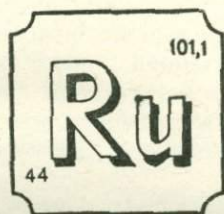
1544 Ру  
Ру

---

# АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РУТЕНИЯ

Т. Д. Автокротова

---



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР  
Москва 1962

Институт Геохимии и Аналитической Химии  
Академии Наук СССР

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-рутениево-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:  $\text{RuS}_2$ ;  $(\text{Ru}, \text{Os})\text{S}_2$ ;  $12\text{Ru}_2\text{S}_3 \cdot \text{OsS}_4$ ; [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 ауросмиринд — 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 дигполя 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  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\delta$ -формам, превращения которых происходят при следующих температурах:  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  при  $1035^\circ$ ,  $\beta \rightleftharpoons \gamma$  — при  $1190^\circ$  и  $\gamma \rightleftharpoons \delta$  — примерно при  $1500^\circ$ . Высказывается предположение [412] о возможности существования пятой аллотропической формы рутения, наблюдаемой при  $310^\circ$ . Однако, по данным Рудницкого и Поляковой, полиморфные превращения у рутения отсутствуют до  $1250^\circ$  [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  $2500^\circ$ , кипения  $4900^\circ$ , твердость по Бринелю 220, по Моосу 6,5 [74, 432]. Радиус атома рутения составляет 1,30—1,32 Å [74, 330], иона  $\text{Ru}^{4+}$  — 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  $\text{RuH}_2$  [13]. При нормальном давлении и давлении в  $10^{-4}$  мм рт. ст. и  $20^\circ$  водород не сорбируется рутением и полностью удаляется из металла при  $650^\circ$  [566]. Последнее обстоятельство имеет большое практическое значение в аналитической химии, так как конечная операция весового опреде-

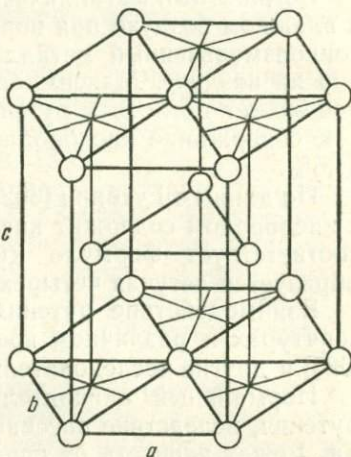


Рис. 1. Кристаллическая решетка металлического рутения.

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 черной 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  $\text{RuO}_2$ . При температуре выше  $600^\circ$  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  $250\text{--}300^\circ$  получают растворимые в органических растворителях кристаллические соединения, соответствующие составу  $\text{Ru}_2\text{P}_5\text{I}_{13}$  [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  $\text{RuO}_2$  — аморфный черно-коричневый порошок, который при нагревании в вакууме до  $958^\circ$  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  $52,9$  ккал/моль [633], по другим данным,  $72$  ккал/моль. Термическая диссоциация двуокиси рутения начинается при  $930$ — $950^\circ$ . 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  $\text{Ru}_2\text{O}_5$ , 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  $\text{RuO}_4$  в герметически закрытых сосудах [632].

Существование окислов  $\text{RuO}$ ,  $\text{Ru}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ru}_5\text{O}_6$ ,  $\text{Ru}_4\text{O}_9$  и  $\text{RuO}_3$  не доказано. Предполагалось, что  $\text{RuO}$  и  $\text{Ru}_2\text{O}_3$  могут быть получены обезвоживанием гидратов двух- и трехвалентного рутения в токе углекислого газа или сплавлением солей двухвалентного рутения с карбонатами [50].  $\text{Ru}_5\text{O}_6$  рассматривалась как смесь  $3\text{RuO} + \text{Ru}_2\text{O}_3$ , которая может образоваться при нагревании металлического рутения до температуры белого каления.  $\text{Ru}_4\text{O}_9$  получали нагреванием четырехоксида рутения до  $100^\circ$  [423],  $\text{RuO}_3$  — 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  $540^\circ$  [146].

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

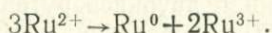
Гидроокиси рутения, имеющие большое значение в аналитической практике, описаны в гл. III — в разделе «Определение рутения в виде гидроокисей».

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 диодидов 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 триодиды рутения трудно получить в чистом состоянии. Триодид 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  $\Gamma = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , 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 получающиеся 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  $\text{RuCl}_4$  образуется гидроксохлорид рутения  $\text{RuOHCl}_3$  [640, 644]. Для шестивалентного рутения характерно образование оксигалогенидов. Хлористый рутенил —  $\text{RuO}_2\text{Cl}_2$  образуется при взаимодействии четырехокси рутения с хлористым водородом [146]. Известен также продукт взаимодействия хлористого рутенила с хлористым водородом, плавящийся при  $120^\circ$ , 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 иглообразных 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  $\text{Me} = \text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  и  $\text{NH}_4^+$  и  $\Gamma = \text{Cl}^-$  и  $\text{Br}^-$ . 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  $H_2[RuCl_4] \cdot A$ , где  $A$  — 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:

$H_2[Ru\Gamma_5] \cdot 2A$ ,  $H_2[Ru\Gamma_5] \cdot 4A$  и  $H_2[Ru\Gamma_6] \cdot 2A$ , где  $\Gamma = Cl'$  и  $Br'$ ,  $A = NH_2R$ ;  $NHR_2$ ;  $NR_3$ ; и  $[NR_4] X$ ;  $R = CH_3$ ,  $C_2H_5$ ,  $C_3H_7$ ,  $C_4H_9$  и  $C_5H_{11}$ .  $A$  — 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  $[RuO_2(SO_4)_2]^{2-}$ , получается восстановлением четырехокси рутения в разбавленном растворе серной кислоты такими восстановителями, как  $NaNO_2$ ,  $Na_2SO_3$ ,  $FeSO_4$ ,  $N_2H_4$  и  $NH_2OH$  [529]. Взаимодействие четырехокси рутения с серным ангидридом при ультрафиолетовом облучении приводит к образованию  $RuO_2S_2O_7$ , при растворении которого в разбавленной серной кислоте при  $0^\circ$  образуется  $[RuO_2(SO_4)_2]^{2-}$ . 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  $80^\circ$  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 неблагородные металлы осаждаются в виде гидроокисей или карбонатов. Состав комплексных нитритов рутения приведен в табл. 1.

Строение  $Ru_2O(NO_2)_4 \cdot 8KNO_2 \cdot 2H_2O$ , по-видимому, не соответствует приведенной формуле. Все нитриты рутения диамагнитны. Это указывает на то, что если они являются соедине-

## 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 $\text{RuCl}_3$ с $\text{NaNO}_2$ при 60—80° 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 $\text{RuCl}_3$ и рассчитанного количества $\text{KNO}_2$ 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 $\text{RuCl}_3$ и избытка $\text{KNO}_2$ 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 M 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].

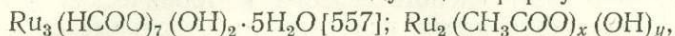
## Сульфитные соединения рутения

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 $9$	$\text{RuCl}_3$ , конц. $\text{HCl}$ и $\text{Na}_2\text{SO}_3$	[630]
$2\text{RuOHSO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	$\text{RuCl}_3$ и $\text{K}_2\text{SO}_3$	[630]
$3\text{RuSO}_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{RuCl}_3$ и $\text{K}_2\text{SO}_3$	[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 $\text{Na}_2\text{SO}_3$	[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 $\text{KOH}$	[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 $\text{NaHSO}_3$	[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 $\text{NaHSO}_3$	[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 $\text{Na}_2\text{SO}_3$	[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  $\text{CN}^-$ , 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  $\text{RuCOBr}$  [519]. Карбонилы  $\text{Ru}$  см. [374, 555, 687].

многие комплексные соединения рутения описаны при отдельных методах анализа. Из комплексных соединений, о которых не упоминается при изложении методов определения рутения, интересно указать на соединения рутения с уксусной и муравьиной кислотами, с трипиридиллом, изонитрилом, пиридином и гидразином. Соединения рутения с уксусной и муравьиной кислотами отвечают следующим формулам:



где  $y=1, 2$ ;  $x=5, 4$ ;  $\text{Ru}_2(\text{CH}_3\text{COO})_x(\text{OH})_y \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , где  $x=4, 3, 2, 1$ ;  $y=2, 3, 4, 5$ ;  $\text{Ru}_3(\text{CH}_3\text{COO})_7(\text{OH})_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  и  $[\text{Ru}_3(\text{CH}_3\text{COO})_6 \text{py}_2\text{Cl}] \cdot \text{PtCl}_6 \cdot 7\text{H}_2\text{O} [531]$ .

Соединения рутения с трипиридиллом содержат следующие ионы:  $[\text{Ru}(\text{tripy})_2]^{2+}$ ,  $[\text{Ru}(\text{tripy})_2]^{3+} [262]$  и  $[\text{RuNOCl}_2(\text{tripy})]^+ \cdot x\text{H}_2\text{O} [204]$ .

*цис-* и *транс-*Соединения рутения с изонитрилом имеют формулу  $[\text{Ru}(\text{C}_2\text{H}_5\text{NC})_4\text{Cl}_2] [513]$ .

Описаны соединения рутения с дипиридиллом [260, 261].

Автором совместно с Горемыкиным описаны пиридиновые соединения двухвалентного рутения типа неэлектролитов  $[\text{Ru}_2\text{py}_4\text{Cl}_2]$  и пиридиновые соединения трехвалентного рутения  $[\text{Ru}_2\text{py}_4\text{Cl}_2]\text{X} [28]$ . Ими же описаны двухядерные гидразиновые соединения рутения  $[\text{Ru}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_5\text{Cl}_2]\text{X}_4 [26]$ , из которых был получен неорганический краситель рутениевая красная [27]. Поведение отдельных соединений рутения в водных растворах см. [387]. Продукты взаимодействия соединений рутения с органическими аддендами широко применяют в аналитической химии рутения. Теоретические основы их применения изложены во многих работах [60—62, 79, 116, 274, 596, 597, 661, 662, 761].

Рутений и его соединения имеют большое практическое значение. Из сплавов рутения с платиновыми металлами, никелем, кобальтом, молибденом, вольфрамом, бором, серебром, и другими металлами изготавливают электрические провода, электрические контакты, электроды, нити для лампочек накаливания, ювелирные изделия, лабораторную посуду и т. д. Рутений и его соединения каталитически ускоряют химические процессы, например окисление аммиака, получение цианистоводородной кислоты, спиртов, жидких и твердых углеводов, разложение пировиноградной кислоты и формальдегида, гидрогенизацию жиров, восстановление хлорной кислоты и т. д. [67—69, 117, 140, 272, 279, 382, 534, 565, 606, 634, 635, 672]. Соответствующие катализаторы готовят осаждением рутения на древесном угле, кремнеземе и силикагеле [19, 734].

Рутений и его соединения применяют в химической промышленности [416], для электролитических покрытий [162, 163]

и облицовок [367, 653], для получения люминофоров [366, 621, 736] и в качестве окислительно-восстановительных индикаторов [29, 592].

Гексахлориды рутения общей формулы  $Me_2[RuCl_6]$ , где  $Me$  — ионы щелочных металлов или ион аммония, повышают чувствительность фотографических эмульсий и стабилизируют раствор азотнокислого серебра в тропических условиях [454]. Делались попытки использовать отдельные соединения рутения для лечения туберкулеза [729], рака [469], сифилиса [417], грибковых заболеваний [239, 473]. Находят применение также и радиоактивные изотопы рутения [23, 246, 280, 283, 651]. Радиоактивные изотопы рутения с массовыми числами 103 и 106 применялись для изучения физико-химических свойств и строения некоторых соединений, например нитрозонитратных комплексных соединений [113], а также для определения величины потерь при купеляции рутения [715] и осаждении тионалидного комплексного соединения рутения [649].

## Глава II

### МЕТОДЫ ОТКРЫТИЯ РУТЕНИЯ

Качественные реакции на рутений часто проводят в солянокислых растворах.

Для перевода в хлориды материал, содержащий рутений, сплавляют со щелочами и окислителями; плав растворяют в воде, а раствор многократно выпаривают с соляной кислотой.

подавляющему большинству химических реакций на рутений мешают металлы платиновой группы и другие элементы. Условия, при которых та или иная реакция на рутений была бы специфической, почти не изучены. Следует отметить, что рутений редко приходится открывать в присутствии других элементов, так как его легко отделить в виде летучей четырехоксида, в солянокислом растворе которой рутений открывается по цветным реакциям с рядом неорганических и органических соединений.

#### НЕОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК РЕАКТИВЫ НА РУТЕНИИ

На реакциях образования окрашенных комплексных ионов платиновых металлов основаны методы открытия и определения небольших количеств последних [158, 772]. Качественные реакции на рутений описаны многими авторами [60—62, 591]. В данной монографии приводятся только наиболее характерные из них.

Рутений открывают сероводородом, сернистым аммонием, тиосульфатом натрия, роданидами щелочных металлов и другими реактивами.

Сероводород восстанавливает соединения рутения в высшей валентности, по-видимому, до соединений двухвалентного рутения, окрашенных в лазурно-голубой цвет [50]. Интересно отметить, что при пропускании сероводорода в раствор сульфата четырехвалентного рутения голубая окраска не возни-

кает, но если прибавить к раствору соляную кислоту, то окраска появляется быстро. Пересыщенный сероводородом раствор, содержащий соединения рутения, иногда окрашивается в красный цвет, что, вероятно, связано с образованием коллоидных растворов [652].\* Голубой раствор, полученный при взаимодействии соединений рутения с сероводородом, с гидратом окиси аммония дает голубой осадок.

Сернистый аммоний в присутствии нитрита натрия с соединениями рутения дает красную окраску.

При действии сернистой кислоты или сероводорода раствор, содержащий  $K_2[RuNO(CN)_5]$ , окрашивается в красный цвет. Аналогичное поведение характерно для соединений железа:  $Na_2[FeNO(CN)_5]$  с сернистой кислотой дает красное окрашивание, с сероводородом — пурпурно-фиолетовое.

Схема качественного анализа с применением тиосолей дана Салари [665а].

Наиболее характерная реакция на рутений — реакция с тиосульфатом натрия. Этим методом можно обнаружить 1 г Ru в 100 000 г воды [477].

Тиосульфат натрия с простыми или комплексными хлоридами рутения в присутствии аммиака образует соединения, окрашенные в цвета от розового до гвоздичного красного. Рекомендуется предварительно освобождать анализируемый материал от следов азотной кислоты или царской водки. Для проведения реакции несколько капель хлорида трехвалентного рутения прибавляют к раствору тиосульфата натрия, смешанному с аммиаком. При нагревании раствора до кипения развивается характерная пурпурно-красная окраска, не исчезающая при стоянии на воздухе и темнеющая при разбавлении раствора.

Яффе и Воигт [778] спектрофотометрическим методом изучали взаимодействие перхлоратов трех- и четырехвалентного рутения с роданидами щелочных металлов. В растворе находится ион  $[RuNCS]^2+$ , константа образования которого при ионной силе 1,0 равна  $60 \pm 1$ .

При добавлении KCNS или  $NH_4CNS$  к разбавленным растворам трихлорида рутения на холоду возникает сначала розовая, затем пурпурно-красная, а при температуре кипения — фиолетовая окраска. При длительном кипячении окраска становится черной [326].

Открываемый минимум при использовании роданида аммония равен 1,2 мг Ru в 1 мл [14].

Открытию рутения мешают соединения меди, железа, кобальта, платины и палладия. Хлориды других платиновых металлов не образуют с ионом родана окрашенных соединений, однако несмотря на это, качественное открытие рутения в смеси комплексных хлоридов платиновых металлов при

помощи роданидов не удается, если рутения содержится меньше 30% по отношению к сумме платиновых металлов.

Хлористое олово вызывает появление характерных окрасок с хлоридами благородных металлов [701]. Хлориды золота окрашиваются в сине-черный цвет, платины — в коричневый, палладия — в кирпично-красный, иридия — в оранжево-желтый и рутения — в бледно-желтый цвет [701]. Соляно-кислые растворы соединений рутения с хлористым оловом дают желтое или бледно-коричневое окрашивание, особенно хорошо наблюдаемое при кипячении раствора. Открытию рутения мешают платиновые металлы и золото.

При нагревании солянокислого раствора соединений рутения с хлористым оловом и амиловым спиртом развивается характерная фиолетовая окраска [624].

Хлориды трехвалентного рутения с нитритами щелочных металлов образуют ряд комплексных соединений с характерной желто-оранжевой окраской [433]. Для открытия рутения испытуемый раствор обрабатывают  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  до слабощелочной реакции. Появляющаяся при этом зеленовато-черная окраска при добавлении нитрита калия или натрия после кипячения становится оранжево-желтой. Если к нитритному раствору прибавить небольшое количество сульфида аммония, то появляется характерная карминово-красная окраска, а в случае избытка сульфида аммония осаждается сульфид рутения. Открытию рутения мешают металлы платиновой группы.

Растворы комплексных хлоридов рутения с тетраборатом натрия дают слабое зеленовато-желтое окрашивание; при нагревании раствора выпадает черный осадок, и раствор обесцвечивается [50]. Более характерно для рутения образование при сплавлении с тетраборатом натрия окрашенного в черный цвет перла [247]. Перлы рутения и палладия окрашены в черный цвет, перлы платины, иридия, осмия — в цвета от красно-коричневого до фиолетового, перлы родия — в коричневый цвет.

### Открытие рутения по окраске водных растворов его хлоридов

По красно-коричневой окраске, возникающей при растворении четырехоксида рутения в концентрированной  $\text{HCl} + \text{Cl}_2$  открывается  $10^{-6}$  г Ru в 1 мл [637]. Рутений можно открыть по голубой окраске его дихлорида, возникающей при действии сероводорода, или амальгамы натрия на соединения рутения. Голубая окраска возникает также при электролизе соединений трехвалентного рутения и при растворении в 95%-ном этиловом спирте дихлорида рутения, полученного сухим хлорированием металла [289, 328, 640, 641].

Голубой раствор дихлорида рутения обладает следующими свойствами: холодный концентрированный и горячий разбавленный растворы выделяют белый, быстро темнеющий на воздухе осадок, при растворении которого в 10%-ной соляной кислоте вновь получается голубой раствор. Аммиак выделяет из голубого раствора серовато-черный осадок, растворимый в избытке реактива и в соляной кислоте. Прибавление к раствору карбоната аммония приводит к изменению окраски до темно-зеленой, исчезающей при добавлении кислот [326, 629а].

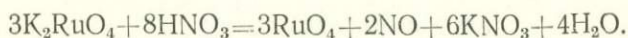
Сероводород при длительном действии выделяет из голубого раствора черный осадок, который постепенно растворяется, окрашивая раствор в розовый цвет, характерный для аквосолей. Азотнокислое серебро медленно вызывает опалесценцию раствора, затем выпадает серый осадок. Перекись водорода медленно обесцвечивает раствор, бромная вода окрашивает синий раствор в красный цвет. При действии хлора раствор становится сначала зеленым, затем желтым. При добавлении концентрированной или разбавленной соляной кислоты раствор становится розовым, что, по-видимому, объясняется образованием аквосоли. Хлориды рубидия и цезия образуют оливково-зеленый осадок. Окись азота медленно окисляет голубой раствор. На воздухе он не изменяется, при длительном выпаривании получается растворимый в воде голубой осадок.

Можно открывать рутений по окраске комплексных галогенидов рутения. Если к нагретому солянокислому раствору  $K_2[RuCl_6]$  по каплям прибавлять концентрированную соляную кислоту, то появляется быстро исчезающая пурпурная окраска, являющаяся, по-видимому, результатом образования многоядерных соединений рутения с различной валентностью центральных атомов. В разбавленной соляной кислоте галогениды четырехвалентного рутения окрашены в желтый или коричневатожелтый цвет. Галоидные соединения четырехвалентного рутения сначала обесцвечиваются сероводородом, затем образуется бурокрасный осадок. Хлор не оказывает никакого действия. При действии едкого натра выделяется темно-зеленый осадок.

### Открытие рутения, основанное на образовании рутенатов

В 2 N щелочном растворе в окислительной среде по оранжевой окраске рутенатов в присутствии соединений осмия, селена, мышьяка и германия открывается  $10^{-4}$ — $5 \cdot 10^{-4}$  молей  $RuO_4^{2-}$  на 1 л [526]. Рутений можно обнаружить в смеси металлов платиновой группы, используя способность рутена-

га калия окисляться азотной кислотой до четырехоксида рутения:



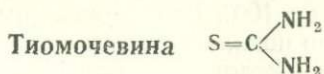
Для анализа исследуемый образец сплавляют со свинцом. Плав обрабатывают азотной кислотой. Нерастворившийся остаток прокаливают на воздухе для удаления четырехоксида осмия. Прокаленную массу, содержащую свинец и платиновые металлы, сплавляют с  $\text{KOH}$  и  $\text{KNO}_3$ . Плав растворяют в воде и обрабатывают азотной кислотой. При этом выделяется четырехокись рутения, которую обнаруживают следующим образом. Коричневый азотнокислый раствор помещают в пробирку, которую закрывают фильтровальной бумагой. При наличии в пробе рутения через 12—24 часа фильтровальная бумага чернеет. Почерневшую бумагу сжигают, а золу сплавляют с  $\text{KOH}$  и  $\text{KNO}_3$ . Появление желтой окраски рутената калия при растворении плава в воде указывает на присутствие рутения. Таким способом обнаруживают в образце 0,01 г Ru.

#### Открытие рутения в комплексных цианидах

Комплексные цианиды рутения общей формулы  $\text{Me}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  [464, 465] с разбавленной серной кислотой образуют характерную пурпурно-красную окраску, разрушающуюся концентрированной серной кислотой и некоторыми окислителями [389].

Бромная и иодная вода,  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaNO}_2$  в присутствии  $\text{H}_2\text{S}$  при нагревании и на холоду окрашивают бесцветный раствор  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  в красный цвет. Ионы металлов с растворами комплексных цианидов двух- и трехвалентного рутения образуют осадки, окраски которых перечислены в табл. 3 [238] (см. стр. 24).

#### ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ КАК РЕАКТИВЫ НА РУТЕНИЙ



Тиомочевинная реакция на рутений очень чувствительна и рекомендуется для открытия рутения в разных материалах.

По данным Вёлера и Метца [766], тиомочевинной открывается 3  $\mu$  Ru в 1 мл. Тиомочевинная реакция на осмий менее чувствительна. Красная окраска с тиомочевинной развивается при концентрации осмия 10  $\mu/\text{мл}$  \*.

\* О тиомочевинном соединении осмия см. [127].

Сравнительные окраски комплексных цианидов двух- и трехвалентного рутения

Катион	Цвет осадка	
	$[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$	$[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{3-}$
Серебро (I)	Белый	Красно-коричневый
Висмут (III)	»	Нет осадка
Кадмий (II)	»	Желто-коричневый
Кобальт (II)	Голубой	Коричневый блестящий
Хром (III)	Голубовато-зеленый	Красно-коричневый
Медь (II)	Зеленый	Коричневый
Железо (II)	Бледно-голубой	Фиолетовый
» (III)	Фиолетовый	Нет осадка
Ртуть (I)	Белый	—
» (II)	»	Серый
Марганец (II)	»	Коричневый
Никель (II)	Голубовато-зеленый	»
Свинец (II)	Белый	—
Сурьма (III)	»	Белый
Олово (II)	»	»
» (IV)	»	Нет осадка
Цинк (II)	»	Желтый

После окисления раствора, содержащего рутений или осмий, хлорной кислотой до их четырехокисей в солянокислом растворе тиомочевинной обнаруживают 8  $\gamma$  этих металлов в 1 мл [750].

Соединения трехвалентного рутения при нагревании с тиомочевинной и соляной кислотой (уд. вес 1,19) образуют голубую окраску, интенсивность которой зависит от концентрации рутения, тиомочевинной и кислоты. По данным Сэндела [667], максимальная окраска возникает при нагревании 4 N солянокислого раствора, содержащего рутений с тиомочевинной, в течение трех минут до 100°. При медленном нагревании раствора окраска быстро появляется, а затем медленно исчезает.

При 80° и той же кислотности максимальная окраска появляется через 10 мин., при 60° — через 20 мин., затем она остается постоянной. Вместо соляной кислоты можно применять уксусную, но в этом случае при стоянии раствора окраска становится менее интенсивной. Водного или спиртового раствора тиомочевинной берется избыток.

Для открытия рутения тиомочевинной рекомендуется предварительно отделить осмий, пользуясь, например, различным отношением четырехокисей осмия и рутения к перекиси

Таблица 4

## Поведение тиомочевины по отношению к ионам платиновых металлов

Ион металла	Среда	Окраска тиомочевинного соединения
$[\text{RuCl}_4]^{2-}$	Кислая	Зеленовато-голубоватая
$\text{OsO}_5^{2-}$	»	Красная
$\text{OsO}_5^{2-}$	Аммиачная	Серая
$[\text{PtCl}_6]^{2-}$	»	Коричневая
$\text{Pd}^{2+}$	Кислая и аммиачная	Желтая

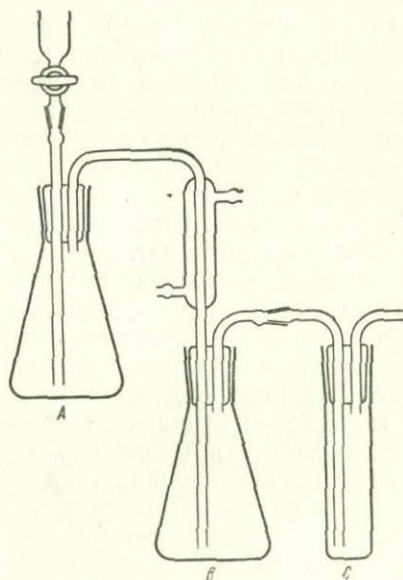
водорода. Можно воспользоваться способностью четырехоксида осмия образовываться в азотнокислых растворах, в то время как рутений окисляется в четырехокись в щелочных растворах гипохлоритом натрия.

Тиомочевина образует окрашенные растворы или осадки со многими элементами. Поэтому пользоваться тиомочевинной реакцией можно только в том случае, если она является специфичной для данного элемента. Трехвалентный рутений с тиомочевинной дает характерную зеленовато-голубоватую окраску, не присущую другим элементам.

В табл. 4 приведены окраски некоторых тиомочевинных соединений платиновых металлов [744].

Как видно из табл. 4, определению рутения мешают осмий и палладий. Остальные металлы платиновой группы не мешают развитию голубой окраски соединений рутения с тиомочевинной. Определению рутения тиомочевинной мешают хром, кобальт, германий, свинец и феррицианиды [744].

Рутений или осмий открывают в аппарате, изображенном на рис. 2.

Рис. 2. Аппарат для получения  $\text{RuO}_4$

В сосуд *A* помещают испытуемый раствор и 20 мл 70--72%-ной хлорной кислоты. В сосуд *B* наливают воду, в сосуд *C* — 10%-ный раствор тиомочевины в 6 н. соляной кислоте. Содержимое сосуда *A* кипятят до образования паров хлорной кислоты. Через прибор просасывается воздух. Воду в сосуде *B* кипятят несколько секунд. Если испытуемый раствор содержит следы осмия или рутения, то в сосуде *C* появляется голубая (рутений) или красная (осмий) окраска. Нельзя испытывать спиртовые растворы, так как образование этилперхлората может вызвать взрыв.

### Рубеановодородная кислота $\text{H}_2\text{N}-\text{CS}-\text{CS}-\text{NH}_2$

Рубеановодородной кислотой открывается от 1 до 5у Ru в 1 мл раствора [159]. Для качественной реакции применяют сухие кристаллы или насыщенный спиртовой, эфирный или уксуснокислый растворы. Эта реакция лучше всего протекает в слабокислых или нейтральных растворах; в щелочных растворах голубая окраска переходит в коричневую и вновь появляется при добавлении концентрированных минеральных кислот. Реакция весьма специфична для рутения [744]. Платиновые металлы не мешают открытию рутения, так как осмий, иридий и родий не реагируют с этим реактивом, а платина и палладий осаждаются в виде нерастворимых в воде кристаллических или аморфных соединений [771].

Цинк, свинец, кобальт и никель образуют нерастворимые рубеанаты. Железо, серебро, кадмий, таллий и ртуть образуют с реактивом сульфиды. Магний, алюминий, торий и висмут вообще не реагируют.

Рубеанаты рутения и палладия растворимы в уксусноэтиловом эфире. На различной растворимости их соединений основано открытие рутения в присутствии палладия.

Хлориды палладия с уксуснокислым раствором рубеанового водорода образуют блестящие красные, нерастворимые в избытке реактива иглообразные кристаллы. Если этот осадок обработать уксусноэтиловым эфиром, то в присутствии рутения эфир окрашивается в голубой цвет.

Для открытия рутения к разбавленному солянокислому раствору, содержащему соединения рутения, прибавляют 1—2 капли раствора рубеановодородной кислоты в ледяной уксусной кислоте. Раствор осторожно нагревают; при этом появляется интенсивная голубая окраска, скорость образования которой зависит от количества рутения и температуры. Соединения трехвалентного рутения на холоду реагируют с реактивом настолько медленно, что если раствор не нагревать, то окраска может появиться только через несколько дней. При избытке реактива появляется окрашенный, растворимый в воде осадок.

## Производные тиомочевины

В аналитической химии рутения кроме тиомочевины применяют ее производные, которые являются более чувствительными реактивами на рутений.

В табл. 5 приведены количества рутения, которые могут быть обнаружены производными тиомочевины [667, 703]. Данные получены нагреванием соединений рутения с соответствующими производными тиомочевины.

Для большей части органических производных, приведенных в табл. 5, равновесие в растворах не изучено, а продукты их взаимодействия с солями рутения не выделены в виде индивидуальных соединений.



Для открытия рутения солянокислый раствор четырехоксида рутения нагревают с кристаллической дифенилтиомочевинной или ее раствором в спирте или эфире. Охлажденный голубовато-зеленый раствор несколько раз обрабатывают эфиром в делительной воронке, чем достигают большей чувствительности реакции. Определять рутений при помощи дифенилтиомочевины можно в присутствии осмия, образующего в концентрированной соляной кислоте при нагревании соединение, окрашенное в красный цвет.

Дифенилтиомочевинной открывают 0,3  $\gamma$  Ru в 1 мл [766] и 2  $\gamma$  Os в 1 мл [694].



Тиосемикарбазидом открывают 0,14  $\gamma$  Ru в 1 мл. По данным Штейгера [703], ионы четырехвалентного рутения с тиосемикарбазидом образуют соединения, окрашенные в цвета от красного до зеленого. Такой диапазон окрасок, по-видимому, объясняется восстановлением рутения тиосемикарбазидом. Перхлораты трех- и четырехвалентного рутения образуют с тиосемикарбазидом соединения, окрашенные в цвета от коричневатого-оранжевого до желтого [777].

Применение тиокарбазидов см. [256, 602].



4-Фенилтиосемикарбазидом открывают 1  $\gamma$  Ru в 1 мл [777]. Таким образом, этот реактив более чувствителен, чем тиомо-

## Тиомочевина и ее производные как реактивы на рутений\*

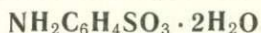
Соединение	Структурная формула	Окраска, вызываемая соединениями рутения	Открываемый минимум, $\gamma/\mu\mu$
Тиомочевина	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Голубая	3
Рубеановый водород	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \quad \text{NH}_2 \\   \quad   \\ \text{S}=\text{C}-\text{C}=\text{S} \end{array}$	»	1—1,5
Тиосемикарбазид	$\begin{array}{c} \text{NHNH} \\ \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NH}_2 \end{array}$	Красный раствор, при кипячении или стоянии зеленеет	0,14
4-Фенилтиосемикарбазид	$\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	От красной до фиолетовой	1,0
Дифенилтиокарбазид	$\begin{array}{c} \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Фиолетовая	—
1,4-Дифенилтиосемикарбазид <sup>†</sup>	$\begin{array}{c} \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	»	0,025
1,4-Дифенилтиосемикарбазид (таутомерная форма)	$\begin{array}{c} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{HS}-\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	»	0,025
2,4-Дифенилтиосемикарбазид	$\begin{array}{c} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{NH}_2 \end{array} \end{array}$	»	0,017
Тиокарбогидразид	$\begin{array}{c} \text{NHNH}_2 \\ \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NHNH}_2 \end{array}$	Красная	0,6
Дифенилтиомочевина	$\begin{array}{c} \text{NHC}_6\text{H}_5 \\ \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NHC}_6\text{H}_5 \end{array}$	Голубовато-зеленая	0,3
Монометилтиомочевина	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NHCH}_3 \end{array}$	Темно-синяя	0,08
Моноэтилтиомочевина	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NHC}_2\text{H}_5 \end{array}$	»	0,08
Триметилтиомочевина	$\begin{array}{c} \text{NHCH}_3 \\ \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	Красная	0,13
Тетраметилтиомочевина	$\begin{array}{c} \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	Фиолетовая (неустойчивая)	0,13
Аллилтиомочевина	$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagup \\ \text{S}=\text{C} \\ \diagdown \\ \text{NHCH}_2\text{CHCH}_2 \end{array}$	Голубовато-зеленая	—

\* Продукты взаимодействия соединений четырехвалентного рутения с девятнадцатью производными тиомочевина см. [728].

чевина. По данным Яффе и Воигта [777], 4-фенилтиосемикарбазид с соединениями рутения в горячих кислых растворах образует окраски от красной до красно-фиолетовой, интенсивность которых зависит от концентрации соляной кислоты. Наибольшая интенсивность окраски получается в 4 соляной кислоте. В 1 N растворе соляной кислоты интенсивность окраски уменьшается [744]. Соединения рутения с 4-фенилтиосемикарбазидом экстрагируются из разбавленных кислых растворов бутиловым спиртом и хлороформом.

Ионы двухвалентного железа мешают определению рутения, вызывая помутнение раствора и дополнительную красную окраску.

### Сульфаниловая кислота или 1,4-аминобензосульфокислота



Соединения рутения и осмия в кислой среде с сульфаниловой кислотой в присутствии  $\alpha$ -нафтиламина образуют растворы, окрашенные в характерные розовые цвета.

Сульфаниловой кислотой открывают 1 часть Ru в 3 000 000 000 частей воды и 1 часть Os в 10 000 000 000 частей воды [58]. При комнатной температуре для соединения рутения окраска появляется через несколько часов. В случае повышения температуры чувствительность реакции увеличивается. Не меньшее влияние оказывает кислотность среды. Реакцию проводят в солянокислых растворах хлоридов рутения. После нагревания соединений рутения с тиомочевинной сульфаниловой кислотой, смешанная с  $\alpha$ -нафтиламином, реакции на рутений не дает.

Рутений можно определять в присутствии тысячекратных количеств родия, палладия, иридия, платины, железа, кобальта, никеля, марганца и меди. Родий с сульфаниловой кислотой дает бледную бурую окраску, палладий — желтовато-серую муть, иридий — буровато-розовые хлопья, осмий — интенсивную синевато-малиновую окраску, рутений — малиновую окраску.

Реактив готовят растворением 1 г  $\alpha$ -нафтиламина и 1,5 г сульфаниловой кислоты в 250 мл азотной кислоты (2,5 г конц.  $\text{HNO}_3$  в 250 г воды). Раствор фильтруют и сохраняют в темноте.

Для открытия осмия или рутения водный раствор их солей нагревают с равным объемом реактива в течение 10—30 мин. на кипящей водяной бане. Появление характерной розовой окраски указывает на присутствие соединений осмия или рутения. Рекомендуется нагревать в тех же условиях раствор реактива и сравнивать его окраску с испытуемым раствором.

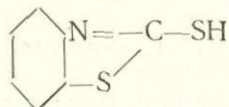
## Диэтилдитиофосфорная кислота ( $C_2H_5O$ )<sub>2</sub>PS(SH)

Диэтилдитиофосфорная кислота при кипячении с хлоридом рутения или с тиомочевинным соединением рутения в солянокислой среде образует красное внутрикомплексное соединение, растворимое в эфире, дихлорэтано и других органических растворителях [22]. Цвет раствора в зависимости от концентрации рутения и реактива изменяется от оранжево-красного до черного.

По данным автора, диэтилдитиофосфорная кислота количественно извлекает рутений из его тиомочевинного соединения, в то время как тиомочевинное соединение осмия не реагирует с диэтилдитиофосфорной кислотой. На различном отношении тиомочевинных соединений рутения и осмия к диэтилдитиофосфорной кислоте основан метод открытия осмия в присутствии рутения, который может быть применен для количественного разделения этих элементов [22]\*.

### Меркаптаны

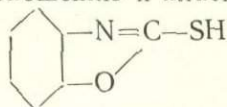
2-Меркаптобензотиазол, или каптакс,



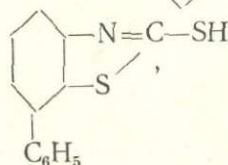
образует на холоду с соединениями трехвалентного рутения красную окраску. Платина и палладий осаждаются этим реактивом при нагревании; остальные металлы платиновой группы реагируют на холоду. Реактив применяют для определения осмия [380], иридия [617] и палладия [511]. 2-Меркаптобензимидазол и 2-меркаптобензотиазол применяют в качестве аналитических реактивов для отделения палладия от иридия, рутения и осмия и для определения палладия [511]. Для отделения платины и палладия от родия, иридия, рутения и осмия в качестве аналитического реактива применяют висмутит II [509].

Аналогично каптаксу ведут себя по отношению к платино-

вым металлам 2-меркаптобензооксазол

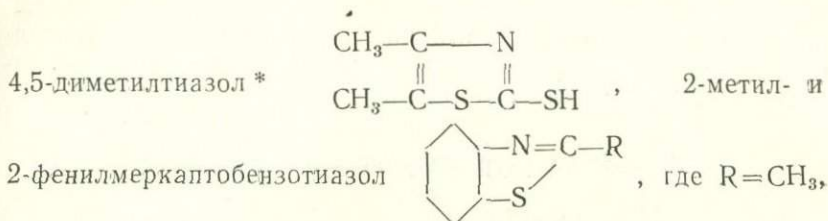


меркапто-4-фенилтиазол

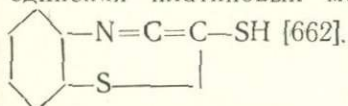


2-меркапто-

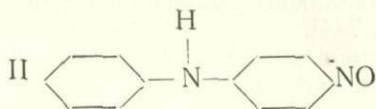
\* Для приготовления диэтилдитиофосфорной кислоты смешивают 100 г мелкозернистого пентасернистого фосфора, 100 мл этилового спирта и равный объем воды; смесь оставляют на сутки. В водном слое содержится чистая диэтилдитиофосфорная кислота [22].



или C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> осаждают все металлы платиновой группы на холоду. Платина, палладий, осмий и иридий осаждаются из солянокислых растворов. Наиболее растворимые комплексные соединения платиновых металлов дает 2-меркаптотиазолин



*n*-Нитрозофенол  $\text{OH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}$  с трихлоридом рутения дает фиолетовое окрашивание, *n*-нитрозодиметиланилин (соед. I) и *n*-нитрозодифениламин (соед. II):



и фенилнитрозоамин образуют окрашенные растворы или осадки со всеми металлами платиновой группы [662].

### Ацетилацетон CH<sub>3</sub>COCH<sub>2</sub>COCH<sub>3</sub>

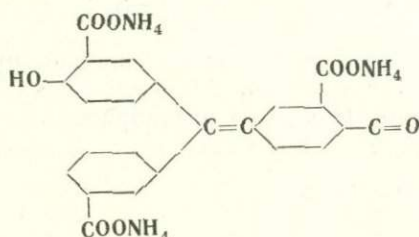
Ацетилацетон может быть применен для открытия рутения. Если трихлорид рутения нагревать с бикарбонатом натрия и реактивом, то выпадают красные кристаллы, нерастворимые в воде и растворяющиеся в органических растворителях. Ацетилацетонат рутения Ru(C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub> [168, 759] извлекается из водного раствора эфиром.

Огбурн [596] применил флюороглицин (1,3,5-триоксibenзол) для качественного открытия рутения. С целью проведения реакции насыщенный водный, спиртовой или эфирный раствор реактива кипятят с соединениями рутения в присутствии KNO<sub>2</sub>. В результате взаимодействия сначала появляется розовое, затем фиолетовое окрашивание. Соединения других металлов платиновой группы через 12 час. окрашивают

\* О взаимодействии палладия с этим реактивом см. [661].

раствор в красно-коричневый цвет. Флюороглицин растворяется в пиридине и щелочах и высаливается из водных растворов минеральными солями.

### Алюминон (ауринкарбоксилат аммония)



0,1%-ный водный раствор алюминона с соединениями трехвалентного рутения дает розовую окраску. Открываемый минимум не определен. Алюминон, образующий красный лак с соединениями алюминия [363], — распространенный аналитический реактив; с солями металлов он дает окрашенные растворы или осадки, изменяющие цвет в присутствии буферных смесей, позволяющих определять одни ионы в присутствии других [725, 744].

Реакции алюминона с отдельными элементами платиновой группы приведены в табл. 6.

Таблица 6

#### Реакция алюминона с солями металлов

Ион металла	Окраска, вызванная алюминоном	Окраска раствора	
		с гидроокисью аммония	с карбонатом аммония
Рутений (III)	Розовая	Желтая	Грязно-желтая
Родий (III)	Коричнево-красная	Желтая; осадок желтый	Бесцветная
Иридий (IV)	Красно-коричневый осадок	Желтая	Слабоокрашенный раствор

Для определения рутения к раствору соли металла прибавляют 2 мл 1 N раствора HCl, 2 мл 3 N раствора  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$  и 2 мл 0,1%-ного раствора алюминона.

Через 5 мин. прибавляют 2 мл 6 N раствора  $\text{NH}_3$  и 4 мл 6 N раствора  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ .

## Таннин $C_{76}H_{52}O_{46}$

В присутствии иодистого калия таннин позволяет качественно отличить соединения рутения от соединений осмия и германия [720].

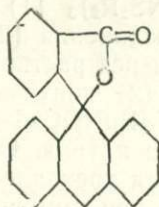
n-Бутиловый спирт применяют для экстрагирования из растворов ряда соединений рутения, например, для экстрагирования соединений трехвалентного рутения с роданидами щелочных металлов [744].

Этиловый эфир и другие органические растворители применяют для экстрагирования соединений рутения из водных растворов. Например, голубовато-зеленый продукт взаимодействия соединений рутения с тиокарбониллидом экстрагируется из водного раствора эфиром. Открываемый минимум составляет 0,0003 мг Ru в 1 л [744].

## Акролеин $CH_2 = CH \cdot CHO$

Применяют для получения коллоидных растворов. Например, темно-коричневый гидрозоль рутения получают из горячего раствора хлорида рутения и акролеина. Гидрозоли платиновых металлов, полученные при помощи акролеина, более устойчивы, чем гидрозоли, полученные электролитически или при помощи формальдегида [210].

o-Гидроксифенилфлюоран



Применяют для определения сурьмы, олова, германия, молибдена, ванадия, железа, титана и циркония в кислых растворах их фторидов; он интересен тем, что определению указанных элементов мешают соединения рутения и золота [308].

## Хлористый тетрафениларсоний $[As (C_6H_5)_4]Cl$

Применяют для определения осмия в присутствии больших количеств рутения [296] и для открытия Ir, Pd и Pt [580].

Метод основан на свойстве хлоридов и бромидов рутения и осмия образовывать с хлористым тетрафениларсонием соединения, которые по-разному относятся к хлороформу.

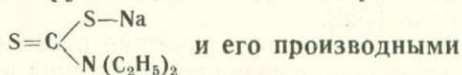
При содержании в анализируемом образце 2—5  $\gamma$  Ru и 60  $\gamma$  Os ошибка в определении осмия колеблется от +1 до -2 $\gamma$ .

Толуол-3/4-дитиол-(*o*-дитиол) дает цветную реакцию с рутением [216].

Описан новый метод анализа катионов, основанный на применении этилксантата калия [745].

### КАПЕЛЬНЫЕ МЕТОДЫ ОТКРЫТИЯ РУТЕНИЯ\*

#### Открытие рутения диэтилдитиокарбаматом натрия



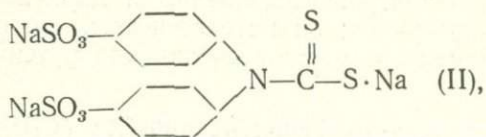
Дитиокарбаматы, подобно тионалиду, дитизону, рубеановодородной кислоте и другим реактивам, содержащим сульфгидрильную или дитиокарбонную группу атомов, являются реактивами на ряд элементов группы сероводорода и сернистого аммония.

Такие соединения малорастворимы, окрашены и извлекаются из водного раствора четыреххлористым углеродом, хлороформом и этилацетатом [124, 189, 514, 515].

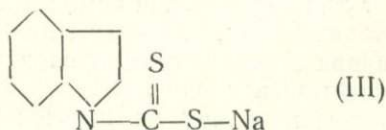
Взаимодействие дитиокарбаматов с соединениями рутения мало исследовано, но представляет интерес для аналитической химии этого элемента.

Для рутения известны дитиокарбаматы следующего состава:  $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{CNS}_2\text{R}_2)_3$  (1) и  $[\text{Ru}^{\text{IV}}\text{NO}(\text{CNS}_2\text{R}_2)_3]$  (2) [512]. Для получения соединения (2) соединения (1) растворяют в хлороформе, и через раствор при 0° пропускают ток окиси азота. Соединение (2) получают также непосредственным взаимодействием  $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$  со щелочным раствором диалкилдитиокарбамата натрия. Оба соединения диамагнитны.

Соединения трехвалентного рутения открывают в капельном анализе при помощи диэтилдитиокарбамата натрия (I), дитиокарбамата дифениламин-4,4'-дисульфоновой кислоты

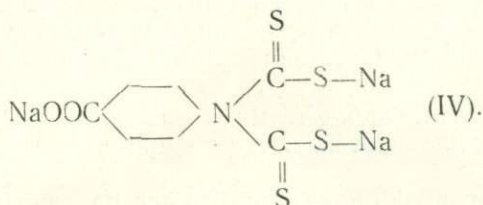


индола



\* О качественном анализе при помощи капельных реакций см. литературу [270].

и *п*-аминосальфосалицилата натрия



В табл. 7 приведена сравнительная окраска растворов, полученных при действии на соединения трехвалентного рутения дитиокарбамата натрия и его производных, по сравнению с сероводородом при рН от 2 до 14 [515].

Таблица 7

Сравнительная окраска сульфидов и дитиокарбаматов рутения

Ион	Дитиокарбамат натрия	Производные дитиокарбамата натрия			Сероводород
		II	III	IV	
Ru <sup>3+</sup>	Коричневая	Нет окраски	Яркая, бутылочно-желтая	Желто-зеленая	Черная

Результаты определения рутения капельным методом приведены в табл. 8.

Таблица 8

Определение рутения

Определение производится	Дитиокарбамат натрия (I)		Производные дитиокарбамата натрия					
			(II)		(III)		(IV)	
	Ф. п.	Ст. п.	Ф. п.	Ст. п.	Ф. п.	Ст. п.	Ф. п.	Ст. п.
В капле раствора . .	5,3	5,3	—	—	4,3	4,3	4,3	4,3
На капельной бумаге .	5,3	5,3	—	—	4,3	4,3	4,3	4,3
Посредством разбрызгивающей трубочки	—	6,3	—	—	—	6,3	—	4,3

Примечание. Ф. п. — фарфоровая пластинка для капельного анализа.  
Ст. п. — стеклянная пластинка для капельного анализа.

Чувствительность реакции выражена в сравнительных единицах (микрограммы на пробу).

Платиновые металлы медленно реагируют с дитиокарбаматом натрия и его производными (II, III и IV) [744]. Так,

палладий с дитиокарбаматом натрия на холоду и при нагревании образует желтый кристаллический осадок. Диметил- и диэтилдитиокарбамат натрия применяют для микроопределения платины в присутствии других платиновых металлов [616].

Наряду с дитиокарбаматами в аналитической химии рутения и других платиновых металлов применяют тритиокарбаматы.

Велер и Метц [766] показали, что все платиновые металлы и железо в солянокислых растворах с тритиокарбаматом кальция дают окрашенные в характерные цвета соединения, экстрагируемые эфиром.

По отношению к рутению реакция детально не изучена.

### Открытие рутения тиомочевинной

В капле раствора можно вызвать синее окрашивание, обясняющееся образованием голубого тиомочевинного комплекса рутения.

Чувствительность реакции  $1 : 10^5$  [80].

По данным Велера и Метца [766], открываемый минимум составляет  $0,003 \text{ мг Ru}$  в  $1 \text{ мл}$ .

Для проведения реакции в микропробирку помещают каплю  $10 \text{ N}$  соляной кислоты, каплю подкисленного соляной кислотой анализируемого раствора и несколько кристаллов тиомочевины. При небольшом нагревании появляется синее окрашивание.

При нанесении капли раствора на бумагу методом Танаева [114] обнаруживается  $2 \cdot 10^{-6} \text{ г Ru}$  и  $4 \cdot 10^{-7} \text{ г Os}$  в  $0,005 \text{ мл}$  раствора.

Для определения фильтровальную бумагу смачивают каплей концентрированной соляной кислоты. В центр влажного пятна помещают каплю раствора, в которой предполагается присутствие рутения. Затем на ту же бумагу помещают каплю насыщенного раствора тиомочевины; пятно несколько раз смачивают по краям концентрированной соляной кислотой, а бумагу медленно нагревают на горелке. Если в растворе присутствует рутений — пятно окрашивается в синий цвет; если есть осмий, то на бумаге появляется малиновое или розовое пятно.

### Открытие рутения рубеноводородной кислотой

По данным Вольблинга и Штейгера [771], рубеноводородной кислотой в капле раствора обнаруживают  $0,04 \text{ γ Ru}$  на  $1 \text{ мл}$ . По данным Файгля [122], открываемый минимум составляет  $0,2 \text{ γ}$ . Предельное разбавление равно  $1 : 250\,000$ .

По другим данным чувствительность реакции составляет  $1 : 10^5$  [80].

Для определения рутения в микротигель помещают каплю раствора, содержащего соединения трехвалентного рутения, каплю 2 *N* соляной кислоты и каплю 0,2%-ного раствора реактива в ледяной уксусной кислоте. Микротигель нагревают на пламени микрогорелки до появления синего окрашивания, вызываемого присутствием рутения. Соединения азота, платины и палладия в этих условиях образуют темный осадок, который отделяется центрифугированием. Родий, иридий и осмий не мешают определению; кобальт и никель мешают.

### МИКРОКРИСТАЛЛОСКОПИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОТКРЫТИЯ РУТЕНИЯ

Рутений открывают микрокристаллоскопическими методами при помощи неорганических и органических реактивов, краткое описание условий применения и специфичности действия которых приводится ниже.

#### Неорганические реактивы

При взаимодействии растворимых соединений трехвалентного рутения с  $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{CNS})_4]$  в азотнокислой среде образуются нерастворимые в воде желтые кристаллы, состав которых не определен.

И. М. Коренман [54] использовал указанную реакцию в систематическом ходе качественного микрокристаллоскопического анализа. Открытию рутения мешают ионы двухвалентных металлов — цинка, кадмия, кобальта и меди.

При взаимодействии растворимых в воде соединений трехвалентного рутения с  $\text{KNO}_2$  образуются мелкие желтые кристаллы кубической формы, состав которых отвечает формуле  $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{NO}_2)_6]$ . Открываемый минимум составляет 0,1  $\mu$  [54]. Открытию рутения мешают ионы двухвалентных кобальта и палладия.

Простые или комплексные хлориды трехвалентного рутения образуют характерные кристаллические осадки с рядом неорганических соединений, например с концентрированными растворами  $\text{KCl}$  или  $\text{NH}_4\text{Cl}$  образуются иглообразные кристаллы красно-фиолетового цвета, напоминающие по внешнему виду соединения иридия [54].

Сухие кристаллы  $\text{CsCl}$  образуют черно-коричневые кристаллы  $\text{Cs}_3[\text{RuCl}_6]$  или розово-фиолетовые, иглообразные, растворимые в воде кристаллы  $\text{Cs}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$ . Открытию рутения мешают ионы  $\text{Au}^{3+}$ ,  $\text{Sn}^{4+}$ ,  $\text{Pt}^{4+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$ . Реакция мало чувствительна. (Открытие микроколичеств  $\text{Ru}$  и  $\text{Os}$  см. [178]).

Хлористый цезий с соединениями четырехвалентного рутения образует мелкие, нерастворимые в воде красно-бурые кристаллы  $Cs_2[RuCl_6]$ . При помощи этой реакции открывают  $10^{-4}$  г Ru в 1 мл [54]; по Беренсу [14] — 0,8 мг Ru в 1 мл. Определению рутения мешают ионы  $Au^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Pt^{4+}$  и  $Pd^{2+}$ .

При взаимодействии растворимых в воде соединений трехвалентного рутения с нитритом калия и хлористым цезием образуются мелкие желтые кристаллы  $Cs_3[Ru(NO_2)_6]$  [54], имеющие форму розеток или кубов. Открываемый минимум не определен. Открытию рутения мешают ионы двухвалентных кобальта и палладия.

Уксуснокислая медь в присутствии хлористого аммония образует с растворимыми в воде соединениями трехвалентного рутения красные кристаллы иглообразной формы или пучки кристаллов, состав которых не установлен. Открываемый минимум не определен. Открытию рутения мешают ионы двух- и четырехвалентной платины [54].

Азотнокислый таллий с соединениями четырехвалентного рутения образует желтые кристаллы  $Tl_2[RuCl_6]$ , размером от 4 до 5 мк. Определению рутения мешают ионы четырехвалентной платины и ион  $WO_4^{2-}$  [54].

Для микрокристаллоскопического открытия рутения применяют KJ,  $NH_4Cl$  и другие реактивы [282].

Лучшими реакциями для микрокристаллоскопического открытия рутения, по-видимому, являются реакции с солями двухвалентной ртути и хлористым цезием.

### Органические реактивы

В табл. 9 приведены органические реактивы, применяющиеся в микроанализе для открытия рутения и других платиновых металлов [744, 753].

Все платиновые металлы с бензидином  $H_2NC_6H_4C_6H_4NH_2$  образуют осадки различной кристаллической структуры [282], что позволяет микрокристаллоскопическим методом определять эти металлы при их совместном присутствии.

### МЕТОДЫ ОТКРЫТИЯ РУТЕНИЯ, ОСНОВАННЫЕ НА КАТАЛИТИЧЕСКОМ ДЕЙСТВИИ ЕГО СОЕДИНЕНИИ

Рутений каталитически ускоряет восстановление солей никеля гипофосфитом натрия. По скорости восстановления можно судить о количестве рутения в растворе. Открываемый минимум составляет 0,5γ Ru; предельное разбавление — 1 : 20 000 000 [271]. Соединения рутения каталитически ускоряют окисление иодистого калия хлоратом калия в солянокислой среде [122].

## Органические реактивы для микрокристаллоскопического открытия платиновых металлов

Реактив	Микрокристаллоскопическая реакция с солями платиновых металлов						Примечание
	RuCl <sub>3</sub>	RhCl <sub>3</sub>	PdCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]	IrCl <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> OsO <sub>4</sub>	
Гуанидин солянокислый $\text{H}-\text{N}=\text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} \cdot \text{HCl}$ (в. с.)	Зеленое кольцо	Реакции нет	Реакции нет	Желтые октаэдрические кристаллы	Темно-красные октаэдрические кристаллы		Для рутения известны соединения [NHC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> [RuCl <sub>6</sub> ] и [NHC(NH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] · H <sub>2</sub> [RuCl <sub>4</sub> ]
Гексаметилентетрамин, или уротропин (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> N <sub>4</sub> [220] (в. с. х. з.)	Плотный аморфный коричневый осадок	Реакции нет	Плотный желтый осадок	Октаэдрические кристаллы желтые	красные	ярко-желтые	
Бромистый тетраэтиламмоний [N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>4</sub> ]Br [54]	Темно-красные розетки или листочки	Иглообразные или призматические кристаллы	Красный осадок, содержащий желтые кристаллы	Октаэдрические кристаллы ярко-желтые	темно-красные	ярко-желтые	
н. Бутиламин солянокислый CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> NH <sub>2</sub> · HCl	Зеленая окраска раствора	Реакции нет	Красновато-желтые пластинки	Плотная масса кристаллов	Пурпурно-красные кристаллы	Ярко-желтые пластинки	Рутений определяют в остатке после удаления осмия. Платина, палладий и иридий не мешают открытию рутения. Мешают ионы трехвалентных сурьмы и висмута

Таблица 9 (продолжение)

Реактив	Микрорисаллоскопическая реакция с солями платиновых металлов						Примечание
	$RuCl_3$	$RhCl_3$	$PdCl_2$	$H_2[PtCl_6]$	$IrCl_4$	$Na_2OsO_4$	
Анилин солянокис- лый $C_6H_5NH_2 \cdot HCl$ (в.)	Зеленый аморфный осадок	Реакции нет	Ярко-желтые кристаллы	Бледно-желтый осадок,	Зеленый аморфный осадок или сверкающие скопления кристаллов	Ярко-желтые призмы или пластинки	
Метиланилин $C_6H_5NHCH_3$ (в.)	Зеленый хлопьевидный осадок	Зеленый хлопьевидный осадок	Плотная масса кристаллов, содержащая ярко-желтые призмы	Зелено-вато-желтые кристаллы неправильной формы	Зеленый хлопьевидный осадок. При стоянии желтые кристаллы		
м-Толуидин солянокислый $CH_3C_6H_4NH_2 \cdot HCl$ (в. с.)	При стоянии желтый хлопьевидный осадок	Реакции нет	Желтый аморфный осадок; при стоянии призматические кристаллы	Длинные волосообразные кристаллы	Зеленый хлопьевидный осадок	Ярко-желтые иглообразные кристаллы	
Метиламин солянокислый $CH_3NH_2 \cdot HCl$ [372] (в.)	Темное зеленое кольцо; после выпаривания раствора темно-зеленые кубические кристаллы	Реакции не дают		Ярко-желтые октаэдрические кристаллы	Темно-красные октаэдрические кристаллы	Мешает определению рутения	Рутений определяют в остатке после удаления осмия

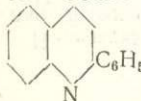
(не мешают открытию рутения) [54]

о-Толидин солянокислый $H_2NC_6H_3(CH_3) \cdot$ $C_6H_3(CH_3)NH_2 \cdot HCl$ (в.)	Мелкие кристаллы пурпурного цвета	Бледно- коричневые кристаллы, образую- щиеся после испарения раствора	Плотный оранжевый осадок	Плотный бледно-жел- тый осадок	Плотный осадок пурпурного цвета	Длинные ярко-желтые кристаллы
Пиридин соляно- кислый $C_5H_5N \cdot HCl$	Мелкие красно-ко- ричневые кристаллы неопределен- ной формы	Реакции нет	Темные призматиче- ские кристаллы	Ярко- желтые кристаллы неправильной формы	Красные кристаллы неправиль- ной формы	Ярко- желтые кристаллы неправильной формы
Пиперазингидрат или диэтилендиамин $(CH_2)_4(NH)_2 \cdot 6H_2O$	Темно-ко- ричневый аморфный осадок	Желто- коричневый аморфный осадок	Желтый аморфный осадок и иглообразные кристаллы	Бледно- желтые окта- эдрические кристаллы или желтые призмы	В бледно- зеленой кап- ле—красные октаэдриче- ские кристаллы	Ярко-жел- тые призмы неправильной формы
Стрихнин солянокислый $C_{21}H_{22}O_2N_2 \cdot HCl$ (в. с. х.).	Мелкие призматиче- ские кристаллы	Коричневый хлопьевид- ный осадок и мелкие призма- тические кристаллы	Плотный осадок	Плотный осадок, состоящий из мелких пластинок неправильной формы	Коричне- вый хлопье- видный оса- док и пра- вильные при- зматические кристаллы	Желто- вато- коричневый осадок, содержащий ярко-желтые призмы
Бруцин (диметок- сильное производное бруцина) $C_{23}H_{26}O_4N_2 \cdot 4H_2O$ (в.)	Мелкие иглообразные коричневые кристаллы	Желто- коричневый осадок	Сначала плотный желтый осадок, затем ярко-желтые призмы	Плотный желтый осадок	Плотный коричневый осадок, состоящий из кристаллов неправильной формы	Плотный желтый осадок, состоящий из игло- образных кристаллов

Для рутения из-  
вестны соединения:  
 $H_2[Ru(C_2O_4)_3] \cdot 2A$ ;  
 $H_2K[Ru(C_2O_4)_3] \cdot 3A$ ;  
 $H_3[Ru(C_2O_4)_3] \cdot 3A$  и  
 $H_2[Ru(CN)_6] \cdot A$ , где  
A—молекула стрих-  
нина [212]

Для рутения из-  
вестно соединение  
 $H_2[Ru(CN)_6] \cdot A$ , где  
A—молекула бру-  
цина [464, 465].  
Соединения плати-  
новых металлов с  
бруцином не рас-  
творимы в воде.

Таблица 9 (окончание)

Реактив	Микрокристаллоскопическая реакция с солями платиновых металлов						Примечание
	RuCl <sub>3</sub>	RhCl <sub>3</sub>	PdCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ]	IrCl <sub>4</sub>	Na <sub>2</sub> OsO <sub>4</sub>	
Кокаин солянокислый C <sub>17</sub> H <sub>21</sub> O <sub>4</sub> N·HCl	Отдельные остроконечные кристаллы, изогнутые под углом к средней точке	Реакции нет	Плотный коричневый осадок	Плотная масса кристаллов неопределенной формы	Коричневые или красные октаэдрические кристаллы	Плотная масса перьеобразных кристаллов	
Теобромин (3, 7-диметилксантин) C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>4</sub> (в. с. х. э.)	Коричневые октаэдрические кристаллы	Реакции нет	Реакции нет	Реакции нет	Реакции нет	Реакции нет	
2-Фенилхинолин-4-карбоксилловая кислота COOH  C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> (цинкофен, атофан, хинован, аготан) (с. х. э.)	Плотное скопление кристаллов, напоминающих щетину	Мелкие коричневые волосообразные кристаллы	Мелкие коричневые иглообразные кристаллы	Мелкие коричневые кристаллы	Мелкие коричневые кристаллы	Мелкие коричневые иглообразные кристаллы	

## Условные обозначения.

Буквы, стоящие в скобках после формулы соединения, указывают, в чем растворяется данный реактив: в. — вода, с. — спирт, х. — хлороформ, э. — эфир, г. — глицерин. Если растворитель не указан, значит применяют сухой реактив.

Каталитическое действие соединений рутения описано в работах многих авторов [272, 381, 382, 606]. Для проведения реакции в углубление капельной пластинки помещают каплю испытуемого раствора, каплю раствора  $\text{KClO}_3$ , каплю раствора  $\text{KJ}$  и каплю  $\text{HCl}$ . Постепенно прибавляют крахмал. Быстрота появления синей окраски зависит от количества осмия или рутения в анализируемом растворе.

### ОТКРЫТИЕ РУТЕНИЯ В СМЕСИ КАТИОНОВ

Одним из методов качественного открытия рутения в смеси катионов является метод, основанный на образовании и разложении тиосолей, которому посвящен ряд работ [665а, б, с].

В смеси катионов, содержащей литий, калий, золото, медь, бериллий, магний, кальций, стронций, барий, цинк, кадмий, ртуть, алюминий, галлий, индий, таллий, скандий, торий, уран, германий, олово, свинец, титан, цирконий, сурьму, висмут, ванадий, ниобий, тантал, селен, теллур, хром, молибден, марганец, рений, железо, никель, кобальт, платину, палладий, родий, иридий, осмий и рутений, в первую очередь открывают осмий, рутений и германий [665а]. Для открытия осмия образец обрабатывают концентрированной азотной кислотой в аппарате для получения четырехокисей осмия и рутения. Образующаяся четырехокись осмия поглощается 6 *N* раствором едкого натра (красная окраска щелочного раствора указывает на присутствие осмия).

Для открытия рутения остаток после выделения четырехокиси осмия обрабатывают в этом же аппарате 10%-ным раствором азотной кислоты и 2—3 г бромата натрия. Образующаяся при этом четырехокись рутения поглощается 6 *N* раствором едкого натра. Отгонка продолжается до тех пор, пока в колбе останется не больше 3 мл раствора. Красная окраска щелочного раствора указывает на присутствие рутения. Для подтверждения наличия рутения в щелочном растворе к определенной порции раствора прибавляют 2 *N* раствор сернистого натрия и избыток уксуснокислого аммония. Образование коричневого осадка указывает на присутствие рутения. Другую порцию раствора подкисляют и прибавляют солянокислый гидроксилламин. Исчезновение оранжево-красной окраски, связанное с восстановлением рутения, указывает на присутствие рутения.

При окислении рутения броматом натрия  $\text{GeBr}_4$  не отгоняется. Было показано [665а], что даже при наличии в растворе большого количества хлоридов  $\text{GeCl}_4$  не попадает в щелочной раствор. Для открытия германия остаток после выделения четырехокисей осмия и рутения обрабатывают концентрированной  $\text{HCl}$ .

### Глава III

## ХИМИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РУТЕНИЯ

Для количественного определения рутения применяют весовые, объемные, фотометрические, электрохимические, спектральные и радиохимические методы анализа. Объемные методы определения рутения почти не имеют практического значения.

Хроматографические и радиоактивационные методы определения рутения изучены мало.

### ВЕСОВЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РУТЕНИЯ

Для весового определения рутения практическое значение имеет осаждение рутения в виде следующих весовых форм:

- а) гидроксид рутения —  $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- б) сульфид рутения —  $\text{Ru}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;
- в) тионалидное комплексное соединение рутения;
- г) металлический рутений (выделяется магнием из солянокислого раствора).

Рутений трудно определять весовыми методами в присутствии металлов платиновой группы и некоторых других элементов. Поэтому прежде всего приходится отделять рутений от других элементов в виде четырехоксида (стр. 157) в соответствии со схемами, приведенными на стр. 223. Критическая оценка весовых методов определения платиновых металлов дана Бимишем [1776].

### *Определение рутения в виде гидроокисей*

Гидроокиси рутения, изучавшиеся многими авторами [50, 212, 344, 351], за исключением  $\text{Ru}(\text{OH})_2$ , — это черно-коричневые аморфные вещества, не строго стехиометрического состава, отвечающие формулам:  $\text{Ru}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Ru}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ru}(\text{OH})_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  или  $\text{RuO}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Нерастворимые в воде аморфные гидроокиси рутения, на выделении которых основаны весовые методы определения рутения, получают при взаимодействии простых или комплексных хлоридов рутения с гидроокисями, карбонатами и бикарбонатами щелочных металлов, при гидролизе соединений трех- и четырехвалентного рутения и при взаимодействии рутенатов щелочных металлов со спиртами или другими органическими восстановителями.

Из гидроокисей рутения аналитическое значение имеет только  $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , которая отдельными авторами трактовалась как  $\text{Ru}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [50], как  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  [462, 463], как смесь  $\text{Ru}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [212, 230] и, наконец, как твердый раствор соединений четырех- и шестивалентного рутения [342].

$\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  в водном или безводном состояниях получают самопроизвольным окислением  $\text{Ru}(\text{OH})_3$ , восстановлением  $\text{RuO}_4$  в герметически закрытом сосуде, при анодном окислении сульфата трехвалентного рутения, при восстановлении рутенатов щелочных металлов спиртом или при взаимодействии солянокислого раствора четырехокси рутения, а также других хлоридов рутения с щелочами или углекислыми солями [212, 342].

При длительном стоянии раствора, содержащего пятиокись рутения, выделяется характерный осадок двуокиси рутения. Он не реагирует с перекисью водорода и медленно реагирует при кипячении с азотной кислотой. Пятиокись рутения растворяется в перекиси водорода и азотной кислоте с образованием прозрачного красно-коричневого или красно-фиолетового раствора [342].  $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  растворяется во всех кислотах и не растворяется в щелочах. Если она выделяется из щелочных растворов, то даже после многодневного промывания водой удерживает 2—3% щелочи.

Коллоидные гидроокиси рутения могут получаться при действии гидразингидрата на  $\text{K}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$  и при гидролизе соединений трех- и четырехвалентного рутения [56, 113]. Интересным свойством коллоидных гидроокисей рутения является их способность адсорбироваться стеклом в определенных интервалах концентраций рутения и рН среды. При концентрации рутения  $10^{-7}$  моль/л гидроокись трехвалентного рутения адсорбируется стеклом при рН 6—8, гидроокись четырехвалентного рутения — при рН 5—7 [113].

Коагуляции коллоидов в этих интервалах рН не происходит, хотя ультрафильтрацией обнаруживают образование частиц более крупного размера.

Максимальная адсорбция гидроокисей рутения стеклом наблюдается в таком интервале рН, при котором 70—100% гидроокиси рутения находится в коллоидном состоянии.

Старик и Косицин [113] показали, что за час адсорбируется стеклом 80—90%  $Ru^{106}$  от его равновесного количества. Для других радиоэлементов, проявляющих склонность к адсорбции на стенках сосудов, осадках и коллоидных загрязнениях, наблюдается картина, обратная поведению радиоизотопа рутения.

Переход гидроокисей рутения в коллоидное состояние объясняется адсорбцией осадком ионов  $H^+$  или ионов  $OH^-$ . При большой концентрации водородных ионов или в области низких значений рН гидроокись рутения заряжается положительно; в области более высоких значений рН — отрицательно. Интервал значений рН, при котором происходит коагуляция гидроокиси рутения и наблюдается максимальная адсорбция стеклом, соответствует перезарядке коллоидных частиц, обнаруживаемой электрофорезом. Старик и Косицин [113] объясняют адсорбцию гидроокиси рутения стеклом наличием на последней (в определенном интервале рН) положительного заряда, в то время как стекло несет отрицательный заряд, полимеризацией отдельных молекул с недостаточным числом гидроксильных групп и наличием неустойчивых промежуточных форм гидроокиси рутения, быстро исчезающих из раствора. (О коллоидном состоянии платиновых металлов см. [346].)

В табл. 10 приведены приближенные значения произведений растворимости некоторых гидроокисей рутения [113].

Таблица 10

Произведения растворимости гидроокисей рутения

Концентрация $Ru$ , г·моль/л	$[Ru] \cdot [OH]^2$	$[Ru] \cdot [OH]^3$	$[Ru] \cdot [OH]^4$
$10^{-7}$	$8 \cdot 10^{-26}$	$10^{-24}$	$10^{-43}$
$10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-25}$	$8 \cdot 10^{-35}$	$2 \cdot 10^{-44}$
$10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-25}$	$5 \cdot 10^{-35}$	$5 \cdot 10^{-45}$

При использовании гидролитических методов определения рутения нужно иметь в виду, что нельзя осаждать гидроокиси рутения из растворов, содержащих его нитрозосоединения, легко образующиеся при выпаривании с азотной кислотой или царской водкой, так как из таких растворов осаждается только небольшой осадок черного цвета. Следует помнить, что от нитрозосоединений рутения освободиться очень трудно. Они не разрушаются хлором в кислых растворах и при кипячении с перекисью натрия в щелочных растворах. Нельзя также осаждать гидроокиси рутения из растворов, содержащих нитрозоамины рутения, легко образующиеся при кипячении с ам-

миаком и не разрушающиеся соляной кислотой. Из солянокислых растворов аминов рутения бикарбонат натрия выделяет лишь немного черного осадка.

Нитрозосоединения рутения количественно окисляются до  $\text{RuO}_4$  периодатом калия в сернокислой или азотнокислой среде. Все гидроокиси рутения проявляют большую склонность к переходу в коллоидное состояние, причем их почти невозможно освободить от адсорбированных ионов даже при многократном переосаждении. Гидроокись рутения трудно отделить от раствора центрифугированием, освободить от примеси солей и получить в определенном валентном состоянии.

Гидролитические методы определения платиновых металлов получили развитие в СССР благодаря работам Н. К. Пшеницына и С. И. Гинзбург, систематизировавшим и опробовавшим большинство известных в литературе методов [92].

На различных свойствах гидроокисей платиновых металлов основаны аналитические методы отделения платины от рутения, родия и иридия. Для разделения гидроокисей применяют известковое молоко, тетраборат натрия, щелочи, кислоты, гипобромит натрия, карбонат бария, бромат натрия, бикарбонат натрия, карбонат натрия, окись ртути и другие реактивы [50, 175, 562, 657, 754].

Простые и комплексные галогениды платиновых металлов при растворении в воде подвергаются гидролизу, о степени которого можно судить по изменению рН раствора соли по сравнению с чистой водой. В табл. 11 приведены данные Н. К. Пшеницына и С. И. Гинзбург [92] по измерению рН растворов комплексных хлоридов платиновых металлов.

Таблица 11

Гидролиз комплексных хлоридов платиновых металлов

Формула соединения	рН		
	вода	2 М раствор соли	
		в первый момент	через 2—3 мин. после растворения соли в воде
$\text{Na}_3[\text{RhCl}_6]$	5,43	5,45	0,02
$\text{Na}_2[\text{PtCl}_6]$	5,41	5,11	0,3
$\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$	5,42	5,17	0,25
$\text{Na}_2[\text{IrCl}_6]$	6,20	5,21	0,99
$\text{Na}_3[\text{IrCl}_6]$	5,96	5,92	0,04
$\text{Na}_2[\text{PdCl}_4]$	6,3	3,83	2,47
$\text{K}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$	5,38	3,33	2,03

При взаимодействии комплексных галогенидов платиновых металлов со щелочами, карбонатами или бикарбонатами при разных значениях рН раствора осаждаются нерастворимые в воде гидроокиси. В табл. 12 приведены данные по измерению рН осаждения гидроокисей платиновых металлов щелочью из 0,0094 М растворов их комплексных хлоридов.

Таблица 12

Условия осаждения гидроокисей платиновых металлов

Гидроокись	рН	
	комнатная температура	температура кипения
Родия (III) . . . . .	6,6—6,7	3,3—3,4
Иридия (III) . . . . .	7,4—7,6	5,0—4,9
Платины (II) . . . . .	5,9—7,4	3,8
Палладия (II) . . . . .	3,3	3,0
Рутения (III) . . . . .	3,2—3,5	Не определено
Иридия (IV) . . . . .	—	3,9—4

По данным Гилкрита и Уайчерса [304], осаждение нерастворимых гидроокисей платиновых металлов происходит при следующих значениях рН: гидроокиси рутения, родия и палладия осаждаются при рН 6, гидроокись иридия — при рН 4—6 и гидроокись осмия — при рН 1,5—6.

#### Выделение гидроокиси рутения из кислого раствора бикарбонатом натрия (метод Гилкрита)

Гидроокись рутения  $Ru_2O_5 \cdot 2H_2O$  как весовую форму рекомендуется осаждать по методу Гилкрита [301], который состоит в том, что солянокислый раствор четырехокиси рутения выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в воде и обрабатывают бикарбонатом натрия при рН 6 и температуре кипения. Черную гидроокись рутения количественно отделяют от раствора. При таком способе выделения гидроокись рутения не адсорбирует кремневую кислоту и почти не адсорбирует щелочи. Она легко и быстро фильтруется через бумажный фильтр, а если фильтр смочен солями аммония, то никаких потерь не наблюдается ни при сжигании фильтра, ни при прокаливании остатка в токе водорода. Метод Гилкрита — один из лучших весовых методов определения рутения. Абсолютная ошибка при навесках 0,1—0,15 г не превышает  $\pm 0,0005—0,0006$  г.

Содержание рутения не должно превышать 0,2 г в 150 мл раствора. Если раствор содержит спирт, то перед определением рутения прибавляют 5 мл свежеприготовленной хлорной воды и кипятят несколько минут. Можно спиртовой солянокислый раствор просто выпарить, причем длительного выпаривания следует избегать, так как при такой операции основная масса рутения переходит в трехвалентное состояние, а гидроокись трехвалентного рутения осаждается медленнее, чем гидроокись четырехвалентного рутения. Присутствие небольших количеств хлоридов щелочных металлов не влияет на определение рутения методом гидролиза, при наличии же больших количеств хлоридов щелочных металлов рекомендуется переосаждение гидроокиси рутения. Для этого гидроокись рутения растворяют в соляной кислоте и солянокислый раствор выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в воде и обрабатывают бикарбонатом натрия. Если в анализируемом образце содержится от 0,1420 до 0,1891 г Ru и до 10% KCl, то при двукратном переосаждении абсолютная ошибка в определении рутения не превышает  $\pm 0,0001$  г.

При весовом определении рутения большое значение имеет промывание осадка. Осадки, не промытые серноокислым аммонием, склонны к воспламенению, которое может носить взрывной характер и связано с переходом водной окиси рутения в безводную. Кроме того, нужно иметь в виду, что при горении фильтра легко происходят потери металла. Поэтому фильтр должен не гореть, а медленно обугливаться, что достигается обработкой осадка на фильтре солями аммония.

Также не рекомендуется смачивать фильтр серной кислотой, как часто делают перед прокаливанием осадков. Лучшие результаты получают при промывании осадка гидрокиси рутения горячим 1%-ным раствором серноокислого аммония (при промывании осадка только горячей водой ошибка в определении рутения повышается до 0,0052 г).

Для осаждения гидроокиси рутения используют чистую, фарфоровую чашку с неповрежденной поверхностью. К нагретому до кипения раствору прибавляют 10%-ный раствор бикарбоната натрия до начала коагуляции осадка. Затем вводят несколько капель бромкрезолпурпура и бикарбонат натрия до изменения цвета индикатора из желтого в пурпурно-красный. Раствор с осадком кипятят 5—6 мин.; осадок быстро отфильтровывают через бумажный фильтр. Фарфоровую чашку и стеклянную палочку обтирают влажной фильтровальной бумагой, которую присоединяют к осадку. Осадок на фильтре промывают сначала горячим 1%-ным, а затем 3—4 раза холодным 2,5%-ным раствором серноокислого аммония, переносят в кварцевый тигель, высушивают в сушильном

шкафу и осторожно сжигают в электрической печи или на газовой горелке. Остаток прокаливают 5—10 мин. в токе водорода и охлаждают в токе углекислого газа. Осадок можно прокаливать и дольше, так как прокаливание в токе водорода даже в течение часа не ведет к потерям металла. Обычно осадок прокаливают два раза и металл доводят до постоянного веса. Для определения полноты осаждения фильтрат и промывные воды выпаривают досуха. Окраска, вызванная индикатором, разрушается выпариванием с крепкой азотной кислотой, а азотная кислота удаляется выпариванием с крепкой соляной кислотой. В солянокислом растворе рутений обнаруживают тиомочевниной по голубой окраске раствора (тиомочевниной открывают 1 г Ru в 100 000 г раствора) или по розовой окраске тиосульфата натрия в аммиачном растворе.

Для качественной пробы сухой остаток смачивают несколькими каплями соляной кислоты, разбавляют в 5 раз и нагревают с несколькими кристалликами тиомочевнины.

### Выделение гидроокиси рутения из кислого раствора щелочью

Метод определения рутения осаждением его гидроокиси щелочью из раствора хлоридов применяют только в тех случаях, когда не требуется большой точности и нужна приблизительная оценка количества металла в растворе.

Для определения к раствору, содержащему хлориды рутения, прибавляют раствор едкого натра, и смесь выпаривают в тигле на водяной бане. Сухой остаток восстанавливают в токе водорода, а металл отмывают от солей горячей водой. Указанный метод дает завышенные результаты, что видно из следующих данных: взято 0,01 г Ru, получено — 0,0104, 0,0106, 0,0105, 0,0105 г. Это объясняется адсорбцией гидроокисью рутения кремневой кислоты.

### Выделение гидроокиси рутения нейтрализацией щелочного раствора

Руфф и Борнеман [657] выделяли гидратированную двуокись осмия нейтрализацией осмата натрия серной кислотой. Гилкрест [301] апробировал этот метод на рутении. Для определения Ru к раствору  $RuCl_3$  или  $(NH_4)_2[RuCl_6]$ , содержащему 0,01 г Ru в 1 мл, прибавляют раствор едкого натра до сильнощелочной реакции и оставляют на кипящей водяной бане на 1 час. Избыток щелочи нейтрализуют 2 N серной кислотой в присутствии фенолфталеина, после чего раствор снова выдерживают на водяной бане 1 час. Осадок гидроокиси рутения промывают 1%-ным раствором сернокислого аммония и про-

калывают в токе водорода. Метод дает завышенные результаты, что объясняется адсорбцией кремневой кислоты осадком гидроокиси рутения. Этого можно избежать, если выделять гидроокись рутения осаждением из кислого раствора.

### Выделение гидроокиси рутения из щелочного раствора спиртом

Спирт способствует осаждению гидроокиси рутения из щелочного раствора. Метод применяют для определения рутения в щелочном растворе рутената или, например, в тех случаях, когда четырехокись рутения поглощается щелочью и требуется определить количество рутения в таком растворе. Для определения Ru в щелочному раствору рутената натрия прибавляют этиловый спирт и раствор выпаривают досуха. Сухой остаток прокалывают в токе водорода, металл отмывают от солей горячей водой и вновь прокалывают в токе водорода. Метод не может быть рекомендован для точного определения рутения, поскольку гидроокись рутения плохо отделяется от раствора. Однако им иногда пользуются для определения рутения [212].

### Определение рутения в виде сульфидов

При взаимодействии соединений рутения с сероводородом\* или сульфидами металлов получают сульфиды рутения различного состава. Желтый сульфид  $Ru_2S_3 \cdot 2H_2O$  [712] получается при взаимодействии соединений трехвалентного рутения с сернистым натрием, черный сульфид рутения  $RuS_2$  осаждается сероводородом или сернистым аммонием из раствора  $K_2[RuCl_6]$  или других соединений рутения при  $90^\circ$  [145].

Желто-коричневый сульфид рутения  $RuS_3$  не количественно осаждается из раствора  $K_2[RuCl_6]$  сероводородом при  $0^\circ$  [145]. Зеленый коллоидный раствор шестисернистого рутения, содержащий отрицательно заряженные коллоидные частицы [411, 415], получают при обработке избытком сернистого аммония продукта его взаимодействия с соединениями четырехвалентного рутения при  $0^\circ$ . Сульфид рутения  $RuS_2$  получен в кристаллическом состоянии, и его кристаллическая структура соответствует структуре пирита [12, 236, 583, 594]. Термодинамические свойства дисульфида рутения см. [439].

В аналитической практике иногда приходится иметь дело с желто-коричневой смесью сульфидов трех- и четырех-

\* Аналитические схемы разделения металлов, основанные на применении сероводорода, см. [248].

валентного рутения, в которой отношение рутения к сере колеблется от 2,25 до 3,5 [50]. Смесь сульфидов рутения осаждается, например, из раствора тетра- и трихлорида рутения, если сероводород пропускают в течение нескольких часов. Четырехокись рутения с сероводородом образует черный осадок неопределенного состава.

Соли сероводородной кислоты с соединениями трехвалентного рутения в кислой среде образуют сульфид трехвалентного рутения, с соединениями четырехвалентного рутения в нейтральной или слабощелочной среде — сульфиды четырехвалентного рутения.

По данным отдельных авторов [436], сульфиды рутения, содержащие серы больше, чем это соответствует формуле  $RuS_2$  — неустойчивые соединения, которые не могут быть выделены из раствора. Сульфиды рутения выделяют из растворов в виде мелкодисперсных осадков, быстро окисляющихся влажным воздухом, в сухом воздухе они более устойчивы. Царская водка переводит сульфиды рутения в сульфаты четырехвалентного рутения, гипохлориты натрия и калия быстро растворяют сульфиды рутения при нагревании и медленно — при 20°. (Гипобромит натрия окисляет медленнее, чем гипохлорит калия [123].)

Сульфиды рутения следует прокалывать очень осторожно, так как они частично возгораются. Чтобы уменьшить потери при прокаливании сульфидов, рекомендуется обработать сульфид дымящейся азотной кислотой. Эту операцию следует вести осторожно, чтобы избежать разбрызгивания кислоты. При обработке азотной кислотой сера окисляется в серную кислоту, а последняя удаляется при прокаливании. Если обработка азотной кислотой не производится, то фильтр с осадком сульфида высушивают и осторожно прокалывают на воздухе для окисления серы в сернистый газ. Остаток прокалывают в токе водорода и охлаждают в токе углекислого газа, чтобы избежать ошибок, связанных с поглощением водорода металлом. Важно охлаждать металл в токе углекислого газа, особенно в тех случаях, когда определяют небольшие количества рутения.

По данным Г. А. Медведевой [66], сульфиды благородных металлов по относительной растворимости можно расположить в следующий ряд:  $Ir_2S_3$ ,  $Rh_2S_3$ ,  $PtS_2$ ,  $Ru_2S_3$ ,  $OsS_2$ ,  $PdS_2$ ,  $Au_2S_3$ , причем наиболее растворим сульфид иридия. Сульфиды иридия, родия, платины и рутения при pH 3 и 10-минутном кипячении осаждают сульфиды осмия, палладия и золота, что имеет значение как для технологического процесса разделения благородных металлов, так и для их определения. Особенно большое значение имеет отделение осмия, палладия и золота от платины.

Сульфиды благородных металлов делятся на три группы. К первой группе относятся сульфиды палладия и золота, которые осаждаются сероводородом из холодных слабокислых растворов. Ко второй группе относится сульфид платины, который занимает промежуточное положение между сульфидами первой и третьей групп (сульфиды иридия, родия и рутения, которые осаждаются сероводородом из горячих сильно-кислых растворов) [66].

Осаждение рутения в виде сульфидов можно проводить как из кислых, так и из слабощелочных растворов.

Из кислых растворов сульфиды рутения осаждают сероводородом, сернистым аммонием и многосернистым аммонием, из слабощелочных растворов — сернистым натрием.

Метод рекомендуется для количеств рутения не больше 0,25 г.

Если в анализируемом материале содержится больше 0,2 г Ru, то можно применять комбинированный метод, согласно которому большая часть рутения осаждается в виде аммонийной соли. Оставшийся в растворе рутений осаждается многосернистым аммонием в виде сульфида [673].

### Осаждение сернистым натрием

Сульфид рутения  $Ru_2S_3 \cdot 2H_2O$  как весовую форму осаждают сернистым натрием из аммиачного раствора трихлорида рутения в присутствии уксусной кислоты и уксуснокислого натрия при температуре кипения [712].

Все металлы платиновой группы также осаждаются сернистым натрием из растворов их солей в виде сульфидов, состав которых приведен в табл. 13.

Сульфид осмия в условиях осаждения других платиновых металлов осаждается не количественно.

Таблица 13

Условия осаждения сульфидов платиновых металлов

Формула сульфида	Фактор пересчета	Сернистый натрий, 2 N раствор	Уксусная кислота	Уксуснокислый аммоний, г	Реакция среды
$PtS_2 \cdot 5H_2O$	0,5588	Избыток	4 N раствор	5—10	Слабощелочная
$Ir_2S_3 \cdot 10H_2O$	0,583	»	То же	Без веса	Кислая
$Rh_2S_3 \cdot 3H_2O$	0,5225	»	Избыток 5 N раствора	Избыток	»
$PdS \cdot 2H_2O$	0,6108	»	4 N раствор	Немного	»
$Ru_2S_3 \cdot 2H_2O$	0,6064	»	Избыток 8 N раствора	5—10	»

Для весового определения рутения к аммиачному раствору соединений трехвалентного рутения прибавляют сернистый натрий, уксусную кислоту и уксуснокислый аммоний в количествах, указанных в табл. 13.

Раствор кипятят 1—2 мин., охлаждают и снова кипятят. После охлаждения раствора осадок сульфида рутения переносят на стеклянный фильтр № 4, промывают водой, спиртом и эфиром, сушат 30 мин. в вакуумэксикаторе и взвешивают. Сульфид пересчитывают на металл по факторам, приведенным в табл. 13.

### Осаждение сероводородом

Для осаждения сульфида рутения из комплексных хлоридов трех- и четырехвалентного рутения поступают следующим образом. Нагретый до кипения раствор соли рутения, содержащий 7—8 мл концентрированной соляной кислоты в 100 мл раствора, насыщают сероводородом. После непродолжительного кипячения происходит количественное осаждение сульфида рутения, который промывают на фильтре разбавленным раствором соляной кислоты и горячей водой. Осадок высушивают и прокаливают в токе водорода [579]. Некоторые авторы рекомендуют осаждать сульфид рутения сероводородом в спиртовой солянокислой среде. Осаждение сульфидов рутения  $H_2S$  и  $NaSH$  см. [535]. Из раствора соли, содержащей ион  $[RuCl_5H_2O]^{3-}$ , рутений количественно осаждается сероводородом [468].

### Осаждение сернистым аммонием

Сернистый аммоний количественно осаждает сульфид рутения из большинства его соединений. Трехвалентный рутений с сернистым аммонием образует сульфид, частично растворимый в избытке сернистого аммония, причем раствор окрашивается в желтый цвет.

### Осаждение многосернистым аммонием

Многосернистый аммоний в присутствии гидрата окиси аммония осаждает рутений из солянокислого раствора [579].

Для определения рутения солянокислый раствор четырехокиси рутения выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 2%-ной соляной кислоте, раствор в течение 10 мин. кипятят с избытком аммиака и многосернистого аммония. После подкисления соляной кислотой раствор с осадком кипятят до полной коагуляции сульфида рутения. Затем осадок промывают горячей водой и насыщенным раствором хлористого аммония высушивают, сжигают при температуре не выше  $200^\circ$ .

прокаливают в токе водорода и охлаждают в токе углекислого газа.

Для определения рутения комбинированным методом к насыщенному солянокислому раствору, содержащему хлориды рутения, прибавляют кристаллический хлористый аммоний. Осадок хлорорутенеата аммония промывают насыщенным раствором хлористого аммония и прокаливают в токе водорода. Бледно-коричневый фильтрат и промывные воды объединяют и обрабатывают аммиаком и многосернистым аммонием, как указано выше. Сульфид рутения прокаливают сначала на воздухе, затем в токе водорода.

### **Осаждение тиомочевиной**

Осаждение платиновых металлов тиомочевиной, описанное Поллардом [617], было использовано Н. К. Пшеницыным и И. В. Прокофьевой [100] для разработки количественного метода определения платины, палладия, родия, рутения и иридия.

При навесках, содержащих от 0,00393 до 0,00786 г Ru, ошибка в определении рутения не превышает  $\pm 0,00002$ — $0,00001$  г. Осаждению платиновых металлов тиомочевиной не мешают небольшие количества железа, никеля и селена, частично осаждаются тиомочевиной медь, олово и свинец.

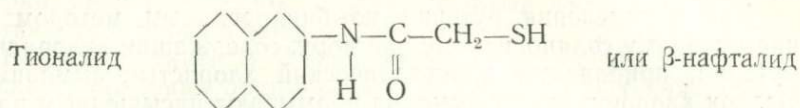
Для производства анализа раствор комплексных хлоридов платиновых металлов, содержащий 0,1 мг Me в 1 мл, выпаривают с серной кислотой до густых паров  $SO_3$ . Сухой остаток растворяют в воде, прибавляют тиомочевину (в кристаллах), взятую в избытке по сравнению с теоретически рассчитанным количеством, и концентрированную серную кислоту. Сульфиды платиновых металлов выделяют при 120—140°. Раствор разбавляют и фильтруют через фильтр с красной лентой, осадок высушивают и прокаливают в токе водорода.

### **Определение рутения в виде тионалидного комплексного соединения**

Тионалидное комплексное соединение рутения как весовая форма имеет большое значение в аналитической химии этого элемента, хотя состав соединения не определен.

Тионалидом можно определить до 1 г Ru в 10 000 г раствора. Комплексное соединение осаждают из 0,2—0,5 N солянокислого раствора при температуре кипения. Абсолютная ошибка при навеске в 10 мг не превышает  $\pm 0,02$  мг. Метод широко применяют в аналитической практике; он может быть рекомендован как один из лучших весовых методов определе-

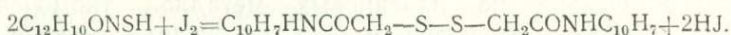
ния рутения после отделения его от остальных элементов в виде четырехоксида [649].



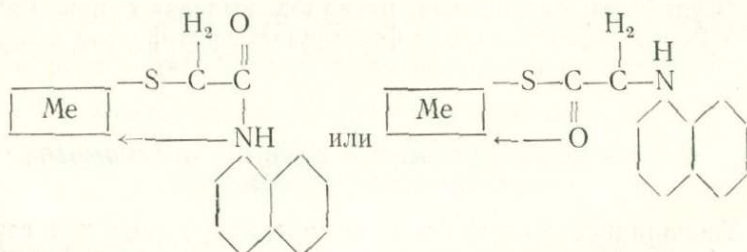
тиогликолевой кислоты с металлами платиновой группы в нейтральных, кислых и аммиачных растворах образует осадки разного цвета. Рутений и осмий дают коричневые осадки, палладий — желтый, родий — оранжевый, иридий и платина — светло-желтый.

Спиртовой раствор трихлорида рутения со спиртовым раствором тионалида образует коричневый осадок, в котором отношение рутения к тионалиду равно 1:2. Состав осадка, по-видимому, соответствует формуле  $[Ru(C_{12}H_{10}ONS)_2]$  [274, 649].

Тионалид обладает восстановительными свойствами и количественно окисляется иодом в дитионалид. Реакция протекает в соответствии с уравнением [744]:



Поэтому можно допустить, что тионалид восстанавливает рутений до двухвалентного состояния и присоединяется к центральному атому за счет замещения водорода сульфгидрильной группы, что хорошо согласуется со строением тионалидных комплексных соединений других элементов. Известно, что тионалид образует устойчивые комплексные соединения с солями металлов, которым приписывается следующее строение:



Комплексное соединение родия с тионалидом, аналогичное соединению рутения, соответствует составу неэлектролита и имеет формулу  $[Rh(C_{12}H_{10}NOS)_3]$  [255]. Определение Rh см. [445], Pb [215].

Лучшие количественные результаты дает осаждение рутения спиртовым или уксуснокислым раствором тионалида из

0,2—0,3 N солянокислого раствора. Лучший поглотитель четырехоксида рутения — холодный 3%-ный раствор перекиси водорода. В этом случае осаждение можно вести при более высокой кислотности. Потери рутения и плохая коагуляция тионалидного комплексного соединения происходит в том случае, когда в перекись водорода в качестве стабилизатора прибавляют ацетанилид. Следует иметь в виду, что тионалид реагирует с перекисью водорода с образованием белого вещества; поэтому перед прибавлением тионалида, раствор, из которого осаждаются рутений, необходимо кипятить до полного разложения перекиси водорода. Радиометрическое определение полноты осаждения рутения тионалидом, проведенное при помощи изотопа  $Ru^{106}$ , показало полноту осаждения рутения [649]. Поэтому, применяя избыток тионалида, практически можно не проверять полноту осаждения. Хлористый натрий, винная кислота и роданистый калий не мешают определению рутения тионалидом. Объем раствора, из которого производится осаждение рутения тионалидом, а также природа и количество кислоты не влияют на весовое определение рутения тионалидом.

Роджерс, Бимиш и Руссель [649] делали попытку отгонять четырехокись рутения в подкисленный горячий раствор тионалида. При этом немедленно происходило осаждение тионалидного соединения рутения. Авторы не рекомендуют такой метод вследствие механических затруднений, связанных с извлечением соединения из поглотительных колб и с необходимостью подогревать растворы. Если в качестве поглотителя четырехоксида рутения применяют 10%-ный раствор едкого натра, то его необходимо сильно подкислить, выпарить на водяной бане, отфильтровать от соединений кремния, а рутений осадить тионалидом при pH 0,2—4. Определение рутения в таком растворе приведено в табл. 14.

Метод дает удовлетворительные результаты, но значительно более трудоемок, так как связан с длительным выпариванием раствора.

Роджерс, Бимиш и Руссель пытались поглощать четырехокись рутения подкисленным 10%-ным раствором иодистого калия, но в этом случае удовлетворительных результатов не было получено.

Ошибка в определении рутения тионалидом зависит от природы и концентрации кислоты. При 6,66—14,85 мг Ru

Таблица 14

Чувствительность тионалидного метода определения рутения

Взято Ru	Получено Ru	Ошибка
мг		
10,18	10,27	+0,09
11,41	11,35	-0,06

в анализируемом образце и осаждении его из солянокислого раствора (0,1—0,4 мл HCl уд. в. 1,19 в 50—150 мл воды) ошибка в определении рутения не превышает  $\pm 0,04$ —0,06 мг. При большей концентрации соляной кислоты ошибка повышается до  $\pm 0,09$ —0,29 мг.

При осаждении рутения тионалидом из азотнокислого раствора (0,5—0,6 мл HNO<sub>3</sub> уд. в. 1,14 в 60—175 мл воды) ошибка в определении рутения не превышает  $\pm 0,40$ —0,47 мг.

При более высокой концентрации азотной кислоты ошибка достигает —0,9 мг. Введение в солянокислый раствор 6 г хлористого натрия практически не влияет на осаждение рутения тионалидом. При определении рутения тионалидом в растворе (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>[RuCl<sub>6</sub>] в 0,6 N HCl, содержащем 10,0 мг Ru, ошибка составляет  $\pm 0,02$  мг.

Применение тионалида в аналитической химии и продукты взаимодействия тионалида с другими элементами описаны Бергом [181, 182].

Для определения рутения образцов, содержащий примерно 10 мг Ru, переводят в сульфат многократным выпариванием раствора с серной кислотой. Сульфат рутения окисляют в специальном аппарате 25 мл 10%-ного раствора бромата натрия в сернокислой среде. Четырехокиси рутения поглощают 3%-ным раствором перекиси водорода (в первую поглотительную склянку помещают 35 мл перекиси водорода, во вторую — 15 мл). Содержимое поглотительных колб переливают в сосуд на 150 мл, прибавляют 0,6 мл концентрированной соляной кислоты, а раствор кипятят до полного прекращения выделения газа. Тионалид, взятый в избытке по сравнению с теоретически рассчитанным количеством, растворяют в 3 мл спирта и добавляют к раствору, содержащему соединения рутения в 0,2—0,5 N соляной кислоте. Раствор кипятят до полного осаждения тионалидного комплекса рутения. Коричневый осадок промывают этиловым спиртом для растворения избытка тионалида и высушивают при 110°. Осадок смачивают водой, покрывают в беззольным фильтром и сжигают сначала на воздухе, затем в токе водорода. Металл охлаждают в токе водорода и взвешивают.

Для проверки полноты осаждения рутения тионалидом фильтрат обрабатывают сернокислым раствором бромата натрия в аппарате для получения четырехокиси рутения, которая поглощается соляной кислотой (1:1), свеженасыщенной сернистым газом. Солянокислый раствор выпаривают до 0,2 мл и проводят качественную реакцию с тиомочевинной.

## *Определение рутения в виде металла*

Рутений восстанавливается из растворов его соединений магнием, цинком, медью и некоторыми другими металлами.

Восстановление магнием лучше всего происходит в солянокислом растворе в присутствии уксуснокислого аммония при длительном нагревании на водяной бане [590]. Для конечного определения рутения в осмистом иридии в качестве восстановителя часто применяют магний [486].

Восстановление соединений рутения цинком в солянокислой среде сопровождается появлением лазурно-голубой окраски, отличающей рутений от других металлов платиновой группы.

Аммонийные соли комплексных хлоридов платины, родия и рутения количественно восстанавливаются медью в солянокислой среде, в то время как осмия восстанавливается всего около 1% [150].

Было предложено [141] применить цинк и магний для определения рутения в фильтрате после выделения в осадок  $K_3[Rh(NO_2)_6]$ . Для определения рутения фильтрат обрабатывают 10%-ной соляной кислотой и выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в воде, к раствору прибавляют 33%-ный раствор едкого натра и затем спиртом при нагревании осаждают гидроокись рутения.

Черный аморфный осадок отфильтровывают, промывают спиртом и растворяют в горячей разбавленной соляной кислоте. Из раствора хлоридов рутений осаждают магнием или цинком. Осадок металла прокаливают в токе водорода, охлаждают в токе углекислого газа, отмывают от солей, вновь прокаливают и взвешивают.

## *Определение рутения в хлоридах*

Трихлорид рутения возгоняется с образованием двух аллотропических форм — черной и коричневой [376].

Черная форма — это блестящие кристаллы, довольно инертные и мало растворимые в воде, соляной кислоте и этиловом спирте. Коричневая форма — это гигроскопичное, более активное кристаллическое вещество, растворимое в воде, соляной кислоте и этиловом спирте.

Метод определения заключается в том, что материал, содержащий рутений, подвергают сухому хлорированию при  $700^\circ$ . Перед внесением анализируемого материала трубку для хлорирования наполняют хлором, высушенным над концентрированной серной кислотой и фосфорным ангидридом. (В противном случае рутений может окисляться до четырехоксида). Продукт реакции охлаждают в токе хлора. Продолжительное хлорирование при  $700^\circ$  превращает металлический

рутений в летучий трихлорид рутения, большая часть которого при комнатной температуре кристаллизуется на стенках реакционной трубки. Сублимат — это смесь черной и коричневой аллотропических форм трихлорида рутения, которые можно собрать и взвесить. Ошибка определения не превышает 0,2%.

Для определения рутения в солянокислом растворе, последний выпаривают досуха во взвешенном тигле. Сухой остаток восстанавливают в токе водорода, а металл несколько раз промывают горячей водой [303].

Если четырехокись рутения поглощается спиртовым солянокислым раствором, то аликвотную часть раствора выпаривают досуха в фарфоровом тигле на водяной бане; сухой остаток прокаливают в токе водорода. Если четырехокись рутения поглощается водным раствором соляной кислоты, то аликвотную часть раствора переносят пипеткой в разбавленный раствор спирта. К спиртовому раствору, окрашенному в черный цвет, прибавляют несколько капель соляной кислоты, а раствор выпаривают в платиновом тигле на водяной бане. Сухой остаток восстанавливают в токе водорода и взвешивают.

Для определения рутения в техническом хлориде [167], содержащем соединения трех- и четырехвалентного рутения, 4 г технического хлорида растворяют в 200 мл 37%-ной соляной кислоты. 5 мл раствора помещают в длинную стеклянную трубку, через которую пропускают ток водорода. После вытеснения воздуха трубку в течение примерно 30 мин. нагревают до красного каления, затем охлаждают и взвешивают с металлическим рутением.

## ОБЪЕМНЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РУТЕНИЯ

Объемные методы определения рутения характеризуются отсутствием данных относительно подготовки растворов, содержащих рутений в определенном валентном состоянии. Из описанных в литературе методов очень мало таких, которые можно было бы применить к растворам, содержащим платиновые металлы, рудам, концентратам или природным сплавам. Современные методы [198, 516] почти не изучены. Критическая оценка объемных методов определения рутения дана Бимишем [172]. Из объемных методов определения рутения следует назвать титрование комплексных галогенидов четырехвалентного рутения хлористым оловом [398]. При этом происходит восстановление рутения до трехвалентного состояния, а избыток двухвалентного олова оттитровывается иодом в присутствии крахмала. Метод неудовлетворительный, так как рутений частично восстанавливается до более низких валентных состояний. Разработан метод объемного определения

рутения, основанный на титровании иода, выделившегося из иодистого калия при восстановлении четырехвалентного рутения в трехвалентный рутений, тиосульфатом натрия [230]. Наконец, комплексные галогениды четырехвалентного рутения восстанавливаются треххлористым титаном [230]. Количественное восстановление четырехвалентного рутения в трехвалентный рутений треххлористым титаном происходит [96] только в том случае, если раствор предварительно подвергают хлорированию. Из приведенных примеров следует, что все методы объемного определения рутения основаны на титровании его галлоидных соединений. Поэтому именно в данной главе приводится краткое описание галлоидных соединений рутения.

### *Галлоидные соединения рутения*

Комплексные галогениды трех- и четырехвалентного рутения, особенно комплексные хлориды,— наиболее важный класс соединений рутения, с которым приходится иметь дело каждому аналитику как в процессе систематического хода анализа, так и при разработке новых аналитических методов. К таким соединениям относятся следующие:  $\text{Me}_2[\text{RuOHCl}_5]$ ,  $\text{Me}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$  и  $\text{Me}_2[\text{RuCl}_6]$ . Первые два соединения одно время считались изомерами [212].  $\text{K}_2[\text{RuOHCl}_5]$  или  $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_{10}\text{O}] \cdot \text{H}_2\text{O}$  называют пентахлорорутенеатом калия. Это соединение диамагнитно или слабо парамагнитно; его кристаллическая структура соответствует двухъядерному оксосоединению, в котором два атома рутения линейно связаны мостиком из кислорода. В тетрагональной элементарной ячейке обнаружено восемь ионов калия, два комплексных аниона и две молекулы воды, что отвечает формуле  $\text{K}_4[\text{Cl}_5\text{RuORuCl}_5] \cdot \text{H}_2\text{O}$  [533]. Размеры тетрагональной ячейки такие:  $a = 7,10 \text{ \AA}$ ,  $c = 16,95 \text{ \AA}$ ; расстояние  $\text{Ru—O}$  составляет  $1,80 \text{ \AA}$ ,  $\text{Ru—Cl} = 2,34 \text{ \AA}$ ,  $\text{Cl—Cl} = 3,76 \text{ \AA}$  и  $\text{K—Cl} = 3,14 \text{ \AA}$ . Атом кислорода занимает общую для двух октаэдров вершину, остальные вершины октаэдров заняты атомами хлора. Ионы калия и молекулы воды расположены в тетраэдрических и октаэдрических пустотах.

Сохраняется ли двухъядерная структура в растворах, неизвестно. Возможно, что именно ее наличием и объясняется устойчивость соединений указанного типа в солянокислом растворе. Впредь, до подтверждения двухъядерной структуры в растворах, считаем возможным называть эти соединения пентагалогеногидроксирутенеатами и обозначать принятой ранее формулой  $\text{K}_2[\text{RuOHG}_5]$ . Эти соединения устойчивы на воздухе, мало растворимы в воде и хорошо растворимы в соляной кислоте. Термическая устойчивость настолько велика,

что отщепление воды и хлористого водорода начинается только при 275°. При 500° начинает выделяться хлор. В токе HCl при 560° образуется  $K_2[RuCl_5]$ , или  $\gamma$ -соль. При длительном нагревании пентагалогенрутенеата в токе сухого хлористого водорода образуется смесь продуктов, близкая по составу к  $K_4[Ru_2Cl_9O]$  [212].

Пентабромогидроксирутенеаты лучше растворимы в воде, чем пентахлорогидроксирутенеаты [212]. Растворимость гидроксидов и гидроксидбромидов уменьшается при переходе от солей калия к солям цезия. Хлор и бром не замещают гидроксильную группу и не окисляют соединений указанного типа. Соли калия и рубидия часто бывают неоднородными и дают завышенные результаты по содержанию металла и хлора. Соли рубидия, цезия и аммония см. [345, 354].

$Me_2[RuCl_6]$  называют гексахлорорутенеатами. Известны соли  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $Rb^+$  и  $Cs^+$ . Эти соединения парамагнитны. Магнитный момент  $K_2[RuCl_6]$  равен 3,07 боровских магнетона, что соответствует двум неспаренным электронам и характеризуется  $d^2sp^3$  гибридизацией.  $K_2[RuCl_6]$  изоструктурен  $K_2[PtCl_6]$ . Размеры кубической решетки  $K_2[RuCl_6]$ :  $a = 9,728 \pm 0,001 \text{ \AA}$ , расстояние  $Ru - Cl = 2,29 \pm 0,04 \text{ \AA}$  [133].

Комплексные гексахлорорутенеаты этого типа трудно получить в чистом виде. Они, как правило, загрязнены аквопентахлорорутениатами трехвалентного рутения и гидроксисолями четырехвалентного рутения. Термическое разложение гексахлорорутенеатов начинается при 500° [212].

Все соединения указанного типа окрашены в цвета от темно-коричневого до зеленовато-черного. В водных и солянокислых растворах они легко гидролизуются и переходят в пентахлорогидроксирутенеаты металлов, причем наименее устойчива по отношению к гидролизу аммонийная соль.  $K_2[RuH_2OCl_5]$ , или пентахлороакворутениат калия — красные октаэдрические кристаллы, растворимые в воде и устойчивые до 140°; при 180° начинает отщепляться вода, а при 250° в токе хлористого водорода наступает полное обезвоживание соли и образуется  $K_2[RuCl_5]$ , или  $\beta$ -соль. По данным Гутбира,  $\gamma$ - и  $\beta$ -соли идентичны [358]. Соединение слабо парамагнитно, его водные растворы сильно гидролизованы. Предполагалось, что гидролиз протекает аналогично гидролизу хлорного железа и возможно образование коллоидных растворов, что, однако, впоследствии не подтвердилось [287]. Отдельными авторами предполагалось, что  $K_2[RuH_2OCl_5]$  можно трактовать как  $2K_2[RuCl_5] \cdot 3H_2O$  [397].

$K_2[RuH_2OCl_5]$  не окисляется в 2 N растворе HCl, хлор окисляет его в  $K_2[RuOHCl_5]$ , водород под давлением восстанавливает до металла [45].

Из смеси рутения и родия, восстановленных из аквосолей, рутений не окисляется до четырехокиси в токе кислорода при 750°. (Металлический рутений в этих условиях окисляется.) Аналогичные соединения рутения аквосоли образуют осмий, родий, иридий, индий, таллий, хром, молибден, марганец, железо и алюминий [212].

$\text{Me}_3[\text{RuCl}_6] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{Me} = \text{K}^+, \text{Na}^+$  или  $\text{NH}_4^+$ , а  $x = 1$  или 12 для соли натрия. Соединения этого типа получают насыщением водного раствора  $\text{Me}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$  хлористым водородом при охлаждении льдом. Синтез их не всегда удается. Особенно трудно получить натриевую соль, которая плавится при температуре около 36° и обезвоживается при 130°. Соединения этого типа изоморфны соответствующим соединениям иридия, родия, хрома, молибдена, индия и таллия [212]. Соединения  $\text{Me}_2[\text{RuH}_2\text{O}\Gamma_5]$  и  $\text{Me}_2[\text{Ru}\Gamma_5]$ , где  $\text{Me} = \text{NH}_4^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+$ , а  $\Gamma = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$  описаны многими авторами [144, 353, 354, 392, 394, 456, 643, 717].

### **Иодометрическое титрование продуктов взаимодействия $\text{RuO}_4$ с галогидоводородными кислотами**

На основании иодометрического титрования Руф и Видик [659] показали, что 9—9,5%-ная соляная кислота при нагревании восстанавливает четырехокись рутения в соединениях четырехвалентного рутения. 33%-ная бромистоводородная кислота восстанавливает четырехокись рутения до соединений четырехвалентного рутения за 30 мин. и до соединений трехвалентного рутения за 90 мин. [659]. При других концентрациях бромистоводородной кислоты наблюдается медленное изменение валентности во времени, и образуется смесь галогенидов рутения разной валентности.

Взаимодействие иодистого водорода с четырехокисью рутения сопровождается взрывом. При этом происходит восстановление рутения до трехвалентного состояния. Для определения валентности рутения в колбу I (рис. 3) помещали четырехокись рутения и соляную кислоту, в колбу II — 9%-ный раствор иодистого калия, а в колбу III — тиосульфат натрия.

Колбу I оставляли при комнатной температуре на 1 час, затем ее полчаса нагревали на водяной бане в токе углекис-

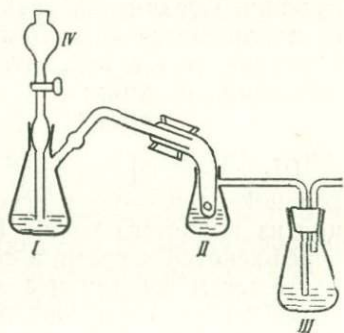


Рис. 3. Аппарат для получения кристаллической  $\text{RuO}_4$

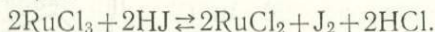
слога газа. Раствор в колбе II охлаждали льдом, а в колбе I нагревали до кипения. Через определенные промежутки времени из колбы II отбирали пробу, а иод оттитровывали 0,1 N раствором тиосульфата натрия.

Опыты по определению валентности рутения в соединении, полученном в результате восстановления четырехоксида рутения бромистоводородной кислотой, проводили в аппарате, изображенном на рис. 3, по методике, описанной выше для определения валентности рутения в соединении, полученном при восстановлении четырехоксида рутения соляной кислотой.

### ***Иодометрическое титрование хлоридов четырехвалентного рутения***

Соединения четырехвалентного рутения восстанавливаются иодистым калием до соединений трехвалентного рутения. Простые хлориды четырехвалентного рутения труднее поддаются иодометрическому титрованию. Их нужно титровать в отсутствие воздуха. Шарона [212] считает, что можно достичь удовлетворительных результатов, быстро титруя хлориды на воздухе в присутствии хлороформа.

По данным Кроуэла и Джоста [230], восстановление хлорида четырехвалентного рутения иодистым калием в 2 N соляной кислоте с последующим титрованием гипосульфитом натрия с крахмалом дает совпадающие результаты. Титрование можно подвергать гидроксохлориды и гидроксобромиды рутения. Соединения трехвалентного рутения дальше не восстанавливаются иодистым калием. Голл и Леман [289] предполагали, что в концентрированном растворе наблюдается обратимая реакция:



Шарона [212] показал, что  $\text{K}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$  в нейтральной и в солянокислой среде в течение нескольких минут не выделяет иод из иодистого калия. Выделение иода начинается только через некоторое время и связано, по данным автора, не с окислительным действием соединений трехвалентного рутения, а с окислением иодистоводородной кислоты кислородом воздуха, причем процесс окисления ускоряется каталитическим действием соединений рутения.

Голл и Леман [290] определяли иодометрическим методом рутений в растворах, содержащих хлориды четырехвалентного рутения.

Для определения рутения в растворе  $\text{K}_2[\text{RuOHCl}_5]$  0,2 г соли растворяли в 100 мл воды. К раствору прибавляли 15 мл 2 N соляной кислоты, 0,5 г иодистого калия, не содержащего свободного иода, и 3 мл хлороформа или бензола. После взбалтывания раствора иод оттитровывали 0,1 N раствором

тиосульфата натрия. В присутствии крахмала конечная точка титрования отчетливо не видна (табл. 15).

Таблица 15

Иодометрическое титрование  $K_2[RuOCl_5]$

Навеска соли	Ru	Тиосульфат натрия, мл 0,1 N раствора	J : Ru
0,1984	0,0546	5,5	1,02
0,2053	0,0560	5,55	1,00
0,1893	0,1518	5,10	1,00
0,1951	0,0532	5,20	1,02
0,2130	0,0585	5,70	0,99

**Иодометрическое титрование солянокислого раствора  $RuO_4$  хлористым оловом**

Хлористое и бромистое олово восстанавливают соединения трехвалентного рутения. Состав продуктов реакции не исследован.

$K_2[RuNOCl_5]$  в солянокислой среде в присутствии хлористого калия восстанавливается хлористым оловом до соединений, не понятных с точки зрения координационной теории, соответствующих формуле  $Ru_2H_2NOCl_3 \cdot 2HCl \cdot 2KCl$  [196]. Бромистое олово восстанавливает соединения четырехвалентного рутения в соединении трехвалентного рутения общей формулы  $MeRuBr_4 \cdot xH_2O$ , где Me — ионы аммония, рубидия и цезия;  $x$  — для соли аммония равен двум, для солей рубидия и цезия — четырем [201, 202].

Хлориды рутения окрашиваются после восстановления хлористым оловом в бледный желто-коричневый или розовый цвет, хлориды иридия — в желто-оранжевый, хлориды платины — в коричневый, хлориды палладия — в кирпично-красный и хлориды трехвалентного золота — в сине-черный [701]. Хлористое олово применяют для фотометрических определений платиновых металлов [550].

Для определения рутения в растворе его хлоридов четырехокись рутения поглощают концентрированным раствором соляной кислоты, охлаждаемой льдом. Если четырехокись рутения получали окислением хлором, то последний удаляют кипячением, и после охлаждения прибавляют избыток 0,05 N раствора хлористого олова. Цвет раствора из коричнево-красного становится светло-красным или розовым. Избыток хлористого олова оттитровывают 0,1 N раствором иода [398].

Метод не точен и рекомендуется лишь для приблизительной оценки небольших количеств рутения в растворе.

Количество хлористого олова, необходимого для восстановления рутения при титровании, всегда оказывается ниже теоретически рассчитанного и результаты определения рутения оказываются заниженными.

#### МЕТОДЫ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ

Потенциометрические методы определения рутения основаны либо на окислении соединений рутения до трех- или четырехвалентного состояния сульфатом четырехвалентного церия, либо на восстановлении соединений четырехвалентного рутения треххлористым титаном или сульфатом двухвалентного хрома [230, 782].

Первый метод был применен для изучения окисления рутениоцианида калия в рутеницианид [238]. Результаты титрования приведены на рис. 4.

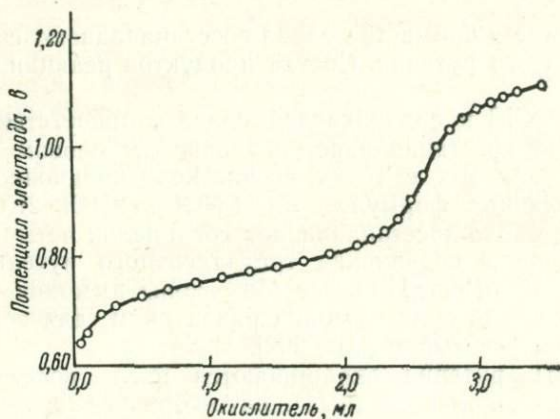
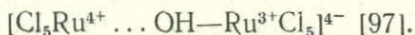


Рис. 4. Потенциометрическое титрование  $K_4[Ru(CN)_6]$  аммонийным сульфатом церия.

Метод титрования треххлористым титаном 0,7—0,8 N солянокислого раствора бурой соли, содержащей ион  $[RuOHCl_5]^{2-}$  дает хорошие результаты [96]. Определение рутения можно вести по двум скачкам потенциала. Первый скачок сопровождается изменением окраски раствора из буро-красной в красно-черную и соответствует прибавлению половины эквивалентного количества восстановителя к раствору титруемой соли. Равновесие устанавливается за несколько минут. В этой точке, по данным авторов, образуется промежуточное соединение трех- и четырехвалентного рутения, которое мож-

но трактовать как сверхкомплексное или двухъядерное, что соответствовало бы формуле:



Промежуточное соединение не было обнаружено предыдущими авторами, так как оно разрушается в 2*N* растворе HCl.

Двухъядерная структура подтверждается строением кристаллической решетки  $\text{K}_2[\text{RuOHCl}_5]$  [533].

Второй скачок потенциала соответствует полному восстановлению четырехвалентного рутения в трехвалентный. Через 2—3 часа раствор становится желтым, устанавливается равновесие и образуется ион  $[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]^{2-}$ .

По первому скачку потенциала рутений определяют более точно, чем по второму. При навесках, содержащих от 0,0048 до 0,0076 г Ru, ошибка определения не превышает  $\pm 0,001$ — $0,0003$  г, если считать по первому скачку потенциала, и  $\pm 0,0003$ — $0,0004$  г, если считать по второму скачку потенциала.

Можно вести потенциометрическое титрование при 60—80° и определять рутений по двум скачкам потенциала. Состав продуктов восстановления иона  $[\text{RuOHCl}_5]^{2-}$  зависит от концентрации соляной кислоты. В 2 *N* растворе HCl происходит восстановление до  $[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]^{2-}$ , в более разбавленных растворах образуется промежуточное соединение [96, 97]. Наличие в растворе этих соединений подтверждается спектрофотометрическими данными, приведенными в табл. 16.

Таблица 16

Поглощение света  $2,2 \cdot 10^{-4}$  М растворами соединений рутения

Соединение	Длина волны, мик		
	I максимум	II максимум	III максимум
Промежуточное . . . . .	380	505	—
$\text{K}_2[\text{RuOHCl}_5]$ . . . . .	380	470	—
$\text{K}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$ . . . . .	330	340—380	430—480
Смесь $\text{K}_2[\text{RuOHCl}_5]$ и $\text{K}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$ . . . . .	380	470	—

Оптическая плотность раствора, содержащего промежуточное соединение при концентрации от  $2,7 \cdot 10^{-5}$  до  $1,1 \cdot 10^{-4}$  м, не изменяется в течение 48 час.

Для получения точных результатов перед титрованием необходимо рутений количественно перевести в четырехвалентное состояние, чтобы в растворе находился ион  $[\text{RuOHCl}_5]^{2-}$ .

Наиболее полный перевод рутения в комплексный ион

$[\text{RuOHCl}_5]^{2-}$  достигается окислением трехвалентного рутения хлором. В анализируемой пробе рутения должно быть не больше 20 мг в 100 мл раствора. Если рутения не больше 3—5 мг в 100 мл 0,7—0,8 N раствора HCl, то восстановление протекает при комнатной температуре, а скачок потенциала происходит при 400 мв. При концентрации больше 20 мг в 100 мл потенциал восстановления повышается. (Измерения ведут с платиновым и каломельным электродами.) Для подготовки раствора к потенциометрическому титрованию 2 N по соляной кислоте раствор  $\text{K}_2[\text{RuOHCl}_5]$  кипятят с хлором и разбавляют до 0,7—0,8 N.

Потенциометрическое титрование проводят в токе углекислого газа 0,01—0,02 N раствором треххлористого титана в 2 N соляной кислоте.

В случае избытка хлора наблюдается скачок потенциала при 650—800 мв, уменьшается устойчивость промежуточного комплексного соединения и образуются соединения рутения высшей валентности, мешающие отчетливому наблюдению скачка.

В табл. 17 сопоставлены результаты определения рутения весовым и описанным выше потенциометрическим методами в некоторых комплексных галогенидах.

Таблица 17  
Определение рутения весовым и потенциометрическим методами

Соединение	Получено Ru, %	
	весовым методом	потенциометрическим титрованием
Комплексные галогениды рутения	28,0	27,54
	28,03	27,54

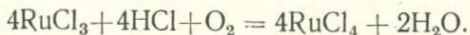
Грубе и Фромм [341] показали, что потенциал окисления трехвалентного рутения в четырехвалентный зависит от концентрации HCl (табл. 18).

Таблица 18  
Влияние концентрации HCl на потенциал системы  $\text{Ru}^{3+}-\text{Ru}^{4+}$

HCl, N	Потенциал, в	HCl, N	Потенциал, в
2,1	0,864	2,0	0,879
2,1	0,863	1,1	0,874
2,0	0,855	0,5	0,907
2,0	0,850	0,5	0,910
2,0	0,860		

Окисление  $Ru^{3+}$  в  $Ru^{4+}$  может производиться газообразным хлором и электролитическим методом. В последнем случае измеряют разность потенциалов в цепи: Pt-электрод/раствор  $RuCl_3$  в HCl, содержащий 0,034 г-атома Ru в 1 л/насыщенный раствор KCl/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Hg-электрод.

Поскольку потенциал кислорода в солянокислой среде составляет +1,23 в, можно допустить, что трехвалентный рутений окисляется в четырехвалентный кислородом воздуха в соответствии со схемой



### ФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РУТЕНИЯ \*

Рутений в валентных состояниях 2, 3, 4, 6 и 7 образует в водных растворах как простые ионы, так и комплексные с органическими и неорганическими аддендами, на интенсивной окраске которых основаны фотометрические методы определения этого элемента.

Рутений можно определять колориметрическими и спектрофотометрическими методами как в щелочных, так и в кислых растворах.

В щелочных растворах рутений определяют по интенсивной окраске рутенатов и перрутенатов; в кислых — по окраске комплексных соединений рутения с неорганическими и главным образом с органическими аддендами.

Спектрофотометрические методы определения рутения в щелочной среде менее чувствительны, но более просты, чем спектрофотометрические методы определения рутения, основанные на образовании окрашенных соединений рутения с тиомочевинной [778], тиосемикарбазидом [777] и 1,10-фенантролином [167] в кислой среде. Это объясняется тем, что в щелочной окислительной среде образуются только ионы рутената и перрутената, что дает возможность готовить растворы в широком диапазоне концентраций реактива. При определении рутения в кислой среде ввиду наличия в растворе комплексных ионов разного состава необходимо подбирать концентрацию реактива и строго следить за температурой и временем развития окраски.

---

\* Теоретические основы и значение фотометрических методов анализа см. [2, 9, 10]. Критическая оценка фотометрических методов определения рутения дана Бимишем [174, 177а]. Приготовление стандартных растворов для спектрофотометрического анализа см. [488].

## Спектрофотометрическое определение рутения в растворе рутенатов и перрутенатов

Спектрофотометрические методы определения рутения в щелочной среде основаны на образовании в растворе ионов  $\text{RuO}_4^-$  (рутенаты) и ионов  $\text{RuO}_4^{2-}$  (перрутенаты). Эти методы изучали Маршалл и Рихард [526], Стонер [707], Конник и Харли [222] и Ларсен и Росс [474]. Ионы  $\text{RuO}_4^-$  и  $\text{RuO}_4^{2-}$  образуются при поглощении четырехоксида рутения водным раствором щелочи. В 1 М растворе едкого натрия, содержащем 0,05 М гипохлорита натрия, более 99% Ru переходит в устойчивый раствор перрутената натрия, абсорбционный максимум которого находится при 385 мкм. При более высокой концентрации щелочи (6 М) и выше, перрутенат быстро восстанавливается в рутенат натрия даже в присутствии гипохлорита натрия. В 6—13 М растворе едкого натрия 100% Ru находится в виде рутената натрия. Абсорбционный максимум рутената натрия лежит при 465 мкм. Если 25 мг Ru отогнать в виде четырехоксида в 1 М раствор едкого натра, а аликвотную часть разбавлять 1, 2, 3, 4 и 6 N раствором едкого натра, то можно спектрофотометрическим методом наблюдать процесс восстановления перрутената натрия в рутенат натрия в зависимости от концентрации щелочи и времени стояния раствора. По данным Ларсена и Росса [474], концентрация иона  $\text{RuO}_4^{2-}$  по мере увеличения концентрации щелочи возрастает (табл. 19).

Таблица 19

Кинетика восстановления перрутената натрия в щелочных средах

Время, часы	$\text{RuO}_4^{2-}$ , %				
	NaOH				
	1 М	2 М	3 М	4 М	6 М
1	1	6	22	41	70
2	2	6	23	41	76
3	3	—	55	72	97
24	30	—	95	100	100
48	—	95	100	—	—
72	50	98	—	—	—

Конник и Харли [222] на основании изучения равновесия в системе  $3\text{RuO}_4^{2-} + (2+x)\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{RuO}_4^- + \text{RuO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} + 4\text{OH}^-$  приближенно оценили константы равновесия

$$K = \frac{[\text{RuO}_4^-]^2 [\text{OH}^-]^4}{[\text{RuO}_4^{2-}]^3},$$

значения которых приведены ниже (табл. 20).

## Ориентировочные значения констант равновесия

$\text{RuO}_4^-$ моль/л · 10 <sup>-5</sup>	$\text{RuO}_4^{2-}$	pH	Ионная сила	Время стояния раствора, часы	Константа нестой- кости $K \cdot 10^{10}$
0,78	0,98	10,55	0,20	19	1,0
0,77	0,48	10,40	0,20	41	2,1
0,62	1,45	10,87	0,21	17	3,8
0,47	1,02	10,82	0,21	35	3,9
0,51	1,94	10,90	0,21	17	1,4
0,48	0,86	10,82	0,21	35	7,0
0,27	0,43	10,50	0,34	56	0,9
0,80	0,46	10,31	0,32	56	1,2
0,24	1,15	10,83	0,36	56	0,8
0,175	0,79	10,82	0,36	74	1,2

Авторы показали, что в щелочном растворе четырехокиси рутения находятся соединения восьми-, семи- и шестивалентного рутения, коэффициенты молярного погашения которых различны, что видно из рис. 5 [222].

Наличие достаточно устойчивого семивалентного состояния рутения в щелочном растворе подтверждается неизменяющейся в течение нескольких дней оптической плотностью раствора,

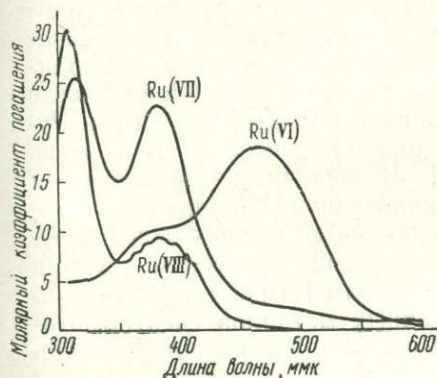


Рис. 5. Влияние длины волны на молярные коэффициенты погашения щелочных растворов Ru (VIII), Ru (VII) и Ru (VI).

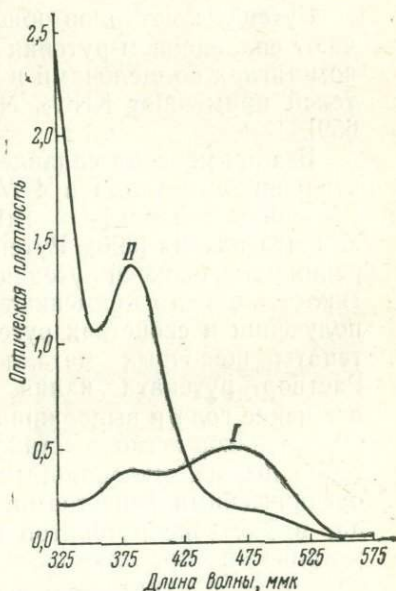


Рис. 6. Абсорбционные спектры растворов рутената и перрутената калия:

I — рутенат калия, 10 мг Ru на 100 мл раствора; II — перрутенат калия, 10 мг Ru на 100 мл раствора

измеренной при 380 *мк*. При концентрации иона  $\text{RuO}_4^-$   $3,652-3,476 \cdot 10^{-4}$  молярные коэффициенты экстинкции, измеренные при 310 и 365 *мк*, различаются на 0,6% [222].

По данным Стонера, перрутутатный метод в три раза чувствительнее рутенатного [707]. Молярный коэффициент экстинкции перрутутата при 385 *мк* составляет  $2150 \pm 10$ , рутената при 465 *мк* —  $1730 \pm 10$ . Значения, полученные Конником и Харли, несколько выше [222].

Рутенаты неудобны для колориметрических определений, так как они легко восстанавливаются до нерастворимых гидроксидов. Более удобны для фотометрирования желто-зеленые растворы перрутутатов [222]. Кроме того, фотометрическое определение рутения в растворе перрутутата калия, абсорбционный максимум которого лежит при 380 *мк*, имеет преимущества по сравнению с фотометрическим определением рутения в растворе рутената калия, абсорбционный максимум которого лежит при 465 *мк*, поскольку максимум перрутутата выражен более четко, чем рутената (рис. 6).

### Определение рутения в растворе рутенатов

Рутенаты металлов общей формулы  $\text{Me}_2\text{RuO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  получают сплавлением рутения в золотом, серебряном или никелевом тиглях со щелочами и окислителями. В качестве окислителей применяют  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$  и  $\text{KMnO}_4$  [462, 659].

Без применения сплавления можно получать рутенаты растворением металла в 4 *N* растворе щелочи с постепенным введением персульфата аммония [723] или в растворе гипохлорита натрия [396]. Рутенаты получают также при растворении четырехоксида рутения в щелочах. В аналитической практике чаще всего применяют метод сплавления. (Подробнее о получении и свойствах рутенатов см. [50, 212, 235, 461].) Рутенаты щелочных металлов хорошо растворимы в воде. Раствор рутената калия в 1 *M* щелочи не разлагается в течение года и выдерживает кипячение [222], однако растворы рутенатов легко восстанавливаются до низших окислов рутения пылью, минеральными кислотами, бумагой и другими органическими веществами. По данным Бимиша и Мак Брайда, в растворе рутенатов щелочных металлов спектрофотометрически определяется от 6,5 до 64  $\gamma$   $\text{Ru}$  в 1 *мл* [174]. Несмотря на сравнительно небольшую чувствительность метод определения рутения в растворе рутенатов щелочных металлов за последние годы получил развитие в работах многих авторов.

Присутствие в рутенате щелочного металла перрутутата вызывает отклонение от закона Бера и понижает коэффи-

циент молярного погашения раствора рутената. Растворы рутенатов щелочных металлов подчиняются закону Бера при концентрации  $\text{RuO}_4^{2-}$  не выше  $10^{-4}$  моль/л. При более высоких концентрациях наблюдается отклонение от закона Бера, при более низких концентрациях ошибка определения не превышает 2—3% [526].

На рис. 7 приведен абсорбционный спектр рутената калия при разных концентрациях раствора, а на рис. 8 показано соблюдение закона Бера. Ионы фтора, хлора, натрия, аммония, сульфат-ион, фосфат-ион и металлы платиновой группы, кроме осмия, в количестве, не превышающем пятикратного по отношению

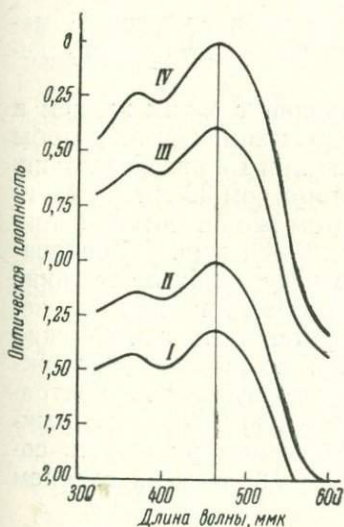


Рис. 7. Абсорбционный спектр  $\text{K}_2\text{RuO}_4$  в 2 N KOH.

Концентрация  $\text{RuO}_4^{2-}$  моль/л:  
 I —  $0,265 \cdot 10^{-4}$ ; II —  $0,36 \cdot 10^{-4}$ ; III —  $2,25 \cdot 10^{-4}$ ; IV —  $5,6 \cdot 10^{-4}$ .

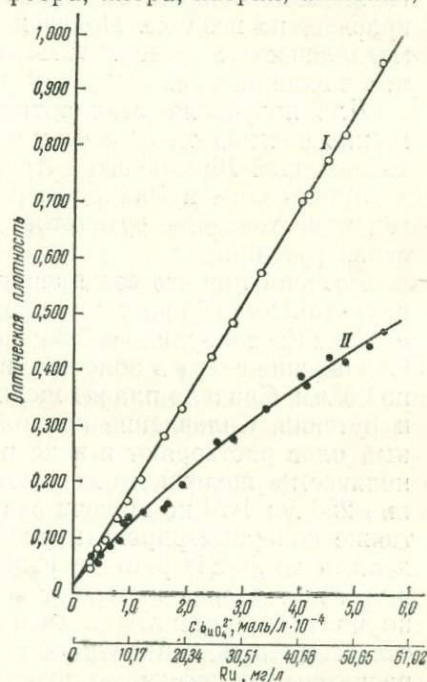


Рис. 8. Градуировочные кривые для растворов  $\text{K}_2\text{RuO}_4$ :

I —  $\lambda = 465$  мкм; II —  $\lambda = 370$  мкм.

к рутению, не мешают определению. Для подготовки образцов к анализу материалы, содержащие рутений, подвергаются сплавлению со щелочами и окислителями. Для сплавления с  $\text{KNO}_3$  или  $\text{KClO}_3$  на 1 г Ru берут 7,5 г едкого кали и 1 г окислителей. Сплавление производят час при  $600^\circ$  [462] Плав, содержащий 1 г Ru, рекомендуется растворять в 200 мл воды, охлажденной льдом.

Сплавление с перекисями натрия или бария производят в течение 30—60 мин. при 300—400°. В этом случае на 1 г Ru берут 3—4 г перекиси натрия и 6 г перекиси бария [348].

Некоторые авторы рекомендуют сплавливать рутений с перекисью натрия и едким натром. В таких случаях на 1 г Ru рекомендуется брать 2 г  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и 2 г NaOH или 2,5 г  $\text{Na}_2\text{O}_2$  и 1,5 г NaOH [238]. При сплавлении рекомендуется периодически перемешивать плав серебряной палочкой. Сплавление считается законченным, если плав на конце серебряной палочки краснеет на воздухе. Полученный горячий плав выливают на металлическую поверхность, с которой он легко снимается после охлаждения.

Для получения стандартного раствора рутената натрия можно растворить 50 г четырехоксида рутения в 50 мл воды, содержащей 70 г едкого натра.

Маршаллом и Рихардом [526] предложен следующий метод приготовления рутенатов для фотометрического определения рутения.

Рутений или его соединения сплавливают с едким калием и нитратом калия при таких соотношениях компонентов, чтобы на 8 мг Ru приходилось 0,3 г едкого кали и 1 г нитрата калия. Сплавление ведут в золотом тигле диаметром 30 мм и глубиной 8 мм. Сначала плавят щелочь, потом вводят нитрат калия и рутений. Сплавление продолжают 20—30 мин. Охлажденный плав растворяют в воде и к раствору прибавляют такие количества щелочи и воды, которые необходимы для получения 250 мл 1 М по щелочи раствора рутената калия. (Можно также колориметрировать раствор 2 N по щелочи.) Охлажденный до  $25 \pm 1^\circ$  раствор разбавляют до нужной концентрации и немедленно измеряют его оптическую плотность. Можно получать рутенаты в очень разбавленных растворах, соответствующих концентрации  $3,4 \cdot 10^{-4}$  М, восстановлением перрутеноатов перекисью водорода.

### Определение рутения в растворе перрутеноатов \*

Перрутеноаты металлов общей формулы  $\text{KRuO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  получают сплавлением рутения со щелочами и окислителями, растворением четырехоксида рутения в щелочах, окислением рутенатов щелочных металлов хлором или нейтрализацией раствора рутената щелочного металла  $\text{K}_2\text{HPO}_4$ .

Известны перрутеноаты калия, натрия и бария [326]. В аналитической практике чаще всего приходится иметь дело с перрутеноатом калия. Это гигроскопическое, термически устойчивое соединение, разложение которого начинается при 440°.

\* О кристаллической структуре перрутеноатов см. литературу [81, 251, 691].

легко растворяется в воде. Водные растворы устойчивы при pH 12, в более кислой среде происходит диспропорционирование с образованием рутената калия и четырехоксида рутения.

Спектрофотометрическое определение рутения, основанное на образовании желто-зеленой окраски разбавленных растворов перрутената калия, изучали Стонер [707] и Ларсен и Росс [474]. Перрутенат калия в растворе получали окислением желтого раствора рутената калия хлором, восстановлением щелочного раствора четырехоксида рутения перекисью водорода или взаимодействием четырехоксида рутения с 1 M раствором едкого натра в присутствии 0,05 M раствора гипохлорита натрия.

Стонер [707] применил спектрофотометрический метод определения рутения по желто-зеленой окраске перрутената калия для определения 0,1% Ru в урановых сплавах, содержащих небольшие количества циркония, ниобия и молибдена. Результаты определения рутения в параллельных пробах отличаются на 0,002%. Метод пригоден для определения 0,01—12 мг Ru. Максимальное поглощение света раствором перрутената наблюдается при 380 мк. При содержании рутения в отдельных образцах от 2 до 10 мг и при изменении оптической плотности раствора перрутената калия от 0,273 до 1,35 ошибка в определении рутения в отдельных опытах не превышает  $\pm 0,01$ —0,07 мг.

Рутений определялся Стонером в материалах, содержащих известь и глину, предварительно сплавленных с карбонатом натрия. Для получения перрутената металла рутений переводили в четырехокись рутения при помощи хлорной и фосфорной кислот и висмутата натрия. Четырехокись рутения поглощала 2 M раствором едкого калия и в полученном растворе через 30 мин. после разбавления определяли оптическую плотность. Стонер [707] показал, что наличие хлора в растворе перрутената недопустимо, так как абсорбционный спектр гипохлорита щелочного металла напоминает спектр перрутената калия.

Если в испытуемом образце присутствует осмий, необходимо его предварительно удалить в виде четырехоксида. Для этого образец растворяют, добавляют концентрированную азотную кислоту и кипятят в перегонном аппарате час при медленном пропускании воздуха. Если осмий находится в виде хлороосмата, то отгонка четырехоксида осмия продолжается 7—8 час. [707].

Серию стандартных растворов готовят растворением трихлорида рутения в воде, содержащей 1% соляной кислоты по объему. Рутения в стандартном растворе должно содержаться 2 мг на 1 мл.

Установка титра в калибровочном растворе производится следующим образом. Аликвотную часть раствора помещают в фарфоровую лодочку и выпаривают досуха. Охлажденную лодочку помещают в трубку для сжигания, через которую в течение 15 мин. пропускают ток углекислого газа для удаления воздуха. Содержимое лодочки прокаливают в токе водорода до постоянного веса.

Для построения калибровочной кривой аликвотную часть стандартного раствора помещают в реакционную колбу аппарата с целью получения четырехоксида рутения и разбавляют водой. В реакционную колбу вводят пять капель концентрированной соляной кислоты (для предотвращения дистилляции молибдена), 1 г висмутата натрия, 1 мл фосфорной кислоты и 10 мл хлорной кислоты. Затем в токе воздуха, подающегося со скоростью два пузырька в секунду, производится отгонка. Поглощение четырехоксида рутения производят в три последовательно соединенных колбы, содержащих по 50 мл 2 N раствора едкого кали. Реакционную смесь кипятят 30 мин., содержимое приемников разбавляют водой, а через 30 мин. измеряют оптическую плотность раствора при 380 мкм.

Аналогично проводят и анализ образца. Ларсен и Росс [474] предложили метод спектрофотометрического определения рутения в растворе перрутената натрия, полученного взаимодействием четырехоксида рутения с 1 M раствором едкого натра в присутствии 0,05 M раствора гипохлорита натрия. В 1 M растворе щелочи в присутствии гипохлорита натрия перрутенат не восстанавливается в рутенат примерно в течение недели. Метод позволяет определять от 400 до 200  $\mu$  Ru. Ошибка определения составляет 2%. Концентрация щелочи оказывает большое влияние на взаимодействие четырехоксида рутения со щелочью. Нужно иметь в виду, что при повышении концентрации щелочи выше 1 N происходит образование рутената натрия, абсорбционный максимум которого лежит при 465 мкм; в то время как абсорбционный максимум перрутената лежит при 385 мкм. В 6 N растворе щелочи под каталитическим действием соединений рутения происходит разложение гипохлорита и образуется рутенат натрия.

При подготовке раствора к спектрофотометрированию нужно избегать применения таких окислителей, как хлорная кислота, которая может вместе с четырехокисью рутения попасть в приемник, в котором образуется перрутенат натрия, и тем самым препятствовать развитию окраски.

Поэтому для получения четырехоксида рутения авторы рекомендуют применять висмутат натрия и 6 N серную кислоту.

Перед получением четырехоксида рутения необходимо удалить из анализируемого образца хлориды, бромиды, оксалаты,

нитриты и нитраты. Для этого анализируемый образец выпаривают с концентрированной серной кислотой до паров серного ангидрида. При этой операции, по данным авторов [474], разрушаются нитрозосоединения рутения, которые очень трудно окисляются. Кроме висмутата натрия для получения  $\text{RuO}_4$  можно применять периодат калия и соединения четырехвалентного церия. Окисление броматом и перманганатом, по заключению авторов [474], дает худшие результаты.

Для определения рутения аликвотную часть раствора, содержащего от 100 до 300  $\gamma$  Ru, выпаривают с концентрированной серной кислотой. Если присутствуют нитраты, то во избежание образования  $\text{RuO}_4$  выпаривают с 12 *N* соляной кислотой. Сухой остаток переносят в перегонный аппарат и обрабатывают 6 *N* серной кислотой и висмутатом натрия (для указанного количества рутения достаточно 0,5 г  $\text{NaBiO}_3$ ). В приемные сосуды помещают по 15 мл 1 *N* раствора едкого натра и по 1 мл 5%-ного раствора гипохлорита натрия, охлаждаемых льдом. При температуре кипения весь рутений отгоняется за 5 мин. После окончания дистилляции содержимое приемников объединяют, доводят 1 *N* раствором едкого натра до необходимого объема и определяют оптическую плотность при 385 мкм. В кювете с толщиной слоя 5 см можно определить 400  $\gamma$  Ru в данной аликвотной части. Стандартные растворы должны готовиться в тот же день, так как по мере стояния раствора наблюдаются небольшие отклонения в оптической плотности раствора.

Поглощение четырехоксида рутения 1 *M* раствором щелочи в присутствии гипохлорита натрия следует проводить при 0°. Перед получением четырехоксида рутения стеклянные части аппарата нужно промыть раствором гипохлорита натрия. Щелочь в полиэтиленовых сосудах хранить нельзя.

### *Спектрофотометрическое определение рутения, основанное на восстановлении $\text{RuO}_4$ щавелевой кислотой*

Определение основано на восстановлении четырехоксида рутения 0,05—0,1 *N* раствором щавелевой кислоты [542]. При восстановлении возникает желтая окраска, которую можно спектрофотометрировать. Наиболее интенсивная и наиболее устойчивая окраска развивается через 5 час. после начала восстановления.

При повышении концентрации щавелевой кислоты до 1 *N* наиболее интенсивная желтая окраска развивается через 3 часа. Нагревание раствора способствует восстановлению. При нагревании до 80° желтая окраска развивается через 10 мин. и сохраняется в течение 5 час.

В системе наблюдаются два максимума светопоглощения — один при 375, другой — при 475 мкм.

Постоянная ошибка при спектрофотометрическом определении рутения колеблется от 1 до 5%.

Для спектрофотометрического определения рутения aliquотную часть раствора, содержащего от 2 до 36  $\gamma$  Ru в 1 мл, нагревают на водяной бане 10 мин. при 80°. К раствору добавляют щавелевую кислоту так, чтобы ее конечная концентрация была 1 N, затем раствор переносят в кюветы и определяют оптическую плотность.

Таблица 21

Положение абсорбционного максимума в случае применения лимонной и винной кислот и их солей

Кислота или соль	Концентрация, м/л Ru	Положение абсорбционного максимума, мкм
Лимонная кислота . . .	0,1	330
Na-соль лимонной кислоты	0,1	340
Винная кислота . . . .	0,1	300
K-соль винной кислоты .	0,1	340

Кроме щавелевой кислоты для восстановления  $RuO_4$  могут быть применены и некоторые другие органические кислоты и их соли. Положение абсорбционного максимума в этом случае несколько меняется (табл. 21) [543].

### Определение рутения при помощи тиомочевины

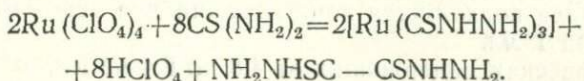
Тиомочевину  $S=C(NH_2)_2$  широко применяют в аналитической химии платиновых металлов. В 1918 г. Л. А. Чугаев предложил тиомочевину как реактив на осмий [127]. В 1924 г. Велер и Метц [766] применили тиомочевину для открытия рутения. Соединения трехвалентного рутения с тиомочевинной окрашены в голубой цвет, а соединения четырехвалентного рутения в кислой среде — в коричневый [728]. Вольблинг и Штейгер [771] предположили, что образование окраски обусловлено наличием в тиомочевине группы  $>C=S$ . Несколько групп  $>C=S$  способствуют углублению окраски и повышению чувствительности реакции, что подтверждается большей чувствительностью реакции взаимодействия соединений трехвалентного рутения с рубеоановодородной кислотой.

Если водород в тиомочевинной группировке подвергнуть частичной или полной замене на алкил или арил, то чувствительность реакции по отношению к соединениям рутения сохраняется, а по отношению к соединениям осмия исчезает [771].

По-видимому, образование окрашенных соединений осмия и рутения с тиомочевинной связано не только с наличием групп  $>C=S$ .

Яффе и Воигт [778] фотометрическим изучением взаимодействия тиомочевинны с перхлоратами трех- и четырехвалентного рутения обнаружили в растворе ионы:  $[Ru(CSNHNH_2)]^{2+}$  и  $[Ru(CSNHNH_2)_3]$ , константы образования которых равны  $16,3 \pm 0,5$  и  $5,3 \pm 0,11$ .

Если допустить, что тиомочевина восстанавливает перхлорат четырехвалентного рутения, как предполагает Яффе, то аналогично восстановлению тиомочевинной четырехокси осмия, процесс восстановления рутения можно представить следующим уравнением:



Трехвалентное состояние рутения в этих соединениях было подтверждено магнитными свойствами [778]. Тиомочевинные соединения рутения в чистом виде из растворов пока не выделены\*.

Связь молекул тиомочевинны с центральным атомом может осуществляться через азот или серу. Можно предположить, что связь тиомочевинны с центральным атомом осуществляется через азот. В соединениях рутения с тиосемикарбазидом и его производными связь центрального атома с аддендом осуществляется через серу, и тиомочевинные соединения платиновых металлов легко образуют сульфиды. Вопрос о том, как присоединяется адденд к центральному атому — через азот или серу, — остается неясным и требует дальнейших исследований. Согласно представлениям Яффе [778], при образовании тиомочевинных соединений рутения происходит связывание протона\*\*.

Тиомочевина относится к органическим реактивам, широко применяемым в аналитической химии. Достаточно указать на то, что с применением этого реагента количественно определяют медь, цинк, кадмий, ртуть, таллий, свинец, висмут, осмий, двуокись марганца, броматы, хлораты, хроматы, нитриты, пербораты, перкарбонаты и перекиси [744].

Тиомочевину применяют для колориметрического и спектрофотометрического определения рутения.

\* Тиомочевинное соединение осмия соответствует формуле  $[Os(CSH_2N_4)_6]Cl_3$ .

\*\* По-видимому, тиомочевина присоединяется к центральному атому через серу, так как по личным наблюдениям автора монографии, производные тиомочевинны — так называемые дитиоуронивые соединения — не являются реактивами на рутений.

Определению рутения тиомочевинной не мешает платина, палладий, родий и иридий в количествах, не превышающих количества рутения. Если в анализируемом растворе много платиновых металлов, то отделять рутений рекомендуется в виде его четырехоксида и поглощать спиртовым раствором щелочи, кислотой или перекисью водорода. Если применяют щелочь, то образовавшийся осадок центрифугируют, прибавляют гидрат окиси магния, а смесь гидроокисей растворяют в соляной кислоте в присутствии иодистого калия, препятствующего окислению тиомочевинны соединениями рутения\*.

Колориметрическое определение рутения тиомочевинной было предложено Музиллом и Пьештом [573], которые показали, что наиболее подходящая концентрация для этого метода — 0,003 мг на 1 мл.

При навесках, содержащих от 4,8 до 8,4 мг Ru, и при соответствующем разбавлении ошибка при колориметрическом определении рутения не превышает 2,3% [513]. Сопоставление весового метода определения рутения тионалидом с колориметрическим методом определения рутения тиомочевинной дает следующие результаты [778].

При навесках, содержащих от 2,88 до 16,54 мг Ru, ошибка в определении рутения весовым методом не превышает  $\pm 0,06$ — $0,08$  мг.

Если применяют колориметрический метод, то при содержании рутения и осмия в разных соотношениях (от 100 до 500  $\gamma$ ) ошибка в определении рутения после отделения осмия не превышает  $\pm 10 \gamma$ .

Для колориметрического определения рутения анализируемый образец 30 мин. сплавляют в серебряном тигле с едким натром и перекисью натрия [573]. Плав растворяют в воде, прибавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, и раствор выпаривают 3 часа на водяной бане. Выпаривание с соляной кислотой повторяют несколько раз для полного восстановления рутения в трехвалентное состояние. Полученный хлорид растворяют в воде. На 25 мл колориметрируемого раствора берут 2 мл соляной кислоты уд. в. 1,2 и 2 мл холодного 5%-ного раствора тиомочевинны. Для приготовления стандартной шкалы рутений сплавляют в серебряном тигле с едким натром и перекисью натрия. Попадание серебра в плав опасно, так как хлористое серебро создает мешающую колориметрированию муть. Чтобы избежать попадания серебра в

---

\* Применение тиомочевинны в анализе см. [720, 721]. Сэндел [667] отмечает, что при содержании рутения больше пяти частей на миллион частей воды получаются мутные растворы, неудобные для колориметрирования.

глав, рутений нагревают с едким натром до спокойного плавления, а затем вносят несколько крупинок перекиси натрия; тигель закрывают крышкой и нагревают. При количествах рутения до 30 мг, сплавление можно производить только с едким натром; этим избегают попадания серебра в плав.

Спектрофотометрическое определение рутения тиомочевинной описано Аерсом и Ионгом [157], Бимишом и Мак Брайдом [174] и Де Фордом [237]. Рутений после отделения от других платиновых металлов отгонкой в виде четырехокси поглощают 6 *N* раствором соляной кислоты, содержащим избыток тиомочевины. К солянокислому раствору прибавляют равный объем этилового спирта\*, смесь нагревают до 85° (концентрация соляной кислоты при этом понижается до 4 *N*). По интенсивности голубой окраски определяют количество рутения.

Абсорбционный максимум наблюдается при 620 *мк*.

При концентрации рутения от 2 до 15  $\gamma$  Ru в 1 *мл* ошибка в определении рутения не превышает 2,7% [157]. Некоторые авторы считают, что спектрофотометрическое определение рутения можно производить при концентрации рутения от 1,9 до 18  $\gamma$ /мл и даже от 2 до 26  $\gamma$ Ru/мл [147]. По данным Геильмана и Ниоба [294], при навесках, содержащих от 24 до 120  $\gamma$  Ru в *мл*, ошибка в определении рутения значительно повышается и может достигать 10 и более процентов.

Рутений можно определять тиомочевинной только в отсутствие осмия. Максимум светопоглощения желтого тиомочевинного комплекса палладия соответствует длине волны в 360—380 *мк* [586]; поэтому палладий не мешает определению рутения.

Для спектрофотометрического определения рутения тиомочевинной по методу Геильмана и Ниоба [294] к 20 *мл* 4—6 *N* солянокислого раствора, содержащего до 100 мг Ru, прибавляют 0,5 *мл* 10%-ного водного раствора тиомочевины и нагревают 20 мин. при 60°. В охлажденном растворе максимальное поглощение света наблюдается при 650 *мк*. В качестве раствора сравнения используют воду.

Рутений определяют по методу Яффе и Воигта [778] следующим образом.

В перегонном аппарате (рис. 9) получают четырехокись рутения. Для этого в колбу 1 помещают сернокислый раствор, содержащий рутений и 20 *мл* 72%-ной хлорной кислоты; в колбу 2—20 *мл* 1%-ного раствора перманганата калия; в со-

---

\* Вместо этилового спирта можно применять диэтиловый эфир или этилацетат.

суд 3—15 мл спиртового раствора соляной кислоты (1:1); в сосуд 4—5 мл спиртового раствора соляной кислоты (1:1); в сосуды 5 и 6—5 и 2 мл 5%-ного раствора тиомочевины в спиртовом растворе соляной кислоты (1:1).

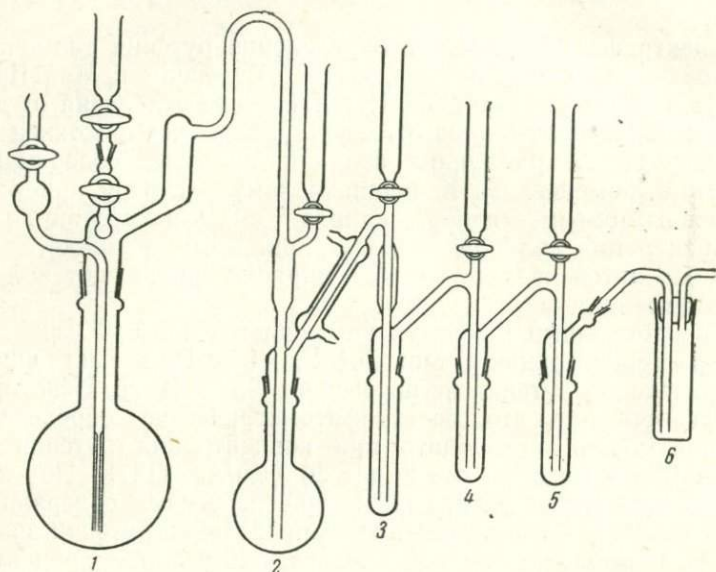


Рис. 9. Аппарат для получения  $\text{RuO}_4$ .

Раствор в колбе 1 нагревают до образования паров хлорной кислоты. Затем в колбу 1 прибавляют еще 5 мл 72-%ной хлорной кислоты, а раствор вновь нагревают до паров хлорной кислоты. Во время нагревания раствора через прибор пропускают ток воздуха.

Раствор в колбе 2 нагревают до кипения. Сосуды 5 и 6 нагревают на водяной бане; в них постепенно развивается голубая окраска. Колбы 1 и 2 нагревают 10 мин. до температуры кипения (одновременно через прибор пропускают воздух). Затем ток воздуха прекращается и колбы 1 и 2 нагревают 15 мин. на водяной бане при  $85^\circ$ .

Содержимое сосудов 3, 4, 5 и 6 переносят в мерную колбу на 50 мл, а раствор доводят до метки спиртовым раствором соляной кислоты (1:1).

Стандартную шкалу для колориметрирования готовят из раствора, содержащего определенное количество рутения. Аликвотную часть раствора доводят до метки в мерной колбе 3 N раствором соляной кислоты.

В качестве раствора сравнения применяют спиртовой раствор соляной кислоты.

Для получения стандартного раствора можно окислять рутенат калия броматом натрия в кислой среде, поглощать  $\text{RuO}_4$  3%-ым раствором перекиси водорода и удалять избыток брома кипячением раствора в течение нескольких секунд. Оставшийся бром восстанавливают тиомочевинной.

### Определение рутения тиосемикарбазидом и его производными

Тиосемикарбазид  $\text{S}=\text{C} \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{NHNH}_2 \end{matrix}$  и его производные —

чувствительные реактивы на рутений и осмий.

Яффе и Воигт [777] изучали оптическую плотность растворов, полученных из перхлоратов трех- и четырехвалентного рутения и тиосемикарбазиды. Авторы установили, что тиосемикарбазид восстанавливает соединения четырехвалентного рутения в соединения трехвалентного рутения, а в растворе образуются ионы  $[\text{Ru}(\text{CSNHNHNH}_2)_n]^{3-n}$ , где  $n$  — число молекул тиосемикарбазиды. Авторы вычислили константы образования тиосемикарбазидного соединения рутения, исходя из предположения, что связь молекулы тиосемикарбазиды с центральным атомом осуществляется в результате отщепления протона ( $K_1$ ) и без связывания протона ( $K_2$ ). Константы образования тиосемикарбазидных соединений рутения при разной молярности хлорной кислоты приведены в табл. 22.

Таблица 22

Константы образования тиосемикарбазидного комплексного соединения рутения

$\text{HClO}_4, \text{M}$	Константы образования	
	$K_1$	$K_2$
	Комплексообразование происходит	
	с отщеплением протона	без отщепления протона
0,127	$5,6 \pm 0,2$	$44,4 \pm 1,7$
0,254	$5,9 \pm 4$	$23,4 \pm 1,6$

Дитиокарбазол, полученный отщеплением аммиака от гидразобистиокарбамида  $[\text{S}=\text{C}-(\text{NHNHNH}_2)_2]$ , также реагирует с соединениями рутения. Комплексные соединения рутения с дитиокарбазолом, тиосемикарбазидом и 4-фенилтиосемикарбазидом пока не выделены.

Яффе и Воигт [777] на основании спектрофотометрического изучения перхлоратов рутения (при отношениях рутения к 4-фенилтиосемикарбазиду от 2 до 900) показали, что в состав комплексного соединения входит одна молекула 4-фенилтиосемикарбазида, восстанавливающего рутений до трехвалентного состояния.

Взаимодействие перхлоратов трех- и четырехвалентного рутения с 4-фенилтиосемикарбазидом так же, как и с тиосемикарбазидом, может происходить с отщеплением протона и без него.

Значения констант образования ( $K_1$  и  $K_2$ ), вычисленных на основании измерения оптической плотности растворов при различной молярности хлорной кислоты, приведены в табл. 23.

Таблица 23

Константы образования 4-фенилтиосемикарбазидного комплексного соединения рутения

HClO <sub>4</sub> , M	Константы образования	
	$K_1$	$K_2$
	Комплексообразование происходит	
	с отщеплением протона	без отщепления протона
0,127	45±2	354±13
0 154	48±3	196±12

Из приведенных данных видно, что 4-фенилтиосемикарбазид аналогично тиосемикарбазид в комплексных соединениях рутения ведет себя как кислота.

Комплексный ион, содержащий 4-фенилтиосемикарбазид, более устойчив, чем ион, содержащий тиосемикарбазид.

Оптическая плотность раствора при длине волны в 520 мкм перестает изменяться, когда отношение рутения к 4-фенилтиосемикарбазиду достигает 1:500. Как показали опыты Яффе и Воигта [777], фенольные производные смещают абсорбционный максимум в сторону больших длин волн.

Кроме 4-фенилтиосемикарбазида, для фотометрического определения рутения применяют 1-фенилтиосемикарбазид, которым также определяют кобальт, никель, медь, элементы второй группы периодической системы и платину.

Взаимодействие перхлоратов трех- и четырехвалентного рутения с дифенилтиокарбазидом (1,5-дифенилтиокарбогидра-

зид)  $S=C \begin{matrix} \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \\ \text{NHNHC}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  изучали спектрофотометрическим методом в области длины волн от 450 до 620 мкм [777]. Было

показано, что соединения четырехвалентного рутения окисляют дифенилтиокарбазид в дифенилтиокарбазон (дитизон).

Дифенилтиокарбазид и дифенилтиокарбазон с перхлоратами трехвалентного рутения дают фиолетовую окраску [777]. Штейгер [703] приписывал фиолетовую окраску взаимодействию ионов трехвалентного рутения с дифенилтиокарбазидом. Осмий с дифенилтиокарбазидом дает зеленую окраску. Это необходимо иметь в виду, так как рутений и осмий часто присутствуют в растворе одновременно. Соединения рутения с дифенилтиокарбазидом и дитизоном не выделены и не исследованы.

Аналитические методы определения рутения указанными реактивами изучены мало, хотя в аналитической практике других элементов их широко применяют. Соли большинства тяжелых металлов со спиртовым раствором дифенилтиокарбазида образуют цветные осадки [602].

Яффе и Вонгт [777] сопоставили константы нестойкости комплексных соединений рутения с тиомочевинной, рубеановодородной кислотой и тиосемикарбазидом и его производными с константой нестойкости роданидного комплексного соединения рутения. Результаты определения констант нестойкости приведены в табл. 24.

Таблица 24

Константы нестойкости комплексных соединений рутения

Реактив	Состав комплексного иона	Ионная сила	Константа образования	Константа нестойкости
Роданистоводородная кислота . .	$[Ru(SCN)]^{2+}$ [775]	1,0	$60 \pm 1$	$1,6 \cdot 10^{-2}$
Тиомочевина . . .	$[Ru(CSNH_2)]^{2+}$	3,0	$16,3 \pm 0,5$	$6,13 \cdot 10^{-2}$
Рубеановодородная кислота . .	$[Ru(CSNHCSNH_2)]^{2+}$	1,0	$930 \pm 30$	$1,08 \cdot 10^{-3}$
	$[Ru(CSNHCSNH_2)_3]$	1,0	$8300 \pm 200$	$1,02 \cdot 10^{-4}$
Тиосемикарбазид .	$[Ru(CSNH_2)]^{2+}$	1,0	$56 \pm 0,2$	$1,8 \cdot 10^{-2}$
4-Фенилтиосемикарбазид . . .	$[Ru(CSN(C_6H_5)NHNH_2)]^{2+}$	1,0	$45 \pm 2$	$2,4 \cdot 10^{-2}$

Из сопоставления констант нестойкости следует, что по прочности связи комплексные соединения рутения с тиомочевинной, рубеановодородной кислотой, семикарбазидом и его производными аналогичны комплексным роданидам.

Для определения рутения 4-фенилтиосемикарбазидом используют  $\sim 5,10^{-5}$  M раствор перхлората рутения в 0,127 M хлорной кислоте при избытке тиосемикарбазида [777]. Для развития окраски раствор нагревают 35 мин. (при болес

длительном нагревании раствор мутнеет) и перед измерением светопоглощения охлаждают его до  $25 \pm 1^\circ$ . Приготовленный таким способом раствор не изменяет цвета в течение 2,5 час. По другому методу испытуемый раствор подкисляют соляной кислотой до 4 N. К 10 мл раствора, содержащего  $\sim 25 \gamma$  Ru, прибавляют 0,5 мл свежеприготовленного 1%-ного спиртового раствора 4-фенилтиосемикарбазида. Раствор 10 мин. нагревают на кипящей водяной бане, охлаждают до комнатной температуры и разбавляют водой до 25 мл. Можно готовить растворы нагреванием соединений рутения с раствором 4-фенилтиосемикарбазида до  $70 \pm 1^\circ$  в течение 35 мин. После быстрого охлаждения до  $25 \pm 1^\circ$  окраска раствора не изменяется в течение 2 час. Раствор реактива и раствор перхлората рутения смешивали и прибавляли 50% этилового спирта, ограничивающего растворимость комплексного соединения рутения. При помощи изотопа  $Ru^{106}$  было показано, что образующаяся при длительном нагревании муть содержит не рутений, а серу или продукты разложения 4-фенилтиосемикарбазида [777].

Окраски, возникающие при взаимодействии соединений плати

Реактив	Os (+ SnCl <sub>2</sub> )	Ru	Pt	
	К, В	К, В	К	В
Тиосемикарбазид	Желтая <i>e</i>	Голубая <i>o</i>	—	—
2,4-Дифенилтиосемикарбазид	Оранжевая <i>e</i>	Красно-фиолетовая	Желто-коричневая	Зеленовато-желтая
1,4-Дифенилтиосемикарбазид	Фиолетовая	Голубовато-фиолетовая	—	Зеленая
4-Фенилтиосемикарбазид	Желтая <i>o</i>	Красно-фиолетовая <i>e</i>	Желтая <i>e</i>	Коричневая
Дифенилтиомочевина	Красная	Голубая	Желтая	Оранжевая
<i>o, o'</i> -1-Дитиоаллилтиомочевина	»	»	—	Ярко-желтая
<i>n, n'</i> -1-Дитиоаллилтиомочевина	Розовая	»	Желтая	Желтая
N-Бисдиметиламинофенилтиомочевина	Оранжевая <i>o</i>	Голубовато-зеленая <i>o</i>	—	»

Условные обозначения. К — окраска развивается при комнатной температуре; В — окраска развивается при температуре водяной бани; *o* — окрашенное соединение не переходит в раствор хлороформа; *e* — окрашенное соединение экстрагируется хлороформом неполно.

## К вопросу об экстракционно-фотометрических методах определения платиновых металлов\*

Экстракционно-фотометрические методы определения, обладающая большей чувствительностью, могут применяться для определения рутения в присутствии других платиновых металлов. В табл. 25 приведены производные тиомочевины и тиосемикарбазида, которые образуют с хлоридами платиновых металлов окрашенные соединения, экстрагируемые или не экстрагируемые хлороформом и удобные для количественных определений [294].

Для выяснения условий образования окрашенных соединений к 10 мл 2—4 N солянокислого раствора, содержащего 100—300 мг хлорокомплекса платинового металла, прибавляли 0,5 мл насыщенного на холоду раствора реактива в метиловом спирте; смесь нагревалась несколько минут на водяной бане. После охлаждения раствора окрашенные комплексные соединения платиновых металлов экстрагировали 2—3 мл хлороформа. Соединения осмия дают окраску только в присутствии хлористого олова.

Таблица 25

новых металлов с производными тиомочевины и тиосемикарбазида

Ir		Rh		Pd	
К	В	К	В	К	В
—	Светло-желтая <i>e</i>	Светло-желтая <i>o</i>	Желтая <i>o</i>	—	—
—	Розовая	—	Ярко-желтая	—	Ярко-желтая
—	»	—	Светло-желтая <i>e</i>	Ярко-желтая	Желтая
Светло-желтая <i>o</i>	Желтая <i>o</i>	—	Желтая <i>e</i>	—	Оранжевая <i>o</i>
—	Светло-желтая	—	Оранжевая	Желтая	Желтая
—	Ярко-желтая	—	Желтая	»	»
—	Ярко-желтая <i>e</i>	—	Оранжевая	»	»
—	Ярко-желтая <i>o</i>	—	Оранжевая <i>o</i>	—	Желтая <i>o</i>

\* Таблицу соединений элементов, экстрагируемых органическими растворителями, см. в литературе [615].

## Спектрофотометрическое определение рутения дифенилтиомочевинной

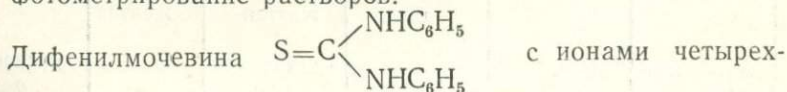
Кнайт и другие исследователи [453] на основании спектрофотометрического изучения ряда органических соединений пришли к выводу о том, что в присутствии платиновых металлов наиболее подходящим реактивом для определения рутения является дифенилтиомочевина. О продуктах взаимодействия хлоридов  $Ru^{3+}$  с дифенилтиомочевинной, константах нестойкости и кинетике реакции см. [442].

Таблица 26

Оптимальные концентрации рутения  
для фотометрических определений

Органический реактив	Длина волны, мк	Оптимальная концентрация Ru, $\gamma/мл$
S-Ди- <i>o</i> -толилтиомочевина	620	5—20
Тиосемикарбазид . . . . .	435	10—30
	575	10—30
4-Фенилтиосемикарбазид	515	1—8
S-Ди- <i>n</i> -толилтиомочевина	630	6—20
2-Тиобарбитуровая кислота . . . . .	570	8—20
S-Дифенилтиомочевина .	630	6—18

Изучению подвергали органические соединения, приведенные в табл. 26. В этой таблице указаны также абсорбционные максимумы и концентрации рутения, при которых производили фотометрирование растворов.



валентного рутения образует голубовато-зеленое растворимое в воде соединение, не выделенное в твердую фазу и не исследованное в растворах. Вследствие далеко идущей аналогии между соединениями рутения и осмия можно предполагать, что соединения рутения с дифенилтиомочевинной будут напоминать соединения осмия с дифенилтиомочевинной, в которых центральный атом координационно связан с аддендом через серу [744].

Максимальное поглощение света наблюдается при 650 мк. При измерении оптической плотности в растворе дифенилтиомочевинного комплекса рутения в 2-сантиметровом слое была получена зависимость оптической плотности  $D$  от концентрации рутения, которая выражается следующими

цифрами:

Ru, $\gamma$	15	30	45	60	75
D	0,070	0,132	0,200	0,272	0,309

Кнайт и другие авторы [453] применили S-дифенилтиомочевину для определения рутения в сплавах и продуктах деления урана. Они показали, что максимальное поглощение света для раствора, содержащего 14—15  $\gamma$ /мл хлорида рутения в спиртовом растворе 6 N HCl в присутствии насыщенного спиртового раствора S-дифенилтиомочевины, наблюдалось при 630 мк.

До 0,2 мг/мл хлоридов и сульфатов щелочных металлов не оказывает влияния на интенсивность окраски. Перхлораты и сернистый газ не мешают определению рутения; нитриты металлов, перекись водорода и другие окислители мешают определению рутения.

Определять рутений дифенилтиомочевинной можно в присутствии осмия, который в кислой среде не образует окрашенных комплексных соединений. При больших количествах осмия появляется незначительная окраска. При навесках, содержащих от 15 до 90 мг Ru и от 30 до 175 мг Os в разных соотношениях, ошибка в определении рутения не превышает  $\pm 0,3$  мг. Если в навеске содержится от 8,5 до 28,5  $\gamma$  Ru (отношения рутения к осмию 1 : 70, 1 : 375 и 1 : 715), то ошибка в определении рутения  $\pm 1,1$ —1,0  $\gamma$  [453].

Другие металлы платиновой группы с дифенилтиомочевинной в условиях определения рутения образуют окрашенные соединения, экстрагирующиеся хлороформом\*. Абсорбционные спектры соединений платиновых металлов с дифенилтиомочевинной показывают, что небольшие количества платины, палладия, родия и иридия не оказывают большого влияния на определение рутения. При содержании платиновых металлов до 30  $\gamma$ /мл и рутения до 19,5  $\gamma$ /мл ошибка в определении рутения не превышает следующих значений.

Металл	Ошибка в определении Ru, %	Металл	Ошибка в определении Ru, %
Pt	3,9	Ir	1,8
Pd	1,8	Rh	1,2

При уменьшении содержания платиновых металлов ошибка в определении рутения уменьшается.

Для определения рутения в водных растворах соединения четырехвалентного рутения нагревают с дифенилтиомочевинной и охлажденный раствор подвергают колориметрированию или спектрофотометрированию.

\* Взаимодействие платиновых металлов с органическими моносulfидами описано Курра [232].

По методу Геильмана и Ниоба [294] для определения смешивают 20 мл 6 N солянокислого раствора, содержащего до 100 мг Ru, с 1 мл раствора реактива и нагревают 30 мин. при 80°. После охлаждения к раствору прибавляют 10 мл хлороформа и дифенилтиомочевинный комплекс рутения экстрагируют хлороформом.

Поскольку платиновые металлы влияют на определение рутения, последний рекомендуется отогнать в виде четырехоксида в солянокислый раствор, насыщенный сернистым газом. Для удаления сернистого газа раствор следует прокипятить, охладить, разбавить 6 N HCl, прибавить реактив, нагреть до 85° и вновь охладить перед фотометрированием. Для определения рутения в присутствии осмия к 15—20 мл 5—7 N по соляной кислоте раствора, содержащего комплексные гексахлориды рутения и осмия, прибавляют 2 мл насыщенного раствора дифенилтиомочевины в метиловом спирте. Раствор 30 мин. нагревают на водяной бане, охлаждают и три раза

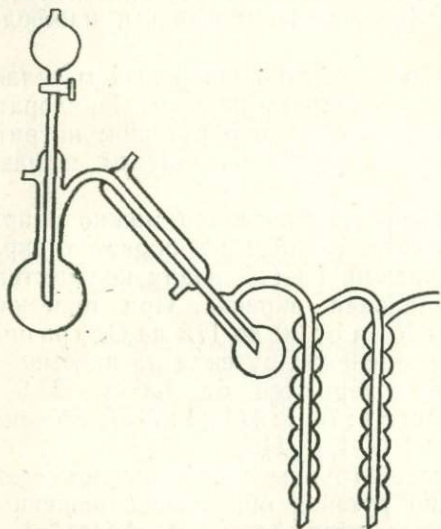


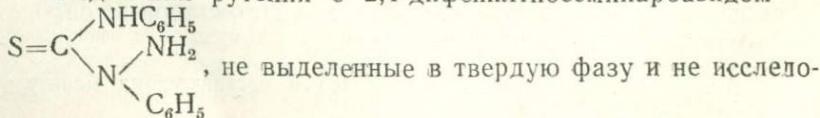
Рис. 10. Прибор для получения  $RuO_4$

обрабатывают порциями хлороформа по 10 мл. Для выделения микроколичеств рутения и осмия в виде четырехокисей применяют перегонный аппарат, изображенный на рис. 10.

Для получения четырехокисей к сухому остатку после отгонки хлороформа прибавляют 20 мл концентрированной  $H_2SO_4$ , 5 мл 60%-ного раствора  $HClO_4$  и около 3 г  $CrO_3$ . Четырехокись рутения отгоняют в разбавленный раствор соляной кислоты, в котором рутений определяют фотометрически.

### Спектрофотометрическое определение рутения 2,4-дифенилтиосемикарбазидом

Соединения рутения с 2,4-дифенилтиосемикарбазидом



ванные в растворах, имеют красно-фиолетовую окраску и экстрагируются из водного раствора хлороформом [294]. Максимум светопоглощения наблюдается при 565 мк. В качестве раствора сравнения применяют хлороформ. Содержания рутения определяют по градуировочной кривой. При измерении поглощения света в растворе 2,4-дифенилтиосемикарбазидного комплексного соединения рутения в 2-сантиметровом слое получена зависимость оптической плотности  $D$  от концентрации рутения, которая выражается следующими цифрами:

Ru, мг	4,2	8,4	12,6	16,8	25,2
$D$	0,072	0,145	0,239	0,325	0,498

Интенсивность окраски 2,4-дифенилтиосемикарбазидного соединения рутения зависит от кислотности раствора, температуры и продолжительности нагревания. Концентрация соляной кислоты должна быть не выше 4—6  $N$ ; время нагревания раствора до 100° не должно превышать 30 мин. Прямой солнечный свет разлагает окрашенное соединение, извлеченное хлороформом из водного раствора. При навесках, содержащих до 23,7 мг Ru, ошибка в определении последнего 2,4-дифенилтиосемикарбазидом не превышает  $\pm 0,6$  мг [294].

Небольшие количества других платиновых металлов с 2,4-дифенилтиосемикарбазидом дают едва заметную окраску. Хлориды платины, палладия и родия образуют с реактивом окрашенные соединения, экстрагируемые эфиром, иридий без нагревания не реагирует с 2,4-дифенилтиосемикарбазидом. Для комплексных соединений платиновых металлов абсорбционный максимум наблюдается при 500 мк, для рутения — при 565 мк. По наблюдениям авторов [294], 3—5-кратные количества платиновых металлов не мешают определению рутения. Данным методом можно определять рутений в присутствии 10—20-кратного количества осмия. При навесках, содержащих от 100 до 300 мг Os и от 4,2 до 16,8 мг Ru, ошибка в определении рутения 2,4-дифенилтиосемикарбазидом  $\pm 0,3$ —0,5 мг [294].

Соли щелочных металлов, перхлораты, сульфаты и сульфиты, присутствующие в небольших количествах, не мешают определению рутения. В присутствии окислителей определение рутения 2,4-дифенилтиосемикарбазидом невозможно.

Для определения рутения к раствору, содержащему до 30 мг Ru в 15 мл 6  $N$  соляной кислоты, прибавляют 1 мл раствора реактива и кипятят 10—15 мин., после чего охлаждают, и соединение рутения с 2,4-дифенилтиосемикарбазидом экстрагируют из холодного водного раствора хлороформом.

### **Спектрофотометрическое определение рутения 1,4-дифенилтиосемикарбазидом [365]**

1,4-Дифенилтиосемикарбазид был применен для определения рутения в железных и каменных метеоритах. В хлороформном растворе при 560 м $\mu$  определяют 0,01 мг Ru в 1 мл, причем ошибка определения не превышает  $\pm 5\%$ . Метод состоит в окислении рутения до четырехоксида, которая поглощается солянокислым раствором хлористого олова, содержащего насыщенный раствор 1,4-дифенилтиосемикарбазид в метиловом спирте. Красно-коричневое комплексное соединение рутения с 1,4-дифенилтиосемикарбазидом, состав которого не определен, экстрагируют хлороформом и измеряют поглощение света. Оптимальными условиями являются: 5,5—6 N HCl, кипячение не больше 10—15 мин. Добавление 0,8—1,4 мл 5%-ного раствора SnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O на 80 мл 6 N HCl не изменяет интенсивности окраски. Концентрация рутения должна быть не больше 20 мг в 5 мл хлороформа. Азотная кислота, хлор и другие окислители мешают определению рутения, так как с 1,4-дифенилтиосемикарбазидом дают желтую окраску. (В растворе, содержащем 0,2 г KMnO<sub>4</sub>, определяют только 90% Ru, в растворе, содержащем 0,01 г KMnO<sub>4</sub>,—99% Ru). Рутений определяют количественно в растворах, содержащих от 1 до 20 мг элемента, 1 г Fe<sup>2+</sup>, 0,2—0,4 г Ni<sup>2+</sup> или 1 г Fe<sup>2+</sup>, 100 мг Os и 100 мг Re, если рутений выделяет из этих растворов в виде четырехоксида. Рений не мешает определению рутения, если температура при отгонке RuO<sub>4</sub> не поднимается выше 108°. Таким образом, рутений можно определять указанным методом в присутствии больших количеств железа и осмия.

Для определения рутения 1 г анализируемого материала растворяют в 40 мл HCl (1 : 3), раствор быстро нагревают и охлаждают до комнатной температуры. Затем прибавляют 100 мл концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, раствор упаривают до паров SO<sub>3</sub>, охлаждают и прибавляют 35 мл воды. Полученный раствор нагревают до полного растворения FeSO<sub>4</sub>, фильтруют через фарфоровый фильтр, на дно которого помещают 50 г порошка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Осадок промывают водой, фильтрат и промывные воды объединяют и упаривают для определения железа. Окись алюминия с нерастворимым остатком переносят в никелевый тигель. К осадку прибавляют 0,5 г Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и нагревают 20—30 мин. ниже температуры красного каления. Плав растворяют в 10 мл воды при охлаждении льдом и прибавляют разбавленную серную кислоту до кислой реакции. Тигель промывают разбавленной серной кислотой, сернистый раствор выпаривают до 40 мл и переносят в перегонную колбу, охлаждаемую льдом. К полученному раствору

небольшими порциями прибавляют 1%-ный раствор  $KMnO_4$  для окисления  $Fe^{2+}$  и после полного окисления — еще избыток в 1 мл. Затем в перегонную колбу добавляют 1 г  $NaBiO_3$  в приемные сосуды — 40 и 10 мл 0,1%-ного раствора  $SnCl_2$  (1 мл 5%-ного  $SnCl_2$  на 50 мл 6 N HCl). Перегонную колбу нагревают при одновременном пропускании воздуха со скоростью 2—3 пузырька в секунду до полного окисления рутения в  $RuO_4$ . Растворы из приемных сосудов переносят в коническую колбу емкостью 150 мл, прибавляют 30 мл 6 N HCl и 3 мл насыщенного раствора 1,4-дифенилтиосемикарбазида в метиловом спирте. Полученный раствор нагревают на водяной бане 12 мин., охлаждают и переносят в делительную воронку. Туда же прибавляют 20 мл 6 N HCl и 5 мл хлороформа, растворы встряхивают 1 мин. и фазы разделяют. Если хлороформенный раствор не полностью отделяется от водного слоя, то его фильтруют через бумажный фильтр.

Поглощение света в хлороформенном растворе измеряют при 560 мкм.

Для приготовления стандартных растворов  $(NH_4)_2[RuCl_5]$  растворяют в 1 N  $H_2SO_4$ . Раствор разбавляют до 10  $\gamma$  Ru на 1 мл. Рутений определяют прокаливанием аликвотной части в токе водорода.

Для определения рутения в силикатных материалах 2—2,5 г вещества обрабатывают соляной кислотой и выпаривают с серной кислотой до паров серного ангидрида. Нерастворимый остаток промывают, высушивают и сплавляют в никелевом тигле с 5 г  $Na_2O_2$ . Дальнейшее определение производят, как указано выше.

### ***Спектрофотометрическое определение рутения при помощи рубeanоводородной кислоты***

Перхлораты рутения с рубeanоводородной кислотой ( $H_2NCS - CSNH_2$ ) в нейтральной или слабокислой среде образуют сине-зеленый раствор, в котором фотометрическим методом обнаружен ион  $[Ru(CSNHCSNH_2)]^{2+}$  и соединение  $[Ru(CSNHCSNH_2)_3]$ , константы образования которых соответственно равны  $930 \pm 30$  и  $8300 \pm 200$  [776, 778]. Перхлорат четырехвалентного рутения восстанавливается рубeanоводородной кислотой, образуя рубeanат трехвалентного рутения.

В аналитически чистом состоянии рубeanаты рутения пока не выделены. По данным Вельхера [744], рубeanаты рутения растворимы в воде и спирте, труднее растворяются в этилацетате и не растворяются в хлороформе и сероуглероде. Было высказано предположение, что рубeanаты рутения содержат пятичленные циклы, однако строение соединений рутения

с рубeanоводородной кислотой до настоящего времени не известно [776].

Фотометрическое определение основано на том, что солянокислый раствор соединений рутения со спиртовым раствором реактива при комнатной температуре через несколько часов дает голубое окрашивание. При  $85^\circ$  окраска развивается через 30 мин.

Абсорбционный максимум окрашенного соединения наблюдается при 650 мк. По данным Аерса и Ионга [159], указанным методом определяют от 1 до 5  $\gamma$  Ru в 1 мл. Ошибка не превышает 2,7%. Платиновые металлы, особенно осмий, мешают определению рутения.

Бромиды, сульфаты, нитраты, гипохлориты и перхлораты не мешают определению, если их концентрация не превышает 100 частей на миллион частей раствора.

Хевишер и Рей [7746] несколько изменили методику и разработали более чувствительный метод спектрофотометрического определения рутения. Они показали, что абсорбционный максимум наблюдается в области 640—670 мк и интенсивность окраски не зависит от кислотности раствора. Чувствительность метода составляет 4,04  $\gamma$  Ru в 1 мл.

Для развития наиболее интенсивной окраски на 0,1 мг Ru необходимо 1 мл 0,2%-ного раствора реактива в уксусной кислоте. Средой является смесь 95%-ного этилового спирта с 12 N соляной кислотой, взятых в отношении 1 : 1. Реакцию ведут при нагревании на водяной бане. Небольшие количества платиновых металлов, за исключением осмия, не мешают проведению реакции; определению мешают кобальт, никель и серебро.

Для определения рутения к раствору, содержащему не меньше 4  $\gamma$  Ru в 1 мл, прибавляют 2,5 мл смеси равных объемов 95%-ного этилового спирта и 12 N соляной кислоты, взятых в отношении 1 : 1, и 1 мл 0,2%-ного раствора реактива в уксусной кислоте. Смесь нагревают на водяной бане в течение 30 мин. Аликвотную часть раствора смешивают с 95%-ным этиловым спиртом и 6 N соляной кислотой, взятых в отношении 1 : 1. Оптическую плотность измеряют при 670 мк в кювете с толщиной слоя в 1 см.

### ***Спектрофотометрическое определение рутения производными рубeanоводородной кислоты***

Диметил- и диэтилпроизводные рубeanоводородной кислоты образуют окрашенные осадки с растворами солей таких металлов, как палладий, золото, серебро и др. Растворы комплексных солей этих металлов ведут себя так же, как ру-

беанаты [774в]. Введение определенных радикалов в рубеоноводородную кислоту оказывает влияние на растворимость реактива, на способность его к комплексообразованию и на растворимость продуктов его взаимодействия с солями металлов. Диметил- и диэтилпроизводные не реагируют с магнием, цинком, кадмием, титаном, оловом, мышьяком, сурьмой, ванадием, хромом, молибденом, вольфрамом и ураном.

Рутений в кислой среде с диметил- и диэтилпроизводными рубеоноводородной кислоты образует раствор голубого цвета.

Спектрофотометрическое определение рутения этими реактивами производится так же, как и спектрофотометрическое определение рутения рубеоноводородной кислотой. Для соединения диметилрубеоаната рутения абсорбционный максимум наблюдается при 600—640 мк; для диэтилпроизводного при 610—660 мк. С целью развития окраски максимальной интенсивности реакцию проводят в среде, состоящей из 95%-ного этилового спирта и соляной кислоты, взятых в равных объемах, и 0,2%-ного спиртового раствора реактива. Закон Бера соблюдается хорошо, если концентрация рутения не превышает 4  $\gamma$ /мл для диметилрубеоаната и 6  $\gamma$ /мл — для диэтилрубеоаната.

Если рутения содержится больше 5  $\gamma$ /мл, то берут избыток реактива и избыток смеси соляной кислоты с этиловым спиртом. Оба соединения — чувствительные реактивы на рутений [774в].

По данным Сэндела, чувствительность реакций составляет 0,01  $\gamma$  Ru на 1 мл. Интересно отметить, что тетраметилрубеоноводородная кислота не дает окрашенных растворов с соединениями рутения [776]. (О дифенилрубеоновой кислоте см. [774а].)

### **Спектрофотометрическое определение рутения при помощи *n*-нитрозодиметиланилина**

*n*-Нитрозодиметиланилин  $\text{NOC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2$  образует окрашенные растворы или осадки со всеми металлами платиновой группы.

Хлориды и бромиды трехвалентного рутения с *n*-нитрозодиметиланилином при pH 4,1 образуют растворы бутылочно-зеленого цвета [231], соединения двухвалентного рутения с *n*-нитрозодиметиланилином не реагируют.

Соединения рутения с *n*-нитрозодиметиланилином не выделены и мало исследованы, хотя *n*-нитрозодиметиланилин — один из наиболее чувствительных органических реактивов, применяющийся в аналитической химии для спектрофотометрического определения рутения. Закон Бера для соедине-

ния Ru с *n*-нитрозодиметиланилином соблюдается при 0,17—2,58 γ Ru в 1 мл [231] с хорошей, как видно из приведенных ниже данных, воспроизводимостью.

Взято Ru, γ	Получено Ru, γ
22,3	21,8; 22,2; 21,9; 21,4; 21,1

Отклонение на 2% связано с трудностями отгонки небольших количеств рутения. Этот же недостаток наблюдается и в случае фотометрического определения рутения при помощи тиомочевины.

Для определения материал, содержащий рутений, прежде всего освобождают от осмия, который с *n*-нитрозодиметиланилином образует осадок [231]; затем рутений переводят в четырехокись окислением его соединений броматом натрия, хлорной кислотой или висмутатом натрия. Четырехокись рутения поглощают 3%-ным раствором перекиси водорода или 6 *N* раствором едкого натра.

Если четырехокись рутения поглощают раствором перекиси водорода, то для разрушения последней раствор выпаривают с бромистоводородной кислотой. При поглощении четырехокиси рутения едким натром выделяющуюся смесь гидратированных окислов рутения растворяют в 6 *M* растворе соляной кислоты, а кислые растворы нейтрализуют бикарбонатом натрия.

Нейтрализованный раствор хлоридов или бромидов рутения доводят до pH 4,1 (в качестве буферных растворов применяют 4 *M* раствор уксуснокислого натрия и 1 *M* раствор уксусной кислоты), после чего его фотометрируют. Абсорбционный максимум окрашенного соединения наблюдается при 610 мк [231]. В качестве раствора сравнения используют смесь реактива и буферного раствора. Стандартные растворы для калибровочной кривой готовят отгонкой четырехокиси рутения в 6 *M* раствор соляной кислоты с последующим определением титра тионалидным методом.

На интенсивность окраски, развивающейся в результате взаимодействия *n*-нитрозодиметиланилина с соединениями рутения, оказывает влияние количество реактива, кислотность раствора, температура, время нагревания и концентрация рутения.

Наиболее интенсивная окраска получается при избытке реактива, объеме раствора в 5 мл, pH 4,1 и нагревании раствора в течение 50 мин. до 70±4°. В сильноокислых растворах интенсивность окраски понижается; в щелочных — появляется гидратированная окись рутения.

При нагревании до 90—100° окраска развивается медленно. Если нагревать раствор меньше 50 мин., то не достигается

максимальная интенсивность окраски; при длительном нагревании окраска становится менее интенсивной.

Определению рутения при помощи *n*-нитрозодиметиланилина мешает хлорная кислота и ее соли, палладий и другие элементы.

Хлористый и бромистый натрий в концентрациях до 0,2 моль/л, небольшие количества хлористого магния, ионы  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$  в концентрациях меньше 0,5 моль/л не изменяют окраски раствора.

При определении небольших количеств рутения нужно иметь в виду, что наличие в реактиве нитратов мешает определению.

Окраски, образованные *n*-нитрозодиметиламином с соединениями платиновых металлов, зависят от времени кипячения растворов.

Соединения иридия с *n*-нитрозодиметиланилином при pH 6,7—7,5 и 70° в водно-спиртовой среде вызывают вишневую окраску.

Палладий количественно определяют *n*-нитрозодифениламином в виде соединения  $[\text{Pd}(\text{NOC}_6\text{H}_4\text{NHC}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$  [727].

Смесь *n*-нитрозодиметиланилина с *n*-нитрозодифениламином хуже растворима в воде и дает с соединениями рутения менее интенсивную окраску, чем один *n*-нитрозодиметиланилин. Смесь реактивов лучше растворима в ацетоне, но в этом случае наблюдается большая тенденция к выделению рутения в осадок.

Применение нитрозофенилгидроксиламина см. [528]\*.

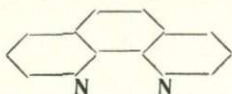
Раствор реактива готовят следующим образом.

150 мг *n*-нитрозодиметиланилина растворяют в 100 мл воды, нагревают в течение 25 мин. до кипения и фильтруют. Полученный желтый раствор перед употреблением охлаждают. Раствор реагента не чувствителен к свету и может сохраняться при комнатной температуре в течение двух недель. При проведении реакции рекомендуется применять избыток реактива.

Для анализа берут 5 мл раствора, нейтрализованного бикарбонатом натрия и содержащего от 6 до 60 γ Ru. К раствору прибавляют 1 мл смеси концентрированных растворов уксусной кислоты и уксуснокислого натрия и 2 мл раствора *n*-нитрозодиметиланилина, приготовленного, как указано выше. Смесь растворов в течение 50 мин. выдерживают на водяной бане при 70°, затем охлаждают, раствор разбавляют в мерной колбе до 25 мл и фотометрируют.

\* О колориметрическом определении иридия *n*-нитрозодиметиланилином см. литературу [749].

## Спектрофотометрическое определение рутения при помощи 1,10-фенантролина\*



Соединения платиновых металлов в четырехвалентном состоянии при определенных условиях осаждаются 1,10-фенантролином из концентрированных растворов. Состав соединений установлен не для всех элементов, но предполагается, что они должны содержать 2 или 3 молекулы 1,10-фенантролина и иметь октаэдрическую структуру.

Рутений в валентном состоянии 2 и 3 образует с 1,10-фенантролином оптически активные комплексные соединения определенного состава. Соединения четырехвалентного рутения с 1,10-фенантролином сначала дают зеленую окраску, затем из раствора выпадает малорастворимый осадок неопределенного состава.

$K_2[RuOHCl_5]$  в присутствии  $H_3PO_2$  с 1,10-фенантролином образует ряд право- и левовращающих соединений общей формулы  $[Ru(o-phen)_3]X_2$ , где *o-phen* — молекула 1,10-фенантролина, а  $X = Cl^-, Br^-, NO_3^-; ClO_4^-$  и  $C_2O_4^{2-}$  [258, 259]. Аналогичные соединения характерны для осмия, палладия и железа.

Окислительный потенциал  $[Ru(o-phen)_3]X_2$  в 1 *N* растворе азотной кислоты равен 1,29 в [258].

Оранжевые *l*- и *d*-соединения  $[Ru(o-phen)_3](ClO_4)_2$  окисляются нитратом четырехвалентного церия в голубовато-зеленые *l*- и *d*-соединения  $[Ru(o-phen)_3]X_3$  [259].

Соединения трехвалентного рутения с 1,10-фенантролином значительно менее устойчивы, чем соединения двухвалентного рутения. Например, фенантролиновые соединения трехвалентного рутения восстанавливаются даже при фильтровании и промывании, уже не говоря о том, что они легко восстанавливаются сульфатом двухвалентного железа и другими восстановителями. Фенантролиновые соединения рутения имеют много общих свойств с фенантролиновыми соединениями железа, описанными Брандтом [190], Смитом [697] и Толмачевым [118].

1,10-Фенантролином определяют от 0,1 до 5  $\gamma$  Ru в 1 мл при чем ошибка не превышает 2%. По некоторым данным, метод позволяет определить даже 0,02  $\gamma$  Ru в 1 мл [167]. Высокая молярная абсорбция делает метод очень чувствительным (рис. 11).

\* Перхлорат фенантролинового соединения двухвалентного рутения биологически активен [261].

Для определения рутения при помощи 1,10-фенантролина необходимо получить четырехокись рутения (рис. 12), восстановить ее солянокислым гидроксиламином и получить комплексное соединение двухвалентного рутения с 1,10-фенантролином, окраска которого подвергается фотометрированию.

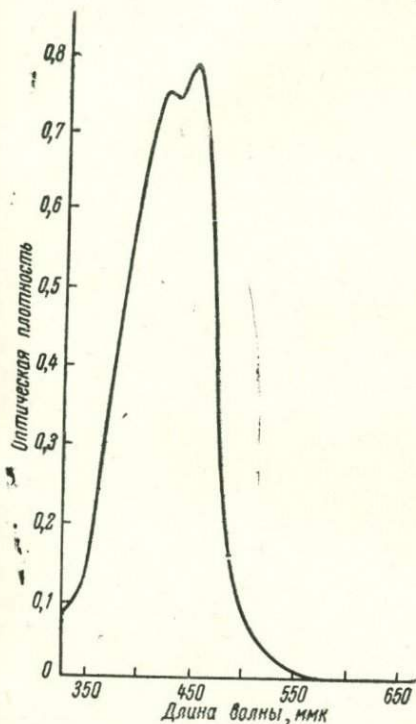


Рис. 11. Абсорбционный спектр 1,10-фенантролинового соединения двухвалентного рутения

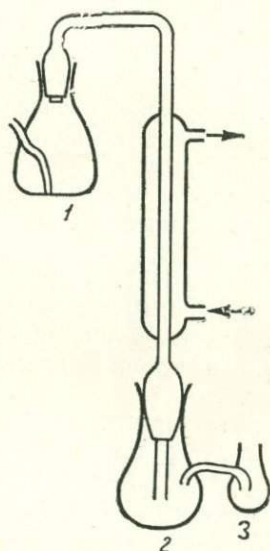


Рис. 12. Прибор для получения  $\text{RuO}_4$   
1 — перегонная колба; 2 и 3 — приемные колбы

Гидроксиламин восстанавливает рутений до двухвалентного состояния, в котором получают наиболее устойчивые соединения рутения с 1,10-фенантролином. Максимальной скорости комплексообразования и максимального поглощения света достигают при рН 6.

Такая концентрация водородных ионов создается прибавлением едкого натра.

Избыток гидроксилamina сдвигает абсорбционный максимум в сторону более длинных волн, достигающих 500—520 мкм, что, вероятно, связано с образованием гидроксил-аминового комплексного соединения рутения.

Определению рутения с 1,10-фенантролином мешают железо, некоторые переходные элементы, ряд анионов и перекись водорода.

Попытки заменить гидроксилламин другими восстановителями не увенчались успехом.

Арсенит натрия медленно образует комплексное соединение с 1,10-фенантролином. Сульфит натрия предотвращает образование комплексного соединения рутения с 1,10-фенантролином, так как легко образуются комплексные сульфиты трехвалентного рутения.

Хлорная кислота, которая может попасть в поглотительный раствор при отгонке  $RuO_4$ , не мешает определению рутения, так как скорость образования плохо растворимого  $[Ru(o-phen)_3](ClO_4)_2$  очень мала.

Измерение оптической плотности в растворе, содержащем комплексное соединение двухвалентного рутения с 1,10-фенантролином и небольшое количество хлорной кислоты, показывает что при стоянии раствора в течение 50 час. значение ее практически не изменяется (в растворе, содержащем 162  $\gamma$  Ru, через час оптическая плотность равна 0,568, а через 50 час. 0,573). При стоянии того же раствора в течение 10 дней оптическая плотность понижается до 0,426 [167]; рН раствора оказывает значительное влияние на оптическую плотность, время нагревания практически не влияет (рис. 13).

Для приготовления стандартной шкалы рекомендуется окислять рутений смесью, состоящей из 10 мл серной кислоты и 1 мл хлорной кислоты, и поглощать четырехокись рутения соляной кислотой, содержащей 5 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксилламина.

Можно окислять раствор сульфата рутения хлорной кислотой и поглощать четырехокись рутения соляной кислотой, содержащей 1 мл 30%-ного раствора перекиси водорода.

Применение в качестве окислителей бромата натрия, персульфата калия, висмутата натрия и иодной кислоты удлиняет время анализа.

Для получения четырехокиси соединения рутения прежде всего переводят в сульфаты. Для этого аликвотную часть раствора, содержащего от 10 до 150  $\gamma$  Ru, выпаривают с 10 мл концентрированной серной кислоты. При наличии азотной кислоты следует выпаривать раствор сначала с соляной кислотой, так как смесь азотной и серной кислот может вызвать окисление рутения. Для получения четырехокиси рутения в перегонную колбу 1 (рис. 12) помещают сульфат рутения и 1 мл 72%-ной хлорной кислоты; в колбу 2—30 мл 0,2 М раствора соляной кислоты и 4 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксилламина.

Верхнюю часть перегонной колбы смачивают 0,5 мл хлорной кислоты; все места соединений смачивают водой. Трубку для просасывания воздуха смачивают соляной кислотой, содержащей гидроксилламин.

Отгонку четырехоксида рутения производят при нагревании раствора с просасыванием через систему сухого воздуха. По мере остывания системы раствор из колбы 2 поднимается почти до середины соединительной трубки; раствор же из колбы 3 переливается в колбу 2. После охлаждения системы трубки для продувания воздуха промывают соляной кислотой и через аппарат просасывают воздух. Затем аппарат разбирают, а соединительную трубку несколько раз промывают 0,2 М соляной кислотой. Промывные воды присоединяют к основному раствору, находящемуся в колбе 2, и весь раствор выпаривают до 20—30 мл.

Раствор 1,10-фенантролина готовят заранее. В темных склянках водный раствор реактива сохраняется месяцами, на свету он быстро разлагается и желтеет.

Для определения рутения к анализируемому раствору хлорида, содержащему ~16,2  $\mu$  Ru в 1 мл, прибавляют 15 мл 0,01 М водного раствора 1,10-фенантролина, 5 мл 5%-ного раствора солянокислого гидроксилламина и 10 мл 20%-ного раствора хлористого натрия, при помощи которого создается ионная сила, необходимая для лучшего комплексообразования.

Раствор переносят в колбу на 100 мл, доводят до метки и два часа выдерживают при  $100 \pm 0,5^\circ$  на бане, в которую вместо воды лучше помещать этиленгликоль  $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ . Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры и фотометрируют.

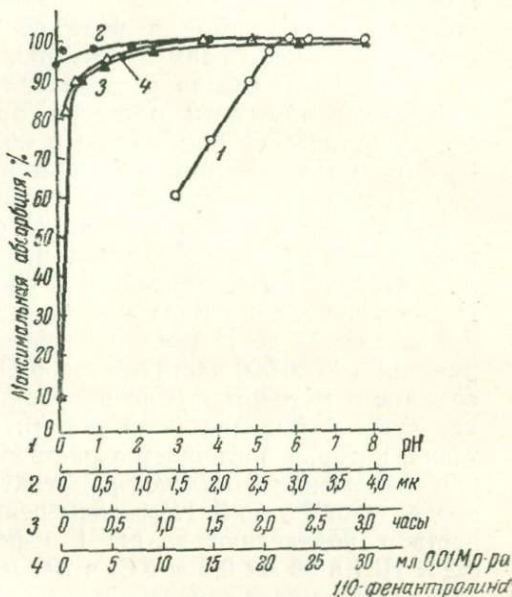


Рис. 13. Влияние различных факторов на образование 1,10-фенантролинового комплексного соединения двухвалентного рутения:

1 — pH раствора; 2 — время нагревания (в часах);  
3 — время нагрева (в мк);  
4 — объем 1,10-фенантролина (в мл)

На кривой 2 показано влияние длины волны на светопоглощение

### **Спектрофотометрическое определение рутения 1-нафтиламин-3,5,7-трисульфоновой кислотой**

Стил [702] показал, что четырехокись рутения с 1-нафтил-амин-3,5,7-трисульфоновой кислотой  $[C_{10}H_4 \cdot NH_2(HSO_3)_3]$  образует растворимое в воде соединение красного цвета, соответствующее формуле  $R_2RuO_4$ . Эмпирическая формула этого соединения была установлена на основании измерения оптической плотности раствора при 530 мкм. Зависимость между оптической плотностью и количеством молей рутения на один моль реактива выражается прямой линией до тех пор, пока это соотношение не достигнет значения 0,5:1, что соответствует приведенной выше формуле. Максимальное поглощение света наблюдается при рН 1—3; при значениях рН больше 7 и меньше 1,0 соединение не образуется. Подчинение закону Бера наблюдается в ряду концентраций рутения от 0,5 до 14  $\mu$ /мл, чувствительность метода — 1 часть рутения в 1 000 000 частях раствора. Определять рутений приведенным методом можно в присутствии других ионов, так как рутений выделяется из системы в виде четырехокси рутения, которая поглощается раствором реактива. Во избежание разложения комплекса рН реактива должно находиться в пределах от 2,5 до 5. Перед измерением оптической плотности раствор подкисляют до рН 1 буферным раствором (97 мл 0,2 N HCl и 50 мл 0,2 N KCl в 200 мл раствора). Избыток реактива не мешает измерению и может доходить до семикратного.

Для определения рутения анализируемый образец сплавляют с персульфатом калия, перекисью натрия или смесью нитрата калия и едкого калия. Плав переносят в перегонную колбу, растворяют в воде и обрабатывают 6 N азотной кислотой. Далее рутений окисляют до четырехокси 0,1 N раствором перманганата калия; полученная четырехокись рутения поглощается  $5 \cdot 10^{-4}$  M раствором реактива, рН которого должно быть равно 2,5 или 3. Аликвотную часть раствора (5 мл) разбавляют буферным раствором до рН 1. В качестве раствора сравнения используют воду или раствор реактива. Перед употреблением реактив несколько раз перекристаллизовывают, стандартные растворы готовят из раствора трихлорида рутения.

### **Спектрофотометрическое определение рутения N, N<sup>1</sup>-бис-(3-диметиламинопропил)дитиооксамидом [408]**

Спиртовой раствор N, N<sup>1</sup>-бис-(3-диметиламинопропил) дитиооксамида при нагревании с 7,5 M HCl и трихлоридом рутения образует растворимое в воде комплексное соединение

рутения голубого цвета, состав которого не установлен. Максимальное поглощение света наблюдается при 630 мкм. По заключению авторов [408] рутений определяют указанным методом быстрее и точнее, чем другими реактивами, так как комплексное соединение рутения с этим реактивом лучше растворяется в воде, чем комплексные соединения рутения с рубеноводородной кислотой и тиомочевинной, а окраска развивается в два раза быстрее. Чувствительность нового реактива по отношению к рутению выше, чем тиомочевинной.

Закон Бера для комплексного соединения соблюдается в ряду концентраций рутения от 0,27 до 9,52  $\gamma$  Ru на 1 мл. Повышение концентрации HCl от 0,8 до 7,5 M приводит к повышению оптической плотности. Платиновые металлы мешают определению рутения, поэтому рутений предварительно окисляют в RuO<sub>4</sub>. Rh<sup>3+</sup> и Ir<sup>4+</sup> образуют с новым реактивом бесцветные соединения, но в их присутствии окраска с рутением не развивается даже при трехкратном количестве реактива. Pt<sup>4+</sup> при нагревании с реактивом дает розовую окраску и мешает определению рутения, если ее количество эквивалентно количеству рутения. Pd<sup>2+</sup> в солянокислой среде дает с реактивом ярко-желтое окрашивание, но если палладия только в два раза больше, чем рутения, последний можно определять. Осмий, взятый в виде осмата, дает с реактивом гамму цветов — от зеленого до красно-коричневого. Метод был проверен на синтетических образцах, содержащих все платиновые металлы. Таким образом, если рутений выделяется в виде RuO<sub>4</sub>, то платиновые металлы не мешают его определению. Если присутствует осмий, образец нагревают с 6 M HNO<sub>3</sub>, после предварительного удаления хлоридов выпариванием с концентрированной серной кислотой. Сухой остаток переносят в перегонную колбу аппарата для получения RuO<sub>4</sub>; прибавляют серную кислоту до 10%-ной концентрации по весу и двадцатипятикратное количество 10%-ного раствора NaBiO<sub>3</sub>. Четырехокись рутения поглощает 6 N HCl, солянокислый раствор упаривают до 1 мл, прибавляют 10 мл концентрированной HCl и 3 мл спиртового раствора реактива. Для получения 3 · 10<sup>-3</sup> M раствора реактива 87 мг растворяют в 100 мл 95%-ного C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH. Раствор с реактивом кипятят 15 мин., охлаждают и разбавляют водой. Оптическую плотность измеряют при 630 мкм по отношению к воде. Для приготовления стандартного раствора 0,4 г трихлорида рутения растворяют в 500 мл 1 N HCl (0,593 мг Ru на 1 мл).

### *Определение рутения, основанное на каталитическом действии его соединений [711]*

Рутений каталитически ускоряет медленно протекающую в сернокислом растворе реакцию  $As^{3+} + 2Ce^{4+} = As^{5+} + 2Ce^{3+}$ . При помощи этой реакции определяют от 0,1 до 0,005 мг Ru в 1 мл (и меньше). Скорость каталитической реакции определяют измерением концентрации  $Ce^{4+}$  спектрофотометрическим методом при 448 мкм как функцию времени. Платиновые металлы (за исключением осмия) и никель не мешают определению рутения. В случае присутствия осмия последний окисляется до четырехоксида, которую удаляют из раствора экстрагированием  $CCl_4$  или кипячением водного раствора с перекисью водорода. После удаления осмия рутений окисляют в  $RuO_4$  нитратом двухвалентного серебра и извлекают четыреххлористым углеродом (коэффициент распределения  $RuO_4$  между водой и  $CCl_4$  при  $25^\circ$  равен  $-58,4$ ). Четырехокись рутения реэкстрагируют из фазы  $CCl_4$  в водный раствор смесью  $H_2SO_4 + Na_2SO_3$ .

Концентрация серной кислоты от 0,5 до 2 M и ионная сила раствора не влияют на скорость реакции. Повышение температуры до  $30^\circ$  увеличивает скорость каталитической реакции. Если в анализируемом растворе осмия содержится в 1000 раз больше, чем рутения, то ошибка в определении рутения может достигать 10% вследствие неполного удаления осмия из раствора. Если осмия в 100 раз больше, чем рутения, то рекомендуется удалять  $OsO_4$  кипячением водного раствора с перекисью водорода.

Определение ведут из сернокислого раствора. К 2 M по серной кислоте раствору прибавляют  $KMnO_4$  до розовой окраски и небольшой избыток соли Мора. Затем добавляют 15—20 мл  $HNO_3$  для окисления осмия в  $OsO_4$ , который удаляют многократным экстрагированием  $CCl_4$ . К водному раствору, не содержащему осмия, прибавляют 0,5 г  $Ag_2O_2$  в 5 мл азотной кислоты, раствор оставляют стоять на десять мин. при комнатной температуре, после чего  $RuO_4$  извлекают из водного раствора четыреххлористым углеродом, затем реэкстрагируют в воду серной кислотой, содержащей сульфит натрия. Обработку ведут в течение двух часов при перемешивании. Для определения рутения к аликвотной части водного раствора при  $25^\circ$  прибавляют 0,04 M раствор сульфата четырехвалентного церия или его аммонийную соль, раствор помещают на 10 мин. в термостат (при  $25^\circ$ ), быстро добавляют 1 мл 0,04 M раствора мышьяковистого ангидрида. Раствор перемешивают, затем анализируемый раствор переносят в сухую кювету и через определенный промежуток времени измеряют поглощение света при длине волны

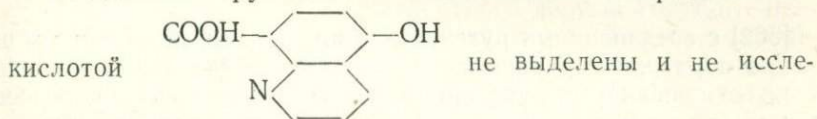
448 мк. Стандартную кривую получают измерением времени восстановления четырехвалентного церия в зависимости от концентрации рутения.

Описано колориметрическое определение рутения, основанное на каталитическом действии его соединений на реакцию между хлоратом калия и иодистым калием [713].

### **Колориметрическое определение рутения производными хинолина**

Хинолин, оксин, *o*-нитрозохинолин и другие производные хинолина [116, 589, 597] получили широкое применение в аналитической химии. Хинолин и изохинолин с соединениями трех- и четырехвалентного рутения образуют соединения следующего состава:  $H_2A[RuCl_4]$ ,  $H_2A_2[RuCl_5]$  и  $H_2A_2[RuCl_6]$ , где А — молекула хинолина или изохинолина- $C_9H_7N$  [350, 645]. Соединение  $H_2A_2[RuCl_5]$  трактовалось автором как  $RuCl_3[C_9H_7NHCl]_2$  [645]. *o*-Оксихинолин или оксин  $C_9H_7ON$  с соединениями трехвалентного рутения в уксуснокислой среде образует растворимое в воде соединение зеленого цвета, экстрагируемое из раствора хлороформом [362], которое применяют для колориметрического определения рутения. При помощи оксина Ru, Os, Ir, Pt и Re отделяют от Pd [15].

Соединения рутения с 5-оксихинолин-8-карбоксилевой



дованы.

Водный раствор 5-оксихинолин-8-карбоксилевой кислоты — реактив на соединения двухвалентного железа и трехвалентного рутения [193].

Двухвалентное железо при температуре кипения образует темно-зеленый раствор, при охлаждении переходящий в зеленовато-коричневый. Трехвалентный рутений при температуре кипения дает сине-черный раствор, удобный для фотометрирования. На этом основании Брекенридж и Зингер [193] применили 5-оксихинолин-8-карбоксилевую кислоту для колориметрического определения рутения.

5-Оксихинолин-8-карбоксилевой кислотой определяют от 2,1 до 21  $\gamma$  Ru в 1 мл. Для фотометрического определения рутения его соединения в низшей валентности окисляют хлорной кислотой в четырехокись, которая поглощается перекисью водорода. Раствор кипятят с бромистоводородной кислотой, охлаждают и разбавляют водой. К аликвотной части прибавляют серную кислоту и 5-оксихинолин-8-карбок-

силую кислоту. Полученный раствор кипятят, охлаждают и фотометрируют.

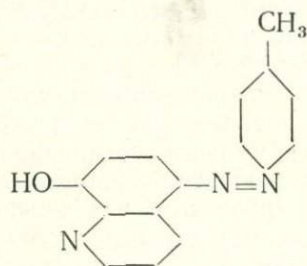
Определению мешает железо; небольшие количества иридия, осмия и платины — не мешают.

Сине-черное окрашивание, возникающее при взаимодействии ионов четырехвалентного рутения с 5-оксихинолин-8-карбоксилевой кислотой, не развивается в присутствии азотной кислоты или нитритов и становится более слабым в присутствии соляной кислоты.

Метод не может быть широко рекомендован, так как окраска раствора не всегда получается одинаковой.

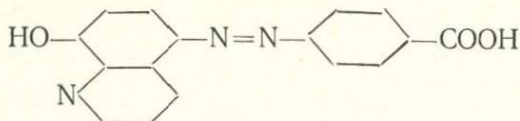
Азопроизводные 8-оксихинолина — более чувствительные реактивы по отношению к ряду катионов.

*n*-Толил-5-азо-*o*-оксихинолин, или толазохин

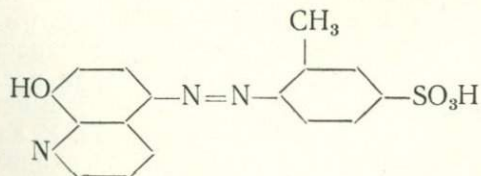


[362] с соединениями рутения, осмия, иридия, никеля и мышьяка образует коричневые осадки. Поведение этого реактива по отношению к рутению почти не изучено. Он интересен тем, что не реагирует с соединениями бериллия, магния, кадмия, алюминия, иттрия, олова, урана, тория, титана, тантала, селена, теллура и платины [284].

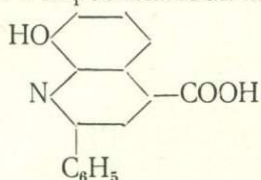
*o*-Карбоксифенил-5-азо-оксихинолин



с соединениями рутения образует окрашенные растворы, так же как сулфо-*o*-толил-5-азо-*o*-оксихинолин



и 2-фенилхинолин-4-карбоксилловая кислота



[284, 362, 744].

### ***К вопросу о спектрофотометрическом определении рутения в растворе комплексных цианидов***

Кроме описанных спектрофотометрических методов определения рутения для аналитических целей могут быть использованы данные спектрофотометрических исследований водных растворов комплексных цианидов и перхлоратов рутения.

Комплексные цианиды двухвалентного рутения, аналогичные ферроцианидам металлов, — очень характерный для рутения тип соединений. В аналитической химии имеет значение бесцветный, растворимый в воде рутиноцианид калия  $K_4[Ru(CN)_6] \cdot 3H_2O$ , который получают при сплавлении соединений рутения с цианистым калием [238, 252, 389]. Ион металла во внешней сфере комплексного соединения оказывает влияние на окраску солей. Например, соли натрия и калия бесцветны, соль двухвалентного железа голубого цвета, соль трехвалентного железа — красного. Для двухвалентного рутения известны также комплексные цианиды следующего состава:  $K_3[Ru(CN)_5H_2O]$ ,  $Me[Ru_2(CN)_5(NH_3)_4] \cdot xH_2O$  и  $Me[Ru(CN)_3H_2O(NH_3)_2]$  [465].

Комплексные цианиды трехвалентного рутения, в отличие от феррицианидов металлов, мало характерны для рутения и пока получены только в растворах. Де Форд и Дайвидсон [238] изучали вопрос о возможности количественного окисления  $K_4[Ru(CN)_6]$  в  $K_3[Ru(CN)_6]$ . В качестве окислителей могут применяться бромат натрия, перекись водорода или сульфат церия. Окисление хлором и озоном происходит только в нейтральной среде\*. Окисление двухвалентного рутения в трехвалентный связано с переходом окраски раствора из бесцветной в красную.

Окисление комплексного цианида двухвалентного рутения в комплексный цианид трехвалентного рутения подтверждается изучением абсорбционных спектров этих соединений. На рис. 14 приведены абсорбционные спектры комплексных цианидов двухвалентных железа, осмия и рутения; на

\* Продукт взаимодействия  $K_4[Ru(CN)_6]$  с хлором — зеленые кристаллы  $Ru(CN)_5 \cdot 5H_2O$  [465].

рис. 15 — абсорбционные спектры комплексных цианидов трехвалентного железа и трехвалентного рутения [238]. Абсорбционные спектры комплексных цианидов рутения см. также [666]. Характер кривой для  $K_3[Ru(CN)_6]$  (рис. 15) можно объяснить присутствием неокисленного цианида двухвалентного рутения. При замене перекиси водорода другими окислителями наблюдались те же характерные максимумы поглощения света при различных длинах волн (см. рис. 15). Молярный коэффициент экстинкции пока не определен, так как неизвестна концентрация комплексного цианида трехвалентного рутения.

Идентичность абсорбционных спектров рутения и железа подтверждает окисление рутениоцианида калия в рутениоцианид калия. Де Форд и Дайвидсон [238] отмечают большие экспериментальные трудности, связанные с количественным окислением рутениоцианидов металлов в рутениоцианиды металлов.

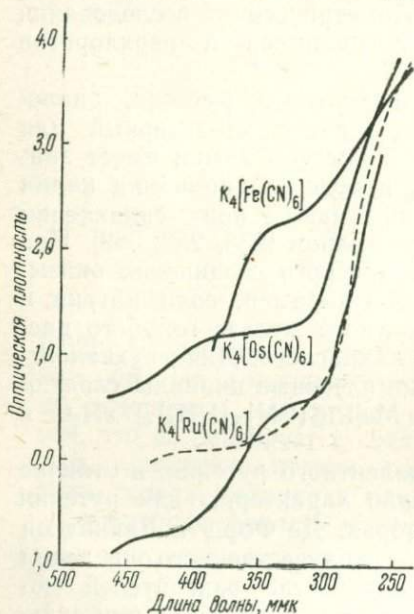


Рис. 14. Абсорбционные спектры  $K_4[(\text{Э}(\text{CN})_6)]$  ( $\text{Э}—\text{Fe}, \text{Os}, \text{Ru}$ ).

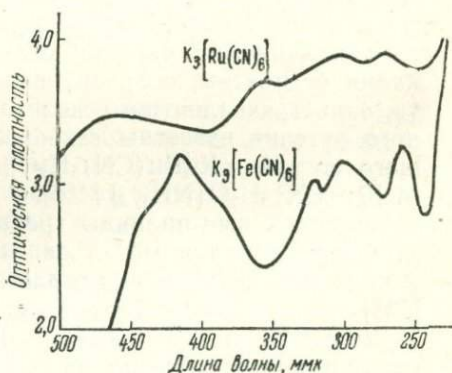


Рис. 15. Абсорбционные спектры  $K_3[Fe(CN)_6]$  и  $K_3[Ru(CN)_6]$

### ***К вопросу о спектрофотометрическом определении рутения в растворе перхлоратов***

Рутений с хлорной кислотой образует два соединения —  $Ru(\text{ClO}_4)_3$  и  $Ru(\text{ClO}_4)_4$ , которые известны только в растворах и, по-видимому, имеют комплексную природу, на что указывают данные потенциометрического титрования.

Абсорбционные спектры перхлоратов трех- и четырехвалентного рутения приведены на рис. 16 и 17 [737].

Максимум светопоглощения раствора перхлората четырехвалентного рутения зависит от концентрации хлорной кислоты. Так, в 1 М  $\text{HClO}_4$  максимальное светопоглощение наблюдается при 480—490 мкк, в 6 М  $\text{HClO}_4$  — при 475 мкк и в 9 М  $\text{HClO}_4$  — при 472 мкк. Два максимума светопоглощения на абсорбционной кривой перхлората четырехвалентного рутения указывают на образование нового соединения, возможно содержащего гидроксильную группу или кислород. Максимум светопоглощения перхлората трехвалентного рутения находится при 300 мкк.

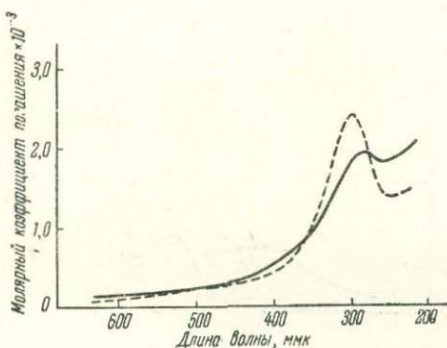


Рис. 16. Абсорбционный спектр раствора  $\text{Ru(III)}$  в 1 М  $\text{HClO}_4$ :

————— свежеприготовленный раствор; - - - - - раствор после 10—15-часового стояния при 0°

Устойчивость перхлоратов четырехвалентного рутения зависит от концентрации рутения, хлорной кислоты и температуры.

0,001 М раствор перхлората четырехвалентного рутения в 1 М хлорной кислоте настолько устойчив, что абсорбционный спектр такого раствора при комнатной температуре не изменяется в течение 120 дней. При 75° раствор сохраняется 8 час.

Четырехокись рутения, растворенная в 1 М растворе хлорной кислоты, не строго подчиняется закону Бера. Измерение лучше проводить в кюветах толщиной в 10 см вследствие летучести четырехокси рутения. Для растворов с оптической плотностью 0,9 отклонение меньше 1%. Для растворов  $\text{RuO}_4$  в 0,0114 М хлорной кислоте молярный коэффициент экстинкции дает отклонение в 5%. Отклонения от закона Бера колеблются в пределах от 0 до 7,5%, что

вызывается частичным восстановлением четырехоксида рутения в двуокись рутения.

Получение чистых перхлоратов трех- и четырехвалентного рутения представляет большие трудности из-за тенденции раствора четырехоксида рутения в хлорной кислоте к образованию коллоидных растворов и способности соединений рутения восстанавливать хлорную кислоту, в результате чего в растворе накапливаются ионы хлора.

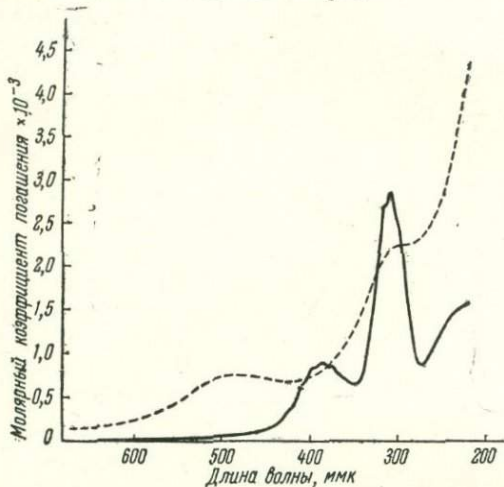


Рис. 17. Абсорбционные спектры в 1 М  $\text{HClO}_4$ :  
— спектр раствора  $\text{RuO}_4$ ; - - - спектр раствора  $\text{Ru (IV)}$ .

Для получения соединений указанного типа четырехокись рутения поглощает 1 *N* хлорной кислотой и восстанавливают перекисью водорода. Избыток перекиси разрушается кипячением. Небольшие количества двуоксида рутения, образовавшейся в процессе восстановления, отфильтровывают. Соединения рутения с хлорной кислотой могут быть получены также электролитически [737].

Если нужно приготовить раствор перхлората четырехвалентного рутения, не содержащий ионов хлора, то лучше всего восстанавливать ртутью или водородом в присутствии платиновой черни раствор четырехоксида рутения в 1 *M* хлорной кислоте.

Перхлораты рутения готовят так же, исходя из сульфатов: рутения, для получения которых хорошо промытую гидроокись рутения растворяют в 25%-ной серной кислоте. Сернокислый раствор окисляют  $(\text{NH}_4)_3\text{S}_2\text{O}_8$  в присутствии  $\text{Ag}_2\text{SO}_4$  при 80—90° в четырехокись рутения, которую поглощают хлорной кислотой. Получение перхлоратов рутения см. [585].

## ФЛЮОРЕСЦЕНТНЫЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РУТЕНИЯ 5-МЕТИЛ-1,10-ФЕНАНТРОЛИНОМ [726]

Ароматические полиаминовые соединения двухвалентного рутения обнаруживают красно-оранжевую флюоресценцию при облучении голубым светом. На флюоресценции 5-метил-1,10-фенантролинового комплексного соединения  $Ru^{2+}$  основано определение от 0,3 до 2,0  $\gamma$  Ru в 1 мл [726]. Ошибка определения составляет  $\pm 2\%$ . Стандартные растворы готовят так же, как при спектрофотометрическом определении рутения 1,10-фенантролином [167]. В  $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$  M растворах 5-метил-1,10-фенантролиновых соединений  $Ru^{2+}$  изменение pH от 1 до 13 не влияет на флюоресценцию, количество реактива до десятикратного по отношению к рутению, увеличивает интенсивность флюоресценции; при дальнейшем прибавлении реактива интенсивность не изменяется.

Между интенсивностью флюоресценции и концентрацией рутения (0,3—2  $\gamma$  Ru на 1 мл) в растворе  $Ru^{2+}$ -5-метил-1,10-фенантролинового комплекса наблюдается прямая пропорциональная зависимость. Метод определения рутения по флюоресцирующему действию имеет большие преимущества по сравнению с другими методами, так как позволяет определять рутений в присутствии двадцатикратного количества осмия и других платиновых металлов. Такие окислители, как  $KMnO_4$ ,  $(NH_4)_2[Ce(NO_3)_6]$ , а также соединения марганца и железа, мешают определению рутения. Чувствительность метода повышается, если комплексное соединение экстрагируют из раствора бензиловым спиртом. Для определения рутения к аликвотной части водного раствора 5-метил-1,10-фенантролинового комплекса  $Ru^{2+}$ , не содержащего окислителей и железа, прибавляют 50 мл 0,2-ного раствора реактива, 20 мл 20%-ного NaCl и 5 мл 10%-ного  $NH_2OH$ . pH доводят до 6, перемешивают 3 часа, измеряют интенсивность флюоресценции при 578 мк и сравнивают с калибровочной кривой зависимости флюоресценции от концентрации рутения.

### ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Определять рутений электролизом лучше всего из растворов его нитрозосоединений. Поэтому в настоящей главе уделено особое внимание методам получения и свойствам наиболее важных классов нитрозосоединений рутения. Нитрозосоединения рутения за последнее время получают все большее и большее значение в аналитической химии рутения, так как при растворении в азотной кислоте продуктов деления урана образуются именно нитрозосоединения. Радиохимические и экстракционные методы определения рутения также основаны на образовании нитрозосоединений рутения.

Склонность к образованию нитрозосоединений характерна для комплексообразователей, у которых связь с аддендами осуществляется за счет внутренних  $d^2sp^3$ -орбит. Металлы, у которых связь с аддендами осуществляется за счет внешних  $d$ -орбит, как, например, цинк, кадмий, ртуть и металлы главных подгрупп периодической системы, не образуют устойчивых нитрозосоединений [134].

Нитрозогруппа входит в состав простых или комплексных соединений разных элементов как нейтральная молекула или как положительный или отрицательный гипонитрильный ион.

Соединения, содержащие NO, называются нитрозильными или нитрозосоединениями. К ним относится хлористый нитрозил, нитрозокарбонилы и комплексные соединения металлов, содержащие нитрозогруппу в составе катиона, аниона или неэлектролита.

Соединения, содержащие  $\text{NO}^+$ , называются нитрозониевыми. К ним относятся такие соединения, как  $\text{NOClO}_4$ ,  $\text{NOHSO}_4$  и  $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{CN})_5\text{NO}]$ .  $\text{NO}^-$  входит, например, в состав соединения, образующегося при растворении натрия в жидком аммиаке и соответствующего формуле  $\text{NaNO}$  [134]).

Предполагалось, что в состав  $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$  и других нитрозосоединений рутения входит отрицательный гипонитрильный ион [748].

По данным Глеу и Бюдекер [324], в состав нитрозосоединений рутения окись азота входит как нейтральная молекула.

Прочность связи нейтральной молекулы окиси азота с ионом трехвалентного рутения настолько велика, что координация  $[\text{RuNO}]^{3+}$  сохраняется при жестких условиях внутрисферных замещений. На основании постоянной магнитной восприимчивости — остатка  $[\text{RuNO}]^{3+}$  — Глеу определил магнитную восприимчивость аммиака, воды и гидроксильной группы и обнаружил, что она одинакова и равна  $13 \cdot 10^{-6}$  [324].

Меллор и Крэг [541], сопоставляя магнитные свойства соединений рутения, железа и марганца, предполагали, что нитрозогруппа, входящая в состав катиона, должна быть заряжена отрицательно, а входящая в состав аниона — положительно. Это предположение не подтверждается на диамагнитных соединениях рутения: в соединениях  $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$  и  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{NOCl}]\text{Cl}_2$  рутений трехвалентен, а нитрозогруппа нейтральна.

В настоящее время известно много простых и комплексных нитрозосоединений рутения, в которых нитрозогруппа находится в составе аниона, катиона или неэлектролита.

Наиболее важны и интересны нитрозонитратные соединения рутения, образующиеся при растворении облученного урана и продуктов его деления (в том числе и радиоизотопов рутения) в азотной кислоте [197].

Эти соединения изучались О. Е. Звягинцевым [37], Мартином [530] и Флетчером с сотрудниками [275—277].

Флетчер и другие исследователи [275] описали нитрозоаквонитратные соединения трехвалентного рутения, соответствующие составу  $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . В растворе нитровонитратов рутения присутствуют катионные комплексы  $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_3]\text{NO}_3$  и  $[\text{RuNONO}_3(\text{H}_2\text{O})_4](\text{NO}_3)_2$ . Дальнейший гидролиз, по мнению авторов, сопровождается образованием многоядерных соединений рутения [418].

Константа кислотной диссоциации  $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2] \rightleftharpoons \text{H}^+ + [\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]^-$  оценивается Броуном и Флетчером величиной  $10^{-3}$  [197], В. Д. Никольским и В. С. Шмидтом [77]  $6 \cdot 10^{-3}$ , Дженкинсом и Уэйном [418]  $1,4 \cdot 10^{-3}$ .

Константы нестойкости комплексных соединений рутения, содержащих группу  $[\text{RuNO}]^{3+}$ , изучались методом электропроводности, ионообменным методом и другими методами [275—277, 732].

Флетчер с сотрудниками [275] получили следующие растворимые в воде соединения:  $[\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2\text{O}]$ ,  $[\text{RuNONO}_3 \cdot \text{SO}_4(\text{H}_2\text{O})_3]$  и  $\text{H}_2[\text{RuNOCl}_4\text{OH}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  получают при восстановлении четырехокси рутения окисью азота в азотнокислой среде [530]. В кислородсодержащих органических растворителях образуется  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3\text{Sn}$ , где  $\text{S}$  — молекула растворителя, а  $n$  — число молекул растворителя, вероятно, равное четырем.

Флетчер и Мартин [276] описали нитрозосоединения рутения, образующиеся при нейтрализации щелочью азотокислых растворов облученного урана.

Нитрозонитратные соединения рутения изучал О. Е. Звягинцев [37—40], показавший, что при восстановлении окисью азота раствора четырехокси рутения в 10%-ной азотной кислоте получают нитрозосоединения двухвалентного рутения. Если быстрый ток окиси азота пропускают в азотнокислый раствор четырехокси рутения в течение часа, то образуются бурые кристаллы, соответствующие составу  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; если окись азота пропускают недолго, то образуются бурые кристаллы, соответствующие формуле  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Соединения указанного типа диамагнитны и растворимы в воде, спирте и ацетоне. В растворе этих соединений рутений тиомочевинной не обнаруживается, что указывает на большую устойчивость соединений и, по мнению автора, объясняет трудности, которые возникают при выделении радиоизотопов рутения из продуктов ядерного деления урана. Соединения этого типа реагируют с аммиаком и кислотами, причем  $\text{NO}_3^-$  замещается на кислотные остатки.

О. Е. Звягинцевым получены диамагнитные натриевые, магниевые и аммонийные соли, кислоты  $H_2[RuNO(C_2O_4)_2]$  и натриевая соль кислоты  $H[RuNO(CH_3COO)_3] \cdot xH_2O$ .

Электролитическим восстановлением в токе азота 0,01 *N* растворов  $RuNO(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ ,  $H_2[RuNO(C_2O_4)_2]$  и  $[RuNO \cdot (CH_3COO)_3] \cdot H_2O$  в 0,05 *N* растворе соляной кислоты при силе тока 7,5 *ма* и катодной плотности тока 1,95 *ма/см<sup>2</sup>* обнаруживаются три скачка потенциалов, из которых, по мнению авторов, первый соответствует восстановлению нитрозогруппы, второй — восстановлению  $Ru^{2+}$  в  $Ru^+$  и третий — восстановлению одновалентного рутения в металл, осаждающийся в виде серого порошка [41]. Потенциометрическое титрование тех же соединений 0,05 *N* раствором перманганата калия при 60° показывает, что окисление сопровождается четырьмя скачками потенциалов, соответствующими, по данным О. Е. Звягинцева и А. Курбанова [43], окислению двухвалентного рутения в валентности 3, 4, 6 и 8, причем нитрозогруппа не окисляется.

О. Е. Звягинцев и А. Курбанов [42] получили диамагнитную, растворимую в воде, спирте и ацетоне кислоту, соответствующую формуле  $H[RuNOCl_3] \cdot 2H_2O$ , в которой связь рутения с нитрозогруппой осуществляется через азот, что было показано авторами при помощи реакции Зинниа и подтверждено выводами Н. А. Парпиева и Г. Б. Бокия [82] о том, что в нитрозо-соединениях рутений связан непосредственно с азотом.

$H[RuNOCl_3] \cdot 2H_2O$  получают при взаимодействии четырехокси рутения с окисью азота в 10%-ном растворе соляной кислоты. При медленном восстановлении указанного соединения цинком в солянокислой среде эти же авторы получили нерастворимый в воде и органических растворителях, но растворимый в кислотах амидохлорид состава  $RuNH_2Cl \cdot H_2O$ , магнитная восприимчивость которого составляет  $+1,18 \cdot 10^{-6}$ . При электролитическом восстановлении 0,01 *N* раствора  $H[RuNOCl_3] \cdot 2H_2O$  (сила тока 7,5 *ма*, катодная плотность тока — 1,95 *ма/см<sup>2</sup>*) наблюдаются три скачка потенциала, соответствующих восстановлению нитрозогруппы, восстановлению  $Ru$  до  $Ru^+$  и  $Ru^+$  до металлического состояния.

При электролитическом восстановлении  $RuNH_2Cl \cdot H_2O$  наблюдается один скачок потенциала, соответствующий третьему скачку потенциала на кривой титрования  $H[RuNOCl_3] \cdot 2H_2O$ , т. е. восстановлению  $Ru^+$  до  $Ru^0$  [42].

Описаны соединения рутения типа  $RuNOCl_3 \cdot xH_2O$ , где  $x = 1$  или 5, и  $RuNO(OH)_3$  [196, 326, 424].

Пентагалогенонитрозорутенеаты металлов, соответствующие формуле  $Me_2[RuNO\Gamma_5]$ , где  $Me = K^+, Na^+, Rb^+, Cs^+$  и  $NH_4^+$ , а  $\Gamma = Cl^-, Br^-$ , изучали Жоли [422, 425, 427], Ледие [433], Хау [388], Линд [493] и другие авторы. Их получают при

выпаривании солянокислотного раствора  $\text{RuO}_4$  с азотной кислотой, при взаимодействии  $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO}_2)_5]$  с соляной кислотой или при действии рассчитанным количеством хлористого калия на  $\text{RuNOCl}_3$ . Теплота растворения  $(\text{NH})_2[\text{RuNOCl}_5]$  в воде при  $25^\circ$  составляет  $9,25$  ккал/м [47]. Нитрозопентахлориды рутения не подвергаются гидролизу. Электропроводность  $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$ , строго соответствующая трехионному электролиту, не изменяется в течение двух недель [493].

$\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$  в токе  $\text{HCl}$  при  $500^\circ$  переходит в  $\text{K}_4[\text{Ru}_2\text{Cl}_9\text{NO}]$  [212]. При  $700^\circ$  нитрозогруппа разрушается; после растворения в  $\text{HCl}$  получается  $\text{K}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$ .

Щелочи, аммиак, перекись водорода, щавелевая кислота, роданистый калий, тиосульфат натрия и сернистый газ без нагревания не реагируют с нитрозохлоридами рутения.

При нагревании аммиак образует тетраминны, сернистая кислота — сульфитные производные. Щелочной раствор перманганата калия окисляет нитрозогруппу. Кислый раствор перидата калия окисляет рутений в нитрозохлоридах в четырехокись. Цианистый калий обесцвечивает раствор, желтая кровяная соль в нейтральной среде дает красно-коричневый осадок. Ион хлора не осаждается из внутренней сферы азотнокислым серебром. Нитрозогруппа связана с центральным атомом прочнее, чем хлор. Восстановители не разрушают связи азота с рутением [388].

В кислой и щелочной средах  $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$  восстанавливается  $\text{SnCl}_2$ . Продукты восстановления образуют непонятные с точки зрения координационной теории соединения, соответствующие формулам  $\text{Ru}_2\text{H}_2\text{NOG}_3 \cdot 2\text{HG} \cdot x\text{MeG}$ ,  $\text{Ru}_2\text{H}_2\text{NOG}_3 \cdot 6\text{NH}_3$ ,  $\text{Ru}_2\text{H}_2(\text{NO}_2)_4 \cdot 3\text{MeNO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [196]. Возможно, что в этих соединениях рутения проявляется аналогия с соединениями осмия, так как одним из продуктов восстановления осмиамовой кислоты является  $\text{OsNH}_2\text{Cl}_3 \cdot 2\text{KCl} \cdot 2\text{HCl}$  [196]. Бурстал [204] описал красно-коричневые и зеленые *цис*- и *транс*-  $[\text{RuNO} \cdot \text{G}_3 \text{dipy}]$ , где  $\text{G} = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Rg}^-$  и  $\text{J}^-$ , а *dipy* — молекула дипиридила, растворимые в аммиаке, дипиридиле, этилендиаминах и пиридине.

Получено также соединение, соответствующее формуле  $\text{H}_2[\text{RuNOCl}_5] \cdot 2 \text{dipy}$ , которое применяют в качестве индикатора, и  $[\text{RuNO}(\text{dipy})_2\text{Cl}][\text{RuNOCl}_5]$  [560].

Нитрозооксалаты соответствуют, например, формулам  $\text{K}_2[\text{RuNO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{Cl}] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $[\text{RuNO}(\text{C}_2\text{O}_4)\text{Cl py}_2]$  и др. [212].

При нагревании  $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$  с концентрированным раствором аммиака образуются желтые, мало растворимые в воде гидроксотетраминны рутения общей формулы  $[\text{RuNO} \cdot (\text{NH}_3)_4\text{OH}]X_2$ , где  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^-$ ,  $\text{PtCl}_4^{2-}$  и  $\text{PtCl}_6^{2-}$  [424, 426, 428, 748]. Комплексные соединения с различными кислотными остатками во внешней сфере полу-

чают обработкой хлорида гидроксотетраммина рутения свежесажженными солями серебра. (Свойства соединений см. [53, 80, 82].)

Гидроксинитрозотетраммины при нагревании с разбавленными кислотами образуют мало растворимые в воде золотисто-желтые или оранжевые аквонитрозотетраммины  $[\text{RuNOA}_4\text{H}_2\text{O}]X_3$ , где А — молекула аммиака или этилендиамина. Для аммиачных соединений  $X = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , для этилендиаминовых  $X = \text{Cl}^-$  и др. [654, 748].

Гидроксо- или аквонитрозотетраммины при нагревании с концентрированными кислотами переходят в  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_4X] \cdot Y_2$ , где X и Y =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{J}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  [748].

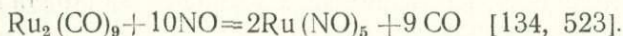
Получены *цис*- и *транс*-соединения, соответствующие составу  $[\text{RuNOen}_2\text{J}]_2$  [212, 747].

Нитрозопентаммины рутения [324] общей формулы  $[\text{RuNO}(\text{NH}_3)_5]X_3$ , где X =  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{HSO}_4^-$ , образуются по реакции  $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2 + 3(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 + 6\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} = [\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}](\text{SO}_4)(\text{S}_2\text{O}_8)_{1/2} + 3\text{NH}_4\text{Cl} + 4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4^*$ .

В аммиачной среде нитрозопентаммины переходят в нитрозотетраммины. При нагревании нитрозопентаминохлорида рутения до  $200^\circ$  получают нитрозотетрамминхлорид рутения, отличающийся по свойствам от нитрозотетрамминхлорида рутения, полученного при взаимодействии  $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$  с аммиаком, что, возможно, указывает на *цис*- и *транс*-изомерию нитрозотетрамминхлоридов рутения.

Устойчивый по отношению к химическим воздействиям  $\text{RuNO}\Gamma_2$ , где  $\Gamma = \text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$ , получают под давлением и при высоких температурах по обратимой реакции:  $\text{Ru}\Gamma_2(\text{CO})_2 + \text{NO} \rightleftharpoons \text{Ru}\Gamma_2\text{NO} + 2\text{CO}$  [522, 688].

Соединения этого типа не растворимы в горячей воде, серной кислоте, углекислых щелочах, спиртах и хлороформе. Концентрированная серная кислота постепенно выделяет окись азота.  $\text{Ru}(\text{NO})_x$ , где  $x = 4$  или 5, получают при  $150^\circ$  по следующей реакции:



### Окислительно-восстановительные потенциалы соединений рутения

Окислительно-восстановительная характеристика соединений рутения дана В. М. Латимером [64], составившим схему окислительных состояний рутения и схему потенциалов, соответствующих химическим свойствам рутения, которые приводятся ниже.

\* О нитрозопентамминах кобальта см. [551].

Схема окислительных состояний рутения\*

(-1,5)

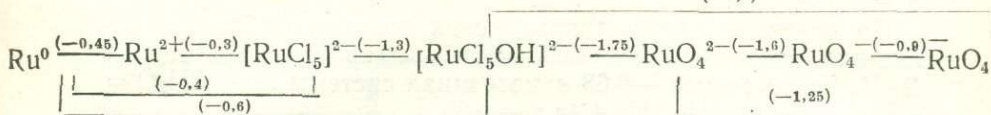


Схема потенциалов, соответствующая химическим свойствам рутения\*\*

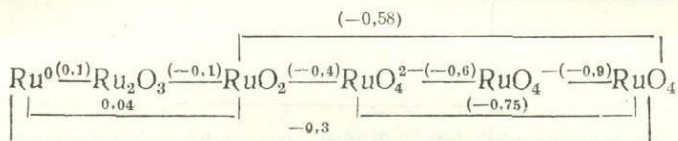
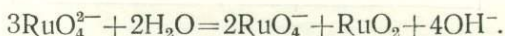


Схема потенциалов, соответствующая химическим свойствам рутения, имеет приближенный характер, но дает представление о поведении соединений рутения в кислых и щелочных растворах.

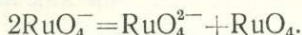
При составлении схемы окислительных состояний Латимер исходил из химических свойств отдельных соединений рутения. Так, например, при оценке потенциала системы  $[\text{RuOHCl}_5]^{2-} - \text{RuO}_4$  учитывалось, что соединения четырехвалентного рутения не окисляются азотной кислотой, но окисляются хлорной кислотой.

При оценке потенциала системы  $\text{RuO}_4^{2-} - \text{RuO}_4^-$  принималось во внимание, что рутенаты щелочных металлов устойчивы в кипящем 1 M щелочном растворе.

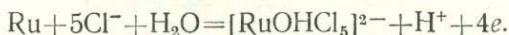
Перрутенаты образуются из рутенатов при pH 12 в соответствии с уравнением:



При pH < 12 перрутенаты разлагаются по уравнению



Потенциалы систем:  $\text{Ru} - [\text{RuCl}_5]^{2-}$  и  $\text{Ru} - [\text{RuOHCl}_5]^{2-}$  вычислялись, исходя из предположений, что трихлорид рутения с соляной кислотой образует ион  $[\text{RuCl}_5]^{2-}$ , а двуокись рутения — ион  $[\text{RuOHCl}_5]^{2-}$ , что В. М. Латимер представляет следующими схемами:



\* Величины потенциалов даны в вольтах

\*\*  $\text{CsC}_4(\text{r}) + 8\text{H}^+ + 8e = \text{Os}(\text{r}) + 4\text{H}_2\text{O}$  (0,86 в)

Потенциал первой системы оценен в  $-0,4$  в, второй — в  $-0,6$  в.

На основании термодинамических данных (табл. 27) потенциал системы  $\text{Ru} + 3\text{Cl}^- = \text{RuCl}_3$  (крист.)  $+ 3e$  оценен В. М. Латимером в  $-0,68$  в, потенциал системы  $\text{Ru} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{RuO}_2$  (крист.)  $+ 4\text{H}^+ + 4e$  в  $-0,39$  в.

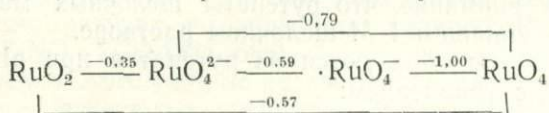
Таблица 27

Термодинамические данные для рутения и его соединений\*

Рутений и его соединения	Теплота образования $\Delta H$	Свободная энергия образования $\Delta F$	Энтропия, кал/моль·град	Агрегатное состояние
	ккал/моль			
Рутений металлический	160	149	44,57	Газообразное
» »	0,0	0,0	6,9	Кристаллическое
Двуокись рутения . .	- 52,5	40,7	(16,5)	»
Трихлорид рутения .	- 63	-46,9	(33,5)	»
Четырехокись рутения	—	(- 33)	—	Газообразное
$[\text{RuCl}_5]^{2-}$	—	(-129)	—	Водный раствор
$[\text{RuOHCl}_5]^{2-}$	—	(-158)	—	То же
Дисульфид рутения .	- 48,1	-46,7	(17,5)	Кристаллическое

\* Цифры, приведенные в таблице без скобок, приняты Бюро стандартов; цифры, приведенные в скобках, получены путем приближенной оценки [64].

По данным Сильвермана и Леви [692], потенциалы окисления  $\text{Ru}^{4+}$  в щелочной среде имеют следующие значения:



Изучить окисление четырехвалентного рутения полярографическим методом не удалось, так как потенциалы полуволн зависят не от концентрации рутения, а от pH раствора.

Окислительно-восстановительные потенциалы соединений рутения, по данным Шарлота [213], приведены в табл. 28.

### Метод электролиза\*

Электровесовым методом рутений лучше всего определяется из растворов его нитрозосоединений.

Нитрозосоединения рутения, содержащие 1—2 г Ru в 1 л, применяют в качестве электролитов для покрытия рутением металлических и неметаллических поверхностей [780, 781]. Это

\* Об электролитическом окислении рутения и осмия см. [3906].

## Окислительно-восстановительные потенциалы соединений рутения [213]

Система	Потенциал $E_0$ , в	Температура, °C	Молярность, M (общая)	Среда, M	Метод определения потенциала	Ссылка на литературу
$Ru^{3+} + e \rightleftharpoons Ru^{2+}$ Комплексные хлориды	+0,08	25	0,00125*	HCl 0,01—6,8	Измерение электродвижущей силы (Au)	[160]
$[Ru(CN)_6]^{3-} + e \rightleftharpoons [Ru(CN)_6]^{4-}$ $Ru^{4+} + e \rightleftharpoons Ru^{3+}$ Комплексные хлориды	+0,8	Комнатная	0,05	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05	Потенциометрическое титрование (Pt)	[238]
$Ru^{7+} + e \rightleftharpoons Ru^{6+}$ $RuO_4^- + e \rightleftharpoons RuO_4^{2-}$	+0,86	25	0,034	HCl 2	Измерение электродвижущей силы	[161, 341]
	+0,91	25	0,034	HCl 0,5		
$Ru^{7+} + e \rightleftharpoons Ru^{6+}$ $RuO_4^- + e \rightleftharpoons RuO_4^{2-}$	+0,59	25	Не инд.	NaClO <sub>4</sub>	Кривая $i - E$ (Pt) $E$ анода + $E_{1/2}$ катода	[222, 692]
		25	0,0006	0,04—0,1 9,0 < pH < 12,1 11,4 pH < 12,6		
$Ru^{8+} + 4 e \rightleftharpoons Ru^{4+}$	+1,4	25	0,08	HClO <sub>4</sub> 1	Измерялась электродвижущая сила (Pt)	[737]
	+1,5	25	0,08	HClO <sub>4</sub> 9		
$Ru^{8+} + e \rightleftharpoons Ru^{7+}$ $RuO_4 + e \rightleftharpoons RuO_4^{-*}$	+1,00	25	Не инд.	NaClO <sub>4</sub> 0,04—0,1 9,0 < pH < 12,1	Кривые $i'_1 - E$ (Pt) $E_{1/2}^{*}$ анода + $E_{1/2}$ катода	[222]

\* Нормальный окислительный потенциал системы  $OsO_4 + 8H^+ = Os + 4H_2O$  равен +0,85 в [65].

объясняется тем, что в разбавленных растворах рутений лучше всего восстанавливается электрическим током из раствора его нитрозохлоридов, в частности из раствора  $\text{RuNOCl}_3$ . Разбавленные растворы нитрозохлорида рутения имеют красно-фиолетовый цвет. Темно-коричневые продукты обработки трихлорида рутения азотной кислотой или царской водкой не являются нитрозосоединениями рутения и поэтому из таких растворов количественного осаждения рутения не происходит. Нитрозохлорид рутения существует в двух формах, равновесие между которыми устанавливается очень медленно. Одна форма легко разлагается электрическим током, и рутений осаждается на катоде, другая форма более устойчива к действию электрического тока. Необходимо отметить, что при стоянии раствора осаждаемая форма переходит в неосаждаемую. В разбавленных растворах с концентрацией рутения ниже  $5 \cdot 10^{-4}$  M находится больше устойчивой формы. Раствор, из которого не происходит дальнейшего восстановления рутения электрическим током, после выпаривания и повторной обработки азотной кислотой (уд. в. 1,6) вновь ведет себя, как первоначально взятый раствор, легко подвергающийся электролизу. По-видимому, описанные выше факты объясняются гидролизом или необратимым комплексообразованием. Предполагается, что восстановлению рутения из разбавленных и концентрированных растворов способствуют каталитические процессы. В концентрированных растворах роль катализатора играют макроколичества рутения, в разбавленных — платиновая чернь.

На количество рутения, отлагающееся на катоде при электролизе раствора  $\text{RuNOCl}_3$ , оказывает влияние концентрация рутения и кислоты, природа катода и время стояния раствора до электролиза [335, 492].

Влияние первоначальной концентрации раствора на количество осажденного на катоде рутения видно из данных табл. 29.

Таблица 29

Влияние концентрации раствора на осаждение рутения на катоде при 25°

Первоначальная концентрация Ru, моль/л	Количество осажденного Ru, %	Материал катода	Концентрация соляной кислоты, N	Катодный потенциал, в	Время электролиза, часы
$5 \cdot 10^{-3}$	81,0	Медь	0,3	0,6	5
$5 \cdot 10^{-4}$	99	»	0,3	0,6	2
$5 \cdot 10^{-5}$	96—97	»	0,3	0,6	2
$5 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-8}$	79—83	Платина	0,3	0,6—1,2	2—8

Максимальное количество рутения (99%) отлагается на медном катоде при концентрации рутения  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л. Повышение температуры до  $100^\circ$  увеличивает скорость осаждения рутения, но количество осажденного на катоде рутения не изменяется.

Природа и концентрация кислоты, применяющейся при электролизе, влияет не только на количество, но и на качество отлагающегося на катоде металла; из  $0,1$ — $0,3$  *N* азотнокислого раствора нитрозохлорида рутения при пятичасовом электролизе осаждается только 80% Ru, причем металл получается темного цвета и легко отделяется от катода. При электролитическом выделении из  $0,1$ — $0,3$  *N* солянокислого или сернокислого раствора нитрозохлорида рутения металл осаждается на катоде в виде плотного серебристо-белого слоя, не отскакивающего от катода даже в случае сгибания его при  $180^\circ$ . При повторных сгибаниях катод ломается, а покрывающий его слой рутения не отстает.

При концентрации кислоты выше  $0,3$  *N* количество осажденного на катоде рутения не изменяется, но электролиз сопровождается бурным выделением водорода.

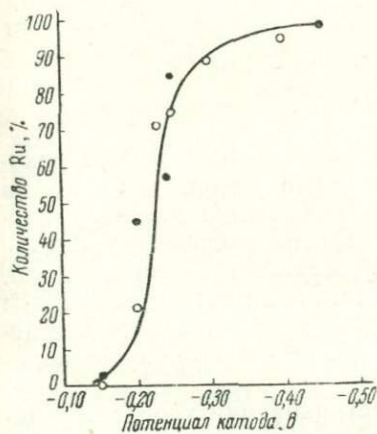


Рис. 18. Влияние природы кислоты на электроосаждение рутения из  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора  $\text{RuNOCl}_2$ :

○ —  $0,3$  *N* HCl; ● —  $0,3$  *N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$

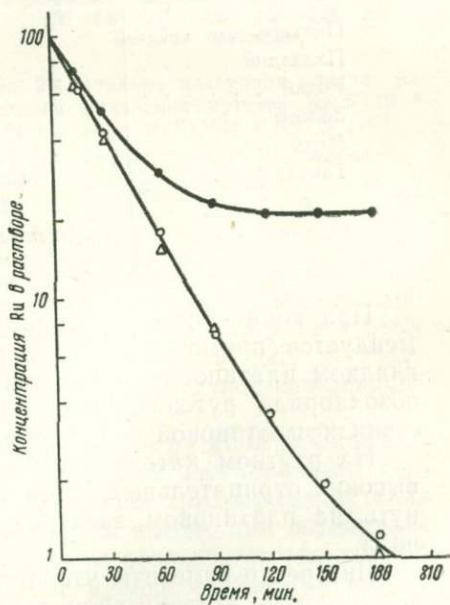


Рис. 19. Влияние природы кислоты на скорость разложения  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора  $\text{RuNOCl}_2$ :

○ —  $0,3$  *N* HCl; △ —  $0,1$  *N*  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; ● —  $0,3$  *N*  $\text{HNO}_3$

Влияние природы кислоты на количество осажденного на катоде рутения и на скорость разложения  $5 \cdot 10^{-4}$  M раствора  $\text{RuNOCl}_3$  электрическим током показано на кривых рис. 18 и 19.

Наиболее полное осаждение рутения происходит из растворов, содержащих достаточное количество рутения ( $5 \cdot 10^{-4}$  M).

Материал катода не влияет на скорость осаждения рутения и внешний вид металла, но оказывает влияние на количество рутения, отлагающееся на катоде, если концентрация нитрозохлорида рутения меньше  $5 \cdot 10^{-4}$  M [492].

При двухчасовом электролизе  $5 \cdot 10^{-8}$  M раствора нитрозохлорида рутения в 0,1 N соляной кислоте на катодах, сделанных из разных металлов, осаждаются разные количества рутения, что видно из данных табл. 30 и рис. 20.

Таблица 30

Влияние природы катода на осаждение рутения

Материал катода	Количество осажденного рутения из $5 \cdot 10^{-8}$ M раствора, %	Потенциал катода, в
Платина . . . . .	64	0,6
Палладий . . . . .	57	0,6
Родий . . . . .	56	0,6
Золото . . . . .	52	0,6
Медь . . . . .	46	0,6
Тантал . . . . .	Осаждения нет	0,7
» . . . . .	18—45	0,8—1,1
Рутений . . . . .	Осаждается медленно или совсем не осаждается	

При концентрации рутения меньше  $5 \cdot 10^{-4}$  моль/л рекомендуется применять платинированный катод, так как на гладком платиновом катоде из  $5 \cdot 10^{-8}$  моль/л раствора нитрозохлорида рутения осаждение Ru не полное, в присутствии же платиновой черни рутений осаждается количественно.

На ртутном катоде можно восстанавливать рутений при высоких отрицательных потенциалах, которых нельзя достигнуть на платиновом электроде вследствие выделения водорода.

Интересно отметить, что при встряхивании хлоратов рутения с ртутью рутений не восстанавливается из раствора. При встряхивании  $5 \cdot 10^{-4}$  M раствора нитрозохлорида рутения с ртутью восстанавливается 15% Ru, при электролизе из солянокислого раствора нитрозохлорида рутения — 80%. Разное количество рутения, способного восстанавливаться из

растворов, подтверждает наличие в растворе нитрозохлорида рутения двух форм, из которых одна более устойчива по отношению к действию электрического тока; она иногда называется неосаждаемой формой (рис.

Из  $5 \cdot 10^{-6}$  —  $5 \cdot 10^{-8}$  М раствора нитрозохлорида рутения, содержащего неосаждаемую форму, в 0,1 N солянокислом или хлорноокислом растворах при двухчасовом электролизе с Hg-катодом происходит полное осаждение рутения, что видно из рис. 22.

Рутений плохо растворяется в ртути, поскольку металл не диффундирует внутрь электрода, а располагается на его поверхности, поэтому электролиз с ртутным катодом не всегда удобен. Время стояния раствора мало влияет на количество осажденного рутения, если электролиз ведут из  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора нитрозохлорида рутения в 0,1 N соляной кислоте.

Если электролиз ведут из  $5 \cdot 10^{-6}$  —  $5 \cdot 10^{-8}$  М раствора нитрозохлорида рутения в 0,1 N соляной кислоте, то время стояния раствора влияет на количество осажденного на катоде рутения, что видно из рис. 23. Если линии на рис. 23 экстраполировать относительно года, то количество осажденного рутения составит около 3%.

Из разбавленных растворов хлоридов рутений осаждается незначительно, например, из 0,1—0,3 N азотнокислого, сернокислого или солянокислого растворов трихлорида рутения с концентрацией  $5 \cdot 10^{-4}$  М на медном катоде при потенциале 1,5 в и продолжительном электролизе осаждается только 80% Ru. Металл отлагается на катоде в виде черного не плотно прилегающего слоя. При этом результаты получаются не воспроизводимыми.

Неполное электроосаждение рутения происходит также из растворов, содержащих аммиак, цианистый калий или соли натрия [335, 492].

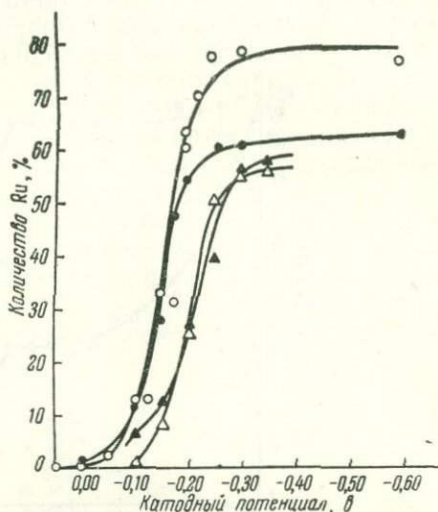


Рис. 20. Влияние материала катода на полноту выделения рутения из  $5 \cdot 10^{-8}$  М раствора  $\text{RuNOCl}_3$  в 0,1 N HCl:

- — платина; ● — золото; △ — рутений;
- ▲ — палладий

В связи с изложенным наиболее целесообразно электровыделение рутения из раствора нитрозохлорида при концентрации его не менее  $5 \cdot 10^{-4}$  М. Для определения рутения концентрированный раствор трихлорида рутения насыщают двуокисью азота до изменения цвета раствора из желтого в красно-фиолетовый, раствор выпаривают с концентрированной соляной кислотой до небольшого объема, чтобы удалить

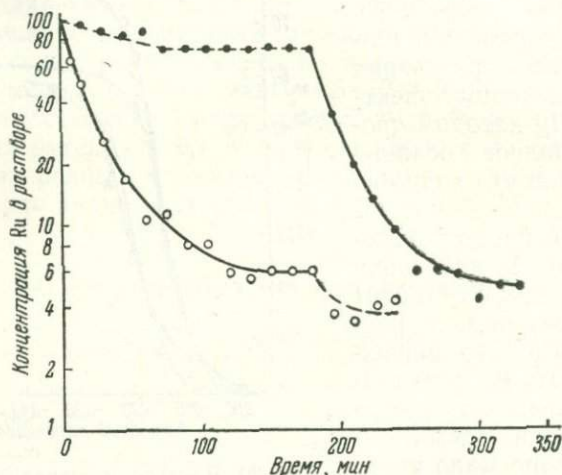


Рис. 21. Электроосаждение рутения из неосаждаемой формы  $\text{RuNOCl}_3$ :

● — раствор перемешивался 3 часа с платиновой чернью, потом подвергался электролизу; ○ — раствор подвергался электролизу с платинированным катодом, потом перемешивался 3 часа с платиновой чернью

избыток окислов азота. Затем раствор выпаривают в вакууме при комнатной температуре. Для получения нитрозохлорида рутения из хлорида последний можно дважды обработать дымящейся азотной кислотой уд. в. 1,64, раствор выпарить, обработать концентрированной соляной кислотой и снова выпарить досуха. Электроосаждение ведут с применением платинированного катода, который готовят следующим образом: 3%-ный раствор  $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$  подвергают электролизу в течение 30 мин. при силе тока 0,015—0,09 а/см, катодом служит платиновая фольга (исходная концентрация рутения при электролизе должна быть не ниже  $5 \cdot 10^{-4}$  М) [335, 492].

При помощи изотопа рутения было показано, что рутений количественно осаждается на медном или платинированном катоде из  $5 \cdot 10^{-4}$  М раствора нитрозохлорида рутения в 0,1 N соляной кислоте при катодном потенциале 0,4—0,45 в, причем слой рутения на катоде получается блестящим и плотно прилегающим [335, 492].

Для определения рутения электролизу подвергают 20 мл непрерывно перемешиваемого раствора. Электролиз ведут в течение 2—5 час. при 25°. При 100° скорость осаждения увеличивается. Катоды промывают концентрированной щелочью, кислотой и водой. Для электролиза применяют свежеприготовленные растворы, так как из растворов, стоявших в течение некоторого времени, осаждается меньше рутения. Полное

осаждение рутения из концентрированных и разбавленных растворов происходит только в тех случаях, когда у катода выделяется водород.

Если электролиз проводят в сернокислом растворе, то сухой остаток после обработки азотной кислотой несколько минут выпаривают с концентрирован-

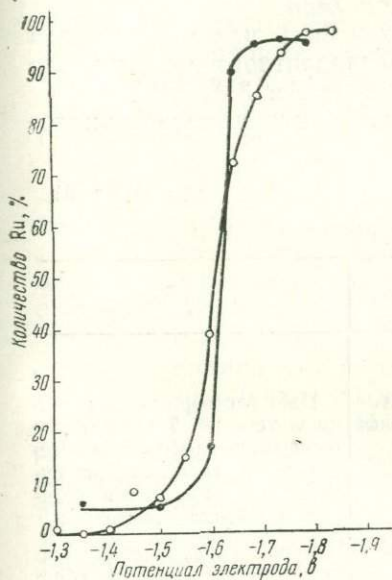


Рис. 22. Кривые разложения  $5 \cdot 10^{-8}$  М раствора неосаждаемой формы  $\text{RuNOCl}_3$  на ртутном катоде

○—0,1 М  $\text{HClO}_4$ ; ●—0,1 М  $\text{HCl}$

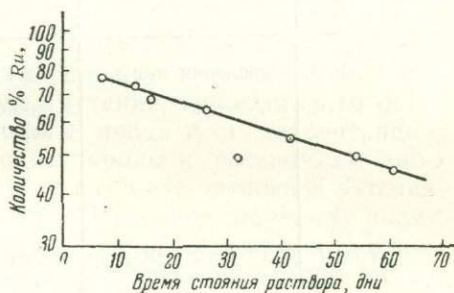


Рис. 23. Влияние времени стояния  $5 \cdot 10^{-8}$  М раствора  $\text{RuNOCl}_3$  на количество осажденного рутения.

ной серной кислотой. Электролиз проводят в специальной аппаратуре, описанной Гриссом [335].

После электролиза измеряют активность отложившегося на катоде слоя и активность оставшегося после электролиза раствора. Ошибка определения не превышает 5%.

Катодное осаждение не происходит из соединений, в которых валентность рутения выше четырех.

По данным отдельных авторов, рутений можно осадить на катоде из солянокислого раствора простых хлоридов в присутствии иридия. Фосфорная кислота и ее соли способствуют образованию черного, не блестящего, легко превращающегося

ся в губку металла. Электролиз ведут при силе тока 0,01—0,05  $a/cm^2$  [455].

Описано электролитическое определение рутения из калиевых солей комплексных хлоридов рутения [698].

Рутений при 50° осаждается из раствора трихлорида, содержащего 25 мг Ru и 2 мл концентрированной соляной кислоты в 110 мл раствора, при напряжении 1,86 в, если катодом служит платиновая ячейка, а анодом — вращающаяся платиновая спираль, делающая 300—400 об/мин.

Электрохимический метод может быть использован для анодного окисления сульфата трехвалентного рутения\* до более высоких валентных состояний (табл. 31) [342].

Потенциалы измеряли по отношению к насыщенному каломельному электроду.

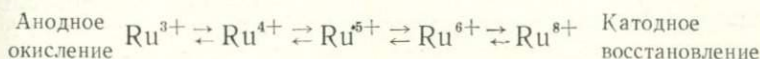
Таблица 31

Анодное окисление рутения

Потенциал золотого анода, в	Степень окисления рутения	Цвет раствора	Примечание
Ниже +1,0	Окисления нет	Желтый	
+1,0	$Ru^{3+}—Ru^{4+}$	Красновато-коричневый	Цвет раствора не изменяется в течение 7 дней после окончания электролиза. Четырехвалентное состояние рутения подтверждается реакциями с восстановителями.
+1,07	$Ru^{3+}—Ru^{5+} (Ru_2O_5)$	Коричневаточерный	Окраска изменяется медленно. Через 24 часа образуется коллоидный раствор.
+1,2	$Ru^{3+}—Ru^{5+} (Ru_2O_5)$	Коричневаточерный	Окраска раствора изменяется быстро. На стенках аппарата появляется черный налет пентаоксида рутения.
+1,4	$Ru^{3+}—Ru^{6+}$	Зеленоватый	Если прекратить действие тока, то раствор окрашивается в красный цвет и появляется черный налет двуоксида рутения
+1,5	$Ru^{3+}—Ru^{8+}$	Бесцветный	Тиомочевинная реакция не обнаруживает рутения в растворе

\* Для приготовления сульфата трехвалентного рутения хлорид рутения несколько раз выпаривают с концентрированной серной кислотой до образования густых паров серного ангидрида. Сухой остаток растворяют в воде и окисляют перманганатом калия в сернистом растворе в четырехокись рутения, которая поглощается концентрированной серной кислотой при 0°. Через сернистый раствор в течение 1,5 час. пропускают ток сернистого газа, избыток которого удаляют кипячением.

Анодное окисление  $2 \cdot 10^{-2}$  М раствора сульфата трехвалентного рутения можно представить следующей схемой:



Продукты электрохимического восстановления четырехокси рутения в 1 М растворе серной кислоты зависят от величины катодного потенциала. Переход из одного валентного состояния в другое сопровождается изменением окраски раствора [342]: при потенциале катода 0,2 в цвет раствора из желтого переходит в зеленый, что, по мнению автора, соответствует восстановлению четырехокси рутения в сульфат шестивалентного рутения. При катодном потенциале 0,7 в на стенках аппарата, в котором производится электролиз, появляется черный налет, что, вероятно, соответствует восстановлению сульфата шестивалентного рутения в пятиокись рутения. При длительном электролизе раствор обесцвечивается, что связано с восстановлением рутения в соединения с более низкой валентностью.

Анодное окисление  $2 \cdot 10^{-10}$  М раствора сульфата трехвалентного рутения в 1 М серной кислоте приводит к отложению на аноде черной пятиокиси рутения, количество которой зависит от природы и потенциала анода и от концентрации раствора. Для изучения влияния природы и потенциала анода на количество образовавшейся на аноде пятиокиси рутения применяли изотопы  $\text{Ru}^{103}$  и  $\text{Ru}^{106}$  [342]. Равновесие между количеством изотопа рутения, отложившегося на электроде, и количеством изотопа, оставшемся в растворе, достигалось через 15—20 час. Иногда приходилось поддерживать постоянный анодный потенциал в течение 15 дней, чтобы достичь такого состояния, при котором активность отложившегося на электроде осадка больше не увеличивалась.

Влияние природы анода и потенциала электрода на осаждение пятиокиси рутения из  $2 \cdot 10^{-10}$  М раствора сульфата трехвалентного рутения видно из данных рис. 24 и табл. 32.

Таблица 32

**Влияние материала анода и потенциала электрода на количество осажденной пятиокиси рутения**

Материал анода	Потенциал электрода, в	Количество осажденного Ru, %
Золото . . . . .	1,30	53
Палладий . . . . .	1,15	48
Платина . . . . .	0,90	26

Электроосаждение из  $2 \cdot 10^{-9}$  M раствора сульфата трехвалентного рутения делается еще более неполным, так как на золотом аноде осаждается только 13,5% Ru при потенциале электрода 1,3 в. Изменение кислотности раствора от 0,1 до 1 N не влияет на количество осажденной пятиоксида рутения.

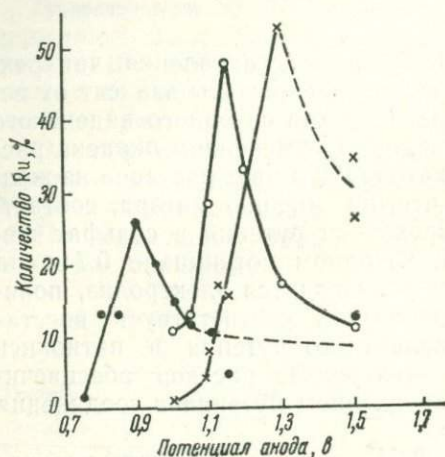


Рис. 24. Влияние природы и потенциала анода на осаждение пятиоксида рутения:

x — золото; o — палладий; • — платина

неустойчивы. Возможно, что полярографическое восстановление рутения затрудняется большой склонностью рутения к образованию устойчивых комплексных соединений. Медленное внедрение полярографических методов в аналитическую химию рутения может объясняться недостаточным изучением химии рутения, противоречивыми данными о химическом поведении отдельных его соединений, а также тем, что соединения платиновых металлов восстанавливаются ртутью без наложения напряжения [34].

Так как восстановление соединений рутения на капельном ртутном катоде часто протекает обратно, следует ожидать, что полярографический метод в ближайшее время будет применяться для изучения общих вопросов аналитической химии, в частности для изучения состава и констант нестойкости комплексных соединений рутения, образующихся в растворах.

Я. Гейровский [24] показал, что потенциалы полуволн соединений рутения, родия, иридия и палладия изменяются пропорционально кислотности раствора и концентрации солей.

\* О полярографии благородных металлов см. литературу [684, 696]. Полярографическое и амперометрическое определения рутения см. [102].

Соединения  $Ru^{4+}$  не восстанавливаются в соединения  $Ru^{3+}$  в растворах цианистого и роданистого калия, аммиака и хлористого аммония [762]. Комплексные цианиды двухвалентного рутения также не восстанавливаются на ртутном капельном электроде. По данным Виллиса [762], не наблюдалось ступенчатого восстановления на ртутном капельном электроде таких соединений рутения, как  $K_2[RuCl_6]$  и  $K_2[RuCl_5H_2O]$ .

Позднее Турк [718] показал, что солянокислые, сернокислые, азотнокислые и хлорнокислые растворы соединений четырехвалентного рутения ступенчато восстанавливаются на графитовом и платиновом электродах. При восстановлении четырехвалентного рутения в азотнокислых и уксуснокислых буферных растворах на капельном ртутном катоде получается несколько полярографических кривых, в том числе кривая, соответствующая восстановлению рутения до двухвалентного состояния. Полярографическим методом изучались соединения рутения с хлорной кислотой [585], растворы рутенатов и перрутенатов [690], комплексные цианиды [238], соединения рутения с органическими кислотами [197] и рутиноцен [600].

Краткий обзор полярографических методов определения платиновых металлов, в том числе рутения, дан Н. К. Пшенициным, Н. А. Езерской и М. Б. Бардиным [87]. Перхлораты четырехвалентного рутения в 6 и 9 М хлорной кислоте восстанавливаются в соединения трехвалентного рутения, на что указывают данные кулонометрического титрования [737].

Далее было показано, что система  $Ru^{3+} \rightleftharpoons Ru^{4+} + e$  обратима. В 6 М  $HClO_4$  скорость восстановления почти равна скорости окисления. Полное окисление трехвалентного рутения в рутений четырехвалентный происходит при потенциале 1,3—1,4 в и комнатной температуре. Повышение кислотности раствора и температуры ускоряет процесс окисления.

Потенциалы системы  $Ru^{3+} \rightleftharpoons Ru^{4+} + e$  см. рис. 25.

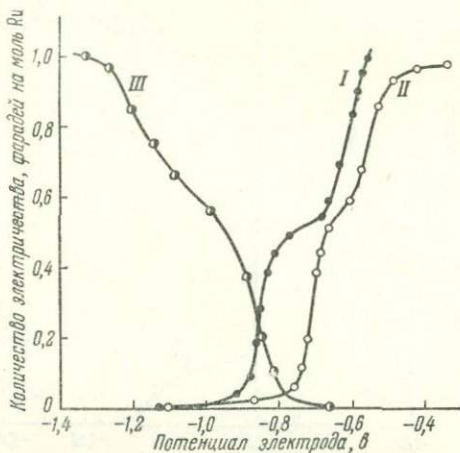


Рис. 25. Окислительно-восстановительные потенциалы системы  $Ru^{3+} \rightleftharpoons Ru^{4+} + e$

*I* — восстановление  $Ru^{4+}$  до  $Ru^{3+}$  в 6 М  $HClO_4$ ,  $t = 5-10^\circ$ ; *II* — восстановление  $Ru^{4+}$  до  $Ru^{3+}$  в 1 М  $HClO_4$ ,  $t = 0-5^\circ$ ; *III* — окисление  $Ru^{3+}$  до  $Ru^{4+}$  в 1 М  $HClO_4$ ,  $t = 0^\circ$

Различие между катодной и анодной кривыми указывает на химические изменения, происходящие в растворе перхлоратов трехвалентного рутения. По кривой анодного окисления авторы делают заключение о том, что трехвалентный рутений находится в растворе хлорной кислоты по крайней мере в двух формах. Было также показано, что перхлорат четырехвалентного рутения в растворе хлорной кислоты частично окисляется в четырехокись рутения [737].

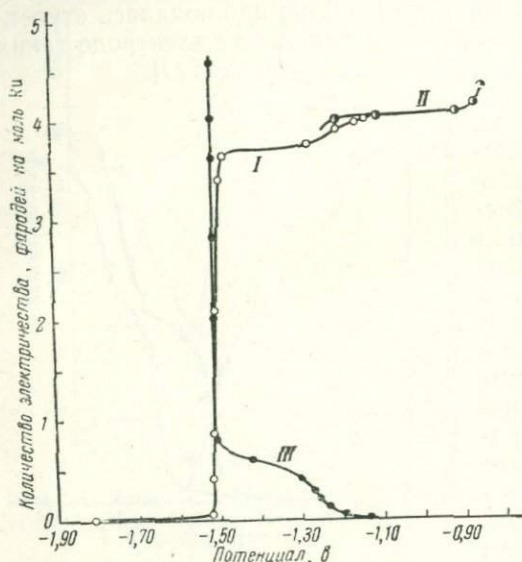


Рис. 26. Потенциалы системы  $Ru^{4+}/Ru^{3+} + 4e$

- I — восстановление  $RuO_4$  в 9 М  $HClO_4$ ,  $t=25^\circ$ ;  
 II — восстановление  $RuO_4$  в 6 М  $HClO_4$ ,  $t=0^\circ$ ;  
 III — окисление  $Ru^{4+}$  в 9 М  $HClO_4$ .

Найдрах и Тевебот [585] показали, что 0,0056 М раствор перхлората четырехвалентного рутения в 1 М растворе хлорной кислоты восстанавливается на капельном ртутном катоде при  $25 \pm 0,05^\circ$  до соединений трех- и двухвалентного рутения. Потенциал восстановления  $Ru^{4+}$  в  $Ru^{3+}$  лежит между 0,65 и 0,85 в. Потенциал восстановления  $Ru^{3+}$  в  $Ru^{2+}$  равен 0,1 в.

Таблица 33

Формальные потенциалы системы  $Ru^{5+} - Ru^{4+}$  в хлорнокислых растворах

$HClO_4$ , моль/л	Анодное окисление		Катодное восстановление	
	температура, $^\circ C$	потенциал, в	температура, $^\circ C$	потенциал, в
1	0	1,4	25	1,40
6	0	1,45	25	1,40
9	0	1,51	25	1,51

При восстановлении раствора перхлората четырехвалентного рутения на капельном ртутном катоде наблюдается три полярографические волны, из которых волна *I* соответствует восстановлению четырехвалентного рутения меньше, чем одним электроном, что, по-видимому, связано с образованием сме-

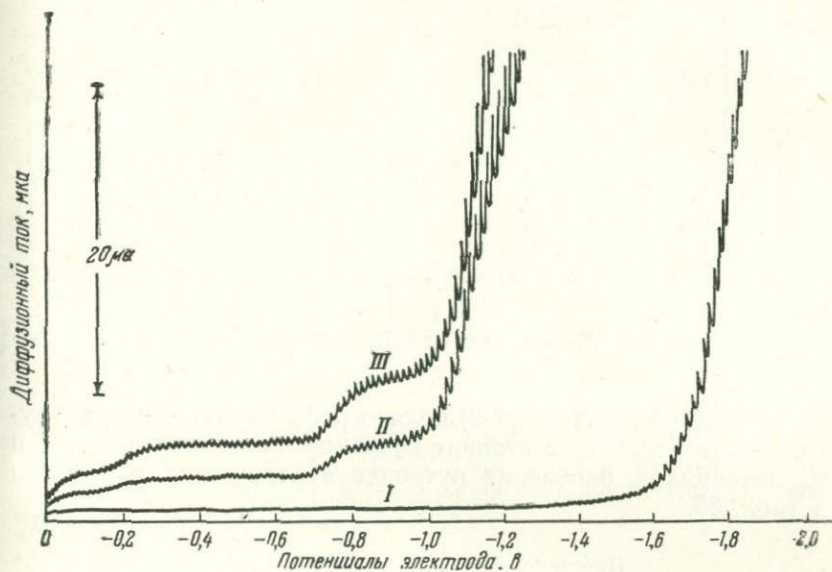


Рис. 27. Полярограмма восстановления перхлората  $Ru^{4+}$  в 1 М  $HClO_4$ .  
*I* — пустой раствор, *II* — 1,10 миллимолей  $Ru^{4+}$ , *III* — 2,18 миллимолей  $Ru^{4+}$

шанных соединений, в состав которых входит трех- и четырехвалентный рутений.

Волна *II* соответствует полному восстановлению четырехвалентного рутения, волна *III* — обратимому восстановлению трехвалентного рутения в рутений двухвалентный, на что указывает отношение констант диффузионного тока. Из полярограммы восстановления четырехвалентного рутения, приведенной на рис. 27, видно, что восстановление сопровождается появлением на полярографической кривой двух потенциалов полуволн, что указывает на наличие двух форм соединений. Авторы [585] предполагают, что у перхлората четырехвалентного рутения есть две гидратированные формы, из которых одна, вероятно более гидратированная, восстанавливается труднее.

Потенциалы полуволн и константы диффузионного тока приведены в табл. 34.

Потенциалы полуволн и константы диффузионного тока

HClO <sub>4</sub> , моль/л	Ru <sup>4+</sup> , моль/л	I волна		II волна		III волна		I <sub>1</sub> /I <sub>2</sub>	I <sub>2</sub> /I <sub>3</sub>
		E <sub>1/2</sub> <sup>1</sup>	I <sub>1</sub>	E <sub>1/2</sub> <sup>2</sup>	I <sub>2</sub>	E <sub>1/2</sub> <sup>3</sup>	I <sub>3</sub>		
0,1	1,10	0,56	0,50	0,40	1,22	0,10	2,30	0,41	1,85
5,0	2,18	0,65	0,99	0,45	1,55	0,14	2,99	0,70	2,08
0,3	1,10	+0,60	0,74	+0,43	1,41	0,11	2,61	0,52	1,85
0,3	2,18	+0,60	0,68	+0,43	1,42	0,13	2,62	0,48	1,85
1,0	1,10	+0,65	0,94	+0,45	1,55	0,09	2,92	0,60	1,88
1,0	2,18	+0,65	0,88	+0,45	1,51	0,10	2,89	0,58	1,91
5,0	1,10	+0,65	0,99	—	1,43	0,10	2,98	0,70	2,08
6,0	2,18	+0,65	0,99	—	1,45	0,10	2,99	0,68	2,06

Примечание. E<sub>1/2</sub> — потенциал полуволны; I — константа диффузионного тока.

Сильверман и Леви [692] полярографическим методом изучали окислительное состояние рутения в валентности 4, 6, 7 и 8. Потенциалы окисления рутената в перрутенат приведены в табл. 35.

Таблица 35

Потенциалы системы RuO<sub>4</sub><sup>-</sup> ↔ RuO<sub>4</sub><sup>2-</sup>

Состав электролита	(Концентрация) · 10 <sup>4</sup> , моль/л		pH	Ионная сила	Нормальный потенциал, в	
	RuO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	RuO <sub>4</sub> <sup>-</sup>			наблюдаемый	приведенный к ионной силе, равной 0
NaOH } Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> } K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> }	4,8	1,10	11,5	0,34	0,618	0,589
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2,21	3,80	11,43	0,34	0,614	0,585
NaOH } Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> }	2,16	2,80	12,6	0,15	0,609	0,586

Значения потенциалов окисления шестивалентного рутения в рутений семивалентный, полученные Конником и Харли, хорошо совпадают с полярографическими данными Сильвермана и Леви [690, 692], изучавшими превращение рутената калия в перрутенат калия и перрутената калия в четырехокись рутения и обратно. В системе варьировалось значение pH, концентрация рутения и концентрация перхлората натрия (изучено две концентрации), который применяли в качестве индифферентного электролита, так как ионы хлора каталитически ускоряют разложение рутенатов и перрутенатов.

Измеренные Сильверманом и Леви потенциалы полуволи при разной ионной силе приведены в табл. 36 [692].

Таблица 36

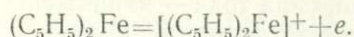
Потенциалы полуволи

Раствор	рН	Потенциалы полуволи $E_{1/2}$ , в			
		Система $\text{RuO}_4^{2-} - \text{RuC}_4^-$		Система $\text{RuO}_4^- - \text{RuO}_4$	
		окисление	восстановление	окисление	восстановление
Перрутеноат калия $\mu^* = 0,10$	10,6	0,592	0,602	0,966	0,998
	12,1	0,607	0,623	1,024	1,012
Перрутеноат калия и четырехокись рутения	9,0—11,6	590—	0,575—	1,003	0,986—
		0,629	0,620		1,015
Рутенат калия и четырехокись рутения $\mu^* = 0,04$	9,5—11,0	0,604	0,607	1,001	1,005
Перрутеноат калия	10,3—	0,581—	0,583—	1,006—	1,008—
	10,6	0,599	0,609	0,998	1,025
Перрутеноат калия и четырехокись рутения	9,0	0,596	0,608	1,007	1,018
	10,7	0,598	0,619	1,002	1,003

\*  $\mu$  — ионная сила.

Как видно из таблицы, значения катодной и анодной полуволи находятся в пределах ошибки опыта, дают воспроизводимые результаты и не зависят от рН среды. Прерывистый полярографический максимум наблюдается при рН, близких к 12. Полярографические данные Сильвермана и Леви находятся в соответствии с данными Роджера [650].

Пейдж и Вилькинсон [600] изучали полярографическое поведение ферроцена и рутеноцена\* на ртутно-капельном электроде. Потенциал полуволи ферроцена равен 0,31 в. Процесс окисления можно выразить следующей схемой:



По-видимому, аналогично происходит окисление рутеноцена в рутеноцин в растворе хлорной кислоты. Ион хлора мешает наблюдению полярографической волны.

Рутеноцен образуется при взаимодействии ацетилацетоната рутения  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_3$  и циклопентадиенмагнийбромида  $\text{CH}_2=\text{CH}=\text{CH}=\text{CH}=\text{C}-\text{MgBr}$ . Рутеноцен  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  окис-

\* О соединениях циклопентадиенов и инденов с рутением см. [273, 759].

ляется в перхлорат рутиноциния  $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{ClO}_4$  [756]. Известно также соединение, соответствующее формуле  $[\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]\text{J}_3$ .

При окислении рутиноцена в ион рутиноциния, по наблюдениям авторов, получается хорошо образованная анодная волна. Индифферентный электролит составляют из 90% этилового спирта, 0,1 *N*  $\text{NaClO}_4$  и 0,1 *N*  $\text{HClO}_4$ .

Для изучения процесса окисления рутиноцен растворяли в индифферентном электролите, а электролиз с ртутным анодом проводили при 0,4 в. Во время электролиза осаждались не растворимые в воде желтые кристаллы перхлората рутиноциния. Если удалить твердую фазу из раствора, то хорошо образованная волна наблюдается при +0,22 в. Если твердую фазу, представляющую перхлорат рутиноциния, растворить в воде, сделать раствор 0,1 *N* по  $\text{HClO}_4$ , то хорошо образованная волна наблюдается при +0,11 в. По заключению авторов, окисление рутиноцена в ион рутиноциния сопровождается потерей одного электрона. Авторами вычислена полярографическая константа.

Райнс и Мольера [648], изучая полярографическое поведение платиновых металлов на капельном ртутном катоде в растворе цианистого калия, показали, что только трехвалентный рутений и шестивалентный осмий дают определенную полярографическую волю.

Де Форд и Дайвидсон [238], изучая окисление  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  в  $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{CN})_6]$ , показали, что в 0,0006—0,0012 *M* растворе  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  диффузионный ток пропорционален концентрации раствора и зависит от продолжительности предварительного электролиза и времени, необходимого для снятия программы. Нормальный потенциал окисления  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  в  $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  равен  $+0,86 \pm 0,05$  в относительно нормального каломельного электрода. При оценке нормального потенциала авторы исходили из предположения, что коэффициенты диффузии комплексных гексацианидных ионов двух- и трехвалентного рутения равны и что потенциалы полуволн равны по величине и противоположны по знаку нормальному потенциалу.

Характер кривой сила тока — напряжение не меняется при разных концентрациях хлористого калия.

Удовлетворительные полярографические данные получают в 0,05 *M* растворе соляной кислоты. В 0,05 *M* растворе щелочи окислительная волна не получается, так как до достижения потенциала полуволны начинается выделение кислорода.

Полярографическое окисление  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  производили на неподвижном и вращающемся платиновых электродах с предварительным электролизом и без него. Воспроизводимость результатов составляет 2%.

На неподвижном платиновом электроде получается хорошо образованная полярографическая волна, симметрично расположенная около точки полуволны, как в случае, когда полярограмму снимают немедленно после электролиза, так и в том случае, когда полярограмму снимают через несколько минут после электролиза.

На вращающемся платиновом электроде получается плохо образованная полярографическая волна. Область диффузионного тока не наблюдается, если полярограмму снимают без предварительного электролиза или после продолжительного электролиза (рис. 28). На рис. 29 и 30 приведены полярограммы окисления  $0,000593 M$  раствора  $K_4[Ru(CN)_6]$ , снятые на неподвижном и вращающемся платиновых электродах.

По данным де Форда и Дайвидсона  $K_4[Ru(CN)_6]$  подобно  $K_4[Fe(CN)_6]$  обратимо окисляется электрическим током в  $K_3[Ru(CN)_6]$ .

Полярографическое изучение платиновых металлов см. [103, 684, 689, 690, 693].

Теория полярографического анализа изложена в руководствах и отдельных статьях [52, 137, 197, 292, 650].

#### Полярографическое определение рутения в щавелевокислом растворе четырехокиси

Мезарик и Браниса [542] предложили полярографический метод определения рутения в растворе четырехокиси рутения в  $1 N$  щавелевой кислоте, содержащей  $0,006\%$  тимола. Этими же авторами изучено полярографическое поведение четырехокиси рутения в растворе других органических кислот [543].

В растворе щавелевой кислоты, которая одновременно является полярографическим фоном, остаточный ток линейно увеличивается при возрастании потенциала электрода. Хорошо образованную полярографическую волну получают при силе тока в  $0,3 \text{ мка}$ . Кривая остаточного тока почти параллельна оси абсцисс. Чувствительность метода составляет  $0,25 \times 10^{-7} \text{ а/мм}$ .

При концентрации рутения  $4-120 \text{ мг/мл}$  ошибка в определении рутения колеблется от  $0,7$  до  $1,5\%$ . Зависимость между высотой полярографической волны и концентрацией рутения [542] выражают формулой

$$C = 3,19 h.$$

В присутствии серной, соляной и хлорной кислот, при концентрации не выше  $0,5 N$  полярографическая волна в индифферентном электролите остается постоянной. В присутствии азотной кислоты или следов нитратов полярографическое определение рутения невозможно. Потенциал электрода измеряют

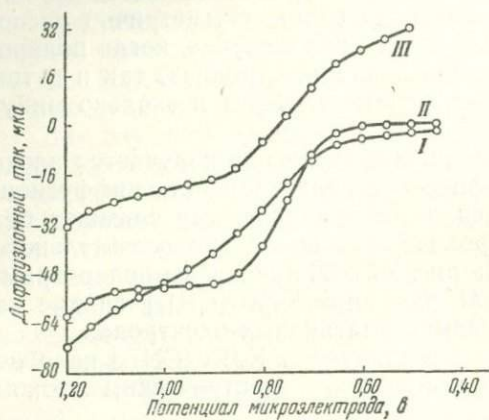


Рис. 28. Полярограмма окисления  $0,000593 \text{ M}$  раствора  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  в  $0,2 \text{ M}$   $\text{KCl}$  на вращающемся  $\text{Pt}$ -электроде и анализируемый участок полярографической кривой:

*I* — полярограмма раствора без предварительного электролиза; *II* — полярограмма снята немедленно после электролиза, который продолжался несколько минут при  $1,5 \text{ в}$ ; *III* — полярограмма снята немедленно после двукратного электролиза

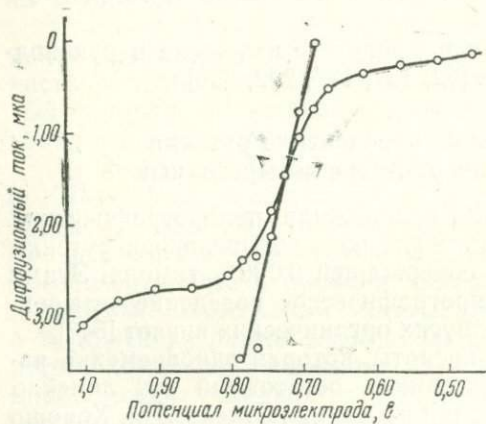


Рис. 29. Полярограмма окисления  $0,000593 \text{ M}$  раствора  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  в  $0,2 \text{ M}$  растворе на неподвижном  $\text{Pt}$ -электроде и анализируемый участок полярографической кривой

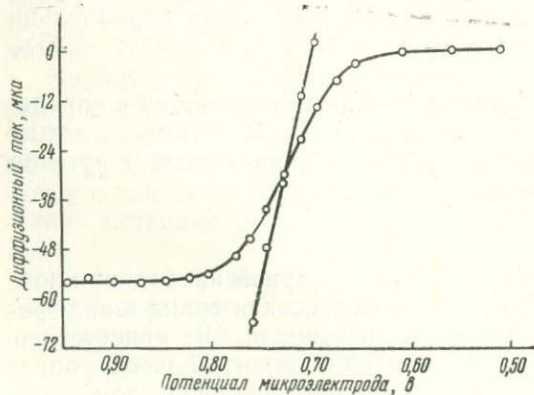


Рис. 30. Полярограмма окисления  $0,000593 \text{ M}$  раствора  $\text{K}_4[\text{Ru}(\text{CN})_6]$  в  $0,2 \text{ M}$  растворе  $\text{KCl}$  на вращающемся платиновом электроде и анализируемый участок полярографической кривой после электролиза в течение  $3 \text{ мин.}$  при  $1,5 \text{ в}$

по отношению к насыщенному каломельному электроду. Положительный потенциал полуволны отмечают при  $-440$  мв.

Перед определением из системы удаляют кислород.

Для определения рутения аликвотную часть раствора четырехоксида рутения в щавелевой кислоте разбавляют  $1$  *N* щавелевой кислотой, содержащей  $0,006\%$  тимола, так, чтобы концентрация рутения изменялась в пределах от  $2$  до  $120$  мг в  $1$  мл, и проводят полярографирование.

### Полярографическое определение рутения в растворе пентахлорогидроксорутенеата калия

Н. К. Пшеницын и Н. А. Езерская [88] показали, что соль  $K_2[RuOHCl_5]$ , известная в литературе под названием бурая соль, полярографически восстанавливается на стационарном платиновом электроде при напряжении от  $0,3$  до  $0,5$  в. В качестве полярографического фона применяют  $2N$   $HCl$  и  $1$  *N* раствор хлористого натрия. При концентрации рутения от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-3}$  моль/л диффузионный ток пропорционален концентрации, а потенциал полуволны равен  $0,417-0,435$  в относительно н. к. э.

Если полярографическое определение производить с вращающимся платиновым электродом, то область диффузионного тока выражена нечетко.

Потенциал полуволны сдвигается в отрицательную область и становится равным  $0,38-0,40$  в. Н. К. Пшеницын и Н. А. Езерская на основании изучения механизма восстановления  $K_2[RuOHCl_5]$  подтвердили наличие в растворе иона  $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$  и показали, что это соединение более устойчиво, чем  $K_2[RuH_2OCl_5]$ , так как окисление последнего соединения происходит при более положительном потенциале, равном  $0,8-1,0$  в. Авторы показали, что волна восстановления  $K_2[RuOHCl_5]$  может быть применена для количественного определения рутения, если концентрация последнего находится в пределах от  $5$  до  $500$   $\gamma/мл$ . (В  $10$  мл раствора можно определить  $50$   $\gamma$   $Ru$ .) Чувствительность метода повышается, если уменьшается размер сосуда.

Платиновые металлы, за исключением родия и иридия, если их в десять раз меньше, чем рутения, мешают определению; мешает определению рутения также селен. Платину (IV) и палладий (II) восстанавливают при напряжении  $0,3-0,38$  в; родий восстанавливается при более отрицательном потенциале, чем рутений. Волна иридия (IV) появляется примерно на  $0,3$  в раньше волны рутения (IV) и несмотря на это диффузионный ток рутения в присутствии даже равных количеств иридия снижается. Поэтому перед полярографическим определением рекомендуется выделять рутений в виде

четыреокси. Если в системе присутствуют осмий или селен, то их можно удалить кипячением солянокислого раствора четырехокси рутения с последующим окислением хлором. Волну окисления  $K_2[RuH_2OCl_5]$  нельзя использовать для определения рутения, так как она маскируется волной хлора.

### Полярографическое определение рутения в щелочном растворе глюконата натрия [668]

При взаимодействии соединений трехвалентного рутения с глюконатом натрия в щелочном растворе образуется устойчивое комплексное соединение рутения, состав которого не установлен. Спектрофотометрическое изучение глюконатного комплекса рутения позволяет предположить, что это соединение — полиядерное, содержащее шесть или более ионов рутения на один ион глюконата. Полимерное соединение медленно гидролизуется во времени, и продукт гидролиза содержит один ион глюконата на один ион рутения. В продукте, выделенном из раствора спиртом, дважды перекристаллизованном из смеси  $H_2O - C_2H_5OH$  и растворимом в избытке глюконата натрия, отношение  $Ru : \text{глюконат} = 3, 4$ . В кислом растворе наблюдается обратимая реакция:  $Ru(III), 1 N H_2SO_4 \rightleftharpoons Ru(II)_A$ . Получают смесь соединений  $Ru(III)$  и  $Ru(II)_A$ .  $Ru(II)_A$  неустойчив в щелочном растворе глюконата натрия и медленно гидролизуется до  $Ru(II)_B$ , который обратимо окисляется в  $Ru(III)$ .

Полярографическое определение рутения в растворе глюконата натрия основано на образовании обратимой катодной волны при концентрации глюконата натрия от  $5 \cdot 10^{-3}$  до  $0,4 F$  (где  $F$  — формальное выражение концентрации) и  $pH$  от 12 до 14,3. Высота полярографической волны пропорциональна концентрации рутения от  $2 \cdot 10^{-4}$  до  $1 \cdot 10^{-2} F$ . Потенциал полуволны по отношению к н. к. э. равен  $-0,67$  в при  $pH$  14 и концентрации глюконата натрия  $0,2 F$ . Константа диффузионного тока  $1,17 \pm 0,4$ , высота полярографической волны и потенциал полуволны не изменяются при стоянии раствора. Катодная и анодная волны почти равны.

### СПЕКТРАЛЬНЫЕ И РЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЕ МЕТОДЫ

Спектральный анализ применяют в заводской практике для определения рутения в продуктах и полупродуктах, растворах и отходах аффинажного производства.

В дуговом и искровом спектре рутения известно около 3400 линий [699]. Дуговой спектр рутения многолинеен; в области  $2470-3500 \text{ \AA}$  он имеет около 1000 линий [108]. Наиболее чувствительные линии рутения приведены в табл. 37.

Чувствительные линии спектра рутения [35]

Длина волны, Å	Интенсивность		Энергия возбуждения линий спектра, эв	Интенсивность спектральных линий
	дуга	искра		
3799, 347	70	100	3,3	—
3798, 901	70	100	3,4	—
3728, 037	100	150	3,3	—
3596, 179 (1)	30	100	3,7	$I_3$
3498, 942 (1)	500 R	200	3,5	$I_1$
3436, 737 (1)	300 R	150	3,8	$I_2$
3976, 586	60	200	14,1	—
2365, 546	60	200	12,2	—
2945, 668	60	300	>10,6	—
2712, 410	80	300	>11,0	—
2692, 065	8	200	>11,0	—
2678, 758	100	300	>11,0	—

Примечание. (1) — линии нейтрального атома;  $I_1$  — наиболее интенсивная линия нейтрального атома;  $I_2$  — менее интенсивная линия;  $I_3$  — еще менее интенсивная линия; R — полное обращение.

При возбуждении спектра рутения в искре открывают от 0,001 до 0,1% Ru. При возбуждении спектра рутения в дуге открывают 0,2γ Ru [257].

Вследствие большей чувствительности спектральных линий, возникающих при возбуждении спектра рутения в дуге, последний описан более подробно.

По данным Лопеца [499, 500], спектральным методом открывают  $5 \cdot 10^{-7}\%$  Pd, Pt, Au и Ru.

По линии 3436,737 определяют  $10^{-7}$  г Ru при содержании платиновых металлов 0,2 г на 1 т [500].

А. К. Русанов [108] рекомендует определять рутений по линиям 2678,76; 3436,74 и 3498,94 Å, которые могут перекрываться спектральными линиями других элементов, приведенными в табл. 38.

Таблица 38

Спектральные линии для определения рутения в платине

Ru, %	Ru 3498,94	Ru 3436,74	Ru 2735,72
	Å		
0,01	{	Pt = 3453,86	Pt = 2744,8
0,03		Pt = 3476,76	
0,1			

Линия 3498,942 Å рекомендуется для открытия рутения в присутствии иридия и платины, линия 3728,037 Å не удобна для определения рутения в присутствии других платиновых металлов [257].

В металлической платине рутений определяют по спектральным линиям, приведенным в табл. 38 [626].

Линия платины 3498,17 мешает определению рутения по линиям 3498,94 и 3436,74 Å. Определению также мешают линии родия 3498,73 и 3434,89 Å.

Для полуколичественного определения рутения в минералах горных породах и рудах применяются спектральные линии 2810,0; 2810,6; 3428,3; 3436,74 и 4297,9 [733].

Вайнхаймер [740], исследуя возможность обнаружения платиновых металлов в горных породах посредством хинолинселенола, определял рутений по линиям 3436,74; 2916,26 и 2725,47 Å.

Таблицы спектральных линий, мешающих определению рутения, приведены в работе Вальтера Герлаха [299]. В табл. 39 приведены спектральные линии ряда элементов, совпадающие со спектральными линиями рутения, по которым определяют последний.

В случае отсутствия кобальта рутений можно определять по линии 3417,35, расположенной рядом с линией кобальта 3417,2 [108].

Таблица 39

Спектральные линии отдельных элементов, перекрывающие линии рутения [108]

Элемент	Длина волны, (Å)	Интенсивность	Элемент	Длина волны, (Å)	Интенсивность	Элемент	Длина волны, (Å)	Интенсивность
Ru	2678,76		Ru	3436,74		Ru	3498,94	—
Zr (II)	2678,63	9	Cr (I)	3436,19	4	Fe (I)	3497,84	3
Nb	78,65	5	Ru (I)	36,74	6	Rh (I)	98,73	—
Mo	78,67	4	Co (I)	36,96	4	Ru (I)	98,94	5
V (I)	78,68	6	Ir (I)	37,02	8	Er	99,10	—
Ru	78,76	5	Fe	37,05	1	Zr (II)	99,58	4
Cr (II)	78,79	6	Zr (II)	37,14	6			
W	78,88	3	Mo	37,22	6			
Nb	79,01	4	Ni (IR)	37,28	7			
Fe (I)	79,06	4	Co (I)	37,70	4			
Pt (II)	79,13	3	Fe	37,35	1			
V	79,32	5	Zr (II)	38,23	10			
Co	79,76	4						
Mo	79,85	7						

При возбуждении спектра в искре спектральные линии рутения мешают определению индия по линиям 4511,3; 4101,8 и 3256,1 Å [299].

В ряду летучести свободных элементов в угольной дуге платиновые металлы расположены между кобальтом и молибденом во второй половине ряда [108].

В плазму угольной дуги платиновые металлы обычно поступают с малолетучими составными частями руды или в виде корольков, полученных после пробирного анализа. В начале горения дуги испаряется свинец и другие легколетучие элементы, после чего появляются пары платиновых металлов. Для испарения королька платины в 20 мг из отверстия анода угольной дуги необходимо 7 мин. Палладий и родий испаряются меньше чем за 7 мин., в то время как для испарения корольков, содержащих рутений и особенно осмий, требуется значительно больше времени [108]. Для изготовления стандартных образцов применяют сульфид меди, в который вводят 1; 0,1; 0,01 и 0,001% платиновых металлов, причем степень измельчения образца не должна превышать 0,04 мм [108].

Для достижения большей чувствительности спектрального определения рутения применяют предварительное сплавление, купеляцию или электролитическое концентрирование анализируемого материала, содержащего благородные металлы [499].

В качестве стандарта применяется молибден.

Для полуколичественного определения рутения спектральным методом 10 мг анализируемого образца смешивают с 2 г чистого графита и сжигают в дуге постоянного тока, время горения которой составляет 60—120 сек. Стандартные растворы для спектрального анализа готовят растворением  $(\text{NH}_4)_2[\text{RuCl}_6]$  в горячей воде и разбавлением раствора до концентраций 1,0; 0,1; 0,01; 0,001 и 0,0001%. На электрод наносят 0,1 мл анализируемого или стандартного раствора и 1%-ный раствор парафина в бензоле. Чувствительность определения рутения составляет 0,01% [733]. Скорость испарения рутения и других элементов в дуге постоянного тока при силе тока 6 и 15 а в воздухе и атмосфере гелия различна. Линия 3498,942 в воздухе и атмосфере гелия имеет разную интенсивность [719].

Спектр четырехоксида рутения, похожий на спектр четырехоксида осмия, характеризуется длинами волн от 3100 до 3850 Å [620].

Ультрафиолетовый спектр четырехоксида рутения в парах и в растворе четыреххлористого углерода, по данным Е. Е. Красикова, А. Н. Филиппова и И. И. Черняева [57], характеризуется длинами волн от 3600 до 4100 Å.

При низком давлении паров четырехоксида рутения характерная абсорбция света наблюдается при длинах волн 3212, 3138, 3064 и 2990 Å; при высоком давлении паров характерная абсорбция света происходит при длине волны в 4600 Å.

### Рентгеноспектральное определение рутения

Для рентгеновского спектра рутения характерны следующие эмиссионные линии [257]:

Серия К		Серия L	
$\beta_2$	560,513	$\gamma_{2-3}$	3887,9
$\beta_1$	571,314	$\gamma_5$	4276,6
$\beta_3$	571,930	$\beta_2$	4361,9
$\alpha_1$	646,058	$\beta_6$	4476,4
$\alpha_2$	646,4	$\beta_3$	4476,7
		$\beta_4$	4512,6
		$\alpha_3$	4818,0
		$\alpha_2$	4843,67

Наиболее чувствительна линия 4843,67, которая рекомендуется в качестве аналитической [257].

### Пробирно-спектральный метод определения рутения

Пробирно-спектральный метод анализа, разработанный С. М. Анисимовым, рекомендуется применять к материалам, содержащим не больше 2--5 г платиновых металлов на 1 г анализируемого материала [5].

Пробирно-спектральный метод состоит в том, что из анализируемого материала пробирным методом выплавляют серебряный королек, который растворяют в азотной кислоте.

Не растворившийся в азотной кислоте остаток анализируют спектральным методом. Для этого нерастворимый остаток сплавляют с 400 мг Сс, плав разделяют на две равные части. Обе части переплавляют отдельно; они служат электродами.

Между электродами возникает дуга переменного тока, и по соответствующей спектрограмме определяют количество рутения или иридия в анализируемом материале. При помощи приведенной методики определяют содержание платиновых металлов на разных стадиях пробирного анализа.

Точность спектрального определения платиновых металлов не превышает  $\pm 10-15\%$ .

Спектральному изучению платиновых металлов посвящены работы многих авторов. Были изучены: дуговой спектр рутения [135, 537, 539]; искровой спектр рутения [437, 540,

619]; дуговой и искровой спектр рутения [444]; сверхтонкая структура спектра рутения [570—572]; спектр Ru, Nb и Ta м. [604]; вибрационный спектр и структура ферроцена и рутоцена [497, 582]; спектральный анализ\* платиновых металлов [20, 219, 297, 298, 500, 601, 611]; относительная чувствительность линий Ru и других элементов см. [207, 208]. Рентгеновский спектр рутения [155, 225, 226, 228, 264, 286, 291, 329, 378, 405, 407, 420, 446, 482, 483, 501, 505, 538, 564, 609, 646, 677, 724]. Ф. М. Эфендиев [131] изучал зависимость интенсивностей спектральных линий, возбуждаемых из растворов от толщины слоя жидкости.

### РАДИОХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ

Вследствие образования ряда радиоактивных изотопов рутения в процессе деления урана и плутония с относительно большим выходом (0,38% — Ru<sup>106</sup>, 1,5% — Ru<sup>103</sup>) весьма важным вопросом при переработке облученного ядерного горючего является отделение этого элемента от урана, плутония и других трансурановых элементов. С другой стороны, при переработке отходов атомной промышленности имеется возможность получения больших количеств радиоактивного рутения (так, при облучении 1 т урана в ядерном реакторе мощностью 1000 Мвт в день на 1 т образуется 55 г радиоактивного рутения, что соответствует суммарной активности около 37 000 кюри). В связи с этим возникает необходимость радиохимического контроля распределения этого элемента в той или иной технологической схеме.

Кроме того, при проведении некоторых ядерных реакций также образуются радиоактивные изотопы рутения (как нейтронодефицитные, так и нейтроноизбыточные), количественное определение которых помогает изучению этих реакций.

За последние годы для определения очень малых количеств элементов, в том числе и рутения, начал широко применяться радиоактивационный метод анализа, заключающийся в облучении анализируемой пробы и соответствующих эталонов в ядерном реакторе и выделении (после внесения стабильных изотопов) образовавшихся радиоактивных изотопов в максимально возможном радиохимически чистом состоянии. Одновременно разработаны методы изотопного разбавления, основанные на введении в анализируемый раствор химически и радиохимически чистого препарата радиоизотопа с точно определенной удельной активностью, выделении (часто неполном) анализируемого элемента,

\* Спектры цианидов см. [666]; спектральный анализ см. [300].

очистке его от посторонних примесей и определении удельной активности выделенного образца. Кроме чисто аналитического применения, изотопы рутения широко применяют для изучения химических свойств этого элемента.

Некоторая характеристика радиоизотопов рутения приведена в табл. 40.

Таблица 40

Радиоактивные изотопы рутения [111]

Массовое число	Тип распада	Период полураспада	Энергия излучения, Мэв	
			частиц	$\gamma$ -квантов
94	эз*	57 мин.	—	—
95	эз, $\beta^+$	1,65 часа	1,1	1,0
97	эз	2,8 дней	—	0,217
103	$\beta^-$	39,8 »	0,217; 0,698	0,498
105	$\beta^-$	4,5 часа	1,150	0,726
106	$\beta^-$	1 год (366,6 дней)	0,0392**	Нет
107	$\beta^-$	4 мин.	4	

\* эз—электронный захват.

\*\*  $Ru^{106}$  обычно определяют по дочернему  $Rh^{106}$ , обладающему максимальной энергией  $\beta^-$ -излучения 2,44 и 3,53 Мэв и  $\gamma$ -квантов — 0,513 Мэв. Период полураспада  $Rh^{106}$  составляет 30 сек.; поэтому определение интенсивности излучения препаратов  $Ru^{106}$  производится через 3—5 мин. (время, необходимое для достижения радиоактивного равновесия).

Методы измерения активности препаратов см. [20a].

Легкие радиоактивные изотопы рутения ( $Ru^{94}$  и  $Ru^{95}$ ) обычно получают при облучении разделенных изотопов молибдена  $\alpha$ -частицами; изотопы  $Ru^{95}$  и  $Ru^{97}$  — по реакциям  $n$ ,  $2n$ ,  $d$ ,  $p$  и  $n$ ,  $\gamma$ , остальные изотопы — при делении урана 235 под действием тепловых нейтронов.

Способы получения и свойства радиоизотопов рутения описаны многими авторами [11, 63, 153, 170, 179, 186, 211, 221, 224, 233, 267, 278, 298, 310, 312, 336, 373, 383, 401, 402, 413, 440, 443, 447, 449, 450, 478, 495, 496, 498, 546, 563, 587, 593, 605, 610, 618, 656, 669, 670, 685, 695, 722, 735, 773]; об определении атомного веса рутения по изотопному составу см. литературу [152, 268, 757].

Выделение радиоактивных изотопов как для получения, так и для количественного определения их содержания проводят либо с применением стабильных изотопов этого же элемента в качестве носителей (обычно концентрация радиоизотопов в анализируемых объектах за исключением специальных составляет  $10^{-11}$ — $10^{-12}\%$ ), либо радиоизотопы выделяют в состоянии, свободном от носителя.

В первом случае в анализируемый объект вводят строго определенное количество соединений стабильных изотопов и проводят цикл химических операций по переводению стабильных и радиоактивных изотопов в одно ионное состояние. Иначе изотопный обмен полностью не пройдет и при последующих операциях выделения элемента может произойти разделение изотопов, находящихся в различных ионных состояниях. Этот момент для рутения играет особенно важную роль, учитывая большое число валентных состояний этого элемента и склонность к образованию комплексных ионов. После приведения изотопов в одно ионное состояние одним из аналитических методов выделяют элемент, производят радиохимическую очистку от радиоактивных примесей и измеряют активность аликвотной части раствора. В другой аликвотной части раствора определяют количество выделенного стабильного рутения весовым, электролитическим [335, 343] \* или колориметрическим методами. Так как в процессе операций могут быть потери как радиоактивных, так и стабильных изотопов рутения, их учитывают при определении выхода носителя и при расчете содержания радиоактивного рутения в анализируемой пробе, вводя соответствующие поправки.

В некоторых случаях рутений выделяют без добавления носителя. Однако и при таком методе необходимо соблюдение предосторожностей, связанных с повышенной способностью рутения адсорбироваться при некоторых значениях рН раствора на стенках посуды \*\* и образовывать радиоколлоиды.

По данным И. Е. Старика и А. В. Косицына [113], максимальная адсорбция трехвалентного рутения из солянокислых растворов наблюдается при рН 4,5—5,5, четырехвалентного рутения — при рН 4—6. Максимум адсорбции рутения из свежеприготовленных растворов лежит в более широком интервале рН, чем при адсорбции из растворов, стоявших от 8 до 24 час. При концентрации рутения  $10^{-6}$  *N* на стенках посуды при указанных условиях адсорбируется от 70 до 80—90% *Ru*. Изучение причины столь большой адсорбции показало, что из солянокислых растворов рутений адсорбируется либо в виде промежуточных продуктов гидролиза, либо в виде радиоколлоидов. Образование радиоколлоидов, определенное методами ультрафильтрации и электрофоретически, наблюдается у четырехвалентного рутения при значении рН около 4, а у трехвалентного — около 5. Необходимо

\* Об электролитическом выделении радиоактивного рутения см. раздел «Методы изотопного разбавления».

\*\* Относительно сорбции стеклом рутения и других элементов см. литературу [56, 112, 487, 680].

отметить как довольно редкий случай, что максимум адсорбции рутения на стекле почти целиком расположен в области рН, соответствующей нахождению этого элемента в коллоидном состоянии. При этом наибольшей величины адсорбция достигает в тех условиях, при которых в радиоколлоидном состоянии находится свыше 70 процентов рутения.

В связи с изложенным при выделении радиоактивного рутения в состоянии, свободном от носителя, необходимо особенно тщательно мыть посуду и приборы кислотами.

### Определение рутения в продуктах ядерных реакций

Определение радиоактивного рутения в облученных мишенях чаще всего производят дистилляционными методами.

Если облучению подвергают мишень из металлического молибдена, то последнюю переводят в раствор сплавлением с шестикратным по весу количеством смеси едкого и азотно-кислого калия. Полученный плав растворяют в воде и добавляют титрованный раствор рутения, также полученного сплавлением металлического рутения с аналогичной смесью (обычно вводят от 0,3 до 10 мг Ru). Раствор переносят в дистилляционный прибор, а рутений окисляют хлором или свежеприготовленным гипохлоритом натрия. Образовавшуюся четырехокись поглощают либо в соляной кислоте, либо в спиртовом растворе щелочи. Если поглощение производилось в солянокислом растворе, то его переносят в мерную колбу емкостью 25—50 мл. (в зависимости от активности раствора); отбирают аликвотную часть, наносят на мишень и просчитывают на торцевом счетчике. В оставшейся части раствора определяют содержание рутения любым колориметрическим методом. В случае поглощения  $RuO_4$  спиртовым раствором щелочи, последний нагревают для осаждения гидроокиси рутения, отфильтровывают через специальный фильтр, высушивают до постоянного веса, измеряют активность на счетной установке и взвешивают [309].

При облучении дейтонами мишени из металлического рутения, наряду с образованием радиоактивных изотопов рутения, по реакции  $d, n$  образуются изотопы  $Rh^{101}$ ,  $Rh^{102}$  и  $Rh^{105}$ . В этом случае мишень (предварительно взвешанную) сплавляют в никелевом тигле в течение 30 мин. с избытком перекиси натрия при  $300^\circ$ , а плав растворяют в царской водке. Полученный раствор упаривают, радиоактивные изотопы родия отделяют соосаждением с гидроокисью железа. Для этого к раствору добавляют раствор соли трехвалентного железа, содержащий около 3 мг железа и аммиак. Образовавшийся осадок гидроокиси железа отделяют центрифугированием, промывают водой, центрифугат и промывные воды объ-

единяют, подкисляют соляной кислотой и повторяют процесс соосаждения родия с гидроокисью железа. Из 7—8 *N* по NaOH раствора отгоняют четырехокись рутения после окисления хлором. Выход носителя определяют методом Гилкриста [303].

При облучении нейтронами металлического урана или его соединений наряду с рутением образуются радиоактивные изотопы всех элементов периодической системы — от цинка до европия включительно. Поэтому одной дистилляции недостаточно. Для определения рутения облученный металлический уран или его соль растворяют в азотной кислоте, вводят носитель (раствор соли рутения), добавляют иодистый натрий и раствор упаривают досуха. Сухой остаток обрабатывают 2—3 *мл* концентрированной соляной кислоты и 1—2 *мл* бромистоводородной кислоты. Раствор снова упаривают досуха. Эту операцию повторяют для полного удаления радиоизотопов брома и иода. После 2—3-кратной отгонки с HBr остаток растворяют в хлорной или серной кислоте и проводят дистилляцию RuO<sub>4</sub> (в случае применения серной кислоты рутений перед отгонкой окисляют KBrO<sub>3</sub> или NaBiO<sub>3</sub>). Четырехокись поглощают соляной кислотой, аликвотную часть раствора наносят на мишень, а из основной части раствора весовым или колориметрическим методом определяют выход носителя.

### **Определение радиоактивных изотопов рутения в продуктах переработки ядерного горючего**

Облученное в реакторе ядерное горючее обычно растворяют в азотной кислоте. Уран и плутоний выделяют по осадительной либо по экстракционной схемам [231а, 274а, 277а, 281а]. В процессе растворения урана, а также под действием высокой радиации в азотнокислых растворах всегда присутствует значительное количество окислов азота. Поэтому в таких растворах рутений находится в виде различных нитрозонитратных и нитрозонитритных комплексных соединений [39а, 277]. В растворе HNO<sub>3</sub> могут находиться в равновесии три формы нитрозонитратных комплексных соединений рутения, отличающихся одна от другой числом нитратных и гидроксильных групп. Чем выше концентрация азотной кислоты, тем больше соединений с высоким содержанием нитратных групп [277а]. В присутствии некоторых органических кислот (в частности, уксусной) нитрат-ион может быть замещен другими кислотными остатками.

По данным О. Е. Звягинцева [39а, 40а], рутений в процессе растворения урана образует комплексные соединения, находясь в двухвалентном состоянии. Из растворов нитрозо-

соединений не удается полностью осадить рутений и отогнать его в виде четырехоксида при окислении броматом натрия. Поэтому производственные растворы необходимо обрабатывать так, чтобы разрушить нитрозосоединения и только после этого производить анализ.

### Экстракционные методы

Так как большинство технологических схем выделения ядерного горючего основано на экстракционных процессах, то помимо анализа водных растворов часто приходится проводить анализы фазы органических растворителей.

Для экстракционного выделения урана и плутония часто применяют такие растворители, как метилизобутилкетон, трибутилфосфат и их растворы в инертных разбавителях, растворы алкилфосфорных кислот, а также некоторые эфиры. По Флетчеру [277a], нитрозонитратные комплексные соединения рутения представляют собой следующие соединения:  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3(\text{H}_2\text{O})_2]$ ;  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{OH})(\text{NO}_3)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2]$  и  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ . Исследования некоторых авторов показали, что чем больше  $\text{NO}_3^-$ -групп входит в состав комплексного соединения, тем лучше оно экстрагируется. При извлечении метилизобутилкетонем, а также трибутилфосфатом из 0,7 М азотной кислоты тринитратный комплекс рутения извлекается с коэффициентом распределения в 1000 раз, а двухнитратный — в 100 раз большим, чем моонитратный. Необходимо также отметить, что извлеченный экстрагентом рутений практически не вымывается из среды органического растворителя разбавленной азотной кислотой [76, 77, 333]. Полное удаление соединений рутения обычно проводят горячим раствором солей гидразина в разбавленной азотной кислоте.

По расчетным данным Никольского и Шмидта, коэффициент распределения нитрозонитрата рутения  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  между диэтиловым эфиром и 6 М  $\text{HNO}_3$  равен 11,5, что вполне удовлетворительно для выделения рутения из смеси продуктов ядерного деления урана. Однако вследствие легко протекающего гидролиза нитрозонитратных соединений рутения коэффициенты распределения между азотной кислотой и диэтиловым эфиром, определенные теми же авторами, оказались очень низкими.

Как видно из табл. 41, коэффициент распределения  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  между раствором азотной кислоты и диэтиловым эфиром увеличивается при повышении кислотности раствора. По данным указанных авторов, коэффициент распределения нитрозонитрата между раствором азотной кислоты и раствором трибутилфосфата в керосине уменьшается

Коэффициенты распределения  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  между раствором  $\text{HNO}_3$  и диэтиловым эфиром

$\text{HNO}_3$ , N	Коэффициент распределения					
	I*		II*		III*	
	в момент сливания	через 48 час.	в момент сливания	через 48 час.	в момент сливания	через 48 час.
1	0,24	0,03	0,04	0,03	0,24	0,03
2	0,78	0,08	0,08	0,08	0,78	0,08
4	1,21	0,24	0,12	0,24	1,22	0,24
6	1,64	0,36	0,15	0,36	1,63	0,36

\* I — комплексное соединение получено растворением  $\text{RuO}_4$  в 12 N  $\text{HNO}_3$ .

\*\* II — комплексное соединение получено растворением  $\text{RuO}_4$  в 2 N  $\text{HNO}_3$ .

\*\*\* III — комплексное соединение получено из  $\text{RuCl}_3$  и 12 N  $\text{HNO}_3$ .

при увеличении кислотности раствора. Если повышать концентрацию трибутилфосфата в керосине, то коэффициент распределения повышается.

На коэффициент распределения  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  между водным раствором азотной кислоты и органическими растворителями влияют азотнокислые соли некоторых металлов. Азотнокислый кальций и азотнокислый уранил повышают коэффициент распределения  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  между водным раствором азотной кислоты и диэтиловым эфиром, в то время как азотнокислый аммоний — понижает. С другой стороны азотнокислые кальций и уранил понижают коэффициент распределения  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  между водным раствором азотной кислоты и раствором трибутилфосфата в керосине. Особенно сильное влияние оказывает уранилнитрат.

В литературе описаны экстрагируемые комплексные галогениды тяжелых металлов [779] и экстракционный метод определения радиоактивного рутения в органических образцах [682].

Интересно поведение рутения при извлечении урана и плутония трибутилфосфатом и его растворами в разбавителях. Трибутилфосфатом рутений извлекают в виде сольвата  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{ТБФ}$  [77, 130].

По данным Бражневой и сотрудников [206], для полноты извлечения рутения трибутилфосфатом необходимы соответствующие условия. В табл. 42 приведены данные указанных авторов о влиянии концентрации азотной кислоты и нитрита натрия на коэффициент распределения.

Влияние состава водной фазы на распределение рутения

HNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>	Коэффициент распределения	HNO <sub>3</sub>	NaNO <sub>2</sub>	Коэффициент распределения
<i>М</i>	<i>моль/л</i>		<i>М</i>	<i>моль/л</i>	
1,0	0,0	0,16	3,0	0,2	1,0
1,0	0,2	4,8	5,0	0,2	0,5
1,0	1,0	2,7	0,2	0,8	2,96
1,0	1,6	0,75	0,2	4,0	3,12
0,2	0,2	11,0	0,2	5,5	9,3
1,0	0,2	4,8	0,2	5,8	17,0

При разбавлении трибутилфосфата инертными разбавителями коэффициент распределения падает.

### Методы определения радиоактивного рутения в растворах

#### *Дистилляционный метод*

Для определения рутения к 3—5 мл анализируемого раствора добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и 0,5—10 мг Ru в виде раствора соли. Раствор нагревают до густых паров серной кислоты, охлаждают, добавляют 2—3 мл воды и снова нагревают до паров SO<sub>3</sub>. После этого к охлажденному раствору добавляют носитель в виде сульфата четырехвалентного рутения, пробу переносят в аппарат для дистилляции и, применяя KBrO<sub>3</sub> либо какой-нибудь другой окислитель, отгоняют четырехокись. Дальнейший ход анализа ведут, как описано в предыдущих методиках. Получение свободного от носителя радиоактивного рутения см. [406, 438а, б, в].

#### *Методы определения рутения без выделения его в виде четырехокиси*

Нитрозонитратные соединения окисляют щелочным раствором гипохлорита натрия в присутствии периодата калия в рутенаты и перрутенаты. Рутений отделяют от осколочных элементов соосаждением последних с рядом носителей. Из раствора осаждают гидроокись рутения, растворяют ее в соляной кислоте, а рутений восстанавливают металлическим магнием до металла [647]. Для определения к аликвотной части раствора, содержащего рутений и другие продукты деления, прибавляют носитель и концентрированную соляную кислоту. К нагретому до кипения раствору по каплям

прибавляют 11 N раствор гипохлорита натрия до прекращения выделения гидроокиси рутения и еще избыток в 1 мл. Осадок растворяют в азотной кислоте, вводят 2—3 мл носителя (соль циркония, содержащую 10 мг Zr в 1 мл) и насыщенный раствор периодата калия. Полученный осадок отделяют, раствор нагревают до кипения, прибавляют 1 мл 5%-ного раствора гипохлорита натрия и оставляют при комнатной температуре на 10 мин. Цвет раствора из оранжевого становится зеленым вследствие окисления нитрозонитратных соединений рутения. Затем добавляют снова 1 мл соли циркония, а осадок отцентрифугировывают. К раствору вновь добавляют соль циркония, и операцию повторяют еще один раз. Так отделяют от рутения большую часть продуктов деления, которая находится в осадке. К раствору, содержащему рутений, прибавляют 1 мл этилового спирта и щелочь, раствор нагревают на водяной бане до полной коагуляции гидроокиси рутения.

Осадок гидроокиси промывают, растворяют в 2 мл концентрированной соляной кислоты, и рутений восстанавливают до металла магнием, избыток которого растворяют в соляной кислоте. Для полной очистки рутения от продуктов деления полученный металл растворяют в 16 N растворе едкого натрия и в 5%-ном растворе гипохлорита натрия. Большая щелочность раствора необходима для предотвращения образования четырехокиси рутения. Прибавляют соль циркония в качестве носителя, и все операции повторяют. Щелочной раствор спектрофотометрируют и в аликвотной части определяют Ru по  $\beta$ - и  $\gamma$ -активности.

Точность метода по данным автора составляет  $\pm 3-4\%$ .

#### *Выделение сульфида рутения тиаоацетамидом [CH<sub>3</sub>CSNH<sub>2</sub>]*

Гейгер [293] предложил метод выделения рутения из продуктов деления, содержащих рутений, цирконий, ниобий, стронций, цезий и редкие земли. Метод основан на осаждении сульфида рутения тиаоацетамидом из раствора 2 N соляной и 0,08 N плавиковой кислот. При двух переосаждениях 99,9% Ru отделяют от продуктов деления. Сульфид рутения частично захватывает Zr и Nb, но этот недостаток устраняют вторичным переосаждением сульфида рутения. Концентрация кислот (2 N HCl и 0,08 N HF) — оптимальная для осаждения сульфида рутения. Плавиковая кислота повышает специфичность реакции. Концентрация соляной кислоты выше 2 N ухудшает условия осаждения сульфида рутения. В качестве носителя применяют раствор Ru<sup>4+</sup>, содержащий 25 мг Ru в 1 мл. В качестве подавляющих носителей применяют соли хрома и циркония.

Для определения рутения в коническую колбу на 50 мл вводят смеси кислот (2 N HCl и 0,1 N HF) — 25 мл; раствора соли рутения (25 мг/мл) — 1 мл; раствора соли хрома (10 мг/мл) — 1 мл; воды — до 35 мл; тиацетамида (0,1 мг/мл) — 1 мл. Осаждение ведут в течение 45 мин. при 90—100°. Осадок промывают смесью соляной и плавиковой кислот и спиртом. В фильтрате определяют остальные элементы.

Осадок сульфида растворяют в 2—3 мл 8 N HNO<sub>3</sub>, раствор несколько раз выпаривают досуха с концентрированной соляной кислотой.

Сухой остаток растворяют в смеси 2 M соляной и 0,1 N плавиковой кислот. Прибавляют 1 мл соли циркония. Из полученного раствора вновь осаждают сульфид рутения тиацетатамидом, как указано выше. Осадок промывают смесью соляной и плавиковой кислот и спиртом. В осадке сульфида рутения производят радиометрические измерения.

В настоящее время на химических заводах для анализа целого ряда продуктов применяют многоканальные  $\gamma$ -анализаторы, с помощью которых химические методы анализа все шире заменяются методом  $\gamma$ -спектроскопии.

### Капельно-десорбционный метод определения рутения [119]

Капельно-десорбционный метод основан на образовании рубаната рутения на фильтровальной бумаге, десорбции остальных радиоизотопов кислотами и определении интенсивности  $\beta$ -излучения.

На фильтровальную бумагу (фильтр с синей лентой) наносят 0,1—0,2 мл анализируемого раствора, 100—200 мкг носителя и раствор рубановодородной кислоты. Образующийся в порах бумаги тонкодисперсный осадок высушивают, фильтр обрабатывают для десорбции остальных радиоактивных элементов опусканием в разбавленную соляную кислоту.

После 2—3-кратной десорбции фильтр высушивают и на счетчике просчитывают интенсивность  $\beta$ -излучения.

### Активационные методы определения рутения

Метод радиоактивационного анализа платиновых металлов был впервые применен А. А. Гринбергом [31]. Его сущность заключается в том, что при облучении анализируемого образца нейтронами или заряженными частицами с той или иной вероятностью протекает ядерная реакция, в результате

которой образуются радиоактивные изотопы элементов, присутствующих в пробе. По активности анализируемого элемента определяют его содержание.

Чувствительность активационного метода анализа зависит от типа ядерной реакции, сечения активации (вероятности протекания этой реакции), интенсивности потока частиц и времени облучения. Для определения рутения активационным методом чаще всего применяют реакцию  $n, \gamma$ , протекающую при облучении образца тепловыми нейтронами в ядерном реакторе. Для идентификации и определения содержания рутения обычно используют следующие радиоактивные изотопы рутения:  $Ru^{105}$  (период полураспада 4,4—4,5 часа, максимальная энергия  $\beta$ -частиц 1,15 Мэв, энергия  $\gamma$ -квантов — 0,726 Мэв),  $Ru^{103}$  ( $T_{1/2} = 40$  дней, энергия  $\beta$ -частиц — 0,22 и 0,7 Мэв,  $\gamma$ -квантов — 0,5 Мэв). Иногда используют 2,8-дневный изотоп  $Ru^{97}$ , получающийся по реакции  $Ru^{96}(n, \gamma) Ru^{97}$ .

В табл. 43 приведены сравнительные данные о сечении активации изотопов рутения и некоторых других платиновых металлов [8а], а также чувствительность метода.

Вследствие относительно небольших сечений активации изотопов рутения чувствительность по рутению значительно ниже, чем для некоторых платиновых металлов.

В ядерном реакторе с потоком  $5 \cdot 10^{11}$   $N/cm^2 \cdot сек$  определяется  $10^{-7}$  г Ru на 1 г пробы [132].

С повышением потока нейтронов чувствительность метода возрастает, однако также сильно возрастает и посторонняя активность, что в значительной мере затрудняет определение рутения.

Помимо чисто расчетного метода, дающего значительные ошибки из-за неточного значения сечения активации, часто используют эталонный метод, согласно которому одновременно с облучением анализируемого образца подвергают облучению и эталоны, содержащие известные количества анализируемого вещества. Одновременно с радиохимическим выделением анализируемого элемента из пробы выделяют рутений из эталонов и по найденным значениям приведенных\* активностей эталонов и пробы более точно определяют содержание элемента в пробе.

В анализированных на рутений образцах иодистого лития химическое выделение рутения производят сочетанием методов дистилляции и электролиза. Эти методы описаны в соответствующих разделах данной монографии.

---

\* Приведенной называется активность, соответствующая 100%-ному выделению носителя.

Сечения активации платиновых металлов

Элемент	Массовое число (распространенность)	Сечение активации, барн	Чувствительность, в частях на миллион
Ru	96 (5,7%)	$0,2 \pm 0,02$	0,2; определяется от 2 до 10
	102 (31,3%)	$1,44 \pm 0,16$	
	104 (18,3%)	$0,7 \pm 0,2$	
Rh	103 (100%)	$12 \pm 2$ (для 4,4-минутного изотопа) $140 \pm 30$ (для 30-секундного изотопа)	—
	102 (0,8%) 104 (9,3%) 108 (26,7%) 113 (13,5%)	$4,8 \pm 1,5$ — $10 \pm 2$ $0,3 \pm 0,1$	0,005; определяется от 0,2 до 1
Os	184 (0,018%)	200	0,02; определяется от 10 до 100
	190 (26,4%)	$8 \pm 3$	
	192 (41,0%)	$1,6 \pm 0,4$	
	193	$600 \pm 200$	
Ir	191 (38,5%)	$260 \pm 100$ (1,4-минутный изотоп)	0,0001; определяется от 100 до 1000
		$700 \pm 200$ (74-дневный изотоп)	
	193 (61,5%)	$130 \pm 30$	
Pt	190 (0,012%)	$0,76 \pm 0,10$	
	192 (0,78%)	$90 \pm 40$	
	196 (25,4%)	$0,8 \pm 0,1$	
	197 (7,2%)	$3,9 \pm 0,8$	

## Метод изотопного разбавления

Сущность метода заключается в введении в анализируемый объект радиоактивного изотопа выделяемого элемента. Для этой цели пользуются либо радиоизотопами, свободными от носителя, либо радиоизотопами, полученными в ядерных реакторах (в последнем случае перед введением в раствор анализируемого образца радиоактивного изотопа должна быть определена его удельная активность, т. е. число импульсов в минуту на миллиграмм металла).

Далее обычными химическими методами выделяют определяемый элемент, соблюдая максимально возможное отделение его от остальных компонентов анализируемого объекта.

Большое преимущество данного метода заключается в том, что не нужно количественно определять элемент, так как по окончании осаждения весовым методом определяют удельную активность выделенного элемента, а зная введенную активность и выделенную, вводят поправку на потери. Описание теории метода см. [3].

Для определения рутения Эль-Гебелем разработано два метода: дистилляционный метод и метод электролитического осаждения [342].

Дистилляционный метод. Анализируемый раствор, содержащий сульфаты рутения, переносят в дистилляционный аппарат (рис. 31) и добавляют радиоактивный изотоп

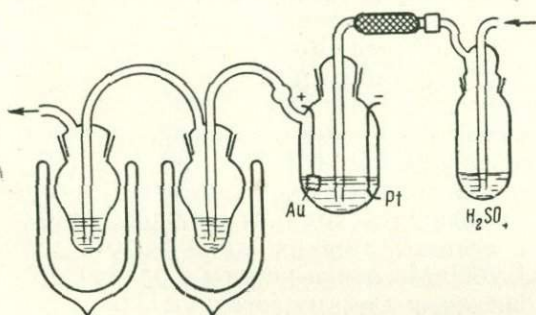


Рис. 31. Прибор для получения  $\text{RuO}_4$  электролитическим окислением

рутения с определенной удельной активностью. Рутений анодно окисляют при плотности тока  $4 \text{ ма/см}^2$ . Образующаяся четырехокись рутения током воздуха перегоняется в охлаждаемые льдом поглотительные сосуды, содержащие соляную кислоту. Содержание рутения определяют осаждением едким натром с последующим определением в виде двуокиси, электролитическим выделением рутения на катоде или восстановлением рутения до металла цинком.

Эти методы могут быть использованы для анализа растворов, содержащих от 0,1 до 1  $\text{г/л}$   $\text{Ru}$ .

Электролитический метод. При проведении анализа этим методом в катодную часть электролизера, представляющего собой две ячейки, соединенные электролитическим ключом, вносят анализируемый раствор и раствор смеси изотопов  $\text{Ru}^{106}$ — $\text{Rh}^{106}$ . Электролиз проводят при  $75^\circ$  и плотности тока от 0,5 до 2  $\text{ма/см}^2$ . Выделившийся металлический рутений взвешивают и просчитывают на счетчике.

При малых концентрациях рутения в анализируемом растворе после выделения рутения может быть применен

спектрофотометрический метод. Для этой цели рутений переводят в трехвалентное состояние и в растворе сульфата окисляют газообразным хлором до четырехвалентного состояния [343]. Избыточный хлор удаляют кипячением и при pH 2—4 к раствору добавляют иодистый калий. Выделившийся иод ( $2\text{Ru}^{4+} + 2\text{I}^- \rightarrow 2\text{Ru}^{3+} + \text{I}_2$ ) определяют спектрофотометрически при длине волны 410 мкм. В аликвотной части раствора определяют  $\beta$ -или  $\gamma$ -активность. Метод пригоден для определения рутения при содержании его в растворе от  $10^{-5}$  до  $7,5 \cdot 10^{-4}$  N [343]. Известны хроматографические методы определения содержания изотопов рутения [385, 448—451, 470, 714], а также полярографический метод быстрого определения изотопов  $\text{Tc}^{99}$ ,  $\text{Ru}^{106}$  и  $\text{Ru}^{103}$  [504]. Техника полярографического определения радиоэлементов см. [503].

Определение изотопа  $\text{Ru}^{106}$  осаждением на гидроксиды железа описано Пушкаревым [85].

Для определения изотопов рутения в смеси радиоактивных элементов известно много методов, не описанных в данной монографии [229, 334, 452, 536, 700, 704, 710, 758].

После взрыва атомных бомб в Бикини многие авторы делали попытки очищать воду от радиоактивных элементов, содержащих изотопы рутения, химическими методами [325, 472, 553, 708, 709]. Методика работы с радиоизотопами описана С. А. Дубинским и другими авторами [32].

## Глава IV

### ОТДЕЛЕНИЕ РУТЕНИЯ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ

#### МЕТОДЫ, ОСНОВАННЫЕ НА ВЫДЕЛЕНИИ ЧЕТЫРЕХОКСИ РУТЕНИЯ

Кислородное соединение рутения в его высшей валентности восемь, известное в литературе под названием четырехокси рутения  $\text{RuO}_4$ , впервые полученное Клаусом [217], имеет большое аналитическое значение, так как большая часть методов отделения рутения от других элементов и методов определения рутения основана на свойствах этого соединения.

Четырехокись рутения, которая при нормальных условиях газообразна, получают окислением соединений рутения химическими или электрохимическими методами. Ее можно получить обработкой тонкоизмельченного металла кислородом при  $700^\circ$  или током двуокиси азота при  $275^\circ$  [285].  $\text{RuO}_4$  известна в двух формах, существование которых подвергают сомнению.

Первая форма — это золотисто-желтые иглообразные или призматические кристаллы, плавящиеся при  $25-25,5^\circ$  и начинающие возгоняться при  $27^\circ$ . Вещество реакционноспособно, хорошо растворяется в воде и легко восстанавливается в нейтральных, кислых и щелочных растворах до соединений рутения в низших валентностях [459, 659].

Вторая форма — коричневого вещества, плавящееся при  $27^\circ$  и получающееся из первой формы при нагревании сухих кристаллов до  $80-85^\circ$ . Эта форма менее реакционноспособна; она плохо растворяется в воде и щелочах, в кислотах растворяется только при нагревании. При  $40^\circ$  возгоняется и переходит в желтую форму [459].

При окислении рутения или его соединений обычно получается желтая форма четырехокси рутения. Коричневая форма образуется редко, например, при местных перегревах отдельных частей аппарата, на которых появились желтые кристаллы четырехокси рутения. По запаху  $\text{RuO}_4$  напоми-

нает озон. При охлаждении газообразной  $\text{RuO}_4$  происходит сжижение, однако точки перехода из одного агрегатного состояния в другое не установлены. В безводном состоянии в запаянной трубке и темноте четырехокись рутения сохраняется годами. На свету и во влажном воздухе быстро разлагается, причем, по данным отдельных авторов [429], восстановление приводит к образованию трехокси рутения. Четырехокись рутения, свободная от влаги, термически устойчива, только при  $106\text{--}110^\circ$  в запаянной трубке происходит медленное восстановление до двуокиси [244].

При быстром нагревании до  $500^\circ$  половина  $\text{RuO}_4$  разлагается на двуокись рутения и кислород [326], а в кислородно-водородном пламени при  $2500^\circ$  — не разлагается вообще. Плотность вещества в кристаллической форме вследствие летучести и неустойчивости не определена. Плотность расплавленной  $\text{RuO}_4$  при  $21^\circ$  составляет 3,28; молекулярный объем 50,7 [466].

Плотность насыщенного водного раствора равна  $1,0126 \pm \pm 0,004$  [637].

При растворении  $\text{RuO}_4$  в воде ( $25^\circ$ ) получают устойчивые в течение короткого времени золотисто-желтые растворы, медленно разлагающиеся в темноте и быстро — при нагревании или на солнечном свету [459]. При хранении водного раствора через несколько дней на стенках колбы появляется черный налет двуокиси рутения.

Присутствие хлора повышает устойчивость как кристаллической формы четырехокиси рутения, так и ее водных растворов.

Растворимость четырехокиси рутения в воде, не содержащей хлора, зависит от температуры [637].

Температура, $^\circ\text{C}$	0	10	15	20	25	30	40	50	60	70
Растворимость, г в 1 л раствора	17,12	18,53	19,63	20,33	21,62	21,13	20,18	20,88	21,41	22,28

Молекулярная электропроводность водного раствора четырехокиси рутения колеблется от 2 до 16,3 [459]. В этом отношении ее поведение напоминает поведение углекислого газа.

$\text{RuO}_4$  растворяется в четыреххлористом углероде, бензоле, жидком аммиаке, сернистом газе и бrome [466]. Состав продуктов взаимодействия из-за их неустойчивости не исследован.

Мартин [532] на основании изучения коэффициентов распределения  $\text{RuO}_4$  между  $\text{CCl}_4$ , с которым она образует идеальный раствор, водой и водными растворами щелочей, кислот и нейтральных солей, высказал предположение об амфотерном характере четырехокиси рутения.

Таблица 44

Распределение  $\text{RuO}_4$  между  $\text{CCl}_4$  и водой

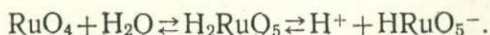
Молярность $\text{RuO}_4$		Коэффициент распределения $D = \frac{A}{B}$
в фазе $\text{CCl}_4$ (A)	в водной фазе (B)	
$11,9 \cdot 10^{-2}$	$2,05 \cdot 10^{-3}$	58,1
$6,63 \cdot 10^{-2}$	$1,15 \cdot 10^{-3}$	57,6
$5,6 \cdot 10^{-2}$	$9,6 \cdot 10^{-4}$	58,2
$5,56 \cdot 10^{-2}$	$9,7 \cdot 10^{-4}$	57,4
$5,25 \cdot 10^{-2}$	$9,00 \cdot 10^{-4}$	58,4
$3,8 \cdot 10^{-2}$	$6,3 \cdot 10^{-4}$	60,5
$5,69 \cdot 10^{-3}$	$9,64 \cdot 10^{-5}$	59,0

Таблица 45

Распределение  $\text{RuO}_4$  между  $\text{CCl}_4$  и раствором щелочи

Молярность $\text{NaOH}$ в водной фазе $M \cdot 10^3$	Молярность $\text{RuO}_4$		Коэффициент распределения $D = \frac{A}{B}$	Константа диссоциации $K \cdot 10^{12}$
	в фазе $\text{CCl}_4$ (A)	в водной фазе $M \cdot 10^3$ (B)		
0,943	0,128	3,59	35,6	6,7
0,943	0,120	3,42	35,1	6,9
0,943	0,0427	1,19	36,0	6,5
1,886	0,0435	1,72	25,3	6,8
1,886	0,0377	1,51	25,0	7,0
9,43	0,0287	3,64	7,9	6,7

На основании коэффициентов распределения были вычислены константы диссоциации  $\text{RuO}_4$  (табл. 44, 45, 46). В водном растворе четырехокси рутения имеет место равновесие:



Возможна также основная диссоциация, которую можно представить уравнением:



Образованию солей, подобных солям осмия  $2\text{KOH} \cdot \text{OsO}_4$ , препятствует легкое восстановление четырехокси рутения щелочью до рутенатов щелочных металлов. Наличие основных свойств у четырехокси рутения подтверждается вычисленной Мартином константой основной диссоциации, приведенной в табл. 46.

Распределение  $\text{RuO}_4$  между  $\text{CCl}_4$  и растворами кислот

Молярность $\text{HNO}_3$ в водной фазе	$K \cdot 10^{15}$	Молярность $\text{H}_2\text{SO}_4$ в водной фазе	$K \cdot 10^{15}$	Молярность $\text{HClO}_4$ в водной фазе	$K \cdot 10^{15}$
0,25	5,4	1,75	3,8	0,5	2,8
0,5	6,0	2,0	4,6	0,75	3,1
0,75	5,2	2,5	6,6	1,0	3,0
1,0	6,1	3,	7,6	1,5	2,9
1,5	5,9			2,0	2,7
2,0	6,5				

Коэффициент распределения  $\text{OsO}_4$  между  $\text{CCl}_4$  и водой равен 14,3, а между  $\text{CCl}_4$  и раствором щелочи колеблется от 0,9 до 3,65. Константа кислотной диссоциации  $\text{OsO}_4$   $8 \cdot 10^{-13}$  [126, 127, 138].

На основании изучения коэффициентов распределения четырехоксида рутения между четыреххлористым углеродом и растворами нейтральных солей Мартин [532] показал, что при определении коэффициентов распределения вещества между электролитом и неэлектролитом сказывается высаливающее действие электролита, которое определяют следующей формулой:

$$D_a - D = KC,$$

где  $D$  — коэффициент распределения неэлектролита в водном растворе электролита с концентрацией  $C$ ;  $K$  — коэффициент высаливания, который для раствора азотной кислоты, по данным автора, равен 0,01. Скорректированная на высаливающее действие ионов константа основной диссоциации четырехоксида рутения

$$K = 5,7 \pm 0,8 \cdot 10^{-15}.$$

Значение  $K$ , полученное для хлорной кислоты, не скорректировано на высаливающее действие ионов.

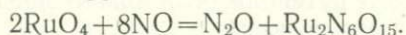
Для четырехоксида рутения характерны следующие реакции [326]. Концентрированный раствор аммиака с кристаллической  $\text{RuO}_4$  реагирует настолько бурно, что реакция сопровождается появлением огня. Жидкий аммиак растворяет ее, образуя коричнево-фиолетовый раствор. 25%-ный раствор аммиака образует коричневый раствор, из которого, по данным Крауса [458], можно выделить  $(\text{NH}_4)_2\text{RuO}_5$ .

Раствор четырехоксида рутения, содержащий 1 г-моль в 331,4 л воды, с аммиаком дает коричневую окраску, а раст-

вор, содержащий 1,2-моль в 1065,7 л воды,—зеленую, что, по-видимому, объясняется наличием в водном растворе четырехокси рутения нескольких гидратированных форм [459].

Серная кислота с  $\text{RuO}_4$  образует пурпурно-красный раствор, который при нагревании становится голубовато-фиолетовым. Продукты реакции — мало изученные сульфаты рутения. Водные растворы синильной кислоты окрашиваются в коричневый или черный цвет, с безводной синильной кислотой  $\text{RuO}_4$  реагирует со взрывом даже при сильном охлаждении. Химизм процесса не изучен. Дубильная кислота образует коричневый осадок.

Сероводород окрашивает водный раствор  $\text{RuO}_4$  сначала в розовато-красный цвет, затем раствор обесцвечивается и выделяется черный сульфид рутения неопределенного состава, продолжающий поглощать сероводород. Сера восстанавливает  $\text{RuO}_4$  со взрывом. Окись азота в растворе  $\text{CCl}_4$  реагирует в соответствии с уравнением



Продукт реакции растворяется в спирте, ацетоне и трибутилфосфате и разлагается водой. Продуктом взаимодействия азотнокислого раствора четырехокси рутения с окисью азота может быть соединение, соответствующее формуле  $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [530]. Галоидоводородные кислоты, за исключением фтористоводородной, восстанавливают четырехокись рутения до соединения трех- и четырехвалентного рутения.

Поведение фтористоводородной кислоты по отношению к четырехокси рутения изучено мало.

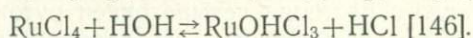
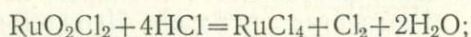
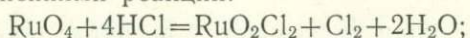
Руфф и Видик [659] показали, что при смешивании концентрированного водного раствора четырехокси рутения с 36%-ным раствором фтористоводородной кислоты при комнатной температуре видимых изменений не происходит, и золотисто-желтая окраска раствора четырехокси рутения сохраняется. При нагревании до кипения большая часть четырехокси рутения выделяется, а раствор постепенно окрашивается в светло-коричневый цвет. Заметного выделения кислорода не наблюдается. После выпаривания остается небольшой осадок, частично растворяющийся в воде с образованием коричневой окраски. Состав и свойства получающихся соединений не изучены. Возможно, образуется смесь продуктов восстановления четырехокси рутения, состоящая из низших окислов рутения, растворимых в плавиковой кислоте.

Хлористый водород восстанавливает четырехокись рутения в оксихлоррутениеевую кислоту  $\text{H}_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  [146].

Действие соляной кислоты на четырехокись рутения зависит от концентрации кислоты, температуры и времени восста-

новления. Концентрированную соляную кислоту редко применяют для поглощения четырехоксида рутения, так как хлористый водород восстанавливает окислители, применяющиеся для получения  $\text{RuO}_4$ . Кроме того, из концентрированных растворов соляной кислоты четырехокись рутения испаряется, не успевая восстановиться. Механизм действия концентрированной соляной кислоты на четырехокись рутения не выяснен.

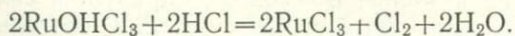
Продукты взаимодействия четырехоксида рутения с хлористым водородом и соляной кислотой описаны многими авторами [146, 285, 460, 625, 659]. Одни авторы считали, что концентрированная соляная кислота восстанавливает четырехокись рутения до трихлорида рутения, другие — что восстановление проходит через стадии образования соединений рутения в валентных состояниях от двух до шести. Наконец, высказывалось предположение о том, что восстановление четырехоксида рутения холодной концентрированной и горячей разбавленной соляной кислотой проходит через стадию образования хлористого рутенила, что можно представить следующими уравнениями реакций:



Тетрахлорид рутения даже в кислом растворе подвергается гидролизу вследствие большой склонности соединений четырехвалентного рутения к образованию гидросоединений [640, 643].

Разбавленная холодная соляная кислота очень медленно восстанавливает четырехокись рутения или не восстанавливает ее совсем. Например, 5 *N* раствор соляной кислоты не восстанавливает полностью четырехокись рутения в течение пяти дней, 9—9,5 *N* соляная кислота восстанавливает при нагревании четырехокись рутения до соединений четырехвалентного рутения [659].

Если солянокислый раствор четырехоксида рутения несколько раз выпаривать досуха, то соединение четырехвалентного рутения восстанавливается в соединение трехвалентного рутения, что сопровождается изменением окраски раствора из желто-коричневой в красно-коричневую. Процесс восстановления можно выразить следующим уравнением реакции:

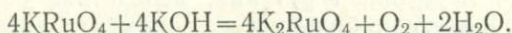


Восстановление соединения четырехвалентного рутения в соединение трехвалентного рутения не протекает количественно и обычно получают смесь хлоридов рутения разной валентности.

Спиртовой солянокислый раствор (1:1) восстанавливает четырехокись рутения до смеси продуктов, содержащих  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_4$  и  $\text{RuOHCl}_3$  [326]. Соляная кислота (1:1), свеже-насыщенная сернистым газом, по-видимому, восстанавливает четырехокись рутения до хлоридов трехвалентного рутения.

Бромистый водород с четырехокисью рутения образует различного рода галлоид- и кислородсодержащие соединения, состав которых не установлен [394]. Бромистоводородная кислота восстанавливает  $\text{RuO}_4$  быстрее, чем соляная кислота. Гидроокиси лития, натрия, калия, рубидия и цезия с четырехокисью рутения образуют окрашенные растворы или осадки.

Кристаллическая четырехокись рутения плавится в концентрированном растворе едкого кали с выделением большого количества тепла и четырехокси рутения. Раствор окрашивается сначала в фиолетовый, затем в коричневый цвет. Восстановление четырехокси рутения щелочью проходит через стадии образования перрутената и рутената калия, что можно выразить следующими уравнениями реакции:



Взаимодействие четырехокси рутения с перекисью водорода в кислых растворах описано Вильсоном [760].

6%-ный раствор перекиси водорода медленно восстанавливает четырехокись рутения до черно-зеленой двуокиси рутения. Если восстановление ведут при нагревании на водяной бане, то получают черный, легко фильтрующийся флюоресцирующий осадок двуокиси рутения, изоморфный двуокисям иридия и осмия. Азотнокислый раствор четырехокси рутения с перекисью водорода образует нитраты четырехвалентного рутения в виде темно-красных, легко разлагающихся веществ с сильноокислыми свойствами. По данным потенциметрического титрования и обменным реакциям на ионитах предполагается, что в растворе существуют гидроксоаквакомплексы:  $[\text{Ru}(\text{OH})_x(\text{H}_2\text{O})_{6-x}](\text{NO}_3)_4$  или  $[\text{Ru}^{4+}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3] \cdot (\text{NO}_3)_4$  [139]. Нейтрализация раствора гидроксоакванитрата щелочью вызывает медленную полимеризацию осадка с образованием гидратированной двуокиси рутения. Четырехокись рутения окисляет спирты, эфиры, пиридин, бензол и другие органические соединения. Реакции окисления протекают очень бурно. Взаимодействие со спиртом и пиридином сопровождается образованием желтого пламени, реакция с бензолом сопровождается взрывом [245]. Растворы четырехокси рутения в четыреххлористом углероде и хлороформе устойчивы в отсутствие других органических веществ и при сохранении в герметически закрытых склянках.

Красно-оранжевый раствор четырехоксида рутения в четыреххлористом углероде реагирует с рядом органических соединений [245]. Четырехокись рутения очень ядовита: она действует на глаза и легкие и вызывает раздражение дыхательных путей [223].

Длительный контакт с четырехокисью рутения приводит к тяжелым заболеваниям, которые обычно начинаются с ряби в глазах и головокружений. При сильных отравлениях появляется рвота, замедляется деятельность сердца, и пострадавший впадает в бессознательное состояние. Противоядием является вдыхание сероводорода. Отдельные авторы отмечают различное физиологическое действие четырехоксида рутения на разных людей — в одних случаях люди сильно страдают от соприкосновения с ней, в других — небольшие дозы этого соединения не вызывают болезненных ощущений.

Четырехокись рутения безопасна, если работать в хорошем вытяжном шкафу и не допускать соприкосновения ее с фильтровальной бумагой, спиртом и другими органическими веществами.

Анализ четырехоксида рутения, вследствие ее неустойчивости сложен, требует больших экспериментальных предосторожностей и специальной аппаратуры [348].

### Методы получения четырехоксида рутения

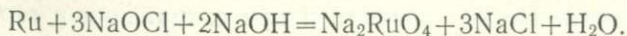
Четырехокись рутения получают из соединений рутения в низших валентных состояниях — как в кислой, так и в щелочной средах. В качестве окислителей в щелочной среде применяют хлор и гипохлориты щелочных металлов или кальция. В качестве окислителей в кислой среде применяют бромат натрия, перманганат калия, периодат калия, хлорную кислоту, висмутат натрия, хромовую кислоту и другие окислители. Реже применяют персульфат аммония [4386].

### Окисление хлором в щелочной среде

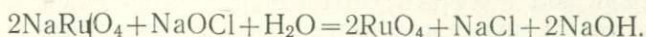
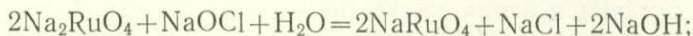
Хлор в щелочной среде или гипохлориты натрия, калия и кальция окисляют металлический рутений и его соединения сначала в рутенаты, потом в перрутены, наконец, — в четырехокись рутения. Наиболее интенсивно рутений окисляется гипохлоритом натрия.

Анализ гипохлоритов см. [209].

При избытке щелочи в растворе гипохлорита рутений окисляется в рутенат натрия в соответствии с уравнением



В случае отсутствия избытка щелочи рутенат натрия окисляется сначала в перрутенат натрия, затем в  $\text{RuO}_4$ :



Хау и Мерсер [396] на основании изучения поведения рутения и его соединений пришли к выводу, что окисление необходимо производить в концентрированных растворах гипохлорита натрия. Не рекомендуется получать растворы гипохлорита заранее, так как образование четырехокси рутения происходит в нейтральных растворах, для получения которых необходимо дополнительно вводить в систему хлор. Поэтому гипохлориты обычно получают в аппарате, предназначенном для образования  $\text{RuO}_4$ . Для окисления сульфидов Фрицман [123] рекомендует вводить в гипохлоритный раствор кислород, перекись водорода и другие окислители и получать гипохлорит электролизом поваренной соли в аппарате для получения четырехокси рутения.

Окисление щелочных растворов хлором можно рекомендовать только для материалов, не содержащих иридия и осмия, что является большим недостатком метода. Кроме того, многократное охлаждение, прибавление щелочи и повторное насыщение — длинный и утомительный процесс. Наконец, большое количество щелочи после отделения четырехокси рутения усложняет дальнейшие аналитические операции по разделению платиновых металлов.

Количественное выделение четырехокси рутения из смеси платиновых металлов осложняется тем, что из насыщенного горячего раствора гипохлорита натрия выделяется смесь гидратированных окислов иридия, родия и палладия, увлекающая рутений в осадок. Для извлечения рутения из осадка необходимо многократное охлаждение раствора, прибавление щелочи и насыщение газообразным хлором. Из материалов, содержащих иридий, при шестикратном добавлении щелочи Гилкристу удалось извлечь только 97% Ru. В случае отсутствия иридия рутений извлекается полностью, что видно из следующих данных:

Взято Ru, г	Получено Ru,		Взято Ir, г
	г	%	
0,1901	0,1900	99,9	—
0,1658	0,1659	100	—
0,1468	0,1468	100	—
0,167	0,1623	97	1,4

Метод Гилкриста дает хорошие результаты, если четырехокись рутения выделяют из материалов, не содержащих

иридия [303]. Применение хлора для растворения благородных металлов и количественное определение микроколичеств платины, рутения и осмия см. [7526].

Прежде чем получать четырехокись рутения из материалов, в которых может находиться осмий, необходимо его удалить. Для этого тонкоизмельченный материал нагревают в токе кислорода при темно-красном калении. Осмий удаляют в виде  $OsO_4$ , а частично окисленный рутений восстанавливают водородом при нагревании.

### Метод получения $RuO_4$ [303]

Тонкоизмельченный анализируемый образец помещают в колбу 1 аппарата, предложенного Б. Г. Карповым [48] (рис. 32), заливают концентрированный раствор гипохлорита натрия и оставляют стоять в течение суток для получения

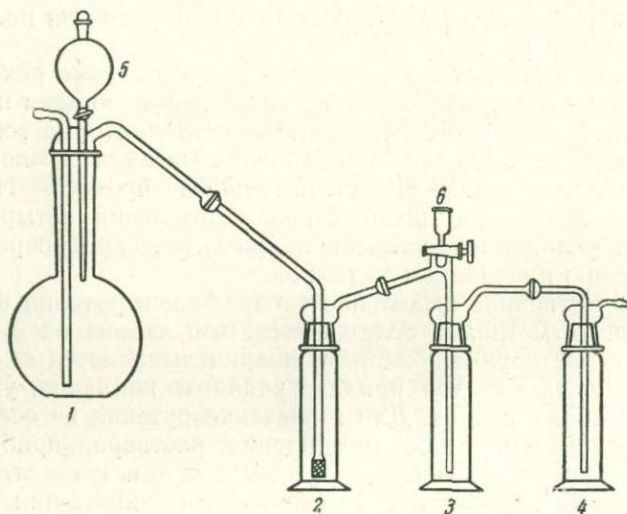


Рис. 32. Прибор для получения  $RuO_4$

рутената натрия. Можно получать раствор рутената натрия отдельно. Для этого анализируемый материал сплавляют со щелочами и окислителями, а плав растворяют в воде.

В охлажденный льдом раствор рутената натрия вводят хлор до изменения цвета из оранжевого в желтый и до прекращения образования пены. После прекращения тока хлора раствор в реакционной колбе нагревают до кипения и выделяющуюся четырехокись рутения поглощают соляной кислотой (1:1), насыщенным сернистым газом или 10—15%-ным

раствором щелочи, которые помещают в приемные склянки 2, 3 и 4. Через воронку 6 вводят раствор для поглощения  $\text{RuO}_4$ .

После прекращения выделения желтых паров четырехоксида рутения реакционную колбу охлаждают льдом, добавляют концентрированный раствор щелочи или лучше — небольшой кусочек щелочи, вводят хлор и отгонку повторяют еще 2—3 раза в зависимости от степени измельчения образца, формы соединений рутения и наличия платиновых металлов. Охлаждение колбы 1 льдом при введении хлора исключает возможность образования малорастворимого хлората натрия не окисляющего рутений. Когда прекращается доступ хлора и начинается образование четырехоксида рутения, через аппарат пропускают ток воздуха, в реакционной колбе поддерживают температуру, близкую к  $100^\circ$ . При получении четырехоксида рутения окислением рутената гипохлоритом следует охлаждать раствор щелочи перед введением хлора, избегать загрязнения хлора соляной кислотой, не допускать сильного тока хлора и следить за тем, чтобы шлифы аппарата были хорошо пригнаны, так как гидратированные окислы рутения, являющиеся продуктами восстановления  $\text{RuO}_4$ , легче всего осаждаются в местах соединений плохо пригнанных шлифов. Никакие смазочные материалы при получении четырехоксида рутения не применяют, так как они восстанавливают четырехокись рутения.

Если материал, содержащий рутений, переводят в рутенат калия не в аппарате для получения четырехоксида рутения, то его сплавляют с 1 ч.  $\text{KNO}_3$  и 8,3 ч.  $\text{KOH}$  на 1 ч.  $\text{Ru}$ . Плав после охлаждения разбивают на куски и растворяют в воде в аппарате для получения четырехоксида рутения.

В случае отсутствия перегонного аппарата можно определить рутений в анализируемом образце, помещая рутенат калия в колбу или склянку с тубусами. Тубус соединяют с трубкой длиной в два метра. Трубку помещают в ванну, наполненную льдом, смешанным с  $\text{NaCl}$ . Через другой тубус пропускают ток сухого хлора. Выделяющаяся четырехокись

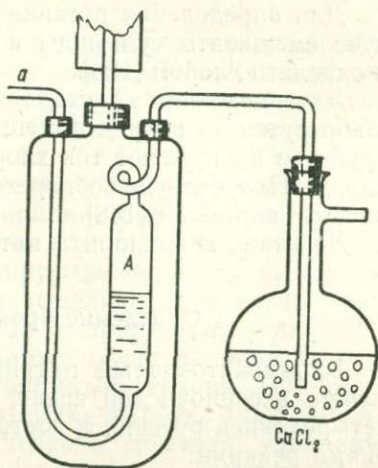


Рис. 33. Прибор для получения  $\text{RuO}_4$ .

рутения затвердевает в трубке, охлаждаемой льдом, в красновато-желтую массу. Когда образование  $\text{RuO}_4$  прекратится, реакционную колбу нагревают до  $80-90^\circ$  при пропускании тока хлора. После окончания процесса отгонки  $\text{RuO}_4$  легко смывается со стенок трубки теплой водой. К водному раствору  $\text{RuO}_4$  прибавляют абсолютный спирт. Жидкость, похожую по внешнему виду на чернила, выпаривают на водяной бане, а сухой остаток восстанавливают в токе водорода.

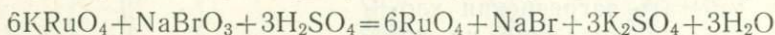
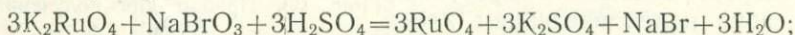
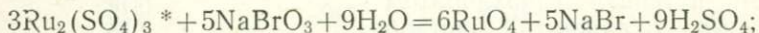
Для определения рутения в сульфидах Фрицман рекомендует смешивать сульфиды с едким натром, прибавлять воду и окислять хлором [123].

Для получения кристаллической четырехокиси водный раствор рутената натрия помещают в сосуд *A* (рис. 33) и через трубку *a* пропускают ток хлора. Сосуд *A* снаружи обогревают паром. Полученную четырехокись рутения высушивают хлористым кальцием [148].

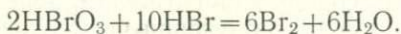
Действие гипохлорита натрия на рутений см. [674, 675].

### Окисление броматом натрия [303]

Бромноватокислый натрий или бромат натрия в кислой, лучше в сернокислой среде, окисляет соединения рутения в четырехокись рутения в соответствии со следующими уравнениями реакций:



Можно вести окисление в азотнокислой среде, если концентрация азотной кислоты не выше  $0,5-0,7 N$ . При более высокой концентрации азотной кислоты могут образоваться трудноокисляемые нитрозосоединения рутения. Ионы  $\text{RuO}_3^-$  устойчивы в азотнокислых и сернокислых растворах и разлагаются галоидоводородными кислотами по уравнению



Во избежание восстановления бромата натрия анализируемый образец, в котором предполагается наличие ионов хлора, брома или иода, многократно выпаривают с концентрированной серной кислотой до паров серного ангидрида.

\* Существование в растворе сульфата именно трехвалентного рутения не доказано. Сульфат трехвалентного рутения использован в уравнении реакции в качестве примера.

Такой обработкой достигается перевод соединений рутения в сульфаты.

По данным Гилкрита, окисление броматом натрия в серноокислой среде протекает количественно, если рутения в анализируемом образце содержится не больше 0,1—0,5 г [303].

Материалы, содержащие рутений, перед окислением броматом натрия часто переводят сначала в рутенаты, затем в сульфаты.

Метод Гилкрита может применяться для определения рутения в присутствии других платиновых металлов, за исключением осмия, который должен быть удален перед определением рутения в виде четырехоксида осмия из азотнокислого раствора.

После отделения осмия холодный азотнокислый раствор, содержащий рутений, родий, иридий, палладий и платину, переносят в чашку и выпаривают сначала с соляной, затем с серной кислотой. Если в анализируемом образце имеется платина, то ее соединения иногда выделяются из серноокислого раствора бромата натрия. Однако присутствие платины и других платиновых металлов не оказывает влияния на количественное окисление рутения броматом натрия. При содержании в анализируемом образце 0,1090—0,1309 г Ru и 0,0937—0,1955 г Ir ошибка в определении рутения составляет  $\pm 0,0003$ — $0,0002$  г. При содержании в анализируемом образце 0,1140—0,1153 г Ru, 0,076 г Rh, 0,1084 г Pd или 0,2739 г Pt ошибка в определении рутения составляет  $\pm 0,0001$  г. [303].

### Метод получения $\text{RuO}_4$

Четырехокись рутения получают окислением соединений рутения броматом натрия в серноокислой среде по методу Гилкрита [303].

Для этой цели применяют аппарат, изображенный на рис. 32 (см. стр. 166).

Анализируемый материал сплавляют со щелочами и окислителями, как указано в гл. III. Рутенат, полученный в результате сплавления, растворяют в воде, переносят в реакционную колбу 1 и нейтрализуют серной кислотой. Если анализируемый материал находится в виде азотнокислого раствора, то производят выпаривание с концентрированной соляной кислотой для удаления окислов азота. Сухой остаток растворяют в воде, упаривают с концентрированной серной кислотой до паров серного ангидрида, растворяют в воде и переносят в колбу 1.

В колбы 2, 3 и 4 помещают соляную кислоту (1:1), свеженасыщенную сернистым газом. Через воронку 5 вводят

10%-ный раствор бромата натрия из расчета 100 мл на 0,1—0,15 г Ru, после чего раствор в реакционной колбе нагревают до кипения. Через 1,5 часа после начала отгонки через воронку 5 прибавляют еще 25 мл 10%-ного раствора бромата натрия. Во время отгонки через аппарат просасывают медленный ток воздуха, в колбы 2 и 3 периодически вводят соляную кислоту (1:1), насыщенную сернистым газом.

После окончания дистилляции растворы из колб 2, 3, 4 упаривают досуха с концентрированной соляной кислотой.

Сухой остаток дважды упаривают с водой, растворяют в 150—200 мл воды, а раствор фильтруют для удаления соединений кремния. Рутений осаждают из раствора в виде гидроксида методом Гилкрита [301].

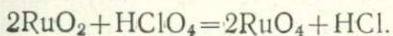
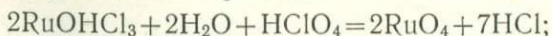
### Окисление хлоратом натрия

Р. Л. Мюллер и В. М. Кострикин [73] изучали кинетику окисления соединений рутения в  $\text{RuO}_4$  хлоратом натрия. Авторы показали, что скорость образования четырехоксида рутения зависит от концентрации хлората натрия, концентрации водородных ионов и температуры.

Для полного окисления рутения рекомендуется брать хлората натрия в 7—8 раз больше, чем рутения; концентрация соляной кислоты должна быть не выше 0,1 *N*. При повышении кислотности раствора до 0,5 *N* количество извлекаемого рутения понижается в двадцать раз. Оптимальная температура дистилляции составляет 80—90°. На скорость окисления рутения в четырехокись большое влияние оказывает продувание через раствор воздуха, способствующего более быстрому переходу четырехоксида рутения из жидкой фазы в газообразную. Чем больше поверхность раствора, тем быстрее происходит окисление. Метод получения четырехоксида рутения окислением его соединений хлоратом натрия аналитического значения пока не имеет, так как авторы ставили перед собой целью изучение кинетики отгонки рутения хлоратом натрия и не делали попыток проверить этот метод с точки зрения возможности применения его для извлечения рутения в виде его четырехоксида из смеси катионов.

### Окисление хлорной кислотой

72%-ная хлорная кислота окисляет ряд соединений рутения в четырехокись рутения при выпаривании раствора до паров хлорной кислоты. Процесс окисления можно выразить следующими уравнениями реакций:



Хлорная кислота в смеси с концентрированными минеральными кислотами при 200—220° в токе углекислого газа переводит хлориды или перхлораты отдельных элементов в летучие соединения [379].

Уайчерс и другие авторы обрабатывали труднорастворимые и тугоплавкие материалы, содержащие платиновые металлы, смесями кислот при повышенных температурах [756].

Соединения рутения количественно окисляются до  $\text{RuO}_4$  хлорной кислотой в присутствии хлористоводородной, бромистоводородной и фосфорной кислот при 200°. Перед окислением хлорной кислотой следует удалять азотную кислоту, так как в азотнокислых растворах рутений не окисляется количественно ни хлорной кислотой, ни надсернокислым аммонием, ни аммонийной солью азотнокислого церия вследствие образования устойчивых нитрозосоединений рутения.

Хлорную кислоту удобно применять в тех случаях, когда рутений находится вместе со свинцом. Это имеет большое значение в аналитической химии, так как один из широко распространенных методов извлечения платиновых металлов из природных соединений это сплавление со свинцом. Отделение рутения от свинца основано на том, что рутений окисляется хлорной кислотой в четырехокись рутения, а свинец в виде перхлората свинца остается в растворе [715].

Недостаток метода заключается в том, что в полученной таким образом четырехокиси рутения спектральным методом обнаруживается свинец. Это указывает на частичное образование летучего соединения свинца, возможно, четыреххлористого свинца.

При содержании в анализируемом образце от 0,88 до 0,97 мг  $\text{Ru}$  ошибка определения колеблется от +0,05 до 0,09 мг.

По данным А. А. Горюнова (Диссертация, М., ИОНХ АН СССР, 1961 г.) равнообъемная смесь 7 *N* хлорной кислоты и концентрированной серной кислоты окисляет нитрозосоединения рутения и менее опасна в работе, чем 72%-ная хлорная кислота.

Для определения рутения в присутствии свинца рекомендуется поступать следующим образом [715].

В колбу *A* (рис. 34) помещают анализируемый образец и наливают 75 мл 72%-ного раствора хлорной кислоты, в сосуд *I*—25 мл 3%-ного раствора перекиси водорода и 1 мл 42%-ного раствора бромистоводородной кислоты, в сосуды *II* и *III*—по 5 мл 3%-ного раствора перекиси водорода.

Содержимое колбы *A* осторожно нагревают до полного растворения свинца и прекращения выделения водорода. Во

время нагревания и отгонки  $\text{RuO}_4$  в колбу *A* через кран *B* вводят азот со скоростью 1 пузырек за 5 сек. и через кран *C* азот со скоростью 2—3 пузырька в 1 сек. (азот препятствует восстановлению четырехоксида рутения на стенках аппарата). Содержимое колбы *A* нагревают до появления белых паров хлорной кислоты. Колбу *A* охлаждают до  $60^\circ$ , и через воронку вводят 8 мл 36%-ного раствора хлорной кислоты. Нагревание

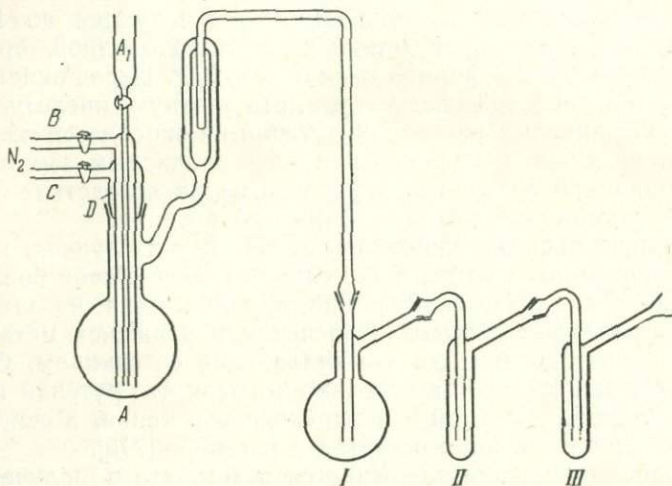


Рис. 34. Прибор для получения  $\text{RuO}_4$

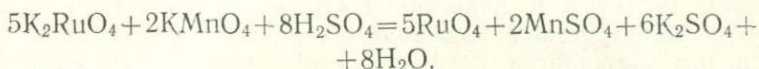
продолжают до исчезновения коричневых паров четырехоксида рутения, что указывает на полное окисление рутения. Для проверки полноты дистилляции рекомендуется охладить колбу *A*, добавить 8 мл 36%-ного раствора хлорной кислоты, а отгонку повторить. Весь процесс занимает от 30 до 60 мин. После отгонки к содержимому колбы *I* прибавляют 8 мл 42%-ного раствора бромистоводородной кислоты, колбу закрывают стеклянной пробкой, раствор нагревают до кипения. Без этой операции получают заниженные результаты, так как часть  $\text{RuO}_4$  испаряется при переливании. Раствор из всех приемных колб переносят в стакан и кипятят в течение 10 мин. для удаления брома, образующегося по реакции



Затем рутений осаждают тионалидом.

## Окисление перманганатом калия

Перманганат калия в сернокислой среде окисляет рутенат калия в четырехокись рутения по уравнению



Руфф и Видик [659] предложили получать этим методом кристаллическую четырехокись рутения. Можно применять указанный метод и для определения рутения в различных материалах. Метод не имеет преимуществ по сравнению с другими; его недостаток — возможность образования двуокиси марганца, если среда во время процесса отгонки становится недостаточно кислой.

Для получения четырехокиси рутения 1 г Ru сплавляют с 2 г перманганата калия и 20 г едкого кали. Щелочь расплавляют в серебряном тигле и к спокойно кипящей жидкости прибавляют мелко растертый порошок металлического рутения. Смесь нагревают на небольшом пламени горелки 15 мин. и маленькими порциями прибавляют перманганат калия. При сплавлении наблюдается выделение кислорода вследствие разложения перманганата калия. После прибавления последней порции перманганата калия темно-зеленый плав нагревают еще от 30 до 60 мин. в зависимости от количества рутения. Плав может храниться в эксикаторе без заметного разложения. Растворение плава в воде сопровождается большим выделением тепла. Концентрированные растворы плава мутны и окрашены в темно-оливковый цвет. При стоянии выделяется черный осадок. Четырехокись рутения получают в аппарате, приведенном на рис. 3 (стр. 63).

Водный раствор рутената калия помещают в перегонную колбу I. К раствору прибавляют 1 г перманганата калия, и из делительной воронки приливают серную кислоту (1:3) до слабокислой реакции (цвет раствора изменяется из оранжевого в зеленый). Затем прибавляют одну пятую часть первоначально взятого объема серной кислоты (1:3), а через аппарат пропускают быстрый ток углекислого газа (4 пузырька в 1 сек.). Содержимое перегонной колбы нагревают до 40—50°, а через раствор пропускают ток воздуха. В результате реакции образуются желтые пары четырехокиси рутения, которые осаждаются на стенках колбы, содержащей воду, охлаждаемую льдом, в виде золотисто-желтых игол. Во вторую приемную колбу помещают 7%-ный раствор едкого кали или натрия, который обычно окрашивается в мутный оливково-зеленый цвет вследствие образования перрутената калия, постепенно переходящего в желто-оранжевый рутенат калия.

После отгонки основной массы рутения раствор в перегонной колбе нагревают до кипения (при длительном кипячении образуется менее растворимая коричневая форма четырехоксида рутения). Четырехокись рутения отгоняют из раствора с водяным паром, а в перегонной колбе остается мутная, не содержащая рутения коричневая жидкость, из которой постепенно осаждается двуокись марганца, и раствор обесцвечивается.

### Окисление перхлорато-висмутатной смесью

Для окисления от 0,1 до 12 мг Ru в перегонную колбу, содержащую сульфат рутения, помещают 1 г висмутата натрия, 1 мл 85%-ной фосфорной кислоты и 10 мл 70%-ной хлорной кислоты. Отгонка четырехоксида рутения при температуре кипения продолжается не менее 30 мин. В качестве поглотительного раствора применяют 2 N раствор едкого кали [707].

### Окисление хромовой кислотой

Геильман и Нееб [295] применили хромовую кислоту для определения микроколичеств рутения и осмия.

Окисление ведут в кислой среде, при этом рутений количественно окисляется в четырехокись, если окислению подвергают сульфаты.

В качестве окислителя могут применяться хромовый ангидрид или хромат натрия. Для получения четырехоксида рутения применяют аппарат, изображенный на рис. 10 (стр. 90). Для перевода в сульфаты раствор, содержащий  $\text{Na}_2[\text{RuCl}_6]$ , обрабатывают концентрированной серной кислотой при 250—300° в течение часа [295]. Из сернокислого раствора  $\text{RuO}_4$  отгоняют в солянокислый раствор (1:1), свеженасыщенный сернистым газом.

При работе с микроколичествами рутения выпаривание растворов с серной кислотой лучше производить в стеклянных чашках, что видно из данных табл. 47, в которой сопоставлены потери рутения, наблюдающиеся при выпаривании раствора  $\text{Na}_2[\text{RuCl}_6]$  с кислотами в фарфоровой и стеклянной посуде.

Результаты определения рутения и осмия окислением хлоридов и сульфатов хромовой кислотой и смесью кислот приведены в табл. 48 и 49 [295].

### Окисление периодатом калия

Периодат калия  $\text{KJO}_4$  применяют в аналитической химии рутения благодаря тому, что он окисляет соединения рутения низшей валентности в четырехокись рутения как в

## Потери рутения и осмия при выпаривании с кислотами [295]

Сосуд для выпаривания	Реактивы и их концентрация	Взято Ru 35 γ		Взято Os 35 γ		Примечание
		получено	потеряно	получено	потеряно	
Фарфоровая чашка	0,1 мл конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34,0	1,0	19,6	10,4	Выпаривание на водяной бане
	0,05 мл конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	30,0	5,0	24,5	5,5	
Стекланный сосуд	0,1 мл конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34,8	0,2	27,8	2,2	То же
	0,05 мл конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	35,5	—	30,9	—	
	0,1 мл конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	34,8	0,2	29,6	0,4	
Фарфоровая чашка	0,5 мл конц. HClO <sub>4</sub>	21,5	13,5	0,0	30,0	То же
	0,5 мл конц. HClO <sub>4</sub>	23,4	11,6	29,7	—	
	0,5 мл конц. HClO <sub>4</sub>	35,4	—	30,8	—	
	0,2 мл конц. HNO <sub>3</sub>	8,2	26,8	—	30,0	
	0,2 мл конц. HNO <sub>3</sub>	34,7	0,3	8	22,0	
	0,2 мл конц. HNO <sub>3</sub>	28,4	6,6	—	30,0	
	0,2 мл конц. HNO <sub>3</sub>	35,1	—	22,0	8,0	

Таблица 48

## Сопоставление результатов определения Ru и Os в хлоридах и сульфатах

Окислитель	Соединение рутения, из которого отгонялась RuO <sub>4</sub>	Ru		Os	
		Взято 35 γ		Взято 35 γ	
		Получено		Получено	
		через 0,5 часа	через 1 час.	через 0,5 часа	через 1 час
20 мл 2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 мл раствора Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Гексахлорид	28,0	37,0	17,2	25,3
	Сульфат	27,0	34,9	24,0	35,3
20 мл H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1:1) 5 мл раствора Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Гексахлорид	—	—	20,3	30,2
	Сульфат	32,0	36,1	34,2	35,4
20 мл конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 мл раствора Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Гексахлорид	—	—	23,2	36,0
	Сульфат	34,8	35,3	34,2	35,6
30 мл 30%-ной H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 5 мл раствора Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Гексахлорид	12,0	34,6	18,0	20,9
	Сульфат	33,5	36,0	25,3	30,4
30 мл 60%-ной HClO <sub>4</sub> 5 мл раствора Na <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	Гексахлорид	30,2	34,8	20,3	24,9
	Сульфат	34,9	35,2	34,4	35,3
		33,5	35,4	36,0	36,3

Результаты определения Ru и Os в сульфатах

Окислители	Другие добавки	Ru, γ			Os, γ		
		взято	полу- чено	ошиб- ка	взято	полу- чено	ошиб- ка
2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + CrO <sub>3</sub>	—	35,0	34,8	-0,2	35,0	33,8	-1,2
		36,0	38,4	+2,4	20,0	18,1	-1,9
Конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + CrO <sub>3</sub>	—	35,0	34,6	-0,4	20,0	20,7	+0,7
		35,0	36,1	+1,1	35,0	36,2	+1,2
		12,0	13,2	+1,2	40,0	38,0	-2,0
HClO <sub>4</sub> (1 : 1) + CrO <sub>3</sub>	—	12,0	10,1	-0,9	10,0	11,5	+1,5
		12,0	11,8	-0,2	20,0	21,0	+1,0
2 N H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + CrO <sub>3</sub>	5 г Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	35,0	35,8	+0,8	—	—	—
	2 г Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	35,0	35,4	+0,4	—	—	—
Конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + CrO <sub>3</sub>	3 г Cr <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	35,0	35,8	+0,8	35,0	36,4	+1,4
	2 г Na <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>	35,0	34,9	-0,1	35,0	37,1	+2,1
Конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + CrO <sub>3</sub>	1 г Pb	12,0	10,1	-1,9	50,0	20,7	-29,3
					25,0	18,1	-6,9
HClO <sub>4</sub> + CrO <sub>3</sub>	50 мг Pb	12,0	11,8	-0,2	10,0	9,2	-0,8
	50 мг Pb	12,0	10,1	-1,9	20,0	21,0	+1,0
Конц. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HClO <sub>4</sub> + + CrO <sub>3</sub>	100 мг органи- ческого веще- ства	28,5	28,2	-0,3	60,0	60,2	+0,2
		57,0	57,6	+0,6	60,0	59,3	-0,7

нейтральной, так и в кислой среде. Периодат калия имеет преимущества по сравнению с другими окислителями: окисление соединений рутения этим реактивом можно производить, применяя как кристаллическую соль, так и насыщенные растворы соли. Окисление происходит очень быстро и иногда заканчивается за несколько минут. Продуктом восстановления периодата калия является бесцветный ион JO<sub>3</sub>' , не окисляющий соединений рутения и не мешающий определять конец окисления рутения в четырехокись по исчезновению или изменению окраски раствора. Недостаток метода переведения соединений рутения в четырехокись посредством периодата калия — сравнительно небольшая растворимость периодата калия в воде. Метод окисления периодатом применяли Горюнов, Мюллер и Капустин для изучения

скорости удаления четырехоксида рутения из водных растворов током воздуха (Диссертация А. А. Горюнова, М., ИОИХ АН СССР, 1961 г.)

### Электролитическое получение четырехоксида рутения

Хардвик [364] показал, что сульфат трехвалентного рутения окисляется в четырехокись рутения электролитическим методом. Четырехокись рутения извлекают из раствора четыреххлористым или четырехбромистым углеродом или галоидпроизводными парафинов. Из органической фазы четырехокись рутения экстрагируют водным раствором соляной кислоты, а рутений определяют весовым методом. Метод анодного окисления сульфата трехвалентного рутения в четырехокись рутения запатентован, поэтому он не может быть описан более подробно. Есть указания в литературе о том, что анодным окислением рутения в его четырехокись можно определять рутений в  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  N растворах, если производить окисление из раствора сульфата трехвалентного рутения [343].

### Растворы для поглощения четырехоксида рутения

Для поглощения четырехоксида рутения применяют водные растворы галоидоводородных кислот, гидроокиси щелочных металлов и перекись водорода. Можно поглощать четырехокись рутения азотной или уксусной кислотами, четыреххлористым углеродом и другими реактивами.

Из галоидоводородных кислот чаще применяют соляную кислоту (1:1), которая обычно насыщается сернистым газом. В отдельных случаях применяют спиртовой солянокислый раствор (1:1). В солянокислых растворах рутений открывают или определяют методами, приведенными в соответствующих главах. Чаще всего рутений определяют методом Гилкрита, описанным в гл. III.

Для поглощения четырехоксида рутения применяют также 10%-ный раствор едкого кали или едкого натра. Рутений в таких растворах определяют одним из методов, приведенных в гл. III. Можно применять спиртовой раствор щелочи, в котором четырехокись рутения восстанавливается до смеси гидроокисей рутения в низшей валентности металла. Из спиртов чаще всего применяют этиловый спирт, можно применять также н. бутиловый, бензиловый и изопропиловый спирты, ацетон и хлороформ. Метиловый и амиловый спирты, глицерин и толуол вызывают образование коллоидных растворов, и гид-

ратированные окислы рутения осаждаются не количественно [212].

Применение спиртовых растворов щелочи для поглощения четырехоксида рутения не безопасно, так как кристаллическая четырехокись рутения, которая может образоваться на стенках перегонного аппарата, реагирует со спиртовым раствором щелочи со взрывом [391].

Если четырехокись рутения получают при окислении хлором, то при сильном токе хлора легко образуются коллоидные щелочные растворы гидроокиси, из которых рутений трудно осадить количественно. Поэтому осаждение гидроокиси рутения из спиртового раствора щелочи применяют редко. Водно-спиртовой раствор щелочи иногда применяют для анализа четырехоксида рутения. В ряде случаев для поглощения четырехоксида рутения применяют 3%-ный раствор перекиси водорода, охлаждаемый льдом. Из этого раствора рутений осаждают тионалидом (см. гл. III). Перекись водорода восстанавливает четырехокись рутения в двуокись рутения. Поэтому раствор можно кипятить, не опасаясь потерь рутения. (В противоположность четырехокиси осмия, которая полностью удаляется из раствора перекиси водорода при кипячении.) На этом основан метод разделения четырехокисей осмия и рутения.

Применение того или иного раствора для поглощения четырехоксида рутения зависит от выбора метода определения рутения и от свойств окислителя, применяемого для получения четырехоксида рутения. Чаще всего применяют водный раствор соляной кислоты (1:1), свеженасыщенный сернистым газом, который и следует рекомендовать для большинства аналитических схем. (О применении того или иного метода выделения  $\text{RuO}_4$  и поглощении ее применительно к анализу отдельных объектов см. гл. IV, стр. 157).

### *Разделение четырехокисей осмия и рутения\**

Четырехокиси рутения и осмия количественно отгоняются хлорной кислотой или другими окислителями в 3%-ный раствор перекиси водорода, охлаждаемый льдом [750]. Разделение четырехокисей основано на различном отношении последних к перекиси водорода. Четырехокись осмия отгоняют из раствора перекиси водорода, а четырехокись рутения восстанавливают ею.

Для окисления примерно 3 мг Os и 3 мг Ru в перегонную колбу для получения четырехоксида рутения (рис. 9) поме-

---

\* Об отделении Ru и Os см. литературу [192].

щают 60 мл 72%-ной хлорной кислоты и раствор кипятят до появления белых паров хлорной кислоты. После этого систему нагревают еще 30 мин. (во время отгонки через аппарат пропускают ток воздуха со скоростью от 3 до 6 пузырьков в 1 сек.). Затем прибавляют еще 15 мл хлорной кислоты и раствор кипятят 25 мин. Все операции делают быстро, так как четырехокись осмия легко удаляется из горячего раствора перекиси водорода. Промывание трубок и приемников производится 5%-ным раствором серной кислоты.

Раствор перекиси водорода, в котором собирались четырехокиси осмия и рутения, помещают в перегонную колбу, прибавляют 50 мл 30%-ного раствора перекиси водорода и 5 мл концентрированной серной кислоты. Если осмия и рутения содержится больше 15 мг, нужно увеличить количество перекиси водорода, так как под каталитическим действием благородных металлов перекись водорода разлагается. В первый приемный сосуд помещают 100 мл воды, во второй — 30 мл дважды перегнанной бромистоводородной кислоты и в каждые следующие приемные сосуды — по 10 мл бромистоводородной кислоты. Все приемные сосуды охлаждают льдом. Раствор в перегонной колбе осторожно кипятят в течение 30 мин.  $\text{OsO}_4$  поглощают бромистоводородной кислотой, затем осмий осаждают тионалидом.

После отгонки  $\text{OsO}_4$  в приемные сосуды помещают 3%-ный раствор перекиси водорода для поглощения  $\text{RuO}_4$ . В перегонную колбу, из которой удалена четырехокись осмия, прибавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и избыток 10%-ного раствора бромата натрия. Четырехокись рутения поглощают раствором перекиси водорода, охлаждаемым льдом, далее рутений осаждают тионалидом. Можно отогнать  $\text{OsO}_4$  и  $\text{RuO}_4$  в солянокислые растворы тиомочевины и, приготовив серии стандартных растворов, определить осмий и рутений фотометрически. Интересная особенность четырехокиси осмия — ее способность при концентрации  $10^{-6}$  г-моль/л разлагаться 0,005—0,1 N раствором щелочи и становиться более устойчивой в 1 M растворе щелочи.

В некоторых материалах рутений и осмий в соотношении 1:100 или наоборот находятся вместе с селеном, мышьяком и германием, которые удаляют в виде летучих бромидов [613]. К остатку после удаления приведенных выше элементов прибавляют 16 M раствор азотной кислоты и при 110—115° отгоняют  $\text{OsO}_4$ , которую поглощают 50%-ным раствором едкого кали. Из щелочного раствора сероводородной водой осаждают черный сульфид осмия, который растворяют в соляной кислоте в присутствии брома. Из этого раствора

уротропином осаждают желтые октаэдрические кристаллы, по внешнему виду которых при рассмотрении под микроскопом судят о наличии осмия.

К остатку после отгонки  $\text{OsO}_4$  прибавляют 5—10 мл 72%-ной хлорной кислоты, и  $\text{RuO}_4$  отгоняют при  $160^\circ$  в 50%-ный раствор едкого кали. Отгонку продолжают до тех пор, пока свежая порция едкого кали перестанет окрашиваться в желтый цвет.

Щелочной раствор насыщают сероводородом, оставляют на 1—2 часа, снова насыщают сероводородом и нагревают на водяной бане до полного отделения хлопьевидного осадка сульфида рутения. После промывания осадка сероводородной водой прибавляют 13 М раствор соляной кислоты, содержащий одну каплю брома, и смесь нагревают на водяной бане до полного растворения. После удаления избытка брома прибавляют раствор хлористого цезия и осаждают мелкие, бурожелтые октаэдрические кристаллы, по внешнему виду которых при рассмотрении под микроскопом судят о наличии рутения.

Шоллер и Пауел [673] предложили одновременно получать  $\text{OsO}_4$  и  $\text{RuO}_4$  окислением их соединений  $\text{HClO}_4$  и  $\text{NaBrO}_3$ . Для восстановления  $\text{OsO}_4$  и  $\text{RuO}_4$  к перегонной колбе присоединяют пять приемников (рис. 9). В первых трех поглощают  $\text{RuO}_4$ , причем в первый приемник помещают 100 мл  $\text{HCl}$  (1 : 1), во второй — 50 мл  $\text{HCl}$  (1 : 2) и в третий — 50 мл  $\text{HCl}$  (1 : 3).

В четвертом и пятом приемниках поглощают  $\text{OsO}_4$  двадцатью и ста миллилитрами 10%-ного раствора едкого натра, содержащего спирт.

В перегонную колбу, содержащую нагретый до кипения раствор платиновых металлов, медленно вводят через делительную воронку 10 мл 20%-ного раствора  $\text{HClO}_4$  и производят отгонку до прекращения выделения летучих окисей. Затем вводят 10—20 мл 10%-ного раствора бромата натрия, отгонку продолжают 40—45 мин. до прекращения выделения паров брома. Если в анализируемом материале содержатся иридий, родий и другие гидролизующиеся соединения металлов, например железо, то они к концу отгонки осаждаются в виде нерастворимых гидроокисей. Для отделения  $\text{OsO}_4$  от  $\text{RuO}_4$ , которые отличаются друг от друга по окислительной активности, первый приемный сосуд, содержащий  $\text{HCl}$  (1 : 1), нагревают. При этом четырехокись рутения восстанавливается, а  $\text{OsO}_4$  и часть  $\text{RuO}_4$  перегоняется в следующий приемный сосуд. Аналогично поступают со вторым и третьим приемными сосудами. После этих операций  $\text{OsO}_4$  полностью поглощают щелочью, а осмий определяют в щелочном растворе осмата в виде сульфида или гидроокиси. Следует пом-

нить, что после окончания отгонки отсоединяется каждый приемный сосуд отдельно, начиная с первого, от перегонной колбы. Содержимое первых трех приемных сосудов, содержащих хлориды рутения, переносят в стакан на 600 мл. а раствор выпаривают на водяной бане досуха. Рутений определяют по методу Гилкреста или осаждают в виде сульфида. Раствор, оставшийся в перегонной колбе, нейтрализуют бикарбонатом натрия до рН 8 и кипятят. (В этом растворе остаются платина и золото, в осадке — иридий, родий и палладий). Методы отделения рутения от осмия описаны многими авторами [16, 178, 484, 663, 683].

### ОТДЕЛЕНИЕ РУТЕНИЯ ОТ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Общепринятым методом отделения рутения от платиновых металлов является окисление соединений рутения в четырехокись одним из способов, описанных выше. Очень редко приходится отделять рутений от платиновых металлов другими методами. Но поскольку такие случаи все же могут быть и поскольку в литературе описано много других методов отделения рутения от платиновых металлов, приводим некоторые из них. Например, для отделения рутения от иридия можно сплавлять металлы с едким кали и нитратом калия. При сплавлении рутений переходит в растворимый в воде рутенат калия, а иридий остается в виде окисла [303]. Если анализируют смесь солей рутения и иридия, то к раствору прибавляют избыток азотистокислого натрия и углекислого натрия до нейтральной или слабощелочной реакции. Раствор кипятят до появления оранжевой окраски, при этом рутений и иридий образуют растворимые в воде комплексные нитриты, из смеси которых рутений осаждают сернистым натрием. Раствор комплексных нитритов рутения и иридия окрашивается сернистым натрием в первый момент в малиновый цвет, характерный для соединений рутения. При дальнейшем медленном прибавлении сернистого натрия осаждается блестящий мелкозернистый сульфид рутения шоколадного цвета. Раствор кипятят несколько минут, а после охлаждения прибавляют разбавленную соляную кислоту до слабокислой реакции. Осадок сульфида рутения отфильтровывают, промывают горячей водой, прокаливают и взвешивают [303]. Иридий в этих условиях не осаждается. Отделение рутения от иридия см. [16].

Для отделения рутения от родия можно применять сплавление с висмутом [769]. Чтобы из суммы платиновых металлов получить нерастворимый остаток, содержащий рутений, родий и иридий, можно отделить четырехокись осмия обра-

боткой нерастворимого остатка, содержащего сумму платиновых металлов, двуокисью азота при 275° в присутствии соединений таллия, играющих роль катализатора. Платину и палладий отделяют обработкой азотной кислотой и царской водкой. Нерастворимый остаток сплавляют с двадцатикратным количеством висмута. Если такой плав растворить в азотной кислоте, то родий переходит в раствор, а рутений остается в нерастворимом остатке. Авторы отмечают, что при десятикратном количестве висмута получается сплав родия с висмутом ( $RhBi_2$ ), не растворимый в азотной кислоте, но растворимый в царской водке.

Для отделения рутения от родия можно поступать следующим образом. Смесь хлоридов рутения и родия обрабатывают избытком азотистокислого калия. Оранжево-красный раствор выпаривают досуха на водяной бане. Сухой остаток обрабатывают абсолютным спиртом. Нитрит родия, оставшийся в осадке, отфильтровывают от раствора и промывают спиртом. Соль родия прокаливают с хлористым аммонием и после обработки остатка водой взвешивают металлический родий. Рутений определяют в растворе одним из весовых методов [303].

Для отделения рутения от платины можно тонкоизмельченную смесь платины и рутения обработать при 280—300° током фтора. Платина в этих условиях с фтором не реагирует, а образующийся пентафторид рутения отделяют от платины сначала током фтора при 28°, затем током азота [660]. Если рутений и платина находятся в смеси фторидов, то раствор обрабатывают избытком сернохлористой закиси железа. К раствору прибавляют карбонат натрия до слабощелочной реакции, и систему выдерживают при температуре кипения 1 час. Если операцию повторить несколько раз, то платина осаждается в виде тонкого черного порошка. Из фильтрата рутений осаждают сероводородом, сульфид рутения восстанавливают в токе водорода до металла [660].

Для разделения фторидов рутения и платины можно обработать смесь фторидов соляной кислотой, а на раствор хлоридов подействовать едким натром при температуре кипения. Во время этой операции в осадок переходит весь рутений и часть платины. Осадок растворяют в концентрированной соляной кислоте, прибавляют 5 мл глицерина, едкого натра до щелочной реакции и раствор нагревают. К охлажденному раствору прибавляют 15 мл 20%-ного раствора едкого натра и 25 мл бромной воды. Через час раствор медленно нагревают до 80° и фильтруют. Осадок, содержащий платину, промывают водным раствором гипобромита натрия и растворяют в царской водке. Платину осаждают хлористым аммонием.

Коричневый фильтрат, содержащий рутений, подкисляют соляной кислотой, обрабатывают спиртом до полной прозрачности раствора и рутений осаждают сероводородом. Сульфид рутения промывают разбавленной соляной кислотой и горячей водой, высушивают и прокаливают в токе водорода [660].

Для отделения рутения от платины можно произвести сплавление с металлическим серебром.

Серебро растворяют в азотной кислоте. Иногда прибавляют небольшое количество золота, чтобы препятствовать переходу платины в коллоидное состояние. Из полученного сплава платину и золото извлекают царской водкой, в которой рутений не растворяется.

Приведенным методом нельзя количественно разделить платиновые металлы. Это следует из того, что если сумму платиновых металлов растворить в царской водке, то вес нерастворимого в ней остатка не отвечает действительному содержанию Rh, Ir и Ru в анализируемом материале [99].

Для разделения платиновых металлов применяют также гидролитические методы, разработанные Е. К. Пшеницыным и С. И. Гинзбург [92]. Для разделения гидроокисей авторами была предложена, например, окись цинка [94]. Для разделения платиновых металлов предложено много химических реактивов. Например, смесь  $\text{HBr}$  и  $\text{HBrO}_3$  была предложена для отделения родия и иридия от платины, палладия, меди и железа [561, 562], карбонат бария — для осаждения осмия и рутения [754], окись ртути — для осаждения гидроокисей иридия, родия и железа [49], бромат натрия — для отделения родия, иридия и палладия от платины, и т. д. Методы разделения и определения платиновых металлов описаны многими авторами [16, 93, 175, 576, 595, 755].

Библиографию по платиновым металлам см. в следующей литературе [399, 400, 414, 467].

### ***Отделение рутения от щелочноземельных металлов и магния***

Рутений отделяют от щелочноземельных металлов и магния в виде  $\text{Ru}_2\text{S}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  обработкой раствора хлоридов 2 N раствором  $\text{Na}_2\text{S}$  в присутствии уксусной кислоты и уксуснокислого аммония [665с]. Осадок сульфида рутения высушивают и взвешивают. Метод позволяет отделить 28—34 мг Ru от 55—70 мг Ba, 34—44 мг Sr, 72—90 мг Ca и 12—16 мг Mg. Ошибки при определении рутения в присутствии указанных металлов приводятся ниже на стр. 184.

Анализируемая смесь	Определяемый элемент	Ошибка, %
Ru и Ba	Ru	+0,14—0,33
Ru и Ba	Ba	+0,1 —0,16
Ru и Sr	Ru	0,00—0,24
Ru и Sr	Sr	0,00—0,14
Ru и Ca	Ru	0,00—0,24
Ru и Ca	Ca	0,00—0,12
Ru и Mg	Ru	+0,14—0,24
Ru и Mg	Mg	0,00—0,31

Для осаждения сульфида рутения подкисленный соляной кислотой раствор хлоридов металлов обрабатывают аммиаком до появления слабой мути. К раствору, содержащему приведенные выше количества металлов, прибавляют 40—50 мл 2 N раствора сернистого натрия и избыток 6 N уксусной кислоты с таким расчетом, чтобы довести кислотность раствора до 3 N. Затем к раствору прибавляют 10—15 мг уксуснокислого аммония. Осадок сульфида рутения отфильтровывают через взвешанный стеклянный фильтр № 4, промывают спиртом и эфиром, высушивают в вакууме в течение 0,5—1 часа и взвешивают в виде  $Ru_2S_3 \cdot 2H_2O$ . Барий и стронций определяют в виде сульфатов, кальций — в виде оксалата, магний — в виде пиросульфата.

### ***К вопросу о хроматографическом отделении рутения от других элементов***

Платиновые металлы \* можно отделять от неблагородных, применяя аниониты, катиониты, окись алюминия, сульфид цинка и другие адсорбенты, свойства которых описаны многими авторами [105, 106, 120].

### **Разделение на анионитах**

Мак Невин и Круметт [507a] показали, что соединения рутения и осмия восстанавливаются анионитами, что осложняет их хроматографическое отделение. В литературе описано поведение анионитов: дауэкс-1 и пермутит ES по отношению к соединениям рутения.

Комплексные ионы трехвалентного рутения незначительно адсорбируются анионитом дауэкс-1. При пропускании солянокислого раствора хлоридов рутения через колонку, содержащую смолу дауэкс-1, рутений восстанавливается и находится в растворе по крайней мере в трех валентных состояниях, характеризующихся темно-коричневой, светло-ко-

\* О хроматографическом изучении платиновых металлов см. литературу [679].

ричной и зеленой окраской. Если смесь хлоридов рутения прокипятить с небольшим количеством азотной кислоты, то раствор принимает коричневую окраску и смола дауэкс-1 количественно адсорбирует рутений из такого раствора [5076].

Анионит дауэкс-1 применяют для разделения теллура, рутения, цезия и редкоземельных элементов [545].

Сильно основной анионообменный пермутит ES поглощает комплексные хлориды платиновых металлов; его применяют в трех формах: хлоридной, ацетатной и гидроксильной [187].  $\text{Na}_2[\text{RuCl}_4]$  в 0,1 N соляной кислоте незначительно адсорбируется анионитом. Из комплексных хлоридов трехвалентного рутения на пермутите ES в гидроксильной форме осаждается черно-коричневая гидроокись рутения, которую незначительно извлекают из смолы горячей концентрированной HCl. На пермутите ES в форме хлорида часть комплексного хлорида рутения задерживается, а часть проходит через смолу без изменения. Большой избыток 2 N HCl извлекает комплексный хлорид рутения, что видно из следующих данных

Адсорбировано Ru (в мг) из 10 мл раствора	Извлечено Ru (в мг) 600 мл 2 N HCl
20,6	20,2
20,6	20,4
20,6	20,3

На пермутите ES в ацетатной форме часть комплексного хлорида рутения связывается, а часть проходит через смолу без изменения. Комплексный хлорид рутения извлекают избытком 2 N HCl, что видно из следующих данных.

Адсорбировано Ru (в мг) из 10 мл раствора	— 20,6
Извлечено Ru (в мг) 250 мл 2 N раствора HCl	— 20,2

Остальные платиновые металлы ведут себя по отношению к пермутиту ES следующим образом. На пермутите ES в гидроксильной форме родий осаждается в виде гидроокиси, т. е. ведет себя так же, как рутений, платина частично образует гидроксосоединения. Хлориды палладия и иридия осаждаются без изменения формы соединений. На этом же анионите в хлоридной форме платиновые металлы осаждаются из крепких минерально-кислых растворов. В ацетатной форме платиновые металлы удерживаются наименее прочно [188].

Хроматографическими данными подтверждается различная устойчивость комплексных хлоридов платиновых металлов по отношению к гидролизу [187].

Н. К. Пшеницын, К. А. Гладышевская и Р. М. Ряхова [101] показали, что платина и иридий адсорбируются анио-

нитами АН-1, ЭДЭ-10 и АН-2, но удалить их химическими методами с анионита не удается. Для производства анализа приходится сжигать смолу, что ведет к потерям металлов и исключает возможность применения этих смол в анализе. Берман и Брайт [183] пытались отделять рутений от родия ионообменным методом на анионите Амберлит IRA-400. Такое разделение представляло бы большой интерес для радиохимии, так как родий — это дочерний продукт  $\beta$ -распада рутения. Авторы показали, что соединения четырехвалентного рутения хорошо адсорбируются смолой из солянокислых растворов, но частично восстанавливаются. Соединения  $Ce^{4+}$  предотвращают восстановление рутения, однако извлечь соединения  $Ru^{4+}$  из смолы соляной кислотой не удается. Соединения трехвалентного рутения очень мало адсорбируются смолой. Этими же авторами [183] изучались коэффициенты распределения рутения между анионитом и HCl при концентрации HCl от 0,1 до 12 N. Для извлечения Ru иногда применяют соли  $Ce^{3+}$  и  $HClO_4$  [288].

### Разделение на катионитах

В литературе описано поведение соединений рутения по отношению к катионитам КУ-1 и дауэкс-50. Д. И. Рябчиков [104] показал, что раствор трихлорида рутения после длительного кипячения с соляной кислотой задерживается катионитом, что указывает на образование положительных ионов, содержащих рутений. При добавлении соляной кислоты к долго кипевшему раствору рутений вновь переходит в комплексный анион и не задерживается катионитом.

Н. К. Пшеницын, К. А. Гладышевская и Р. М. Ряхова [101] показали, что платиновые металлы не осаждаются на катионите КУ-1 из свежеприготовленных солянокислых растворов, содержащих ионы хлора. На этом свойстве платиновых металлов основан метод отделения их от меди, никеля, железа и свинца, которые осаждаются на катионите КУ-1. Чтобы платиновые металлы не осаждались на катионите, солянокислый раствор выпаривают с соляной кислотой и хлористым натрием досуха. Остаток смачивают рассчитанным количеством соляной кислоты и растворяют в дистиллированной воде. Без предварительного выпаривания с соляной кислотой родий, рутений и иридий частично адсорбируются катионитом КУ-1, что видно из данных табл. 50.

Больше всего адсорбируется катионитом КУ-1 родий, что может объясняться образованием в растворе ионов  $Rh^{3+}$  и  $[Rh(H_2O)_6]^{3+}$ . После выпаривания с концентрированной соляной кислотой и хлористым натрием количество адсорбированного катионитом родия резко снижается.

Палладий не осаждается на катионите из 0,1 N солянокислого раствора в присутствии 1% NaCl, уменьшающего количества платиновых металлов, адсорбируемых катионитом.

Н. К. Пшеницын, К. А. Гладышевская и Р. М. Ряхова [101] определили динамическую обменную емкость катионита КУ-1 по отношению к ионам свинца, железа, меди и никеля в зависимости от концентрации соляной кислоты и в

Таблица 50

Поглощение комплексных хлоридов платиновых металлов катионитом КУ-1

Комплексные хлориды платиновых металлов	Металл, поглощенный катионом, %	Форма катионита	HCl, N	Хлористый натрий, %
H <sub>3</sub> [RhCl <sub>6</sub> ]	10,3	H	0,04	—
Na <sub>3</sub> [RhCl <sub>6</sub> ]	15,3	H	0,04	—
H <sub>3</sub> [RhCl <sub>6</sub> ]	7,5	Na	0,04	1
H <sub>3</sub> [RhCl <sub>6</sub> ]	3,3	Na	0,04	2
H <sub>3</sub> [RhCl <sub>6</sub> ]	4,1	Na	0,04	5
H <sub>2</sub> [IrCl <sub>6</sub> ]	5,7	H	0,04	—
H <sub>2</sub> [IrCl <sub>6</sub> ]	6,5	Na	0,04	5
Комплексные хлориды рутения	6,5	H	0,04	—
То же	3,4	Na	0,04	5

присутствии NaCl. Авторы применили реакции ионного обмена с катионитом КУ-1 для отделения платины, родия и иридия от меди, никеля, свинца и железа и разработали более быстрые методы анализа бедных шламов, содержащих платину, палладий и родий.

Ионы двухвалентных меди, никеля, железа и свинца поглощаются катионами КУ-1 из 0,04 N солянокислого раствора. В 0,1 N солянокислом растворе количество адсорбированных ионов железа и никеля понижается.

Для отделения платиновых металлов на катионите КУ-1 поступают следующим образом. Хроматографическую колонку, содержащую катионит КУ-1 с диаметром зерен от 0,5 до 1 мм (высота колонки 35 см, диаметр 1 см), заливают анализируемым раствором, который пропускают через колонку со скоростью 4—5 мл в 1 мин. После окончания сорбции катионит промывают 2 N раствором соляной кислоты. Раствор кипятят с азотной кислотой для разрушения органических веществ, мешающих определению платиновых металлов. Азотнокислый раствор выпаривают с соляной кислотой до полного удаления окислов азота. Далее платиновые метал-

лы определяют обычными методами. Например, родий осаждают сероводородом, иридий — сернистым натрием, платину и палладий отделяют каломельным методом, рутений осаждают тионалидом. Разделение платиновых металлов на катионитах см. [706].

### Разделение на окиси алюминия

Окись алюминия может применяться для отделения платиновых металлов от меди, никеля, свинца и цинка. Железо не сорбируется окисью алюминия. Хлориды трехвалентного мышьяка и трехвалентного рутения могут быть разделены при помощи колонки с окисью алюминия. Оказывается, оба хлорида сорбируются окисью алюминия, а затем с разной скоростью вымываются из колонки сероводородной водой. Для производства определения водный раствор, содержащий дихлорид рутения и трихлорид мышьяка, пропускают через колонку высотой 5 мм, содержащую окись алюминия. Колонку промывают сероводородной водой. Вследствие разной прочности связи первым вымывается сульфид мышьяка, окрашивающий раствор в желтый цвет. Следующая порция сероводородной воды окрашивается в серый цвет, указывающий на извлечение сульфида рутения. Вследствие легкой гидролизуемости обоих сульфидов применяют подкисленные растворы их солей.

Сульфид цинка в грубодисперсной форме адсорбирует ионы меди, золота, серебра, ртути, висмута, мышьяка, железа, палладия, урана, осмия и рутения [471].

### Хроматография на бумаге

Хроматографическое разделение платиновых металлов изучалось многими авторами [254, 510а, 510б, 577, 578]. Кембер и Уелс [441] разработали количественный метод разделения на бумаге платины, палладия, родия и иридия\*.

Ледерер [481] изучал поведение благородных металлов в капле раствора, нанесенного на фильтровальную бумагу.

По данным этого автора, фильтровальная бумага, пропитанная азотнокислыми солями калия, натрия и аммония или раствором хлористого натрия, пригодна для определения двухвалентных ионов свинца, ртути, меди, кадмия, кобальта, никеля, марганца, бария и палладия, трехвалентных ионов висмута, сурьмы, железа, золота, родия, четырехвалентных ионов титана, платины, пентавалентного ванадия, шестивалентного рутения и ионов  $UO_2^{2+}$  и  $MoO_4^{2-}$ . Ледерер пока-

\* О бумажнохроматографическом разделении и определении катионов см. литературу [227, 480, 510, 612].

зал, что коэффициент распределения шестивалентного рутения между 1 *N* соляной кислотой и бутиловым спиртом на бумаге, пропитанной NaCl, равен 0,14; на бумаге, не пропитанной NaCl,— 0,04 [481].

Бумажная хроматография может быть применена для определения рутения в нитрозонитратах.

За последние годы широкое развитие получили электрофоретические методы разделения платиновых металлов на бумаге [508]. Было показано, что рутений можно отделить от платины, палладия, ртути, меди, кадмия, висмута, железа, цинка, кобальта и никеля электрофорезом на бумаге в растворах цианистого калия, нитрата натрия или хлорида калия [568].

Рутений отделяют от золота электрофорезом на бумаге в растворе хлористого и роданистого калия [569]. Рутений вместе с платиной, палладием и золотом может быть отделен от мышьяка и сурьмы в специально подобранных электролитах [567]. Рутений отделяют электрофоретическим методом от платины и палладия в растворе цианистого калия и соляной кислоты; его можно отделить также от ртути, меди, кадмия, висмута, железа, цинка и других элементов специальным подбором электролитов [568]. При электрофоретическом разделении катионов широко применяют комплексные соединения. В частности, для разделения платиновых металлов применяют тиомочевину [510а, 510б].

Было показано, что в 0,1 *N* растворе серной кислоты рутений и иридий направляются к катоду. Это указывает на то, что элементы находятся в виде катионов, в то время как осмий и золото направляются к аноду. На этом основано электрофоретическое разделение этих элементов.

В 0,1 *N* растворе тиомочевины при рН 5 рутений и платина направляются к аноду, в то время как осмий, родий и золото направляются к катоду.

Прибор для бумажнохроматографических определений и обнаруживания, наряду с другими ионами, ионов Ru<sup>3+</sup> и Ru<sup>4+</sup> описан Бурсталом и Девайсом [206].

## Глава V

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУТЕНИЯ В ПРИРОДНЫХ И ПРОМЫШЛЕННЫХ ОБЪЕКТАХ

Рутений в природных и промышленных материалах всегда находится вместе с другими платиновыми металлами, которые сначала отделяют от неблагородных металлов, потом разделяют металлы платиновой группы.

Кроме приведенных в гл. I природных материалов, платиновые металлы получают из рудных концентратов и продуктов их металлургической переработки, к которым относятся образовавшиеся в процессе металлургической переработки искусственные сульфиды, или штейны, и арсениды и антимониды, или шпейзы, которые являются коллекторами платиновых металлов.

Источник получения платиновых металлов — это медные, медно-никелевые, электролитные и другие шламы, которыми называются порошкообразные продукты металлургической переработки медно-никелевых руд, содержащих благородные металлы. Анализируют на платиновые металлы также продукты обогащения первичных шламов от электролиза черновой меди и никеля. Платиновые металлы получают из растворов и осадков после гидрометаллургических операций, из металлического лома, опилок, соров и веркблея — продукта плавки со свинцом руд, содержащих платиновые металлы, и других материалов [419].

Вследствие взаимного влияния платиновых металлов анализ их сложен и требует большой затраты времени. Для того чтобы количественно определить содержание шести платиновых металлов, в анализируемом объекте даже опытному аналитику нужно затратить 1—1,5 месяца.

С многочисленными затруднениями, которые возникают при анализе элементов этой группы, можно ознакомиться по работе Мак Невина [507а].

## ОТДЕЛЕНИЕ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ ОТ СОПУТСТВУЮЩИХ ЭЛЕМЕНТОВ \*

Отделение платиновых металлов от сопутствующих элементов и их последующее разделение — одна из труднейших задач аналитической химии, так как кроме платиновых металлов, серебра и золота в анализируемых объектах обычно содержатся медь, свинец, олово, железо, кремний, мышьяк, сурьма, селен, теллур и другие элементы, затрудняющие определение платиновых металлов.

Из природных материалов, содержащих платиновые металлы, только некоторые, как, например, шлиховая платина, могут подвергаться прямому химическому анализу так называемым мокрым путем. Руды, черные шлихи, шпейзы, штейны, веркблей, сора, шламы и другие продукты обычно подвергают предварительному обогащению, цель которого — отделить благородные металлы от неблагородных.

Для представления о содержании рутения и других платиновых металлов в анализируемых объектах в табл. 51 приведены результаты их анализа (данные С. М. Анисимова, полученные от Н. К. Пшеницына).

Таблица 51

Содержание платиновых металлов в концентратах и сплавах

Платиновые металлы, %				
Pt	Pd	Rh	Ir	Ru
4,5—11,27	4,6—9,66	4,43—8,96	1,4—1,72	3,97—5,07
4,04	28,09	2,55	0,08	1,14
1,34	2,57	0,35	0,05	0,16
1,19	2,48	0,44	0,04	0,23
17,89	24,05	3,37	0,07	0,49
1,9	6,33	18,54	3,7	12,05
7,54	7,73	10,43	1,31	23,55
14,00—15,35	19,09—26,59	4,73—7,27	0,59—0,74	1,93—3,78

Вследствие сравнительно небольшого содержания платиновых металлов в анализируемых объектах анализ обычно начинают с обогащения, которое отделяет платиновые металлы от основной массы неблагородных металлов. Выбор

\* Методы извлечения платиновых металлов из руд см. [372]; определение небольших количеств платиновых металлов, золота и серебра в богатых медью материалах [250]; методы разделения элементов в металлургическом анализе [739] и методы определения рутения в платиновых рудах [16].

метода обогащения зависит от природы, абсолютного количества и соотношений отдельных элементов в анализируемом материале.

С. М. Анисимов [5] предложил разделить анализируемые объекты на три группы в зависимости от содержания в них платиновых металлов.

К первой группе относятся такие природные материалы или продукты их металлургической переработки, в которых содержится не больше 2—5 г платиновых металлов на 1 т. Это руды, хвосты, шлаки и другие продукты, которые можно анализировать пробирно-спектральными методами.

Ко второй группе относятся материалы с более высоким содержанием платиновых металлов особенно платины и палладия, и с небольшим содержанием рутения, родия, иридия и осмия, которые можно анализировать пробирно-химическими методами.

К третьей группе относятся материалы с высоким содержанием платиновых металлов, которые можно определять непосредственно химическими методами или предварительно собирать в серебряный королек. Таким образом, для отделения платиновых металлов от сопутствующих элементов в зависимости от состава анализируемого объекта и экспериментальной базы аналитика могут применяться как пробирные, так и химические методы, краткое описание которых приводится ниже.

### ПРОБИРНЫЕ МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Задача пробирного анализа — определение малых количеств благородных металлов в рудах и продуктах их металлургической переработки сухими методами, сплавлением с восстановителями и флюсами, в результате которого происходит отделение благородных металлов от других составных частей руды. Пробирный анализ применяют для анализа руд и полупродуктов, содержащих платиновые металлы. Методы пробирного анализа описаны в работах многих авторов [70, 83, 84, 136, 169, 200]. В области разработки методов пробирного анализа платиновых металлов большая заслуга принадлежит С. М. Анисимову [5, 7].

Пробирные методы применяют для анализа руд, черных шлихов, промышленных сплавов, соров, штейнов, шлейзов и веркблея, полученного плавкой металлического лома или электролитного шлама; их цель — сконцентрировать платиновые металлы в свинцовосеребряном сплаве.

Для этого испытуемый материал плавят с флюсами, содержащими соединения свинца и серебра. В результате плав-

ки получают свинцовосеребряный сплав с платиновыми металлами, который направляют на химический анализ или шербуют и купелируют.

Для определения платиновых металлов применяют: 1) прямую восстановительную плавку, 2) обжиг и восстановительную плавку и 3) сульфатизацию с последующим выщелачиванием и восстановительной плавкой нерастворимого остатка [5]\*.

Поведение рутения в процессе пробирного анализа изучалось посредством изотопа  $Ru^{106}$  [715]. Для определения потерь в флюсы разного состава вводился титрованный раствор рутения, содержащий изотоп  $Ru^{106}$ . При сплавлении руды с флюсом, состоящим из  $SiO_2$ ,  $Na_2B_4O_7$ ,  $CaO$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $PbO$  и соединений фтора, потери рутения в виде четырехоксида минимальны — в свинцовый сплав переходит до 92%  $Ru$  (по данным авторов трудно установить зависимость между составом флюса и потерями рутения). При 2—3-часовой плавке минимальные потери составляют 3—6%, но в некоторых случаях достигают 12%.

Во время купелирования рутений почти не выделяется в виде четырехоксида, а впитывается в капель. Общие потери рутения в пробирном анализе колеблются от 5 до 25%, однако по данным Бэгби при купелировании теряется большая часть  $Ru$  и весь  $Os$  [21]. Поэтому купелирования избегают, если определяют  $Ru$ .

Определение методами пробирного анализа рутения, осмия и иридия представляет большие трудности, так как они не дают сплавов со свинцом и серебром, но сплавляются с платиной, палладием и родием, которые в свою очередь образуют сплавы с серебром и свинцом. Таким образом, платина и палладий способствуют концентрированию спутников в свинцово-серебряном сплаве. Вследствие относительно больших потерь рутения при купелировании Анисимов рекомендует обогащать свинцовые сплавы, содержащие рутений и осмий, мокрым путем.

С. Н. Шабарин, И. Д. Фридман и М. М. Воскресенская [129] предложили в качестве коллектора платиновых металлов медь, кристаллизующуюся в одной системе со всеми металлами платиновой группы и образующих с ней сплавы (кроме рутения и осмия). Температуры плавления и кипения меди ближе к платиновым металлам, чем температуры плавления и кипения свинца. Авторы рекомендуют применять плавку с окисью меди для продуктов, содержащих большие количества меди, железа, никеля, кобальта, цинка и серы.

\* О концентрировании и растворении платиновых металлов см. литературу [176].

При обычной плавке таких продуктов на черновой свинец требуется предварительный обжиг сульфидов и обработка кислотами, на что затрачивают много времени. Авторы считают, что окисл меди дает хорошие результаты при плавке продуктов, не содержащих сульфидов.

Определение платины и палладия после плавки с окисью меди дает удовлетворительные результаты. Рутений, родий, иридий и осмий авторы не определяли [129].

Для отделения от сопутствующих элементов рудные концентраты, штейны, фанштейны, и продукты, содержащие много меди и никеля, подвергают предварительно сульфатизации, которая состоит в обработке анализируемого продукта концентрированной серной кислотой, древесными опилками и серой при  $350^{\circ}$  до прекращения выделения сернистого газа. При сульфатизации рутений и родий частично переходят в раствор. После этой операции сульфаты меди, никеля и железа выщелачивают водой. Сульфаты платиновых металлов восстанавливают крахмалом при  $400^{\circ}$  и подвергают пробирному анализу. Продукты, содержащие небольшие количества сульфидов меди и никеля, но много углерода и сульфидов железа, сначала подвергают окислительному обжигу, затем — восстановительной плавке.

Концентраты платиновых металлов, полупродукты аффинажного производства, хвосты, шлаки и продукты с небольшим содержанием благородных металлов подвергают прямой восстановительной плавке.

Плавку производят с шихтой, состоящей из кислых, основных или нейтральных флюсов, окислителей, восстановителей, сульфуризаторов и десульфуризаторов, и собирают благородные металлы в свинцовый сплав или веркблей, а сопутствующие благородным металлам части руды переводят в шлак.

В табл. 52 и 53 приведен состав шихты для руд, содержащих платиновые металлы.

Глет является флюсом, но может служить также окислителем, восстановителем и десульфуризатором. В отдельных случаях в состав шихты вводят железо, серу и сульфид железа, способствующие получению жидкого шлака [502]. В состав шихты вводят также хлористое серебро в 15—30-кратном количестве по отношению к сумме платиновых металлов или из расчета, чтобы металлического серебра было в 20 раз больше суммы платиновых металлов [128] (введение серебра в состав шихты предупреждает потери платиновых металлов при купелировании). При большом количестве спутников платины в анализируемом материале количество серебра, которое зависит от состава анализируемого продукта, не должно быть меньше тридцатикратного. При таком количестве серебра сплав после купелирования остается жидким и

Состав шихты для тигельной плавки [128]

Материал, из которого составляют шихту	Анализируемый объект							
	силикатная руда	гематитовая руда	сульфидная руда	сульфиды		черный шпих	известковая руда	хромит 40%-ный
				после обжига	с ба-ритом			
Состав шихты, г на 50 г анализируемого материала								
Сода . . . . .	50—100	50	50—100	65	—	—	—	—
Бикарбонат натрия . . . . .	—	—	—	—	50	30	65	100
Глет . . . . .	100—150	120	30—240	65	240	110	65	60
Кварц . . . . .	—	12	0—15	7	—	—	8	25
Бура . . . . .	—	—	15	30	30	—	30	—
Борное стекло . . . . .	8	14	—	—	—	50	—	30
Уголь . . . . .	1	1	—	2	—	1	1	1
Селитра . . . . .	—	—	35	—	14	—	—	—
Плавиковый шпат . . . . .	—	—	—	—	25	—	—	—

на его поверхности не появляется тонкой пленки окислов — спутников платины. С. М. Анисимов рекомендует перед тигельной плавкой солей платиновых металлов тонко измельченную навеску анализируемого материала смачивать раствором уксуснокислого свинца и подсушивать. Восстановитель рекомендуется рассчитывать и брать в небольшом избытке, глета берут такое количество, которое необходимо для образования сплава. В количестве флюса может применяться сода. При тигельной плавке руд, хвостов, кирпичных выломок и других продуктов, содержащих тугоплавкие окислы, реко-

Таблица 53

Состав шихты для руд, анализируемых на ругений [715]

Характеристика шихты									
	Сода	Глет	Кварц	Борное стекло	Плавиковый шпат	Окись кальция	Селитра	Стекло	Мука
Нейтральная . . . . .	35	78	—	10	3,5	5	—	—	—
	35	78	25	10	3,5	5	—	—	—
Кислая . . . . .	—	312	80	16	14	20	—	—	—
Щелочная . . . . .	60	312	40	8	14	80	—	—	—
Окислительная . . . . .	25	54	19	—	—	—	21	—	—
Шихта для плавки дунитовых руд и черных шлихов . . . . .	100	35	—	бура 40	—	—	—	35	2

мендуется применять большие количества легкоплавких флюсов.

При большом содержании осмия перед тигельной плавкой анализируемый материал сплавляют с едким натром, а осмий отделяют в виде его четырехоксида из азотнокислого раствора.

Тигельную плавку ведут в горнах, обогреваемых коксом, газом, нефтью или электричеством при  $1200^{\circ}$  в шамотовых тиглях емкостью 0,2—1 л. После превращения всей массы в жидкое состояние тигель выдерживают в горне 20—30 мин. Во избежание потерь осмия и рутения сплавленную массу не выливают, а охлаждают в тигле.

При тигельной плавке палладий, серебро и золото легче сплавляются с Pb; Ru, Rh, Ir и особенно осмистый иридий, имеющие большой удельный вес и высокие температуры плавления, находятся главным образом в нижней части расплавленного свинца и могут оставаться в тигле при выливании сплава. Рутений, осмий и иридий при плавке частично окисляются и удаляются в виде летучих продуктов или уходят в шлак. Кислый шлак, гладкий тигель и высокая температура уменьшают потери этих металлов. После плавки тигель разбивают, черновой свинец освобождают от шлака и подвергают купелированию или прямо шерберуют [128].

При шерберной плавке [128] анализируемый материал сплавляют со свинцом, бурой и кремнеземом. Во время плавки свинец окисляется в глет, а глет и кислород воздуха переводят сульфиды благородных металлов в окислы. Кислотные окислы, как более летучие, удаляются из анализируемого материала. Основные окислы образуют с  $\text{SiO}_2$  и  $\text{B}_2\text{O}_3$  легкоплавкие шлаки. Шерберование применяют как вспомогательный процесс, сокращающий вес свинцово-серебряного сплава примерно в 2—3 раза. Для сухих концентратов, содержащих много примесей, применяют 2—3-кратное шерберование с присадкой металлического свинца. Шлаки, остающиеся после шерберной плавки, необходимо переплавлять — это особенно относится к шлакам, полученным после шерберования богатых концентратов, из которых значительное количество платиновых металлов переходит в шлаки.

Для шерберной плавки берут 1—5 г анализируемого материала, 50—60 г свинца, 1—1,5 г буры и 0,5—1 г кварца. Плавку ведут 30—40 мин. при  $900\text{--}950^{\circ}$  на специальном шербере в муфельной печи.

Перед плавкой шербер глазируют бурой. Для этого расплавленное борное стекло разливают по поверхности шербера. Половину буры, свинца и весь кварц смешивают с навеской и помещают в шербер, второй половиной свинца засыпают шихту на шербере. Вторую половину буры прибавляют за

5—10 мин. до конца плавки для разжижения шлака. Загруженный шербер помещают в закрытый муфель. Через 5—8 мин. шихту расплавляют, и в течение 20—25 мин. в открытом муфеле происходит процесс шлакообразования, за которым наблюдают по уменьшающемуся глазку расплавленного свинца, от которого идет дымок вследствие образования глета. Шлакообразование считается законченным, когда шлак затягивает поверхность свинца и глазок закрывается. После этого прибавляют вторую половину буры, для разжижения шлака содержащее шербера нагревают 3—5 мин. в муфеле и выливают в подогретую и смазанную маслом изложницу. В результате плавки получают черновой свинец и шлак, который отбивают молотком. Свинцовый сплав должен быть мягким, ковким и эластичным. Медь и никель придают свинцовому сплаву твердость, мышьяк, сурьма и никель — хрупкость. При неудовлетворительном качестве свинцового сплава шерберование повторяют.

После шерберной плавки получают свинцово-серебряный королек, который подвергают дальнейшей операции пробирного анализа, называемой купелированием и заключающейся в том, чтобы свинцово-серебряный королек освободить от свинца. Для этого анализируемый материал помещают в капели и нагревают в муфельных печах до 1000—1200° [128]. Поведение рутения при купелировании см. [200].

Капели — это пористые сосуды, изготавливаемые из костяной золы, магнезита, порландского цемента или другого огнеупорного материала. Они имеют следующие размеры (табл. 54).

Таблица 54

Размеры капелей

Анализируемый материал	Верхний диаметр	Высота	Глубина чашечки
Разные пробы .	30—34	26	11
Сплавы . . . .	20	18	7—8

В процессе купелирования свинец окисляется в глет, приблизительно 98,5% которого впитывается капелью [21].

При наличии рутения или осмия на корошке появляется черная пленка, располагающаяся на стенках капели и на поверхности сплава [21], кроме того, в присутствии рутения или иридия на поверхности корошка появляется черный налет окислов.

Иридий и осмий обнаруживают лупой по черным крапинкам на поверхности веркблея. Родий образует шестигранные чешуйки окислов, которые иногда покрывают большую часть поверхности королька.

Королек, содержащий платиновые металлы, поглощает кислород, энергично выделяющийся при охлаждении сплава, что ведет к потерям металла. Особенно сильно поглощает кислород королек при наличии родия; поэтому при охлаждении следует соблюдать предосторожность.

Присутствие свинца в корольке, содержащем платиновые металлы, придает ему хрупкость.

По внешнему виду серебряного королька опытный пробирер может приблизительно сказать, какие платиновые металлы и в каком количестве находятся в корольке (все платиновые металлы кроме палладия лишают королек блеска).

Серебряные корольки, весящие больше 300 мг, нужно медленно охлаждать в струе горящего газа, так как при быстром охлаждении часто происходит разбрызгивание сплава. Пробирные плавки обогащают анализируемый материал примерно в четыре раза. Серебряный королек после пробирных плавков иногда переплавляют под слоем соды, буры и угля для восстановления образовавшихся при плавках окислов платиновых металлов. Ниже приводятся схемы пробирного анализа некоторых продуктов.

## ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ОТДЕЛЕНИЯ ПЛАТИНОВЫХ МЕТАЛЛОВ

Химический анализ материалов, содержащих платиновые металлы, требует разработки сложных аналитических схем. Общей схемы анализа разных материалов дать нельзя, так как схема анализа зависит от соотношения и природы элементов в данном материале. Например, если материал содержит больше 50% платиновых металлов и мало серебра, то анализ можно начать с растворения в царской водке; если серебра содержится много, — с растворения в азотной кислоте. В зависимости от требований, которые предъявляют к анализу, применяют разные методы анализа. В одних случаях нужны быстрые, но не слишком точные методы анализа, в других случаях быстрота анализа не играет роли, но существенную роль играет точность метода [125].

Отделение платиновых металлов от неблагородных металлов, разделение платиновых металлов и количественное определение каждого металла в промышленных или природных объектах — одна из наиболее сложных задач аналитической химии.

Платину и палладий, как наиболее изученные элементы, определяют с удовлетворительной точностью, в то же время

# Схемы пробирного анализа материалов, содержащих платиновые металлы, предложенные С. М. Анисимовым

## Схема пробирного анализа концентратов хлорометаллатов и других продуктов

Шихтование 1—5 г анализируемого вещества с флюсом, восстановителем, глетом и AgCl

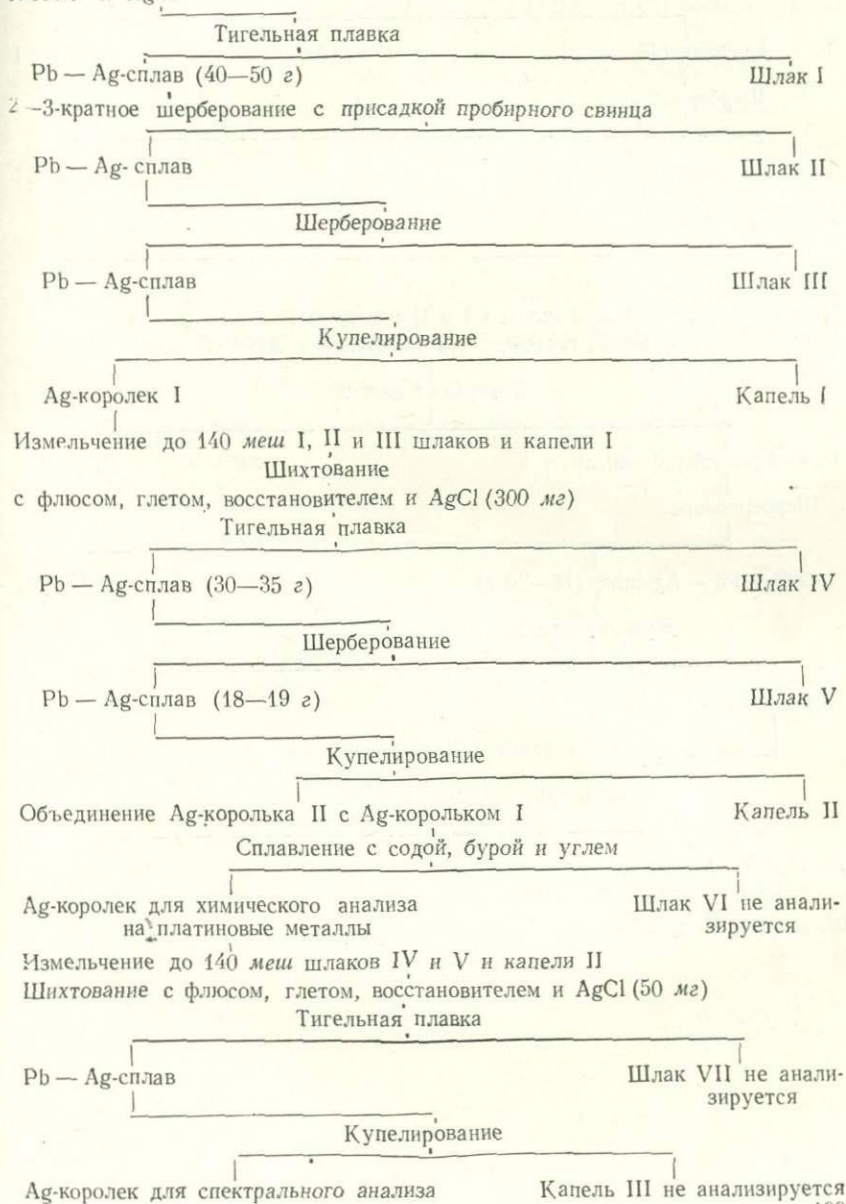
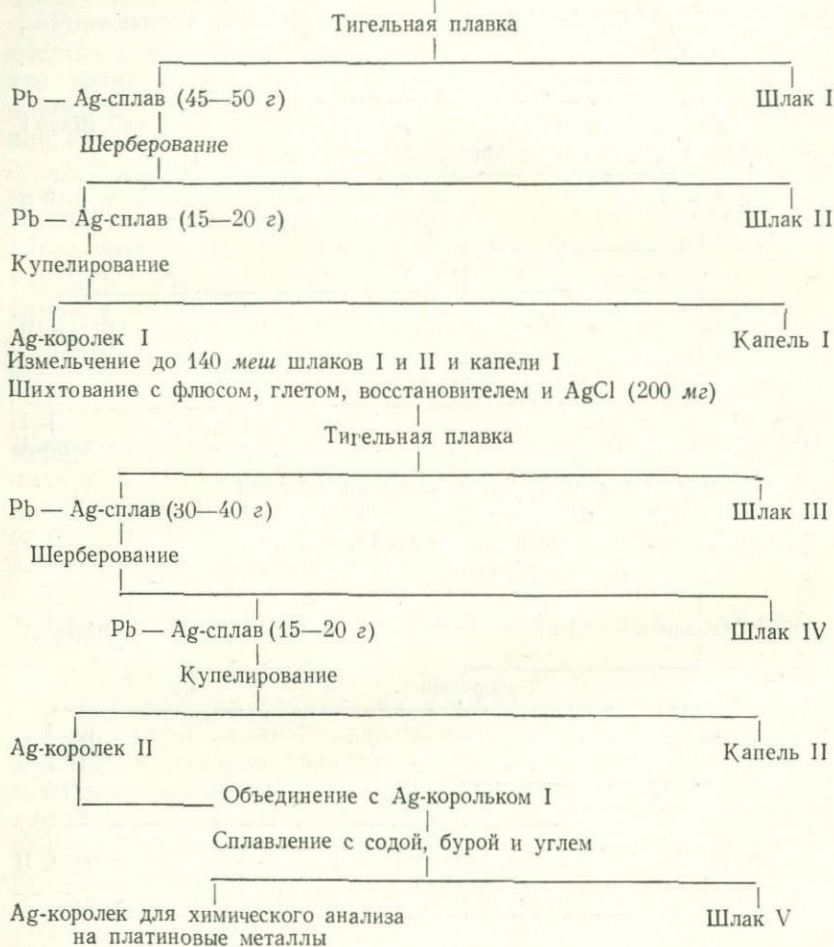


Схема пробирного анализа полупродуктов, содержащих платиновые металлы

Хлорирование в трубчатой печи 10—15 г анализируемого вещества, смешанного с NaCl, углем и крахмальным клейстером.

Шихтование с флюсом, глетом, восстановителем и AgCl



Шлаки III, IV и V и капель II не анализируются.

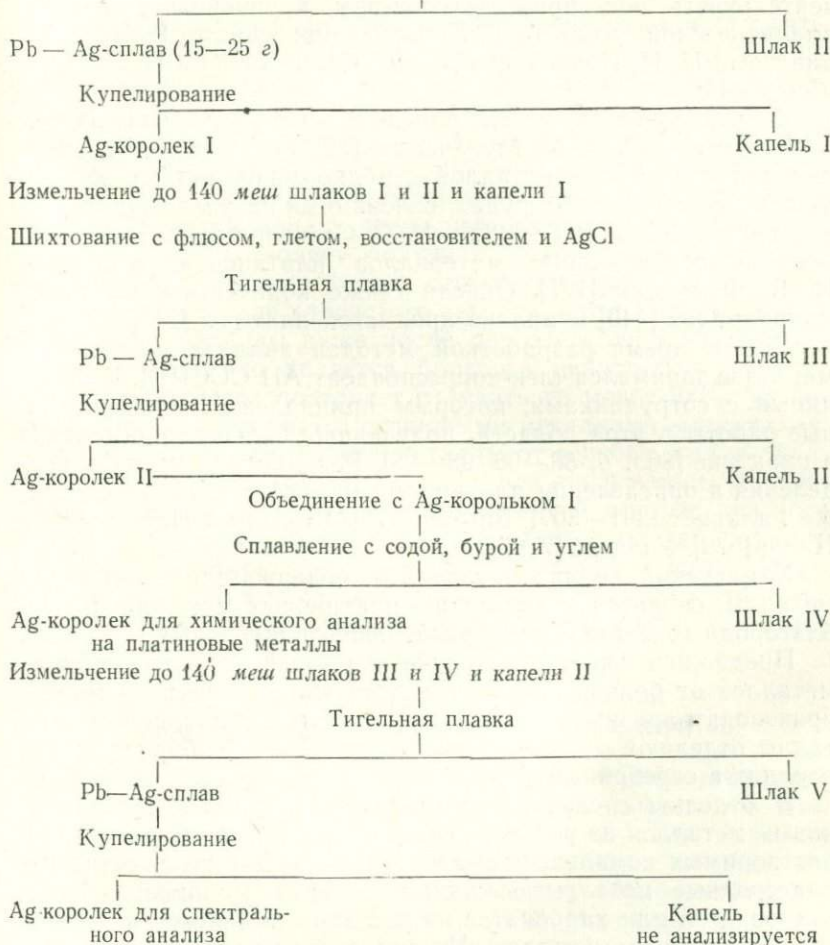
Схема пробирного анализа растворов, содержащих платиновые металлы

Выпаривание на водяной бане 3—5 г анализируемого раствора, 5 мл 6%-ного раствора сахара и 5 мл 10%-ного раствора  $Pb(CH_3COO)_2$ , до 1—2 мл

Подсушивание на водяной бане с 20 г шихты

Шихтование с 80 г шихты, мукой и  $AgCl$  (в 15—20 раз больше суммы  $Pt - Me$ )

Тигельная плавка, шерберование



правильная оценка промышленных материалов на содержание в них рутения, осмия, родия и иридия представляет большие трудности. Перед химиками всегда стоит вопрос о разработке новых аналитических схем, так как по мере появления новых промышленных материалов возникает вопрос об их анализе.

Разработкой химических методов анализа материалов, содержащих платиновые металлы, начиная с 1925 г., занималась аналитическая комиссия АН СССР, начавшая свою деятельность под председательством крупнейшего деятеля аналитической химии Б. Г. Карпова, при участии В. В. Лебединского, Н. И. Подкопаева, С. Ф. Жемчужного и Н. К. Пшеницына [4].

Бескорольковый метод определения суммы платиновых металлов описан В. М. Мухачевым [72], быстрый метод определения платиновых металлов в медно-никелевых пирротиновых и халькопиритных рудах, основанный на разложении серной кислотой при 300—338°, — Н. С. Селиверстовым [110], анализ оловосодержащих материалов платиновой группы — П. В. Фалеевым [121]. Описан также количественный полумикроанализ [549] и анализ иридийной платины [241].

Долгое время разработкой методов анализа платиновых металлов занимался член-корреспондент АН СССР Н. К. Пшеницын с сотрудниками, которым принадлежат многочисленные работы в этой области, получившие большое применение в практике [86а, б, 88—90, 93—98]. Разработкой методов разделения и определения платиновых металлов занимались также Гилкрист [301—307], Бимиш [175], Шоллер и Пауелл [673]. Найш [579], Уайчерс [756] и др.

Химический анализ материалов, содержащих платиновые металлы, сводится к отделению платиновых металлов от неблагородных металлов и к разделению платиновых металлов.

Предварительное обогащение или отделение платиновых металлов от большей части сопутствующих элементов можно производить разными методами. Например, платиновые металлы отделяют от неблагородных металлов собиранием последних в серебряный королек.

В отдельных случаях применяют восстановление платиновых металлов из растворов или осаждение их в виде малорастворимых комплексных галогенидов. В других случаях неблагородные металлы осаждают в виде малорастворимых гидроксидов или карбонатов из раствора комплексных нитритов платиновых металлов. Можно отделять платиновые металлы от неблагородных хромографическими методами.

Некоторые методы отделения неблагородных металлов от платиновых металлов даны в схемах анализа разных материалов, которые приведены на стр. 223.

Для анализа материалов, содержащих рутений, отделение неблагородных металлов не всегда необходимо, так как рутений в виде  $\text{RuO}_4$  может быть выделен из растворов, содержащих платиновые и неблагородные металлы.

Ниже приведены некоторые методы отделения платиновых металлов от серебра и других элементов.

### Отделение платиновых металлов от серебра

С. М. Анисимов и другие авторы [7] предложили отделять серебро от платиновых металлов в богатых ими материалах, пользуясь различной термической устойчивостью их азотнокислых солей. Нитрат серебра плавится при  $210^\circ$  и не разлагается до  $250\text{--}300^\circ$ , в то время как соли платины и палладия при  $250\text{--}300^\circ$  образуют не растворимые в воде окислы и основные соли. Продукты термического разложения нитратов рутения, родия и иридия изучались впервые.

Этот метод позволяет получить чистое серебро. Обычно во всех аналитических схемах серебро отделяют от платиновых металлов в виде хлористого серебра, которое адсорбирует платиновые металлы даже после пересаживания из аммиачного раствора, что является большим недостатком метода. Термический метод позволяет отделить не менее 97% Ag, содержащегося в богатых платиновыми металлами материалах. Чтобы отделить платиновые металлы от серебра, сплав обрабатывают азотной кислотой (1:1) при нагревании. Азотнокислый раствор выпаривают досуха, сухой остаток два часа выдерживают при  $270\text{--}290^\circ$  и растворяют в горячей воде для извлечения азотнокислого серебра. Платиновые металлы остаются в осадке в виде не растворимых в воде окислов и основных солей. Определение Ag в присутствии Pt—Me см. [6].

### Осаждение неблагородных металлов в виде гидроокисей, карбонатов или фосфатов

Для отделения платиновых металлов от неблагородных металлов применяют осаждение последних из раствора комплексных нитритов платиновых металлов. Для перевода в комплексные нитриты раствора, содержащего хлориды отдельных платиновых металлов, последние обрабатывают избытком нитрита натрия при pH 1,5 [673]. Отделение от неблагородных металлов основано на том, что комплексные нитриты платиновых металлов, в том числе рутения, устойчивы в слабощелочной среде. Поэтому неблагородные металлы можно осадить щелочами, карбонатами или фосфатами в виде гидроокисей, основных солей, карбонатов или фосфатов

из раствора комплексных нитритов платиновых металлов при рН 10.

Карбонат натрия осаждает из нитритных растворов большую часть неблагородных металлов. Неполно осаждаются никель, медь и свинец (осаждению свинца мешает иридий). Карбонат натрия при рН 10 не осаждает ртуть и неполно осаждает магний и щелочноземельные металлы. Al, As, Sb, V, Mo и W осаждаются не нацело даже в присутствии коллектора, в качестве которого обычно применяют гидрат окиси железа. Осаждение приведенных выше гидроокисей металлов, по данным Шоллера и Пауелла [673], вообще происходит только в том случае, если в конце осаждения рН не превышает 7,5.

Карбонат натрия в присутствии двузамещенного фосфата натрия выделяет из нитритных растворов при рН 6 свинец в виде фосфата и другие неблагородные металлы в виде карбонатов или фосфатов. Этим методом платину, палладий, родий и иридий можно отделить от свинца.

Нитритный метод имеет недостатки вследствие захвата платиновых металлов нерастворимыми осадками неблагородных металлов.

Едкий натр неполно отделяет рутений, родий, иридий и платину от меди, свинца, висмута, железа и никеля, гидраты окисей которых захватывают платиновые металлы. Нитрит палладия разлагается в слабощелочной среде; поэтому палладий частично осаждается вместе с гидроокисями неблагородных металлов. Выделение неблагородных металлов из нитритных растворов не рекомендуется в присутствии осмия, который легко потерять, так как при разложении нитритных растворов кислотой он может окисляться до летучей четырехокиси.

Неблагородные металлы осаждают из нитритных растворов по методу Шоллера и Пауелла [673] следующим образом.

Раствор комплексных хлоридов платиновых металлов, не содержащий аммонийных солей, выпаривают в присутствии 1 г хлористого натрия. Сухой остаток смачивают 4 каплями HCl (1 : 1) и растворяют в 100 мл теплой воды. Раствор обрабатывают 5 г нитрита натрия при кипячении до прекращения образования окислов азота, затем по каплям прибавляют 2%-ный раствор едкого натра до рН 7. Раствор кипятят несколько минут и прибавляют 2%-ный раствор бикарбоната натрия до рН 8. Осадок гидроокисей неблагородных металлов промывают 1%-ным раствором хлористого натрия и пересаждают. Для этого осадок растворяют в минимальном количестве соляной кислоты, раствор выпаривают досуха, и процесс повторяют, как указано выше. Осадок гидроокисей, содержащий палладий, растворяют в соляной кислоте, палла-

дий осаждают при кипячении 1%-ным спиртовым раствором диметилглиоксима. Фильтрат после отделения гидроокисей неблагородных металлов подкисляют соляной кислотой и выпаривают досуха.

Остаток после выпаривания кипятят с разбавленной соляной кислотой до разложения нитритных комплексных соединений. Комплексные нитриты рутения при разложении соляной кислотой переходят в очень устойчивые нитрозохлориды, которые не разлагаются полностью даже при кипячении с броматом натрия.

### **Осаждение платиновых металлов в виде комплексных галогенидов**

Для отделения платиновых металлов от неблагородных металлов иногда пользуются способностью платиновых металлов образовывать мало растворимые в воде комплексные галогениды. Неблагородные металлы в этих условиях не осаждаются. Например, насыщенный раствор хлористого аммония применяют для отделения хлороплатината и хлоропалладата аммония от меди, никеля и железа [89]. Рутений образует мало растворимый в воде  $(\text{NH}_4)_2[\text{RuO}(\text{HCl}_5)]$ . Осадки хлорометаллатов захватывают благородные и неблагородные металлы, что является большим недостатком метода.

Кроме того, очень трудно добиться количественного осаждения хлорометаллатов.

### **Восстановление платиновых металлов из растворов их солей**

Методы восстановления платиновых металлов из растворов их солей основаны на свойстве некоторых восстановителей количественно восстанавливать платиновые металлы и не восстанавливать неблагородные металлы.

К таким восстановителям относятся металлы, амальгамы, муравьиная кислота, каломель, продукты окисления сульфидных руд и др. Например, магний, цинк и железо применяют для отделения иридия и родия от неблагородных металлов [4], медную стружку — для полуколичественного отделения платиновых металлов от сопутствующих элементов [72], порошок меди — для количественного выделения палладия, родия и рутения из солянокислого раствора. Интересно отметить, что осмий не восстанавливается из солянокислого раствора порошкообразной медью. При восстановлении платиновых металлов медью следует иметь в виду, что медь легко соосаждается и трудно отделяется от платиновых металлов.

Посредством ртути неблагородные металлы отделяют от золота и палладия в оловосодержащих минералах [121].

Жидкие амальгамы цинка, свинца и висмута отделяют платиновые металлы от меди, железа и никеля, однако последний метод не всегда дает хорошие результаты, так как платиновые металлы освобождаются от одних примесей, но загрязняются другими [115].

Для отделения платиновых металлов и золота от неблагородных металлов можно применять цинк [673]. С этой целью слабокислый раствор, содержащий хлориды металлов, обрабатывают химически чистой цинковой пылью при энергичном перемешивании раствора, которое продолжают до полного восстановления трехвалентного железа в двухвалентное. После этого прибавляют еще 1 г цинковой пыли и раствор нагревают до кипения при непрерывном перемешивании.

Если в растворе находится иридий, не полно восстанавливающийся цинком в серноокислой среде, то прибавляют порошок магния, раствор охлаждают до 60°, избыток цинка растворяют в соляной кислоте, а осадок благородных металлов промывают горячей водой до исчезновения реакции на ион хлора. Для отделения платиновых металлов от золота может применяться кадмий [435].

Каломель в солянокислой среде отделяет платину и палладий от иридия, родия, рутения, железа, меди и никеля [49].

Муравьиную кислоту применял Дюпарк [33] для отделения платины и палладия от никеля, железа и большей части меди, которая соосаждается с платиной и палладием. Для отделения платиновых металлов от меди и железа применяют муравьиную кислоту и уксуснокислый аммоний [25]. Н. С. Селиверстов [110] предложил отделять платину и палладий от меди, железа и никеля продуктами окисления серы, которые образуются при взаимодействии сульфидных медно-никелевых руд с концентрированной серной кислотой. Комплексные гексахлориды рутения, родия и палладия количественно восстанавливают порошкообразной медью [150]. Соединения рутения можно цементировать порошком никеля.

### Отделение платиновых металлов в виде сульфидов

Для концентрирования платиновых металлов может применяться сплавление некоторых материалов, например шпейзов, с сернистым натрием. Шпейзы, или арсениды и антимониды ряда металлов — хорошие коллекторы платиновых металлов. Белый шпейз содержит мышьяк, медь, свинец, никель, олово, сурьму, железо и благородные металлы — золото, серебро, платину, иридий, родий, рутений и осмий.

Если такой материал многократно сплавлять с сернистым натрием, происходит расслаивание плава на топ и боттом [249]. Топ содержит сульфиды мышьяка, сурьмы и олова,

а также сульфиды железа, платины, иридия, родия, рутения и осмия и немного золота.

Сероводород в солянокислой среде осаждает как сульфиды платиновых металлов, так и сульфиды четвертой и пятой аналитических групп. Соосаждаются с платиновыми металлами сульфиды железа и других элементов. После прокаливания смеси сульфидов в токе водорода можно отделить некоторые неблагородные металлы от платиновых металлов. Например, можно извлечь железо соляной кислотой, а медь — разбавленной азотной. Но следует иметь в виду, что азотная кислота, например, извлекает частично родий и платину, в то время как иридий полностью отделяется от меди обработкой азотной кислотой. Медь иногда извлекают из смеси сульфидов перекисью водорода, но при этом частично переходят в раствор и платиновые металлы.

Действие перекиси натрия на платиновые металлы см. [485].

Для отделения платиновых металлов от неблагородных была предложена тиомочевина [617], образующая с серноокислыми растворами платиновых металлов комплексные соединения, разлагающиеся при нагревании с образованием осадка сульфидов. Большинство неблагородных металлов в этих условиях не осаждается.

#### **Отделение платиновых металлов от селена, теллура, мышьяка и сурьмы**

Шоллер и Пауелл [673] рекомендуют отделять селен и теллур от платиновых металлов насыщением солянокислого раствора, содержащего эти элементы, сернистым газом. При этой операции вместе с селеном и теллуrom осаждается небольшое количество золота, если оно присутствует в растворе. Осадок селена и теллура, полученный восстановлением их соединений сернистым газом, переносят на стеклянный фильтр и промывают сначала HCl (1 : 1), затем горячей водой. Осадок растворяют в азотной кислоте (1 : 1). При этой операции золото остается в осадке. Если раствор окрашен, значит в растворе присутствует палладий. В этом случае раствор выпаривают досуха, сухой остаток растворяют в 3%-ной соляной кислоте, а палладий осаждают спиртовым раствором диметилглиоксима.

Спирт удаляют кипячением, остаток диметилглиоксима разлагают бромной водой, а селен и теллур переосаждают сернистым газом. В фильтрате остаются платиновые металлы, сульфитные комплексы которых разрушаются выпариванием раствора досуха. Затем производят обработку бромной водой и кипячение раствора для удаления избытка брома.

С целью отделения платиновых металлов от мышьяка, сурьмы, селена и теллура можно производить сплавление с едким кали или едким натром. Плав растворяют в воде и водный раствор обрабатывают гидразином. После такой обработки арсениды, антимониты, селениты и теллуриды остаются в растворе.

Платиновые металлы можно отделить от селена, теллура, мышьяка и сурьмы нагреванием в токе сухого хлора с последующим восстановлением в токе водорода. Для определения смесь сухих веществ смешивают с хлористым натрием и нагревают в токе хлора. Нелетучий остаток содержит растворимые в воде натриевые соли комплексных хлоридов платиновых металлов и нелетучие хлориды неблагородных металлов.

Хлорированную смесь растворяют в воде и обрабатывают нитритом натрия. Если после обработки нитритом натрия остается черный осадок, то его следует прокалить, восстановить в токе водорода, смешать с хлористым натрием и вновь нагревать в токе хлора. Можно обрабатывать смесь соединений, содержащих мышьяк, сурьму, селен и олово, концентрированной серной кислотой. После этого раствор обрабатывают концентрированной соляной или бромистоводородной кислотой до паров серного ангидрида. После удаления неблагородных металлов сернокислый раствор выпаривают с хлорной кислотой для разложения хлоро- или бромосоединений платиновых металлов (теллур при этих условиях не удаляется).

#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУТЕНИЯ В КОНЦЕНТРАТАХ

Н. К. Пшеницын и И. А. Федоров [91] разработали метод определения рутения в продуктах переработки медно-никелевых руд без выделения рутения в виде его четырехоксида. Метод представляет практический интерес, так как не всегда под руками у работающего имеется аппарат для получения четырехоксида рутения. Кроме того, четырехокись рутения ядовита. Она раздражает дыхательные пути и у некоторых людей вызывает заболевание кожи.

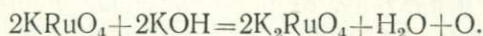
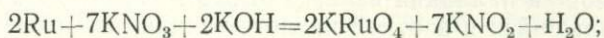
Продукты переработки медно-никелевых руд или так называемые концентраты, как известно,— сырье для получения платиновых металлов; они всегда содержат значительные количества меди, никеля, железа, свинца и кремневой кислоты.

Кроме продуктов переработки медно-никелевых руд по методу Н. К. Пшеницына и И. А. Федорова, рутений можно определить в нерастворимом остатке после обработки концентрата царской водкой, в продуктах, полученных в результате сплавления нерастворимого остатка со свинцом, и в шлаках, которые получают после сплавления нерастворимого остатка

со свинцом. При навесках концентрата от 2 до 5 г ошибка в определении рутения приведенным методом колеблется от 0,22 до 0,28%.

Для определения рутения в перечисленных выше материалах прежде всего производят предварительное обогащение с целью удаления неблагородных металлов. Особенно важно удалить свинец и кремневую кислоту, которые при окислительной плавке переходят в щелочной плав. Не менее важно освободить анализируемый материал от меди и никеля. Операции отделения неблагородных металлов от платиновых металлов или обогащение проводят в следующей последовательности. Прежде всего удаляют медь и никель. Для этой цели анализируемый образец обрабатывают серной кислотой. После удаления меди и никеля удаляют свинец. Для этого анализируемый образец обрабатывают уксуснокислым аммонием, который переводит серноокислый свинец в уксуснокислый. Затем анализируемый образец прокачивают для того, чтобы избежать побочных окислительных процессов при окислительной плавке. Кремневую кислоту удаляют отдымливанием с плавиковой кислотой.

После удаления неблагородных металлов рутений переводят в растворимое состояние многократным сплавлением со щелочами и окислителями. При сплавлении с едким кали и нитратом калия рутений переходит сначала в перрутенат калия, затем — в рутенат калия, что можно выразить следующими уравнениями реакций:

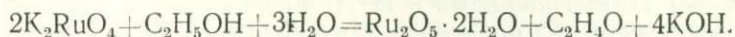


Для определения рутения 1 г нерастворимого остатка три раза сплавляют с 8 г KOH и 2,5 г KNO<sub>3</sub> в серебряном тигле при температуре красного каления. Каждое сплавление длится 1,5—2 часа с периодическим перемешиванием сплава никелевой палочкой.

Плав растворяют в воде и быстро фильтруют через стеклянный фильтр. Бумажные фильтры и длительное стояние раствора рутената вызывают образование нерастворимого осадка гидроокисей рутения.

Щелочные фильтраты, полученные в результате трех сплавлений, объединяют с выпавшим осадком и восстанавливают спиртом при нагревании на водяной бане.

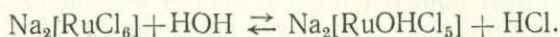
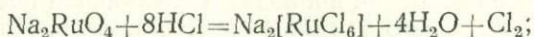
Процесс восстановления можно выразить следующим уравнением реакции:



Осадок гидроокиси рутения отфильтровывают, промывают водой, восстанавливают в токе водорода и охлаждают в токе углекислого газа. Полученный таким образом рутений может содержать благородные металлы.

Для отделения платины от рутения Н. К. Пшеницын и И. А. Федоров [91] рекомендуют поступать следующим образом.

Рутенат натрия, полученный после сплавления с содой и селитрой, восстанавливают соляной кислотой. При этом имеют место следующие реакции:



В растворе может содержаться платина, извлеченная из тигля или анализируемого материала. Хлориды платины восстанавливают каломелью до металла, при этом основная часть рутения остается в растворе, но часть его восстанавливается каломелью.

Поэтому осадок высушивают, прокаливают, сплавляют с содой, плав растворяют в разбавленной соляной кислоте и раствор восстанавливают каломелью.

Осадок платины отфильтровывают, и фильтрат присоединяют к основному рутениевому раствору, из которого рутений осаждают, как указано выше.

Серебро и палладий извлекают азотной кислотой (1 : 3). Не растворившийся в азотной кислоте осадок, содержащий рутений, иридий и платину, отфильтровывают, промывают водой и прокаливают. Остаток сплавляют с 10-кратным количеством соды в платиновом тигле при 900°. После охлаждения плав растворяют в воде, осторожно обрабатывают разбавленной соляной кислотой до кислой реакции, нагревают и отфильтровывают от нерастворимого остатка, который вновь сплавляют с содой. Солянокислые фильтраты объединяют, и фильтрат, содержащий  $\text{K}_2[\text{RuOHCl}_5]$ , восстанавливают цинком и магнием. Металлический рутений с небольшим количеством платины, извлеченной частично из анализируемого материала, а частично из тигля, промывают водой, восстанавливают в токе водорода и охлаждают в токе углекислого газа.

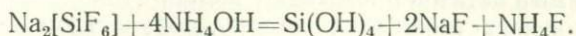
#### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУТЕНИЯ В ШЛАМАХ И ШЛАКАХ

Определение платиновых металлов в шламах и шлаках и разделение Pt—Me изучали Н. К. Пшеницын с сотрудниками [86—90]. Н. К. Пшеницын и И. А. Федоров разработали количественный метод определения рутения в шламах [91].

Для определения рутения шлам обрабатывают уксуснокислым аммонием, содержащим уксусную кислоту. При этом свинец, медь и никель частично переходят в раствор, и вес шлама уменьшается на 60—65%.

Кремневую кислоту удаляют плавиковой кислотой.

Если соли кремнефтористоводородной кислоты не удалены полностью, то кремневая кислота при промывании аммиаком осаждается вновь, так как наблюдается следующая реакция:



Для удаления серебра материал обрабатывают аммиаком, содержащим уксуснокислый аммоний. Затем из кислого раствора магнием восстанавливают медь и частично перешедшие в раствор палладий и родий. Платину, палладий и золото извлекают царской водкой, а родий, иридий и рутений остаются в нерастворимом остатке. Из солянокислого раствора платину, палладий и золото восстанавливают каломелью. Раствор после их отделения обрабатывают магнием для извлечения родия и рутения. Нерастворимый остаток и магниевый цементат подвергают сплавлению с содой, при этом рутений почти полностью переходит в плаву. После растворения плава в соляной кислоте рутений определяют обычными методами.

Если в растворе хлоридов рутения обнаруживают родий, то раствор хлоридов обрабатывают нитритом натрия, благородные металлы осаждают щелочью в виде гидроокисей, а рутений и родий выделяют из солянокислого раствора магнием.

Цементат присоединяют к остатку, содержащему иридий и родий, сплавляют с 20%-ным по весу количеством серебра под бурой. Серебряный королек обрабатывают азотной кислотой.

После извлечения рутения сплавлением с содой взвешивают сумму родия и иридия.

Н. К. Пшеницын и П. В. Симановский [86а, б] предложили извлекать никель из шламов ледяной уксусной кислотой, содержащей 3% перекиси водорода. Дальнейшие исследования показали, что при этом затрачивается слишком много времени и никель не извлекается полностью.

Для определения рутения 5 г плава обрабатывают 33%-ным раствором уксуснокислого аммония, содержащего уксусную кислоту. Нерастворимый осадок промывают этим же раствором, слабо прокаливают и обрабатывают 10%-ным раствором серной кислоты при нагревании. Осадок промывают тем же раствором и фильтр с осадком сжигают. Прокаленный осадок обрабатывают несколькими миллилитрами плавиковой кислоты (1:1) с добавлением нескольких капель

концентрированной соляной кислоты. Выпаривание повторяют 3—4 раза. Сухой остаток смачивают горячей водой, содержащей немного соляной кислоты, переносят на фильтр и промывают водой, подкисленной соляной кислотой.

Фильтраты, полученные после всех обработок, объединяют и обрабатывают магниевой стружкой. Магниевый цементат прокаливают, окислы металлов растирают в порошок и раствором углекислого аммония и аммиака извлекают медь. Нерастворимый остаток промывают водой, прокаливают и присоединяют к нерастворимому остатку, полученному после обработки плавиковой кислоты. Смесь нерастворимых остатков прокаливают в токе водорода, охлаждают в токе углекислого газа и растворяют в царской водке [1 : 3]. Осадок промывают водой, подкисленной соляной кислотой. Раствор выпаривают с соляной кислотой для удаления окислов азота и обрабатывают каломелью. Фильтрат обрабатывают магнием. Магниевый цементат присоединяют к не растворимому в царской водке остатку, а смесь нерастворимых остатков сплавляют с содой. Плав растворяют в воде и обрабатывают соляной кислотой. Рутений определяют в солянокислом растворе обычными методами.

При определении рутения в шлаках навеску анализируемого материала обрабатывают соляной кислотой (1 : 3). Солянокислый раствор отфильтровывают от нерастворимого остатка и выпаривают с небольшим количеством концентрированной серной кислоты до паров серного ангидрида [91].

Продукт выпаривания растворяют в воде и отделяют от осадка, состоящего из сернокислого свинца и кремневой кислоты. В фильтрате платиновые металлы восстанавливают цинком и присоединяют к нерастворимому остатку, полученному при обработке шлака соляной кислотой.

В нерастворимом остатке платиновые металлы разделяют по методу Н. К. Пшеницына и И. А. Федорова [91]

Определение рутения в оловосодержащих материалах см. [121].

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУТЕНИЯ В ОСМИСТОМ ИРИДИИ

Осмистый иридий часто находится в природе вместе с сырой платиной; он содержит все платиновые металлы и золото. В русской сырой платине содержится около 2% осмистого иридия. Для определения рутения Аояма [151] предлагает сплавлять тонкоизмельченный осмистый иридий с цинком, полученный сплав растворять в соляной кислоте и отгонять четырехокись осмия током кислорода. Остаток после отгонки четырехоксида осмия предложено сплавлять с едким натром и нитратом натрия и из раствора рутената натрия выделять гидроксид рутения. При анализе осмистого иридия другими

методами рутений обнаруживается в растворе, из которого отгоняют четырехокись осмия, в хлороиридате аммония, в растворе после отделения хлороиридата аммония и в осадке после выделения суммы металлов цинком. Рутений выделяют в виде сульфида,  $(\text{NH}_4)_2[\text{RuOHCl}_5]$  и металла [628]. Описание методов определения рутения в осмистом иридии см. [16, 173, 579, 752a].

Аналогично осмистому иридию производится анализ минерала лаурита, состоящего главным образом из сульфидов рутения и осмия и не растворяющегося ни в кислотах, ни в царской водке [242]. Для того чтобы перевести лаурит в растворимое состояние, можно поступать так же, как с осмистым иридием, который анализируют, например, так.

Тонко измельченную смесь, состоящую из осмистого иридия, цинка и перекиси натрия, вносят в расплавленный едкий натр. После 30-минутного нагревания охлажденный плав вносят в одиннадцатикратное количество воды. Осадок отфильтровывают и промывают разбавленным раствором гипохлорита натрия. При этом в растворе остаются соединения рутения, осмия и большая часть иридия. Через полученный щелочной раствор пропускают ток хлора сначала при 20°, затем при 70°. При этом процессе отгоняется смесь четырехокисей осмия и рутения. Одним из методов, приведенных выше, можно отогнать сначала четырехокись осмия, затем четырехокись рутения. Четырехокись осмия поглощают 9—12%-ным раствором аммиака, содержащим едкий натр. Из щелочного раствора осмий выделяют алюминиевой стружкой, осадок промывают 5%-ным раствором серной кислоты, высушивают и прокаливают в токе водорода. Четырехокись рутения поглощают соляной кислотой, раствор выпаривают досуха, а рутений выделяют магнием. Иридий определяют в нерастворимом остатке после растворения сплава в воде и в щелочном растворе после отделения четырехокисей осмия и рутения. Иридий можно выделять в виде малорастворимого хлороиридата аммония. Определять рутений в осмистом иридии можно также следующим методом [628].

1 г осмистого иридия сплавляют в никелевом тигле с 2 г нитрата калия и 1 г едкого кали. Смесь нагревают до красного каления в течение часа с 10-минутными интервалами. Горячий плав выливают на железную пластинку, охлаждают, обрабатывают холодной водой и оставляют на 3—4 часа. К щелочному раствору приливают азотную кислоту до прекращения выделения коллоидного осадка, затем раствор переносят в перегонный аппарат, прибавляют остальное количество  $\text{HNO}_3$  и отгоняют четырехокись осмия. (Азотной кислоты берут в два раза больше, чем нужно для нейтрализации едкого калия, взятого для сплавления.) После добавления всей

азотной кислоты раствор нагревают. Появление кристаллов в конденсационной трубке указывает на образование четырехокси осмия; отгонку продолжают до тех пор, пока не перегонят третью часть объема раствора.

Не растворившийся в азотной кислоте осадок, содержащий окислы иридия, родия, рутения и осмия, кипятят 20 мин. с избытком соляной кислоты, затем добавляют азотную кислоту, а осмий вновь отгоняют в виде четырехокси. Раствор после выделения четырехокси осмия выпаривают на водяной бане досуха, сухой остаток выщелачивают водой до тех пор, пока не перестанет появляться окраска. Водный раствор выпаривают, фильтруют и обрабатывают насыщенным раствором хлористого аммония, которого берут примерно в пять раз больше навески осмистого иридия. Через 24 часа выделяются черные кристаллы  $(\text{NH}_4)_2[\text{IrCl}_6]$ , содержащие хлориды платины и рутения. Кристаллы промывают раствором хлористого аммония и спиртом, прокаливают 5 час. в двойном тигле, закрытом крышкой, 30 мин.— в открытом тигле и, наконец, в токе водорода. Содержимое тигля 30—40 мин. обрабатывают царской водкой (1:3) на водяной бане (при этой операции вся платина переходит в раствор). После выделения платины извлекают рутений. Для этого нерастворимый остаток обрабатывают свежеприготовленным раствором хлорноватистокислого калия или натрия при сильном встряхивании. Желтая окраска в гипохлоритном растворе указывает на присутствие рутения. Не растворившийся в гипохлорите иридий отфильтровывают и прокаливают в токе водорода.

Фильтрат после выделения иридия, содержащий хлористый аммоний, весь родий, часть рутения и следы иридия и платины, обрабатывают цинком и соляной кислотой. Осадок промывают подкисленной водой и после прокаливания в токе водорода 30 мин. сплавляют с десятикратным количеством кислого сернокислого калия. Плав выщелачивают водой и операцию сплавления повторяют. Из водного раствора сумму металлов выделяют цинком в солянокислом растворе. Родий обрабатывают царской водкой для удаления платины.

Раствор, содержащий Ru и Ir, нейтрализуют щелочью. Рутений и иридий осаждаются сернистым аммонием, если раствор обработать 10%-ной соляной кислотой до кислой реакции. Сульфиды восстанавливают водородом до металлов.

Рутений отделяют от иридия сплавлением с нитратом калия и едким кали с последующим растворением плава в воде и пропусканием хлора сначала в холодный насыщенный раствор, затем в раствор, нагреваемый на водяной бане. При этом рутений отделяют в виде четырехокси, которую поглощают раствором едкого кали, а образовавшуюся гидроокись рутения восстанавливают в токе водорода. Рутений можно

определять в осмистом иридии колориметрическим методом в присутствии осмия [36]. Метод основан на различной окраске комплексных хлоридов рутения и осмия. Определение можно вести непосредственно после сплавления осмистого иридия с перекисью натрия и обработки соляной кислотой. Метод не претендует на большую точность. Ошибка в определении колеблется от 3 до 15%. Анализ платиноиридиевых руд см. [502], аффинаж — [421].

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУТЕНИЯ В ОСТАТКАХ АФФИНАЖНОГО ПРОИЗВОДСТВА

Вестландом и Бимишем [751] описан метод определения микроколичеств шести платиновых металлов в остатках аффинажного производства. В начале процесса выделяют четырехокиси осмия и рутения. Окисление рутения и осмия в четырехокиси производят хлорной кислотой и перекисью водорода. Четырехокиси рутения и осмия разделяют перекисью водорода. После удаления четырехокиси осмия соединения рутения окисляют в четырехокись бромноватой кислотой. В растворе четырехокиси в соляной кислоте рутений определяют одним из фотометрических методов.

Для выделения четырехокисей в перегонную колбу (рис. 34) помещают анализируемый раствор, 5 мл концентрированной  $\text{HClO}_4$  и 10%-ный раствор перекиси водорода. Отгонку при  $115^\circ$  продолжают 15 мин. В приемные сосуды помещают по 15—40 мл раствора соляной кислоты (1:1), содержащего 5 мл 40%-ного раствора НВг. Раствор в первом приемном сосуде во время отгонки кипятят, затем охлаждают, прибавляют 25 мл воды, 5 мл 30%-ной перекиси водорода, и раствор вновь кипятят в течение 15 мин. Четырехокись осмия при этой операции полностью удаляется из раствора. Для восстановления четырехокиси рутения раствор разбавляют в три раза и кипятят до разложения перекиси водорода.

К раствору прибавляют бромноватую кислоту, полученную разложением бромата бария стехиометрическим количеством серной кислоты, после чего в течение 15 мин. проводят отгонку  $\text{RuO}_4$ , затем прибавляют еще порцию бромноватой кислоты и отгонку продолжают еще 15 мин.

В приемные колбы помещают 10 мл соляной кислоты (1:1) и 15 и 5 мл спиртового раствора соляной кислоты (1:1), рутений определяют колориметрически.

### АНАЛИЗ СЕРЕБРЯНОГО КОРОЛЬКА

Для выделения суммы платиновых металлов из природных или промышленных объектов последние часто собирают в серебряный королек. Для определения платиновых метал-

лов в серебряном корольке применяют различные химические методы анализа.

Для определения рутения в серебряном корольке можно поступать, например, так: обработать корольек сначала серной кислотой, потом азотной, затем царской водкой. При растворении в азотной кислоте серебро, палладий и часть платины переходят в раствор. При обработке царской водкой извлекается золото и большая часть платины. В нерастворимом остатке после таких обработок остаются иридий, родий, рутений и частично платина.

Нерастворимый остаток спекается с перекисью бария. После растворения спека в соляной кислоте, отделения сульфата бария и упаривания раствора с серной кислотой рутений окисляют в четырехокись, которую собирают в солянокислый раствор, содержащий спирт. Из солянокислого раствора рутений осаждают тионалидом или определяют методом потенциметрического титрования. В других случаях для определения платиновых металлов серебряный корольек обрабатывают кипящим однопроцентным раствором серной кислоты. Остаток промывают водой и растворяют в 250 мл азотной кислоты, разбавленной (1:2) сначала на холоду, затем при нагревании. Нерастворившийся остаток обрабатывают царской водкой, разбавленной (1:4) при 70—80°. Нерастворимый остаток, содержащий иридий, родий, рутений и частично платину, обрабатывают смесью горячих растворов гидроокиси аммония и азотнокислого аммония, прокаливают и восстанавливают в токе водорода. Восстановленные металлы растирают в агатовой ступке с шестикратным по весу количеством перекиси бария, переносят в фарфоровый тигель и 1—1,5 часа спекают при 850—900°. Содержимое тигля растворяют в 100—150 мл соляной кислоты (1:1) при нагревании в стакане, закрытом часовым стеклом. Раствор фильтруют через плотный фильтр, а осадок промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. Если нерастворимый остаток содержит черные включения, спекание произошло неполно. В этом случае осадок прокаливают, восстанавливают в токе водорода и спекают вновь.

Солянокислый раствор, содержащий рутений, родий, иридий и платину, нагревают до кипения и небольшими порциями при помешивании прибавляют серную кислоту для осаждения серноокислого бария. Раствор с осадком оставляют на 2—3 часа в теплом месте, серноокислый барий отфильтровывают через плотный фильтр и промывают горячей водой, подкисленной соляной кислотой. К фильтрату прибавляют 1—2 мл концентрированной серной кислоты, раствор упаривают досуха для удаления следов соляной кислоты и перевода платиновых металлов в сульфаты. Смесью сульфатов растворяют

в минимальном количестве воды. Из сернокислого раствора рутений выделяют в виде четырехоксида.

Если рутений окисляют броматом натрия, то четырехокись рутения поглощают разбавленной (1:1) соляной кислотой, содержащей 2—3 мл спирта или насыщенной  $\text{SO}_2$ .

К солянокислому раствору хлоридов рутения прибавляют 0,5—1 г хлористого натрия, раствор выпаривают досуха. Сухой остаток растворяют в 200 мл воды. Концентрацию хлористого натрия доводят до 2%-ной, раствор подкисляют 4—5 каплями концентрированной соляной кислоты (уд. в. 1,19). К кипящему раствору по каплям прибавляют 1%-ный спиртовой раствор тионалида (0,23 г на 0,03 г Ru) и кипячение продолжают до полного осаждения рутения. Осадок промывают на фильтре горячей водой, фильтр с осадком помещают во взвешенный форфоровый тигель, а последний — в муфельную печь, нагретую до 900°. Следует иметь в виду, что при постепенном нагревании муфельной печи могут происходить механические потери рутения за счет перемешивания воздуха в печи.

Прокаленный в токе водорода металл переносят в стакан и обрабатывают 2%-ной соляной кислотой. Осадок переносят на фильтр и промывают водой, фильтр с осадком помещают в тот же тигель, прокаливают, восстанавливают в токе водорода и взвешивают.

#### АНАЛИЗ СПЛАВОВ, СОДЕРЖАЩИХ РУТЕНИЙ

Рутений образует сплавы с Li, Cu, Ag, Zn, В, Al, Sn, Pb, P, Mo, W, Re, Co, Ni и платиновыми металлами [327]. Введение в сплавы лития повышает твердость рутениевых сплавов [265]. Добавка рутения к железу понижает точки Кюри и оказывает влияние на магнитный момент [269].

С платиновыми металлами рутений дает сплавы в большом диапазоне концентраций, образуя непрерывный ряд твердых растворов [1]. Обычно в сплавы с платиновыми металлами вводят от 0,1 до 20% Ru. В отдельных случаях готовят сплавы, состоящие в основном из рутения. Например, сплав, содержащий 75% Ru, 17,5% W и 7,5% Ni, заменяет осмистый иридий [332]. Сплавы рутения с платиной, родием и палладием имеют практическое значение [164, 194, 311, 386, 686]. Добавка рутения к палладию повышает твердость палладия и улучшает свойства сплава. Сплав, состоящий из 95% Pd, 3% Rh и 2% Ru, имеет среднюю твердость. Сплав, состоящий из 95% Pd, 1% Rh и 4% Ru, считается уже твердым [764]. Рутений повышает твердость платины [75] и уменьшает размеры ее кристаллической решетки [1].

Свойства сплавов, содержащих рутений, изучались многими авторами [55, 75, 384, 494, 588, 763].

Сплавы, содержащие больше 3% Ru, не растворяются ни в каких кислотах. Для определения рутения в таких сплавах применяют методы, описанные для анализа руд и продуктов их металлургической переработки.

### Определение рутения в платино-иридиевых сплавах

Для определения рутения в платино-иридиевых сплавах анализируемый образец сплавляют с десятикратным количеством свинца [579]. Полученный королек растворяют в азотной кислоте и из раствора осаждают серноокислый свинец. Не растворимый в азотной кислоте остаток растворяют в царской водке и из полученного таким образом раствора осаждают платину в виде хлороплатината аммония. Не растворившийся в царской водке остаток сплавляют с селитрой и щелочью, плав растворяют в воде и раствор упаривают с концентрированной серной кислотой до паров серного ангидрида.

Сухой остаток растворяют в воде, раствор переносят в перегонную колбу, в которую для отгонки четырехоксида рутения прибавляют 10%-ный раствор бромата натрия в серную кислоту. Четырехокись рутения поглощает 6 N раствором соляной кислоты, раствор хлоридов рутения выпаривают досуха и сухой остаток растворяют в воде. Раствор подщелачивают едким натром, прибавляют сульфид натрия и муравьинокислый натрий. Затем прибавляют разбавленную серную кислоту и раствор кипятят. Выпавший осадок промывают 1%-ным раствором хлористого аммония, восстанавливают его в токе водорода и промывают плавиковой и азотной кислотами. Сухой остаток восстанавливают в токе водорода, а металлический рутений взвешивают. В растворе после отделения четырехоксида рутения определяют иридий.

### Определение рутения в палладиевых сплавах

Для перевода в раствор палладиевых сплавов, содержащих рутений, родий, иридий и платину, поступают так же, как при переводе в раствор платино-иридиевых сплавов.

Рутений и другие платиновые металлы определяют обычными методами после отделения основной массы палладия.

Шоллер и Пауелл [673] рекомендуют отделять палладий следующим образом.

Раствор хлоридов платиновых металлов упаривают до небольшого объема, прибавляют концентрированную азотную кислоту и нагревают. В результате реакции из раствора выделяются красно-коричневые кристаллы нитрата палладия. Горячий раствор отделяют от осадка и методом декантации

осадок промывают азотной кислотой. К азотнокислому раствору прибавляют концентрированную соляную кислоту для перевода нитрата палладия в хлорид, раствор вновь нагревают до прекращения выделения бурых паров окислов азота. Кристаллы хлорида палладия отфильтровывают через стеклянный фильтр и промывают. Фильтрат, содержащий рутений, родий, иридий, платину и небольшое количество палладия, упаривают почти досуха, прибавляют соляную кислоту, раствор кипятят до прекращения выделения бурых паров окислов азота. Из разбавленного солянокислого раствора палладий осаждают диметилглиоксимом (можно также хлорид палладия перевести в нитрат и осадить друкись палладия, которую затем прокаливают, а палладий переосаждают). В фильтрате после выделения палладия определяют остальные платиновые металлы. Рутений окисляют в четырехокись и определяют его весовым, объемным или фотометрическим методами.

Палладий можно отделить от других платиновых металлов диметилглиоксимом, но при большом количестве палладия получится слишком объемистый осадок, с которым неудобно оперировать.

Аткинсон и другие авторы [154] предложили определять палладий в сплавах объемным методом.

### Определение рутения в свинцовых сплавах

Определять рутений и другие платиновые металлы в свинцовом сплаве можно химическим методом или применять пробирный анализ с последующим анализом серебряного королька. Пробирный метод, по данным С. М. Анисимова, не дает хороших результатов для материалов, содержащих рутений. Если в свинцовом сплаве содержится много рутения, то сплав рекомендуется растворять в хлорной кислоте.

Определение рутения в свинцовом сплаве основано на применении хлорной кислоты вместо частично растворяющих рутений азотной кислоты и царской водки [715]. Хлорная кислота окисляет рутений и осмий в четырехокиси непосредственно из сплава их со свинцом и платиновыми металлами.

Если других платиновых металлов в свинцовом сплаве содержится много, то для выделения рутения в виде четырехокиси применяют комбинированный метод [715], который состоит в том, что сплав металлов платиновой группы со свинцом обрабатывают при нагревании хлорной кислотой в аппарате, приведенном на рис. 34. При этом часть рутения переходит в раствор, а часть остается в виде металла. Рутений, окислившись хлорной кислотой, отгоняют в виде

четыреокси. Нерастворившийся остаток отфильтровывают и на фильтре промывают горячей водой для удаления хлорной кислоты и перхлората свинца, который при сжигании осадка с фильтром может дать взрыв. Фильтр с осадком высушивают, прокаливают и сплавляют в никелевом тигле с перекисью натрия. Плав растворяют в воде и переносят в аппарат для получения четырехокси рутения (см. рис. 34), прибавляют едкий натр, и рутений окисляют в четырехокись. Для этого в колбу *A* через кран *c* пропускают азот со скоростью 2—3 пузырька в 1 сек. Через кран *B* в колбу *A* вводят хлор, который с избытком едкого натра образует гипохлорит натрия и хлористый натрий. Через 10—15 мин., в зависимости от скорости пропускания хлора, температура поднимается и начинается выделение пузырьков четырехокси рутения. Раствор кипятят 15 мин. Через воронку *A*<sub>1</sub> вводят еще 10 мл насыщенного раствора едкого натра и повторяют процесс отгонки, который в общей сложности продолжается 45 мин. Четыреокси рутения поглощают разбавленным раствором перекиси водорода. Содержимое приемных колб обрабатывают тионалидом, осадок прокаливают в токе водорода и взвешивают металл.

Благодаря свойству металлического рутения и фильтровальной бумаги растворяться в гипохлоритах можно перенести осадок с фильтром, не прокаливая, в перегонную колбу. Если на фильтре обнаруживают осадок серноокислого свинца, то от него следует освободиться обработкой насыщенным раствором уксуснокислого аммония.

В присутствии 30 г Pb из 10,56 и 11,96 мг Ru после отгонки с хлором, осаждения тионалидом и прокаливания регенерируют 10,56 и 11,97 мг Ru, что указывает на полную пригодность метода для количественного определения рутения в сплавах металлов платиновой группы со свинцом [715].

Гилкрист [303] указывает, что при окислении рутения хлорной кислотой из растворов, содержащих иридий, осаждается двуокись иридия, препятствующая количественному определению рутения.

### Определение рутения в урановых сплавах

Определять рутений в урановых сплавах, содержащих молибден, ниобий и цирконий, рекомендуется спектрофотометрическим методом, основанным на измерении светопоглощения раствором перрутената при 380 мкм [707].

Метод позволяет определить примерно 0,1% Ru и может применяться для определения рутения в минералах, сплавах и других материалах при содержании рутения в навесках от 0,1 до 12 мг.

Для определения рутения в материалах, не содержащих осмия, навеску, в которой определяют рутений, обрабатывают соляной кислотой, азотной кислотой и царской водкой. Нерастворимый остаток сплавляют с бисульфатом натрия. Если испытуемый материал содержит силикаты или минералы, требующие щелочной плавки, то образец сплавляют с карбонатом натрия. Плав растворяют в серной кислоте и переносят в реакционную колбу аппарата для получения четырехоксида рутения. Рутений окисляют до четырехоксида висмутатом натрия и хлорной кислотой в присутствии фосфорной и соляной кислот. Последняя предотвращает выделение молибдена из раствора. Четырехокись рутения поглощается раствором едкого кали, в результате последней реакции образуется перрутенат калия, абсорбционный максимум которого наблюдается при 380 *мк*.

Для определения рутения нерастворимый остаток после обработки кислотами помещают в платиновый тигель, высушивают при 950° и прокалывают в течение 30 мин. Тигель охлаждают и остаток сплавляют при 400° с бисульфатом натрия. Плав растворяют в воде и упаривают с серной кислотой до паров серного ангидрида.

В реакционную колбу для получения четырехоксида рутения помещают 5 капель концентрированной соляной кислоты, 1 г висмутата натрия, 1 *мл* фосфорной кислоты и 10 *мл* 70%-ной хлорной кислоты, в абсорбционные колбы помещают 2 *N* раствор едкого кали. Отгонку четырехоксида рутения при температуре кипения продолжают 30 мин. Содержимое поглотительных склянок разбавляют водой до 100 *мл*, а светопоглощение измеряют после стояния раствора в течение 30 мин.

Ларсен [474, 474а] показал, что для растворения сплавов, содержащих только уран и рутений, никакие окислительные смеси, кроме царской водки, не дают удовлетворительных результатов (избыток соляной кислоты не мешает растворению). Иногда для растворения рутения приходится применять дополнительную обработку гипохлоритом натрия.

Для определения рутения в урановых сплавах по методу Ларсена и Росса [474, 474а] сплав, содержащий до 5% Ru, растворяют в соляной кислоте и царской водке, взятых в отношении 4:1. Если рутений не растворяется, осадок отделяют от раствора, и рутений растворяется в щелочном растворе гипохлорита натрия. Щелочной раствор нейтрализуют соляной кислотой и присоединяют к основному раствору.

Для удаления нитратов производят упаривание с концентрированной серной кислотой до паров серного ангидрида, сухой остаток растворяют в воде, переносят в перегонный аппарат и обрабатывают 6 *N* серной кислоты и висмутатом натрия при кипячении в течение 5 мин. Четырехокись рутения

поглощают 2 N раствором едкого натра, содержащим гипохлорит натрия (на 15 мл 6 N NaOH 1 мл 5%-ного раствора гипохлорита натрия). В растворе измеряют поглощение света при 385 мк по сравнению с раствором реактива. Ошибка в определении рутения составляет 1,5—2%.

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРИМЕСЕЙ В АФФИНИРОВАННОМ РУТЕНИИ

В аффинированном рутении в качестве кондиционируемых примесей могут содержаться платина, палладий, родий, иридий, золото и неблагородные металлы, которые определяют спектральным или химическим методом. Для определения примесей платиновых металлов рутений спекают с перекисью бария, продукт спекания растворяют в соляной кислоте и серной кислотой отделяют серноокислый барий.

Хлориды переводят в сульфаты упариванием с концентрированной серной кислотой, и из серноокислого раствора в присутствии бромата натрия отгоняют четырехокись рутения, которую поглощают соляной кислотой. Рутений определяют весовым методом Гилкрита (гл. III). Раствор после отделения четырехокси рутения выпаривают с соляной кислотой. Из кипящего солянокислого раствора цинком и магнием осаждают сумму платиновых металлов. После промывания металлов и восстановления в токе водорода производят сплавление с персульфатом аммония до тех пор, пока плав не станет бесцветным. Плав растворяют в воде. При этом в раствор переходят палладий и родий. Палладий осаждают диметилглиоксимом. Фильтрат обрабатывают цинком в солянокислой среде. Осадок восстанавливают в токе водорода. Родий промывают водой, серной и плавиковой кислотами. Спектральным методом родий проверяют на присутствие рутения.

Нерастворимый остаток после отделения палладия и родия, содержащий иридий, платину и золото, обрабатывают царской водкой; при этом платина и золото переходят в раствор, иридий остается в нерастворимом остатке. Для разделения платины и золота солянокислый раствор обрабатывают при кипячении нитритом натрия, при этом осаждается золото. Осадок прокаливают, растворяют в царской водке, выпаривают с соляной кислотой, а золото осаждают 1%-ным раствором гидрохинона, прокаливают и взвешивают. Для определения платины нитритный раствор после отделения золота выпаривают с соляной кислотой до полного удаления окислов азота. Сухой остаток растворяют в воде, а платину осаждают каломелью. Сухой остаток прокаливают и взвешивают металлическую платину.

## СХЕМЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ РУТЕНИЯ В РАЗНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Рутений определяют в серебряном корольке или других материалах, содержащих платиновые металлы, по различным аналитическим схемам. В качестве примеров ниже приведены отдельные схемы выделения рутения в виде его четырехоксида, предложенные разными авторами.

Слова фильтрование, осадок и фильтрат в схемах не фигурируют.

Фильтрование условно заменяют знаком  $\overline{\quad}$ .

Осадки пишутся в левой части схем; фильтраты — в правой.

Газообразные вещества ( $\text{RuO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$ ) пишутся в левой части схем.

Н. о. — нерастворимый остаток.

Определение и разделение платиновых металлов см. [416, 421, 485, 575, 576].

### Схема 1

**Пробирно-химический метод выделения суммы платиновых металлов  
(по данным С. М. Анисимова, полученным от Н. К. Пшеницына)**

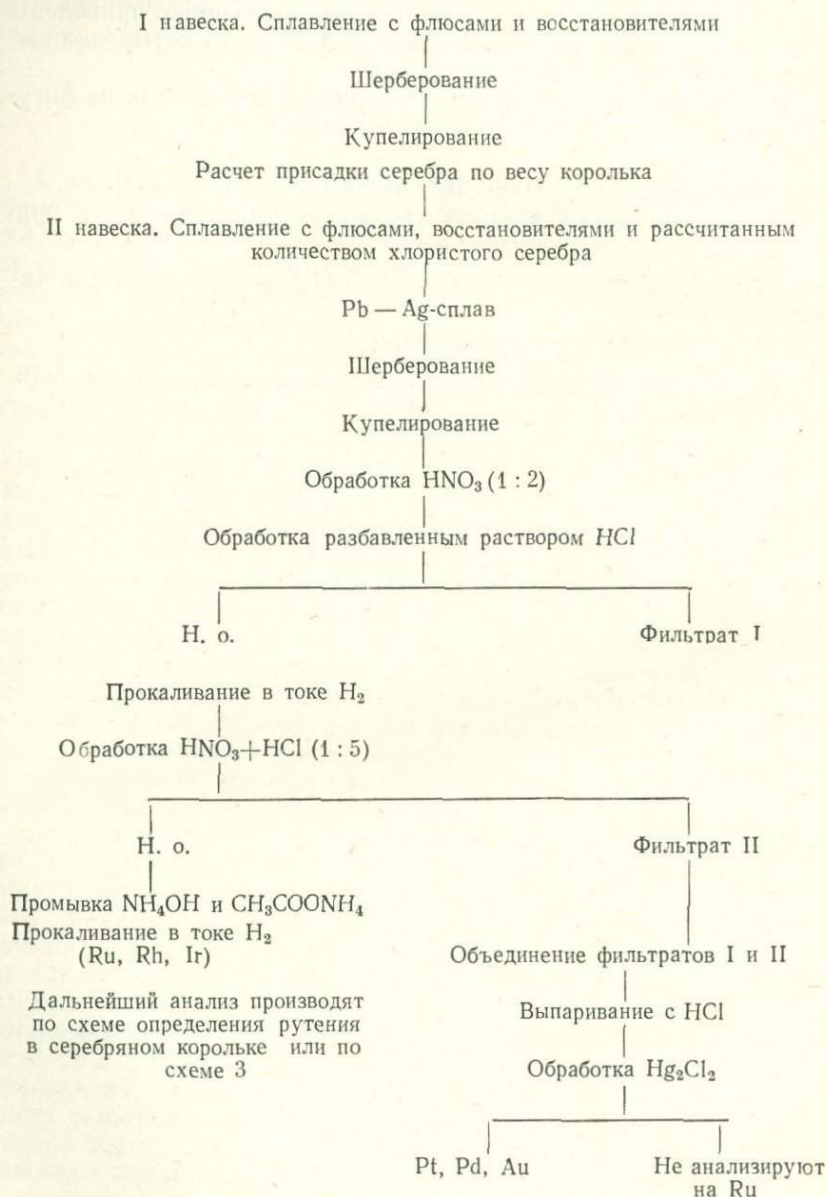
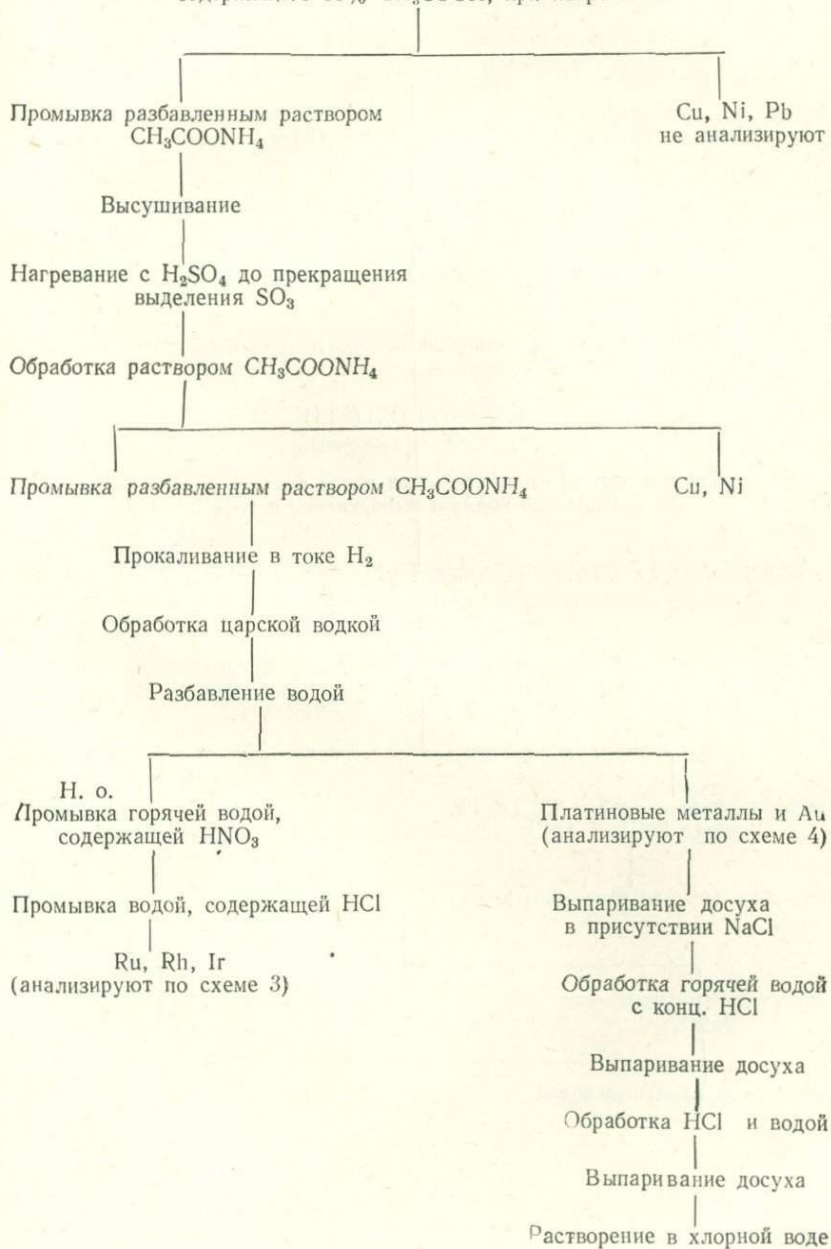


Схема 2

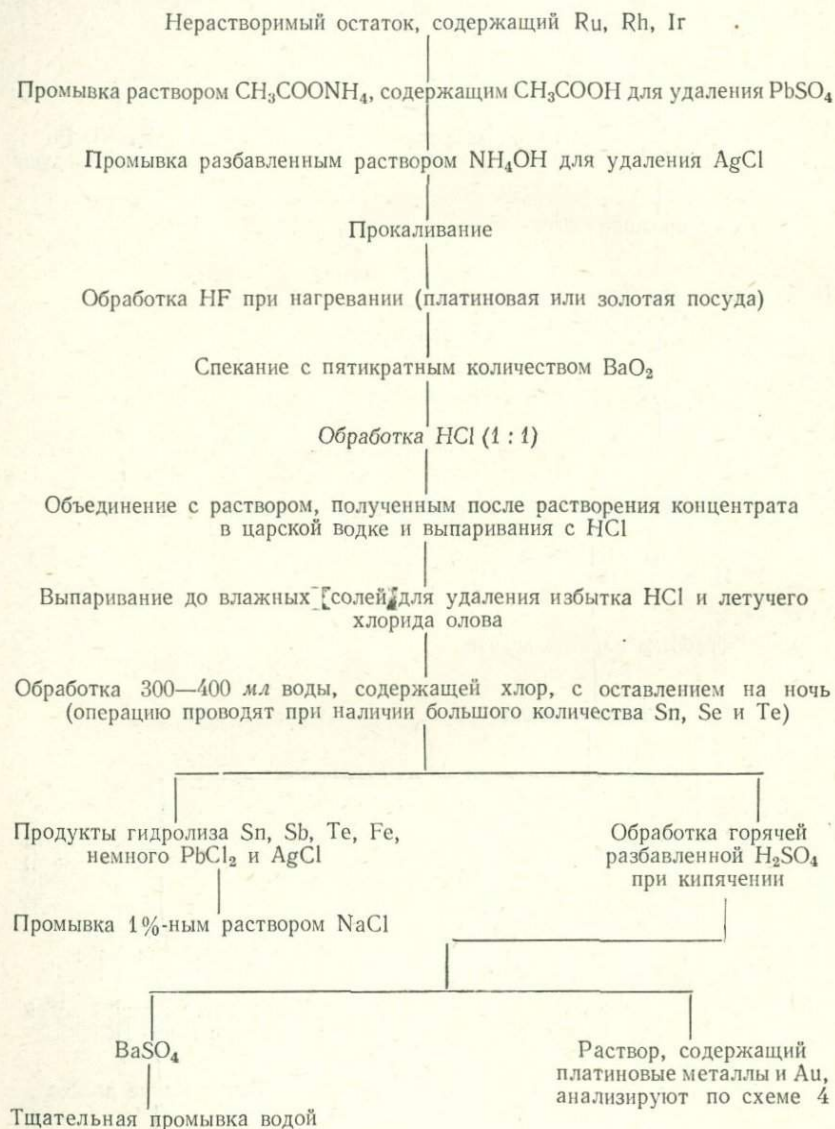
Обогащение медно-никелевого концентрата [99]

5 г концентрата обрабатывают 100 мл полунасыщенного раствора  $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ , содержащего 10%  $\text{CH}_3\text{COOH}$ , при нагревании



### Схема 3

Анализ не растворимого в царской водке остатка [99]



### Схема 4

#### Определение рутения в растворе, содержащем платиновые металлы и Au [99]

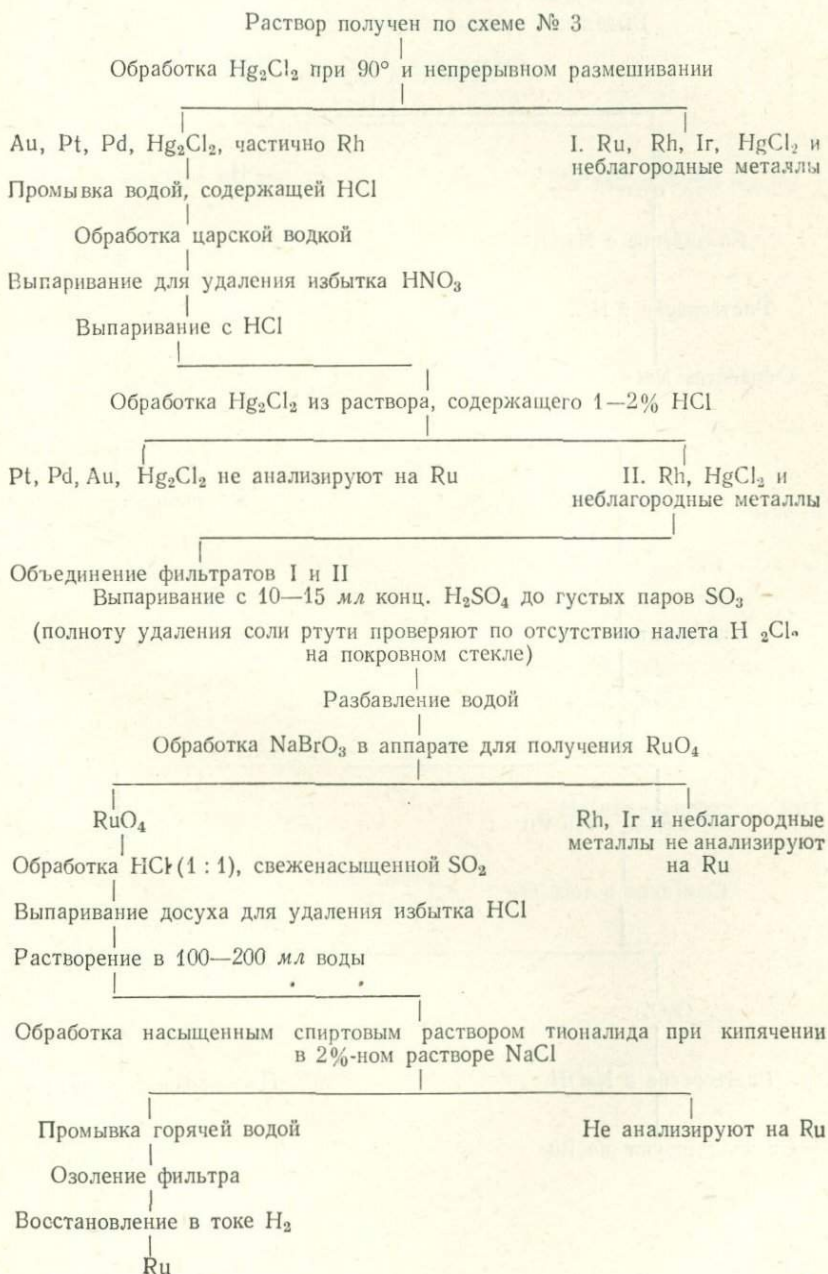


Схема 5

Определение рутения в рудах, отходах или остатках  
аффинажного производства [579]

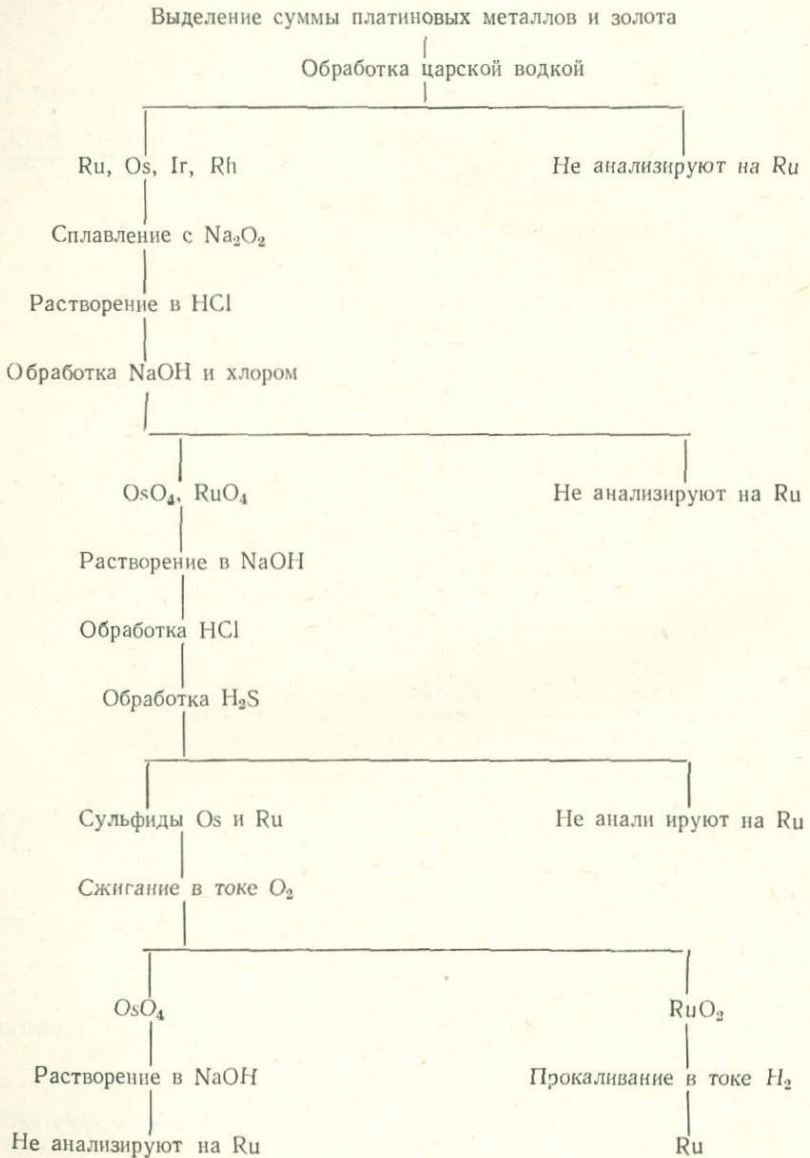


Схема 6

Определение рутения в концентратах [579]

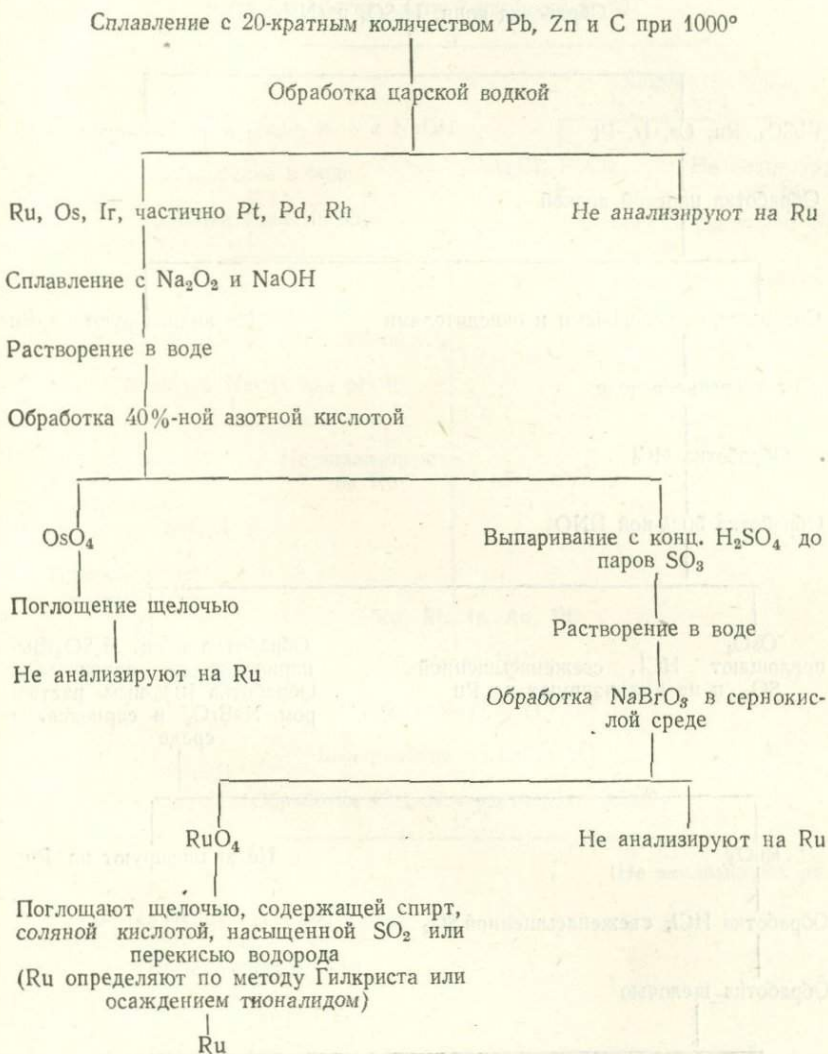


Схема 7

Определение рутения в свинцовом сплаве [579]

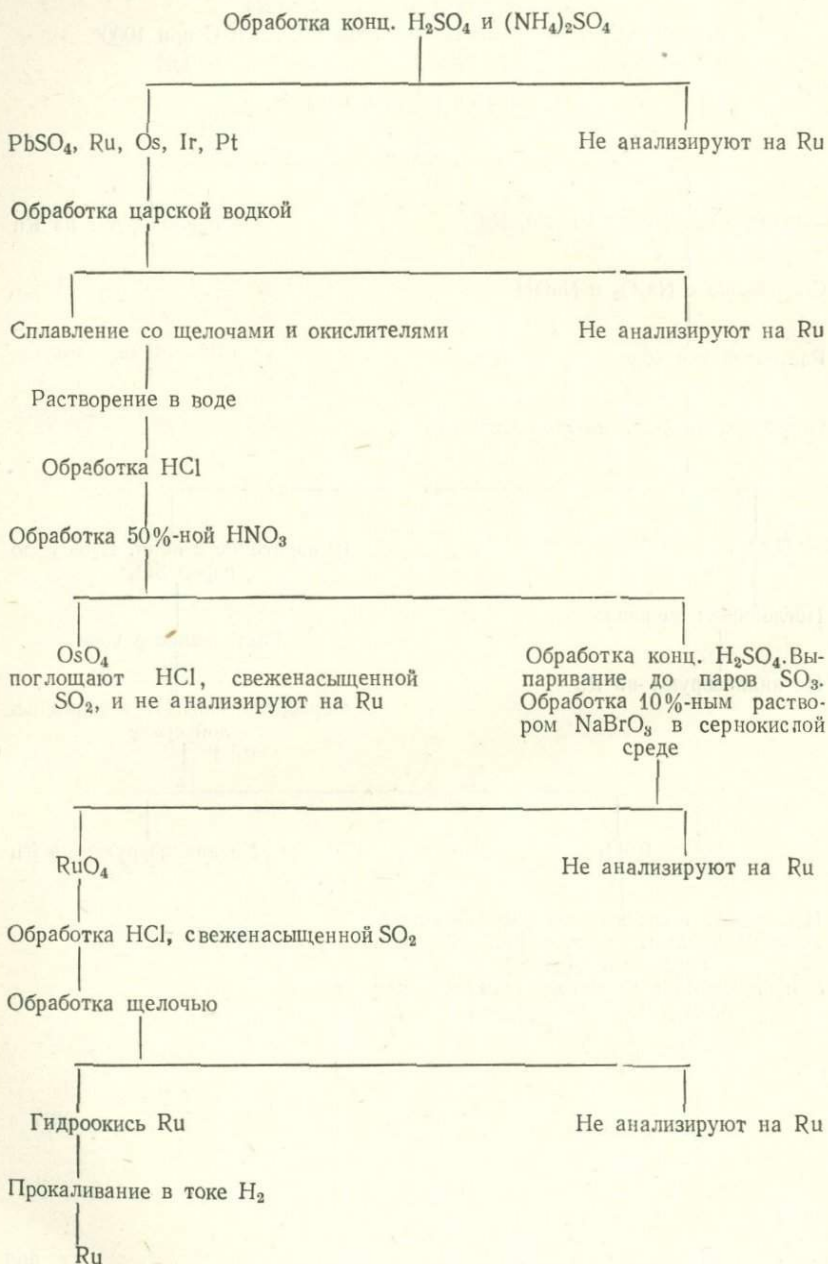


Схема 8

Определение рутения, осмия и серебра в серебряном корольке [681]

Обработка азотной кислотой (1 : 4)

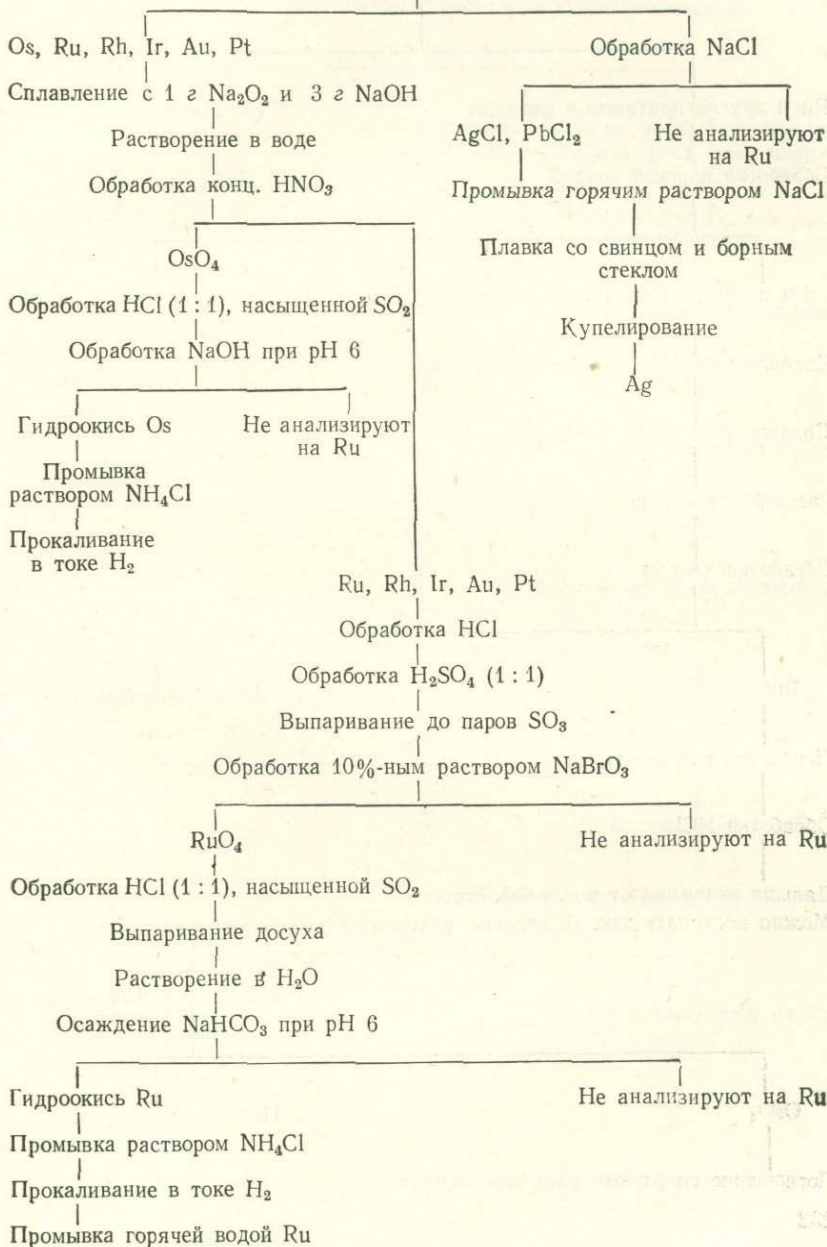


Схема 9

Определение рутения в серебряном корольке

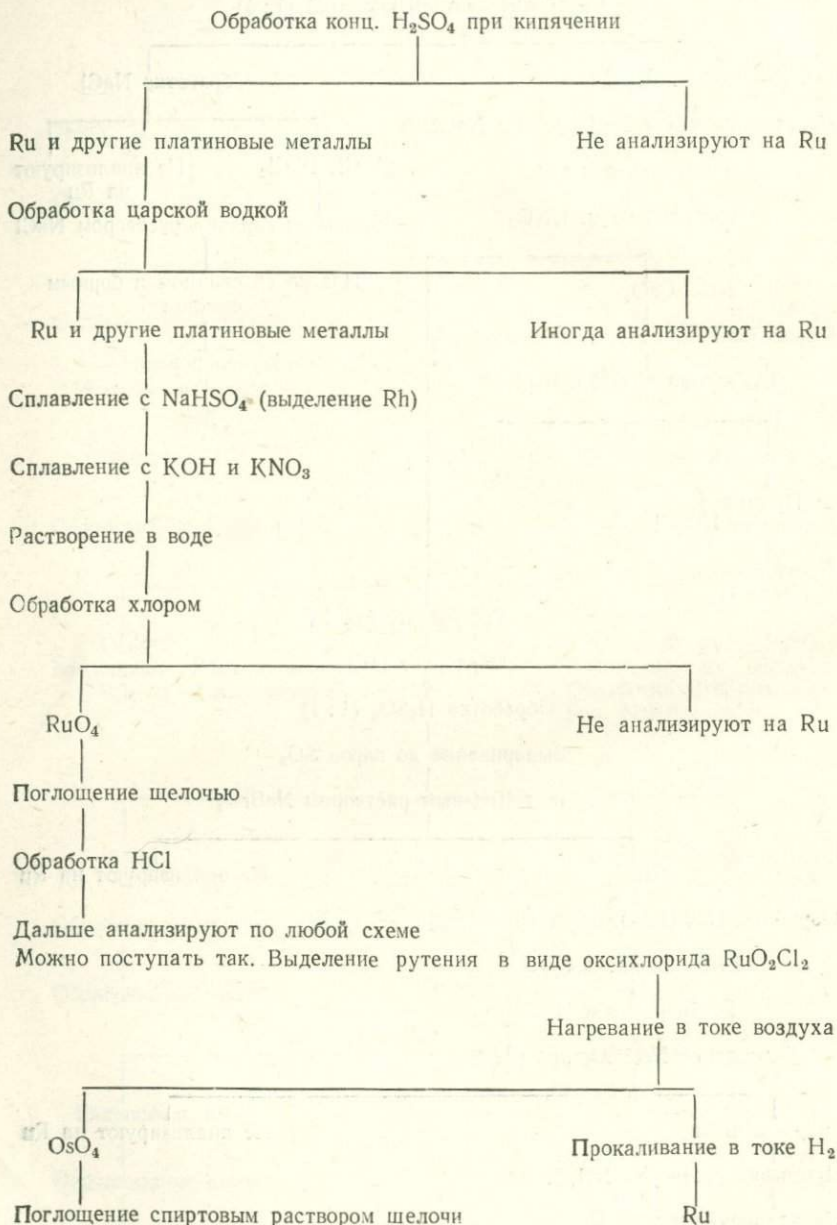
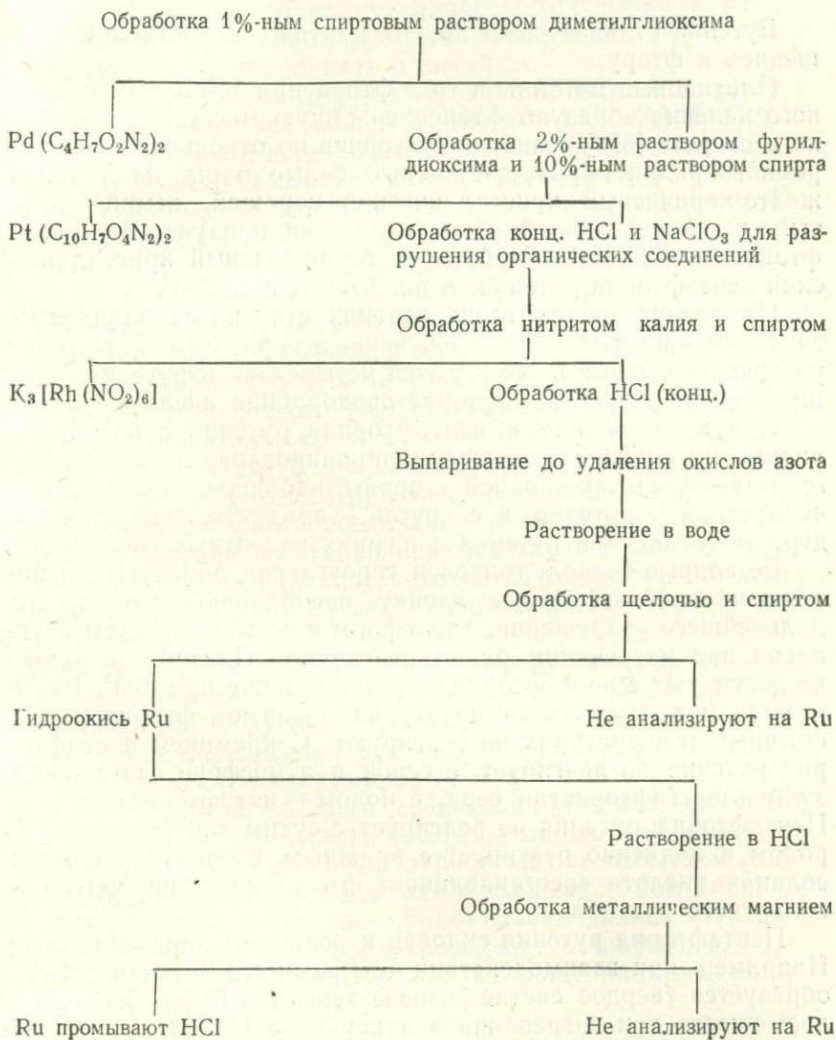


Схема 10

Определение рутения в смеси хлоридов платиновых металлов [141]



## ПРИЛОЖЕНИЕ

### Определение рутения во фторидах

Рутений отличается от других платиновых металлов отношением к фтору.

Платиновые металлы в токе фтора при температуре красного каления образуют фторсодержащую массу неопределенного состава [658]. Наиболее устойчив по отношению к фтору родий, иридий образует тяжелые белые пары, палладий — желто-коричневый кристаллический порошок, осмий — желтый, легко чернеющий кристаллический продукт. Рутений с фтором при 280—300° образует темно-зеленый кристаллический пентафторид рутения, т. пл. 101°, т. кип. 270°.

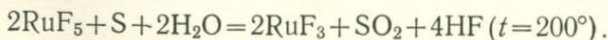
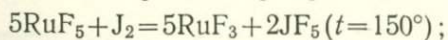
На воздухе пентафторид рутения становится оливковым, затем коричневым и, наконец, черным; при этом происходит увеличение объема и образуются четырехокись рутения, низшие окислы рутения и фтористоводородная кислота.

При взаимодействии пентафторида рутения с водой, по-видимому, происходит диспропорционирование пентавалентного рутения, так как, с одной стороны, наблюдается выделение четырехокиси рутения, а с другой, — продукты гидролиза содержат соединения рутения в низших валентных состояниях.

Безводные бензол, толуол и сероуглерод образуют на поверхности пентафторида пленку, предохраняющую его от дальнейшего разрушения, хлороформ и четыреххлористый углерод при нагревании бурно реагируют. Платина и золото не реагируют с пентафторидом рутения даже при 300°. Ртуть и медь при высоких температурах образуют фториды, при обычных температурах не реагируют. С кремнием пентафторид рутения не реагирует, с серой в атмосфере азота образуется шестифтористая сера, с иодом — пятифтористый иод. Пентафторид рутения не реагирует с сухим хлористым водородом и медленно реагирует с влажным, концентрированная соляная кислота восстанавливает его до хлоридов четырехвалентного рутения.

Пентафторид рутения склонен к реакциям присоединения. Например, при взаимодействии четырехокиси рутения с  $\text{BrF}_5$  образуется твердое светло-розовое вещество  $\text{RuF}_5 \cdot \text{BrF}_5$ , разлагающееся при нагревании в вакууме до 114° [371].

Трифторид рутения — темно-коричневый, устойчивый на воздухе кристаллический порошок, известный в двух аллотропических формах, которые получают в соответствии со следующими уравнениями реакций [156]:



Обе формы не растворимы в воде и в щелочах и разлагаются кипящими растворами серной и азотной кислот.  $\text{RuF}_3$  — может быть также продуктом разложения при  $120^\circ$  в вакууме соединения, полученного из металлического рутения и  $\text{BrF}_3$  [369]. Комплексные фториды рутения известны для валентных состояний рутения четыре, пять и шесть\*.

Для четырехвалентного рутения описаны калиевые, рубидиновые и цезиевые соли общей формулы  $\text{Me}_2[\text{RuF}_6]$  [608]\*\*.

Не растворимые в воде комплексные фториды четырехвалентного рутения, для которых измерены параметры кристаллической решетки, изоморфны фторидам четырехвалентной платины [608]. Комплексные фториды пятивалентного рутения соответствуют общей формуле  $\text{Me}[\text{RuF}_6]$ , где  $\text{Me} = \text{K}^+, \text{Cs}^+, \text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}$  и  $\text{Ag}^+$  [369, 742]; их получают фторированием рутения фтористым бромом в присутствии фторида щелочного металла [369]. Вайзе и Клемм получали эти соединения действием элементарного фтора на трихлорид рутения в присутствии хлоридов щелочного или щелочноземельного металла [742]. Авторы показали, что при таком способе получения основная масса продукта фторирования состоит из комплексного фторида пятивалентного рутения, содержащего небольшое количество комплексного соединения рутения в валентности 4. Фториды рутения восстанавливаются труднее хлоридов, и реактивы, восстанавливающие рутений из растворов его хлоридов, восстанавливают рутений из растворов его фторидов незначительно [742].

Особенность фторидов рутения состоит в том, что их нельзя восстановить в токе водорода, так как возгонка фтористых соединений рутения происходит раньше, чем восстановление. Для определения рутения во фторсодержащих соединениях применяют следующий метод [660].

Навеску фторсодержащего соединения рутения помещают в высушенную никелевую бомбу с хорошо пригнанными шлифами и материал два часа обрабатывают избытком натрия при  $400\text{—}500^\circ$ . Продукт реакции извлекают из бомбы спиртом. Спирт отгоняют, остаток обрабатывают водой, находящийся в осадке рутений отфильтровывают от раствора и отгоняют в виде четырехоксида одним из общепринятых методов (гл. IV).

### **Методы получения отдельных соединений рутения**

В данном разделе приведены методы получения отдельных соединений рутения, с которыми аналитикам часто приходится сталкиваться как при разработке новых аналитических

\* Существование фторида шестивалентного рутения не доказано [156].

\*\* Комплексные фториды родия получают сплавлением  $\text{K}_3[\text{Rh}(\text{NO}_2)_6]$  с  $\text{KHF}_2$  [607]. Получены также фториды четырехвалентного родия [741].

методов, так и при получении стандартных растворов, например для фотоколориметрических или других методов анализа. К таким соединениям относятся комплексные хлориды рутения, перхлораты рутения и другие соединения.

### I. Получение $K_2[RuONCl_5]$ или $K_4[Ru_2OCl_{10}] \cdot H_2O$

Для получения этого соединения можно применять разные методы.

а) Можно осадить гидроокись рутения из раствора рутената калия азотной кислотой или спиртом. Осадок растворить при нагревании в соляной кислоте и выделить соль хлористым калием или обработать KCl солянокислый раствор  $RuO_4$ , насыщенный хлором.  $K_2[RuONCl_5]$  — бурый кристаллический порошок. При медленном выделении из раствора получают смесь кубических и октаэдрических кристаллов темно-коричневого цвета с фиолетовым оттенком.

б) Для получения  $K_2[RuONCl_5]$  по другому методу 3 г рутения и 6 г хлористого натрия 1,5 часа обрабатывают током хлора в электрической печи при  $350^\circ$ . При  $300^\circ$  хлор начинает поглощаться реакционной смесью, при  $400^\circ$  продукт реакции возгоняется. Охлажденный в токе хлора продукт растворяют в 10 мл воды, раствор фильтруют через бумажный фильтр. Соединение выделяют из раствора хлористым калием и промывают насыщенным раствором хлористого аммония, спиртовым солянокислым раствором и абсолютным спиртом [212].

в) Для получения  $K_2[RuONCl_5]$  можно сплавить 2 г Ru, 12 г едкого кали и 4 г бертолетовой соли, сплав растворить, профильтровать раствор и обработать соляной кислотой. Раствор выпарить досуха, а остаток вновь обработать соляной кислотой. Выделившуюся из горячего раствора соль перекристаллизовать из соляной кислоты, насыщенной хлором, и промыть ледяной водой, спиртом и эфиром.

#### Получение $(NH_4)_2[RuCl_6] \cdot 0,5H_2O$

Для получения этой соли  $RuO_4$  поглощают дважды перегнанной 21%-ной соляной кислотой. Раствор выпаривают, насыщают хлором и соединение осаждают хлористым аммонием. Осадок промывают 95%-ным спиртом и высушивают над фосфорным ангидридом [212].

#### Получение $K_2[RuCl_6]$

Для получения этой соли раствор четырехоксида рутения в концентрированной соляной кислоте в течение 5 час. обрабатывают током хлора и хлористого водорода при нагревании

на водяной бане. Соединение осаждают насыщенным раствором хлористого калия в концентрированной соляной кислоте и промывают сначала соляной кислотой, насыщенной хлором, затем абсолютным спиртом [212, 456]. Можно получить это соединение из  $\text{H}_2[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]$  или ее солей и конц.  $\text{HCl}$  [146].

### Получение $\text{K}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$

Для получения этой соли 25 г  $\text{K}_2[\text{RuOHCl}_5]$ , 50 мл концентрированной соляной кислоты, 200 мл этилового спирта и 1000 мл воды нагревают в колбе с обратным холодильником до постоянного цвета. Раствор фильтруют, выпаривают на водяной бане до 200 мл, прибавляют 20 мл этилового спирта и вновь кипятят до постоянного цвета. Через несколько часов из раствора выпадают темно-красные кристаллы, которые отжимают фильтровальной бумагой и высушивают при  $120^\circ$  [212].

Этиловый спирт можно заменять паральдегидом, щавелевой кислотой, сахарозой, декстрозой, фенолом и пирокатехолом. Пропиловый, бутиловый и аммиловый спирты действуют медленно. Метиловый — очень медленно. Избыток и недостаток спирта замедляют восстановление. Можно восстанавливать хлористым оловом, гексахлорид которого с пентахлоридом рутения образует твердый раствор, амальгамой натрия, треххлористым титаном и иодистым калием [212].

Для получения  $\text{K}_2[\text{RuH}_2\text{OCl}_5]$  по другому методу 5,63 г трихлорида рутения растворяют в 130 мл воды и при нагревании на водяной бане к раствору прибавляют 8 г  $\text{KCl}$  в 30 мл воды [195] или к 3 г  $\text{K}_3[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$  в 12 мл воды прибавляют 9 мл концентрированной  $\text{HCl}$ , раствор выпаривают до 10 мл. Темно-красные иглообразные кристаллы промывают спиртом и эфиром и перекристаллизовывают из разбавленной соляной кислоты. Выход не количественный. Щавелевокислый калий количественно превращает полученную соль в исходный продукт [212]. Наконец, смесь металлического рутения с хлористым натрием обрабатывают  $\text{CCl}_4$  при  $550\text{--}600^\circ$ . Продукт хлорирования перекристаллизовывают из хлористого калия и  $\text{HCl}$  [240].

Методы получения и свойства хлоридов рутения см. [295, 398, 629, 636, 642, 768, 783].

### Получение $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и других хлоридов рутения

Хилл и Бимиш [376] считали, что металлический рутений полностью превращается в трихлорид сухим хлорированием при  $700^\circ$ . Продуктом реакции являются две аллотропических формы — черная и коричневая. Черная форма не реакционноспособна и плохо растворима в воде. Коричневая

форма — реакционноспособное, растворимое в воде вещество, соответствующее формуле  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Трихлорид рутения, выделенный из растворов, — черно-коричневое гигроскопичное соединение, часто содержащее в своем составе  $\text{RuCl}_4$  [212, 165]. Очистка трихлорида рутения от примеси тетрахлорида достигается электролизом, проводимым в определенных условиях [340]. Вода в трихлориде рутения удерживается настолько прочно, что ее нельзя удалить двухчасовым нагреванием в токе  $\text{HCl}$  при  $400^\circ$ . Соединение растворяется в ледяной воде, образуя сначала коричневый, затем зеленый раствор, не содержащий ионов хлора. При стоянии или нагревании цвет раствора изменяется в смарагдово-зеленый и в растворе обнаруживаются ионы хлора. Это указывает на постепенное взаимодействие трихлорида рутения с водой, что можно выразить следующим уравнением реакции:  $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = [\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  [338].

Раствор трихлорида рутения в  $0,1 N$   $\text{HCl}$  голубовато-зеленого цвета и содержит меньше одного иона хлора, осаждаемого  $\text{AgNO}_3$ , на один атом рутения. При нагревании раствор зеленеет, количество ионов хлора увеличивается и образуется то же соединение, что и при растворении трихлорида рутения в воде. При дальнейшем нагревании раствор из зеленого становится желтым, а отношение осаждаемого из внешней сферы хлора к рутению остается равным  $1:1$ .

Количество ионов хлора не увеличивается даже при двухчасовом кипячении трихлорида рутения в  $0,1 N$  растворе соляной кислоты. Электропроводность желтого и зеленого растворов колеблется от 112 до 120 обратных омов, что указывает на двухионный электролит. Было высказано предположение, что в зеленых и желтых водных и солянокислых растворах трихлорида рутения содержатся *цис*- и *транс*-изомеры  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$  [340]. Магнитный момент составляет 2,07 борновских магнетона. Магнитная сверхпроводимость понижается с повышением температуры [266].

$\text{RuOHCl}_3$  образуется в водно-спиртовом растворе трихлорида рутения. В случае выпаривания солянокислого раствора  $\text{RuO}_4$  при  $160^\circ$  получается  $\text{RuCl}_3\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , при более высокой температуре —  $2\text{RuCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . В вакууме над концентрированной серной кислотой получается красное растворимое в воде соединение  $\text{RuCl}_3\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , известное под названием красная кислота. Из спиртового раствора красной кислоты образуется соединение примерно того же состава, известное под названием зеленая кислота, окраска которой сохраняется в течение нескольких дней при концентрации  $1 \cdot 1000000$  [212].

## Получение раствора перхлората рутения (IV)

Для получения перхлората четырехвалентного рутения 1 г кристаллической четырехокси рутения растворяют в 50 мл 9 М хлорной кислоты (процесс ведут в токе азота). Затем раствор разбавляют до 6 М по хлорной кислоте и проводят электролиз при комнатной температуре. Электролиз закан-

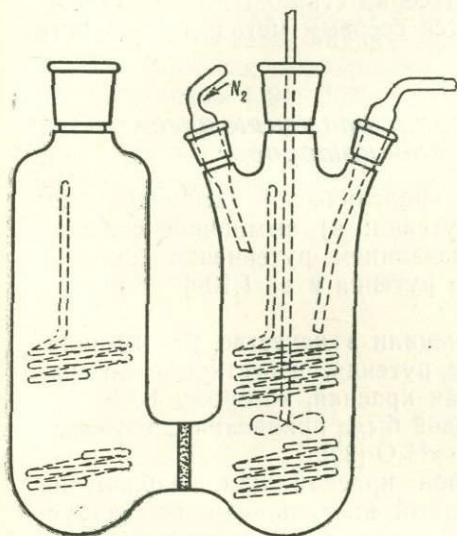


Рис. 35. Прибор для электролитического получения перхлората рутения (емкость 50—60 мл).

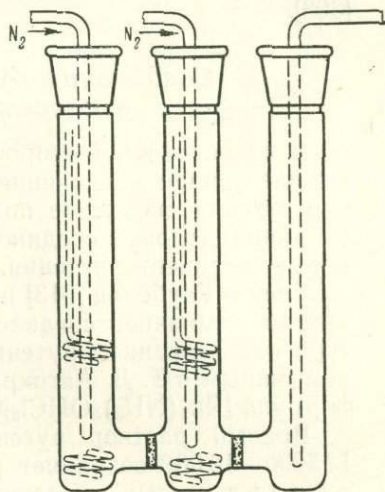


Рис. 36. Прибор для электролитического получения перхлората рутения (емкость 5—8 мл).

чивают при 0° и потенциале электрода 1,1 в. При более низкой концентрации хлорной кислоты легко образуются коллоидные растворы, при более высокой концентрации, например, в 9 М растворе хлорной кислоты, коллоидные растворы не образуются, но накапливаются ионы хлора. При повышении потенциала электрода до 1,3 в в осадок выпадает соединение, в котором валентность рутения больше четырех. По данным кулонометрического титрования четырехокись рутения в растворе 9 М хлорной кислоты восстанавливается в соединения четырехвалентного рутения при катодном потенциале 1,1 в [737]. Для получения перхлоратов рутения электролиз ведут в приборах, изображенных на рис. 35 и 36. Четырехокись рутения, полученную, например, окислением соединений рутения перманганатом калия в сернокислой среде, собирают в N-образную трубку, опущенную в жидкий азот. Взвешенные с точностью до  $\pm 5$  мкг количества четырехокси рутения

растворяют в разбавленной хлорной кислоте. Для отбора проб высушенный, взвешенный и нагретый капилляр погружают в кристаллическую четырехокись рутения. После взвешивания капилляр опускают в сосуд на 200 мл, содержащий 0,0114 М раствор хлорной кислоты.

Для проверки фотометрического метода определения рутения в растворе его четырехоксида в хлорной кислоте калибровочная кривая готовится из серии стандартных растворов, в которых рутений определяется весовым методом Гилкриста [303].

### **Соединения рутения, применяющиеся в качестве индикаторов**

В качестве индикаторов в аналитической химии применяют следующие соединения рутения: а) аммиачное соединение рутения, известное под названием рутениевая красная, б) дипиридиловые соединения рутения и в) 1,10-фенантролиновые соединения рутения.

Глеу и Гаубольд [313] применили в качестве редокс-индикатора аммиачное соединение рутения, известное в литературе под названием рутениевая красная, которому В. И. Горемыкиным и Т. Д. Автократовой была приписана следующая формула  $[\text{Ru}_2(\text{NH}_3)_8\text{ONCl}_2]\text{Cl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  [29].

Водный раствор рутениевой красной при разбавлении 1 : 5000—10 000 сохраняет розовый цвет, причем окраска устойчива в кислых и щелочных растворах. В кислом растворе рутениевая красная красного цвета, в щелочном — желтого. Чувствительность ее как редокс-индикатора в кислом растворе очень велика — 1 капля 0,001 М раствора  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  на 100 мл воды изменяет цвет индикатора из красного в желтый. Индикатор окисляется хлорным железом, а треххлористый титан восстанавливает желтую окраску в красную. Потенциал рутениевой красной в 1 N растворе серной кислоты равен 0,55 в [313].

Получение рутениевой красной, ее строение и свойства [318, 431, 558], а также ее применение в качестве красителя см. [368, 476, 525].

Штайгман, Бирнбаум и Едмонс [705] применили в качестве индикатора дипиридиловое соединение двухвалентного рутения, соответствующее формуле  $[\text{Ru}(\text{dipy})_3]\text{X}_2$  где dipy — молекула дипиридила.

Окислительный потенциал этого соединения равен 1,25 в [191]. Окраска индикатора изменяется из желтой в бесцветную при переходе из восстановительной среды в окислительную. Окислительный потенциал аналогичного соединения двухвалентного железа, изменяющий окраску из красной в голубую,

соответственно равен 1,14 *v*. Аналогичное соединение характерно для марганца [548].

Дипиридиловое соединение двухвалентного рутения было использовано в качестве индикатора при титровании оксалата натрия нитратом четырехвалентного церия в среде хлорной кислоты. Индикатор применялся в виде 0,02 *M* раствора.

Соединения рутения с дипиридиллом — довольно характерный для рутения тип соединений, с которым можно познакомиться по работам многих авторов [165, 204, 205, 260, 261, 326, 547, 559]. В качестве индикатора в аналитической химии было использовано также соединение двухвалентного рутения с 1,10-фенантролином [191, 259]. Поведение дипиридиловых и 1,10-фенантролиновых соединений рутения как индикаторов, по-видимому, не имеет принципиальных различий. О фенантролиновых соединениях рутения см. литературу [263].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Агеев Н. В., Кузнецов В. Г. Изв. АН СССР, сер. хим., № 4, 753 (1937).
2. Алимарин И. П., Пешкова В. М. Вестн. АН СССР, 26, № 3, 133 (1956).
3. Алимарин И. П., Билимович Г. Н. Хим. наука и промышленность, 1, 74 (1956).
4. Аналитическая комиссия. Изв. Ин-та платины АН СССР, 4, 339 (1926).
5. Анисимов С. М. Пробирный анализ платиновых металлов. Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра. М., Металлургиздат, 1960.
6. Анисимов С. М., Клыпенков В. М., Цимбал В. П. Анализ благородных металлов. М., Изд-во АН СССР, 1959.
7. Анисимов С. М., Семенова Н. Я., Санько А. З. Методы анализа платиновых металлов, золота и серебра. М., 1960.
8. Арбузов А. Е. Успехи химии, 14, вып. 2, 154 (1945).
- 8а. Атлас нейтронных сечений, изд. 2. М., Атомиздат, 1959.
9. Бабко А. К., Пилипенко А. Т. Колориметрический анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1951.
10. Бабко А. К. Физико-химический анализ комплексных соединений в растворах. Киев, Изд-во АН УССР, 1955.
11. Белов Н. В. Природа, 3, 298 (1931).
12. Белов Н. В. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 18, 112 (1945).
13. Бельневич П. Ж. общ. химии, 9, вып. 10, 944 (1939).
14. Беренс Г., Клей П. Микрохимический анализ. Л., НХТИ, 1928.
15. Берг Р. Применение оксихинолина в аналитической химии. М., ОНТИ, 1937.
16. Берль-Лунге. Химико-технические методы исследования. Л.—М., ГОНТИ, 1938.
17. Бетехтин А. Г. Минералогия. М., Госгеолтехиздат, 1950.
18. Бирюков Н. Д. Ж. неорганической химии, 2, вып. 2, 2240 (1957).
19. Борисов П. П., Степанов С. С. Уч. зап. Моск. гос. ун-та, вып. 6, Химия, 347 (1936).
20. Боровский И. В. Труды Всес. конференции по анал. химии АН СССР, 1, 135 (1939).
- 20а. Бочкарев В. В., Кеирим-Маркус, Львова М., Прус Я. и др. Измерение активности источников бета- и гамма-излучений. М., Изд-во АН СССР, 1953.
- 20б. Бражнева Н. Е. и сотр. Труды 2-й международной конференции по мирному использованию атомной энергии (Доклады советских ученых), т. 4. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 71.
21. Бэгби Э. Пробирное искусство. М., ОНТИ, 1937.
22. Бусев А. И. Журн. анал. химии, 4, 49 (1949).
23. Валь А., Боннер Н. Использование радиоактивности при химических процессах. М., ИЛ, 1954.

24. Гейровский Я. Полярографический метод. Л., ОНТИ — Химтеорет, 1937.
25. Гиллебрандт В. Ф., Лендель Г. Э., Брайт Г. А., Гофман Д. И. Практическое руководство по неорганическому анализу. М., НТИ, 1957.
26. Горемыкин В. И., Автократова Т. Д. Изв. АН СССР, 5, 427 (1947).
27. Горемыкин В. И., Автократова Т. Д. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 25, 108 (1950).
28. Горемыкин В. И., Автократова Т. Д. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 25, 117 (1950).
29. Горемыкин В. И., Автократова Т. Д. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 25, 124 (1950).
30. Гулякин И. В., Юдинцева Е. В. Докл. АН СССР, 111, № 3, 709 (1956).
31. Гринберг А. А. Успехи химии, 9, 77 (1940).
32. Дубинский С. А., Крестовский В. А., Рожавский Г. С., Хайдаров А. А. Методика работы с радиоактивными изотопами. М., Госплан СССР. Главинпроект. Центр. Ин-т информации цвет. металлургии, 1958.
33. Дюпарк Л. Изв. Ин-та платины АН СССР, 4, 393 (1926).
34. Езерская Н. Автореферат диссертации. М., н.-иссл. ин-т «Нигри-золото», 1955.
35. Зайдель А. Н., Прокофьев В. К., Райский С. М. Таблица спектральных линий. М.—Л., Гос. изд. геол. лит., 1952.
36. Звягинцев О. Е. Ж. прикл. химии, 4, 1085 (1931).
37. Звягинцев О. Е. Доклады на международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Сб. «Исследования по геохимии, химии и металлургии». М., Изд-во АН СССР, 1955.
38. Звягинцев О. Е. Изв. Сектора платины АН СССР, 25, 129 (1950).
39. Звягинцев О. Е. Ж. неорганич. химии, 2, 12, 2839 (1957).
- 39а. Звягинцев О. Е. Труды 1-й международной конференции по мирному использованию атомной энергии, т. 9. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 214.
40. Звягинцев О. Е., Старостин С. М. Ж. неорганич. химии, 2, 1281 (1957).
- 40а. Звягинцев О. Е., Никольский В. Д., Старостин С. М., Курбанов А., Шмидт В. С. Труды 2-й международной конференции по мирному использованию атомной энергии. (Доклады советских ученых.), т. 4. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 166.
41. Звягинцев О. Е., Курбанова А. Ж. неорганич. химии, 3, вып. 10, 2305 (1958).
42. Звягинцев О. Е., Курбанова А. Ж. неорганич. химии, 3, вып. 10, 2424 (1958).
43. Звягинцев О. Е., Курбанов А. Ж. неорганич. химии, 3, вып. 12, 2662 (1958).
44. Звягинцев О. Е. Успехи химии, 5, вып. 7, 1141 (1936).
45. Ипатьев В. Н., Звягинцев О. Е. ЖРФХО, 61, 823 (1929).
46. Исковский И. И. Успехи химии, 7, 1103 (1939).
47. Капустинский А. Ф., Якушевский В. М. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 27, 152 (1952).
48. Карпов Б. Г. и др. Изв. Ин-та по изучению платины АН СССР, 9, 91 (1932).
49. Карпов Б. Г., Федорова А. И. Изв. Ин-та по изучению платины АН СССР, 12, 163 (1935).
50. Клаус К. К. Избранные труды по химии платиновых металлов. М., Изд-во АН СССР, 1954.
51. Колбин Н. И., Рябов А. Н. Вестн. Ленингр. ун-та, 22 сер. физ.-хим., вып. 4, 121 (1959).

52. Кольтгоф И. М., Сендел Е. Б. Количественный анализ. М.—Л., Госхимиздат, 1948.
53. Копчик В. А. Изв. АН СССР, сер. физ., 20, 219 (1956).
54. Коренман И. М. Микрорентгенокопия. М.—Л., Госхимиздат, 1947.
55. Корнилов И. И. Изв. АН СССР, ОХН, 4, 475 (1950).
56. Косицин А. В. Автореферат диссертации. Ленинград. ун-т им. А. А. Жданова, 1956.
57. Красиков С. Е., Филиппов А. Н. и Черняев И. И. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 13, 19 (1936).
58. Кузнецов В. И. Докл. АН СССР, 70, № 4, 629 (1950); Природа, 9, 45 (1950).
59. Кузнецов В. И. и др. Химические реактивы и препараты. М., Госхимиздат, 1953.
60. Кузнецов В. И., Коренман И. М., Кульберг Л. М. Тр. Комиссии по аналит. химии АН СССР, 5 (8), 3 (1954).
61. Кульберг Л. М., Молот Л. А., Мустафин И. С. Укр. хим. ж., 21, № 6, 766 (1955).
62. Кульберг Л. М. Органические реактивы в аналитической химии. М.—Л., Госхимиздат, 1950.
63. Курчатов И., Неменов Л., Селиков И. С. Вестник рентгенологии и радиологии, 15, вып. 6, 432 (1935).
64. Латимер В. М. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах. М., ИЛ, 1954.
65. Лурье Ю. Ю. Расчетные и справочные таблицы для химиков. М.—Л., Госхимиздат, 1947.
66. Медведева Г. А. Ж. аналит. химии, 3, 103 (1948).
67. Миначев К. М., Шуйкин Н. И. Успехи химии, 23, 6, 737 (1954).
68. Миначев К. М., Шуйкин Н. И., Рождественская И. Д. Изв. АН СССР, ОХН, 338 (1954).
69. Миначев К. М., Шуйкин Н. И., Рождественская И. Д. Докл. АН СССР, часть хим., 277 (1954).
70. Мостович В. Я. Пробирное искусство (методы сухого пути). Л., НХТИ, 1934.
71. Мусабегов Ю. С. Изв. Азерб. АН ССР, № 11, 68 (1944).
72. Мухачев В. М. Зав. лаб., 12, 927 (1946).
73. Мюллер Р. Л., Кострикин В. М. Ж. неорган. химии, 4, 23 (1959).
74. Некрасов Б. В. Курс общей химии. М.—Л., Госхимиздат, 1953.
75. Немилев В. А., Рудницкий А. А. Изв. АН СССР, серия хим., 33 (1937).
76. Никольский В. Д., Шмидт В. С. Ж. неорган. хим., 2, 12, 2749 (1957).
77. Никольский В. Д., Шмидт В. С. Ж. неорган. хим., 2, 11, 2467 (1958).
78. Ормонт Б. Ф. Структура неорганических веществ. М.—Л., Гостехиздат, 1950.
79. Отчет международной комиссии по новым аналитическим реакциям и реактивам. (Перевод проф. Комаровского). М.—Л., Госхимиздат, 1950.
80. Парпиев Н. А., Бокий Г. Б. Ж. неорган. химии, 4, 11, 2452 (1959).
81. Парпиев Н. А. Диссертация. М., ИОНХ АН СССР, 1958.
82. Парпиев Н. А., Бокий Г. Б. Ж. неорган. химии, 2, 8, 1972 (1957).
83. Плаксин И. Н. Металлургия благородных металлов. М., ГНТИ, 1958.
84. Плаксин И. Н., Шабарин С. К., Фридман Н. Д. Сборник материалов по технической информации и обмену опытом, вып. 22. М., изд-во Ин-та цветных металлов и золота им. М. И. Калинина, 1952.
85. Пушкарев В. В. Ж. неорг. химии, 1, 170 (1956).

- 86а. Пшеницын Н. К., Симановский П. В. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **18**, 94 (1945).
- 86б. Пшеницын Н. К., Симановский П. В. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **17**, 129 (1940).
87. Пшеницын Н. К., Езерская Н. А., Бардин М. Б. Ж. аналит. химии, **14**, 4—6, 466 (1959).
88. Пшеницын Н. К., Езерская Н. А. Ж. неорганической химии, **5**, вып. 5, 1068 (1960).
89. Пшеницын Н. К., Гладышевская К. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **22**, 60 (1948).
90. Пшеницын Н. К., Федоров И. А., Симановский П. В. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **22**, 22 (1948).
91. Пшеницын Н. К., Федоров И. А. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **22**, 76 (1948).
92. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **22**, 136 (1949).
93. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **24**, 100 (1949).
94. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **24**, 115 (1949).
95. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **25**, 192 (1950).
96. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **32**, 20 (1955).
97. Пшеницын Н. К., Гинзбург С. И. Ж. неорганической химии, **2**, № 1, 112 (1957).
98. Пшеницын Н. К. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **32**, 5 (1955).
99. Пшеницын Н. К., Муромцев Б. А., Сальская Л. Г. Методы анализа платиновых металлов. М., Изд-во АН СССР, 1954.
100. Пшеницын Н. К., Прокофьев И. В. Ж. неорганической химии, **3**, 4, 996 (1958).
101. Пшеницын Н. К., Гладышевская К. А., Ряхова Р. М. Ж. неорганической химии, **2**, 5, 1057 (1957).
102. Пшеницын Н. К., Езерская Н. Ж. аналит. химии, **16**, 196 (1961).
103. Репин С. Журн. прикл. химии, **20**, 47 (1947); **20**, 55 (1947).
104. Рябчиков Д. И. Исследования в области хроматографии. М., Изд-во АН СССР, 1952.
105. Рябчиков Д. И., Сенявин М. М. Ж. аналит. химии, **8**, 4, 195 (1953).
106. Рябчиков Д. И., Сенявин М. М., Филиппова К. В. Ж. аналит. химии, **8**, 4, 220 (1953).
107. Рудницкий А. А., Полякова Р. С. Ж. неорганической химии, **12**, 2758 (1957).
108. Русанов А. К. Спектральный анализ руд и минералов. М.—Л., Госгеолиздат, 1948.
109. Салихов С. Г. Изв. АН СССР, сер. физ., **16**, 748 (1952).
110. Селиверстов Н. С. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **22**, 80 (1948).
111. Сиборг Г., Перлман И., Холлендер Дж. Таблица изотопов. М., ИЛ, 1956.
112. Старик И. Е. Тр. Гос. радиового ин-та, **9**, 91 (1933).
113. Старик И. Е., Косицин А. В. Ж. неорганической химии, **2**, 444 (1957).
114. Тананаев Н. А. Капельный метод. Л., Госхимиздат, 1954.
115. Тананаев И. В., Левина М. И. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **22**, 114 (1948).
116. Тезисы докладов на I всесоюзном совещании по применению органических реактивов в аналитической химии. М., Изд-во АН СССР, 1956.

117. Темкин М., Киперман С. Ж. физ. химии, **21**, 927 (1947).
118. Толмачев В. Н., Колтунова Г. А. Уч. зап. Харьковского ун-та, труды хим. ф-та, **12**, 235 (1954).
119. Троицкий К. В. Ж. аналит. химии, **11**, 383 (1956).
120. Тростянская Е. Г., Тевлина А. С. Зав. лаб., **9**, 1042 (1957).
121. Фалеев П. В. Зав. лаб., **12**, 1422 (1948).
122. Файгель Ф. Капельный анализ. М., ОНТИ, 1937.
123. Фридман Э. К. Ж. прикл. химии, **5**, 193 (1932).
124. Чернихов Ю. А., Добкина Б. М. Зав. лаб., **15**, 1143 (1949).
125. Черняев И. И. Успехи химии, **5**, вып. 7, 1130 (1936).
126. Чугаев Л. А., Лукашук А. И. Изв. Ин-та по изучению платины, **7**, 150 (1929).
127. Чугаев Л. А. Избранные труды. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 591.
128. Шабарин С. К. Руководство к лабораторным занятиям по пробирному анализу. М., Изд-во Ин-та цветных металлов и золота им. М. И. Калинина, 1953.
129. Шабарин С. К., Фридман И. К., Воскресенская М. М. Отчет по научно-исследовательской работе Московского ин-та цветных металлов и золота им. М. И. Калинина. Разработка метода пробирной плавки с применением окиси меди для продуктов, содержащих платиновые металлы. М., Изд-во Ин-та цветных металлов и золота им. М. И. Калинина, 1954.
130. Шмидт В. Автореферат диссертации. М., ИОНХ АН СССР, 1958.
131. Эфендиев Ф. М. Изв. АН СССР, сер. физ., **12**, 471 (1948).
132. Яковлев Ю. В. Исследования в области геохимии, химии и металлургии. М., Изд-во АН СССР, 1955.
133. Adams C. S., Mellor D. P. Australian J. Sci. Research., **5A**, 577 (1952).
134. Addison C. C., Lewis J. Quart. Revs. London. Chem. Soc., **9**, № 2, 115 (1955).
135. Aguado J. G., Rubies P. An. Soc. Esp., **34**, 875 (1936).
136. Allan W. J., Beamish F. E. Anal. Chem., **24**, 1569 (1952).
137. Alkire G. I. Handford Engineering Works Reports. H. W., 13181, 14026 (1949).
138. Anderson J. S. J. Am. Chem. Soc., **60**, 1822 (1938).
139. Anderson J. S., McConnell I. D. M. J. Inorg. a. Nuclear Chem., **1**, 371 (1955).
140. Anderson J. R., Kemball C. Proc. Roy. Soc. (London), **223**, 361 (1954).
141. [Annon.] Chem. Eng. Min. Rev., **20**, 142, 170 (1928).
142. Antony U., Lucchesi A. Gazz. chim. ital., **28**, II, 139 (1898).
143. Antony U., Lucchesi A. Ibid., **29**, I, 312 (1898).
144. Antony U., Lucchesi A. Ibid., **29**, II, 82, (1899).
145. Antony U., Lucchesi A. Gazz. chim. ital., **30**, II, 539 (1901).
146. Аояма Ш. Z. anorg. Chem., **138**, 249 (1924).
147. Аояма Ш. Z. anorg. Chem., **153**, 246 (1926).
148. Аояма Ш. Sci. Rep. Tôhoku Univ., **14**, 1 (1925).
- 149a. Аояма Ш. Sci. Rep. Tôhoku Univ., **16**, 27 (1927).
- 149b. Аояма Ш. Sci. Rep. Tôhoku Univ., **16**, 527 (1936).
150. Аояма Ш., Watanabe K. J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect. **75**, № 1, 20 (1954). РЖХим., **18**, № 39927 (1955).
151. Аояма Ш., Watanabe K. Ibid., **76**, № 6, 597 (1955); РЖХим., **8**, № 26499 (1957).
152. Aston F. W. Nature, **127**, 233 (1931).
153. Aten A. H. W., Jr., de Vries-Hamerling. Physica, **21**, 544 (1955).
154. Atkinson R. H., Rhoda R. N., Lomwell R. G. Analyst, **80**, 838 (1955).
155. Auger P., Dauvillier A. C. r., **176**, 1297 (1923).

156. Aynsley E. E., Peacock R. D., Robinson P. L. *Chem. Ind.*, 1002 (1952).
157. Ayres G. H., Young F. *Anal. Chem.*, **22**, 1277 (1950).
158. Ayres G. H., Wells W. N. *Ibid.*, **25**, 1622 (1953).
159. Ayres G. H., Young F. *Ibid.*, **22**, № 10, 1281 (1950).
160. Backhaus J. R., Dwyer F. P. *J. Proc. Roy. Soc., N. S. Wales*, **83**, № 3, 146 (1950).
161. Backhaus J. R., Dwyer F. P. *Ibid.*, **83**, № 2, 138 (1950).
162. Baker et Co., *Fr. pat.* 799251, 1936.
163. Baker et Co., *D. R. Pat.* 647334, 1937.
164. Baker et Co., *Brit. pat.* 556431, 1943.
165. Bailar J. C. (Ed.). *Chemistry of the Coordinative Compounds*. N. Y., 1956.
166. Bannister F. A. *Min. Mag.*, **23**, 188 (1932).
167. Banks C. V., O'Laughlin J. W. *Anal. Chem.*, **29**, 10, 1412 (1957).
168. Barbieri G. A. *Atti accad. Lincei*, (5) **23**, 1, 336 (1914).
169. Barefoot R. R., McDonnell W. I., Beamisch F. E. *Anal. Chem.*, **23**, 514 (1951).
170. Baró G. B., Rey P., Seelmann-Eggebert W. *Naturforsch.*, **10a**, 81 (1955).
171. Barth T., Lunde G. *Z. phys. Chem.*, **117**, 478 (1925).
172. Beamisch F. E. *Anal. chim. acta*, **20**, № 1, 101 (1959).
173. Beamisch F. E., *Can. Min. J.*, **62**, № 3, 146 (1941).
174. Beamisch F. E., McBryde W. A. *Anal. chim. acta*, **9**, № 4, 349 (1953).
175. Beamisch F. E. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **8**, № 2, 141 (1936).
176. Beamisch F. E., McBryde W. A. *Anal. Chem.*, **25**, № 11, 1613 (1953).
- 177a. Beamisch F. E. *Anal. chim. acta*, **18**, № 6, 551 (1958).
- 177b. Beamisch F. E. *Talanta*, **1**, № 1/2, 3 (1958).
178. Benedetti-Pichler A. A., Rachele J. R. *Mikrochem.*, **24**, 16 (1938).
179. Benison D., Más F. E. *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy*. Geneva, 1955, **7**, 190 (1956).
180. Berg R., Küstenmacher H. *Z. anorg. Chem.*, **204**, 215 (1932).
181. Berg R., Roebbling W. *Angew. Chem.*, **48**, 403 (1935).
182. Berg R., Roebbling W. *Angew. Chem.*, **48**, 537 (1935).
183. Berman S., McBryde W. O. *J. Can. Chem.*, **36B**, 835 (1958).
184. Bjerrum I. *Stability Constants*.... London, 1958.
185. Biltz W., Ehrhorn H., Meisel K. *Z. anorg. allg. Chem.*, **240**, 117 (1939).
186. Blaser J. P., Boehm F., Marmier P., Scherrer P. *Helv. phys. acta*, **24**, 441 (1951).
187. Blasius E., Wachtel U. *Z. anal. Chem.*, **142**, 5, 341 (1954).
188. Blasius E. *Angew. Chem.*, **66**, 305 (1954).
189. Bode H. *Z. anal. Chem.*, **144**, 3, 165—186 (1955).
- 189a. Box B. W., Littman A., Grossman M. I., Ivy A. C. *Gastroenterology*, **24**, 517 (1953).
190. Brandt W., Howsmon W. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 24, 6319 (1954).
191. Brandt W. W., Smith G. F. *Anal. Chem.*, **21**, 1313 (1949).
192. Braun G. *U.S. pat.* 2049488, 1936.
193. Breckenridge J. G., Singer S. A. *G. Can. J. Res.*, **25B**, № 1, 49 (1947).
194. Brenner B. *U.S. pat.* 2080110, 1937.
195. Briggs S. H. C. *J. Chem. Soc.*, **127**, 1042 (1925).
196. Brizard L. *Ann. chim. phys.*, **7**, 21, 311—383 (1900).
197. Brown P. G. M., Flether J. M., Wain A. G. *AERE*, 1957, C/R, 2260 (1957).

198. Bryant F. Y. *Research*, **9**, № 2, 50 (1956).
- 198a. Bube R., Stripp K. F. *J. Chem. Phys.*, **20**, 193 (1952).
199. Buddery J. H., Welch A. J. *Nature*, **167**, 362 (1951).
200. Bugbee E. E. *A Textbook of Fire Assaying*. N. Y., 1940.
201. Buividaite M. Z. *anorg. allg. Chem.*, **222**, 279 (1935).
202. Buividaite M. *Ibid.*, **230**, 286 (1937).
203. Burkser F. a. oth. *Biochem. Z.*, **233**, 58 (1931).
204. Burstall F. H. *J. Chem. Soc.*, **1935**, 569.
205. Burstall F. H. *J. Chem. Soc.*, **1936**, 173.
206. Burstall F. H., Davies G. R., Linstead R. P., Wells R. A. *J. Chem. Soc.*, **1950**, 516.
207. Buscombe W., Merrill P. *Pub. Astron. Soc. Pacific*, **63**, 235 (1951).
208. Buscombe W., Merrill P. *Astrophys. J.*, **116**, 525 (1952).
- 208a. Cady H. H., Connick R. E. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4242 (1957).
209. Caron H., Pagnet D. *Chim. anal.*, **30**, 163 (1948).
210. Castoro N. *Chem. Ind. Kolloide*, **6**, 283 (1910).
211. Cathers G. I., Blanco R. E., Ferguson D. E., Higgins I. R., Kibbey A. H., Mansfield R. G., Wishow R. P. *Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses, Geneva*, 1955, 7, 490 (1956).
212. Charonnat R. *Ann. de chim. 10-me Serie*, **16** (1931). [Перевод: Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, **14**, 165 (1937)].
213. Charlot G., Bézier D., Courtot J. *Constantes sélectionnées, potentiels d'oxydo-reduction*. Pergamon Press, 1958.
214. Cheney G. E. M. *Sci. Thesis*, Dalhousie University, may, 1954.
215. Cimerman C., Ariel M. *Anal. chim. acta*, № 1, 12 (1955).
216. Clark R. *Analyst*, **82**, № 972, 177 (1957).
217. Claus C. *Ann. Chem. Pharm.*, **107**, № 2, 129 (1858).
218. Cochrane J. J. *Chem. Educ.*, **31**, № 8, 407 (1954).
219. Coheur P. J. *Opt. Soc. Chem. Am.*, **36**, 498 (1946).
220. Cole H. *Philippine J. Sci.*, **22**, 631 (1923).
221. Colmer F. C. M., Litter D. I. *Proc. Phys. Soc.*, (London), **63A**, 1175 (1950).
222. Connick R. E., Hurley C. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5012 (1952).
223. Cooper R. A. J. *Chem. Met. Soc. S. Africa*, **22**, 152 (1922).
224. Cork J. M., Brice M. K., Schmid L. C., Helmer R. G. *Phys. Rev.*, **100**, 188 (1955).
225. Coster D. *Phil. Mag.*, **43**, № 258, 1070 (1922).
226. Coster D. *Arch. Neerland*, **6**, 76 (1923).
227. Crouthamel C. E., Fudge A. J. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **5**, № 3, 240 (1958).
228. Coster D., Bril A. *Physica*, **9**, 84 (1942).
229. Crouch E. A. C., Cook G. B. *J. Inorg. Nuclear Chem.*, **2**, 223 (1956).
230. Crowell W. R., Yost D. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **50**, 374 (1928).
231. Currah J. E., Fischel A., McBryde W. A. E., Beamish F. E. *Anal. Chem.*, **24**, 1980 (1952).
- 231a. Culer F. L., Bruce F. B. *International conference on the peaceful uses of atomic energy. Vol. 9. Geneva, 1955\**.
232. Currah J. E., Bryde W. A. E., Cruthshank A. J., Beamish F. E. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **18**, № 2, 120 (1946).
233. De Bois I. *Wisconsin Engr.*, **58**, № 5, 22 (1958).
234. Debray H., Joly A. C. r., **106**, 328 (1888).
235. Debray H., Joly A. C. r., **106**, 1494 (1888).
236. De Yong W. F., Hoog A. *Res. trav. chim.*, **46**, 173 (1927).
237. De Ford D. U. S. Atomic Energy Commission, 1949, NP-1104. Ph. D. Thesis. University of Kansas, 1948.
238. De Ford D., Davidson A. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 1469 (1951).

\* Перевод: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии, т. 9. Л., Госхимиздат, 1958, стр. 597.

239. Delépine M. C. r., **230**, 1236 (1950).
240. Delépine M. Bull. Soc. chim. France, № 2, 282 (1956).
241. Deville Sainte Claire H., Stas J.-S. Comité intern. poids mesures. Procès-Verb. séances, 151 (1878).
242. Deville Sainte Claire H., Debray H. C. r., **89**, 587 (1879).
243. Deville H. S. C., Debray H. C. r., **83**, 926 (1876).
244. Deville H. S. C., Debray H. C. r., **80**, 457 (1875).
245. Djerassi C., Engle R. R. Am. Chem. Soc., **75**, 3838 (1953).
246. Dockum N. L., Healy J. W. Stain. Technol., **32**, № 5, 209 (1957).
247. Donau J. Monatsh. Chem., **25**, 913 (1904), Z. chem. Ind. Kolloide, **2**, № 9, 273 (1908).
248. Donell F., Wilson C. Metallurg., **38**, 115, 177 (1948).
249. Downie C. C. Min. Mag., **67**, № 4, 186 (1942).
250. Davis C. W. Bur. Mines, Repts Invest., № 2228, 1—5 (1921).
251. Dufet H. Bull. Soc. franc. Min., **11**, N 6, 215 (1888).
252. Dufet H. C. r., **120**, 377 (1895).
253. См. [535a].
254. Dunton M. L. Univ. Microfilms Publ., № 20677, 81 (1957). Dissertation Abstr. 17, 970 (1957).
- 254a. Dunton M. L. Dissertation. C. A., **17**, 970 (1957).
255. Duval C. Anal. chim. acta, **12**, № 2, 138 (1955).
256. Duval C. Microchim. Acta, 456 (1956).
257. Duval C. Traité de Microanalyse minérale qualitative et quantitative. Paris, 1956.
258. Dwyer F. P., Humpoletz J. E., Nyholm R. S. J. Proc. Roy. Soc., N. S. Wales, **80**, № 4, 212 (1947).
259. Dwyer F. P., Gyarfás E. C. Ibid., **83**, 174 (1950).
260. Dwyer F. P., Gyarfás E. C. Ibid., **85**, 135 (1952).
261. Dwyer F. P., Gyarfás E. C., Rogers W. P., Koch J. H. Nature, **170**, 190 (1952).
262. Dwyer F. P., Gyarfás E. C. J. Am. Chem. Soc., **76**, № 24, 6320 (1954).
263. Dwyer F. P., Gyarfás E. C., O'Dwyer M. F. J. and Proc. Roy. Soc. N. S. Wales, **89**, № 3, 146 (1956).
264. Edlén B. Z. Phys., **52**, 364 (1928).
265. Ehrhart P. G. Germ. pat. 396377, 1922.
266. Epstein C., Elliot N. J. Chem. Phys., **22**, 634 (1954).
267. Erickson V. O., Jenssen G., Sunde A. Physica, **18**, 91 (1952).
268. Ewald H. Z. Phys., **122**, 487 (1944).
269. Fallot M. C. r., **205**, 227 (1937).
270. Feigl F. Qualitative Analysis by Spot Tests. N. Y.—Amsterdam, 1946.
271. Feigl F., Fränkel E. Ber. **65B**, № 4, 539 (1932).
272. Fischer F., Tropsch H., Dilthey P. Brennstoffchemie, **6**, 265 (1925).
273. Fischer E. O. Angew. Chem., **67**, № 17/18, 475 (1955).
274. Flagg J. F. Organic Reagents Used in Gravimetric and Volumetric Analysis. N. Y., 1948.
- 274a. Flannery J. R. International conference on the peaceful uses of atomic energy. Vol. 9, Geneva, 1955\*.
275. Fletcher J. M., Jenkins I. L., Lever F. M., Martin F. S., Powell A. R., Todd R. J. Inorg. and Nuclear Chem., **1**, № 6, 378 (1955).
276. Fletcher J. M., Martin F. S. Proc. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy. Geneva, **7**, 141 (1955); C. A., **50**, № 7, 4698 (1956).
277. Fletcher J. M. J. Inorg. Nucl. Chem., **8**, 277 (1958).
- 277a. Fletcher J. M. International conference on the peaceful uses of atomic energy. Vol. 9, Geneva, 1955\*\*.

\* Перевод: Материалы Международной конференции по мирному использованию атомной энергии. Т. 9. Л., Госхимиздат, 1958, стр. 648.

\*\* Перевод: там же, стр. 565.

278. Flügge S., Mattauch J. Ber., **76A**, 1 (1943).  
 279. Ford T. U. S. pat. 2607807, 1952.  
 280. Cm. [189a].  
 281a. Foster D. L., Savolainen J. E., Wymer R. G. International conference on the peaceful uses of atomic energy. Vol. 9, Geneva, 1955\*.  
 282. Fraser H. J. Am. Mineral, **22**, 1016 (1937).  
 283. Freger G. Die Technik, **11**, 19 (1956).  
 284. Fresenius W., Fischbach W., Frommes M. Z. anal. Chem., **96**, 433 (1934).  
 285. Fresenius W., Jander G. Handbuch der analytischen Chemie. Elementen der achten Nebengruppe III. Platinmetalle, Berlin, 1951.  
 286. Friman E. Phil. Mag., **32**, 497 (1916).  
 287. Freundlich H., Paris A. Koll. Z., **40**, 16 (1926).  
 288. Cm. [208a].  
 289. Gall H., Lehmann G. Ber., **59B**, 2856 (1926).  
 290. Gall H., Lehmann G. Ber., **60B**, 2491 (1927).  
 291. Ganadhar G. B. C. r., **233**, 937 (1951).  
 292. Gayer K. H., Demmler A., Elkind M. J. J. Chem. Ed., 557 (1953).  
 293. Geiger E. L. Anal. Chem., **31**, № 5, 806 (1959).  
 294. Geilmann W. F., Neeb R. Z. anal. Chem., **152**, 96 (1956).  
 295. Geilmann W. F., Neeb R. Z. anal. Chem., **156**, 411 (1957).  
 296. Geilmann W. F., Neeb R. Z. anal. Chem., **156**, 420 (1957).  
 297. Gerlach W., Ruthardt K. Spektrographic analysis of platinum metals and alloys. C. A. 1932. **26**, 4272.  
 298. Gerlach W., Ruthardt K. Z. anorg. allg. Chem., **209**, 337 (1932).  
 299. Gerlach W., Riedl E. Die chemische Emissionspektalanalyse. III Teil, Tabellen zur qualitativen Analyse. Leipzig, 1949.  
 300. Gerlach W., Schweitzer E. Die chemische Emissions Spektralanalyse. Leipzig, 1930.  
 301. Gilchrist R. Bur. Stand. J. Res., **3**, № 6, 993 (1929).  
 302. Gilchrist R. Ibid., **6**, 421 (1931).  
 303. Gilchrist R. Ibid., **12**, 283 (1934).  
 304. Gilchrist R., Wichers E. J. Am. Chem. Soc., **57**, 2565 (1935).  
 305. Gilchrist R. Bur. Stand. J. Res., **20**, 745 (1938).  
 306. Gilchrist R. Ibid., **30**, 89 (1943).  
 307. Gilchrist R. Anal. Chem., **25**, № 11, 1617 (1953).  
 308. Gillis J., Claeys A., Hoste J. Medel. Koninkl. Vlaam. Akad. Wetenschap, Belg. Klassen, **9**, № 11, 13 (1947).  
 308a. Gile J. a. oth. J. Chem. Phys., **19**, 1428 (1951).  
 309. Gile J. D., Garrison W. M., Hamilton J. G. J. Chem. Phys., **19**, 1428 (1951).  
 310. Gile J. D., Garrison W. M., Hamilton J. G. Ibid., **19**, 1426 (1951).  
 311. Gladis G. Trans. Am. Inst. Min. Met. Engrs Inst. Metal Div. Tech. Pub., № 1982, 9 (1946).  
 312a. Glendenin L. E. Nat. Nucl. Energy Series, Div. IV, vol. 9. The Fission Products Book, **2**, 849 (1951).  
 312b. Glendenin L. E. Ibid., **3**, 1542 (1951).  
 312c. Glendenin L. E. Ibid., **3**, 1549 (1951).  
 313. Gleu K., Hubold R. Z. anorg. allg. Chem., **223**, 305 (1935).  
 314. Gleu K., Breuel W. Ibid., **235**, 211 (1938).  
 315. Gleu K., Guntze W. Ibid., **237**, 187 (1938).  
 316. Gleu K., Breuel W. Ibid., **237**, 197 (1938).  
 317. Gleu K., Breuel W. Ibid., **237**, 335 (1938).

\* Перевод: цит. соч. (сноска на стр. 249), стр. 670.

318. Gleu K., Breuel W. *Ibid.*, **237**, 350 (1938).
319. Gleu K., Breuel W. *Ibid.*, **237**, 326 (1938).
320. Gleu K., Rehm K., *Ibid.*, **227**, 237 (1936).
321. Gleu K., Guntze W., Rehm K. *Ibid.*, **237**, 89 (1938).
322. Gleu K., Breuel W., Rehm K. *Ibid.*, **235**, 201 (1937).
323. Gleu K., Rehm K. *Ibid.*, **235**, 352 (1937).
324. Gleu K., Büddecker I. *Ibid.*, **268**, 202 (1952).
325. Gloyna E. F. *Sewage Ind. Wastes*, **26**, 777, (1954).
326. Gmelin K. *Handbuch der anorganischen Chemie. Sys. № 63, Ruthenium*, 1937.
327. Gmelin K. *Ibid.*, *Sys. № 68*, 1949.
328. Godward L. W. N., Wardlaw W. J. *Chem. Soc.*, **1938**, 1422.
329. Gokhale B. A. *Ann. Phys.*, **7**, 852 (1952).
330. Goldschmidt V. M. *Norske Vid. Akad. Oslo, Met. Nat. Kl.*, **1**, 1 (1926); **C.**, **2**, 1390 (1926).
331. Goldschmidt V. M. *Ibid.*, **1**, 21 (1926); **C.**, 3592; **1**, (1926).
332. Goldschmidt V. M., Falck W. U.S. pat. 1730003, 1929.
333. Goulden P. D. a. oth. *Atomic Energy. Canad. Ltd. Chalk River Project*, № 348 (1955).
334. Götte H., Pätze D. *Angew. Chem.*, **69**, 608 (1957).
335. Griess J. C. J. *Elektrochem. Soc.*, **100**, № 10, 429 (1953).
336. Griffiths J. H. E., Owen J. *Proc. Phys. Soc. (London)*, **65A**, 95I (1952).
337. Griffiths J. H. E., Owen J., Ward I. M. *Ibid.*, **219A**, 526 (1953).
338. Grube G., Nann H. *Z. Elektrochem.*, **45**, 871 (1939).
339. Grube G., Nann H. *Ibid.*, **874** (1939).
340. Grube G., Fromm G. *Ibid.*, **46**, 661 (1940).
341. Grube G., Fromm G. *Ibid.*, **47**, 208 (1941).
342. Guebely El. M. A., Haissinsky M. *J. chim. phys. et phys. chim. biol.*, **51**, N 6, 290 (1954).
343. Guebely El. M. A. *Anal. chim. acta*, **15**, 580 (1956).
344. Gutbier A., Ransohoff F. *Z. anorg. Chem.*, **45**, 243 (1905); *J. Chem. Soc.*, **88**, 534 (1905).
345. Gutbier A., Trenkner C. *Z. anorg. Chem.*, **45**, 166 (1905).
346. Gutbier A., Hofmeier G. *Ibid.*, **44**, 225 (1905); *J. prakt. chem.*, [2], **71**, 358, 452 (1905).
347. Gutbier A., Zwicker H. *Ber.*, **40**, 690 (1907).
348. Gutbier A., Falco F., Zwicker H. *Z. angew. Chem.*, **22**, 487 (1909).
349. Gutbier A. *Ber.*, **44B**, 306 (1911).
350. Gutbier A., Krauss F. *J. prakt. Chem.*, [2], **91**, 103 (1915).
351. Gutbier A., Leuchs G. A., Wiessmann H. *Z. anorg. Chem.*, **95**, 177 (1916); *J. Chem. Soc.*, 1917, 483.
352. Gutbier A., Leuchs G. A., Wiessmann H., Maisch O. *Z. anorg. Chem.*, **96**, 182 (1916).
353. Gutbier A. *Ibid.*, **109**, 187 (1920).
354. Gutbier A., Falco F., Th. Vogt. *Ibid.*, **115**, 225 (1921).
355. Gutbier A., Krauss F. *Ber.*, **54B**, 2835 (1921).
356. Gutbier A. *Ber.*, **56B**, 1008 (1923).
357. Gutbier A. *Z. anorg. allg. Chem.*, **129**, 83 (1923).
358. Gutbier A., Niemann W. *Ibid.*, **141**, 312 (1924).
359. Gutbier A., Schieferdecker W. *Ibid.*, **184**, 305 (1929).
360. Gutbier A. *Z. anorg. allg. chem.*, **141**, 309 (1924).
361. Guthrie A. N., Bourland L. T. *Phys. Rev.*, [2], **37**, № 3, 303 (1931).
362. Gutzeit G., Monnier R. *Helv. chim. acta*, **16**, 233 (1933); **16**, 478 (1933).
363. Hammelt L. P., Sottery C. T. *Am. Chem. Soc.*, **47**, 142 (1925).

364. Hardwick W. H. Brit. pat. 662192, 1951.
365. Hara T., Sandell E. Anal. chim. acta., 23, N 1, 65 (1960).
366. Hauer E., Kowalski J. Phys. Z., 15, 322 (1914).
367. Healy J. H., Andrews A. I. J. Am. Ceram. Soc., 34, 214 (1951).
368. Heidenhain M. Z. wiss. Mikrosk., 30, 161 (1913).
369. Hepworth M.A., Peacock R.D., Robinson P.L. J. Chem. Soc., 1954, 1197.
370. Hepworth M. A., Robinson R. L. Ibid., 1953, 3330.
371. Hepworth M.A., Robinson R.L. J. Inorg. Nuclear Chem., 4, 24 (1957).
372. Heraeus W. C. Germ. pat. 543278, 1932.
373. Hibdon C. T. Phys. Rev., 79, 747 (1950).
374. Hieber W. D. R. Pat. 605589, 1940.
375. Hieber W., Heusinger H. J. Inorg. Nuclear Chem., 4, № 3/4, 179 (1957).
376. Hill M.A., Beamisch F.E. J. Am. Chem. Soc., 72, 4855 (1950).
377. Hill M.A., Beamisch F.E. Anal. Chem., 22, 590 (1950).
378. Hirsch F. R., Richtmyer F. K. Phys. Rev., 44, 955 (1933).
379. Hoffman J. I., Lundell G. E. F. Res. Nat. Bur. Stand., 22, 465 (1939).
380. Hoffman I. I., Schweitzer J. E., Ryan D. E., Beamisch F. E. Anal. Chem., № 7, 1091 (1953).
381. Hofmann K.A., Schneider O. Ber., 48, 1585 (1915).
382. Hofmann K.A. Ibid., 55, 573 (1922).
383. Hogg B.G., Duckworth H. Can. J. Phys., 30, 637 (1952).
384. Holborn L., Day A. Anal. Phys., 2, 505 (1900).
385. Honda M., Sasaki Y., Natsume H. Japan Analyst, 4, 240 (1955).
386. Hopps B. Canad. pat. 402751, 1942.
387. Howard H. J. Am. Chem. Soc., 79, 4242 (1957).
388. Howe J. L. J. Am. Chem. Soc., 16, 388 (1894).
389. Howe J. L. Ibid., 18, 981 (1896).
- 390a. Howe J. L., Campbell E. D. Ibid., 20, 29 (1897).
- 390b. Howe J. L., O'Neal. Ibid., 20, 759 (1898).
391. Howe J. L. Chem. News, 78, 269 (1898).
392. Howe J. L. J. Am. Chem. Soc., 23, 775 (1901).
393. Howe J. L. Ibid., 26, 543 (1904).
394. Howe J. L. Ibid., 26, 942 (1904).
395. Howe J. L., Ogburn S. C., Howe I. L. Ibid., 46, 335 (1924).
396. Howe J. L., Mercer F. N. I. Ibid., 47, 2926 (1925).
397. Howe J. L. Ibid., 48, 2129 (1926).
398. Howe J. L. Ibid., 49, 2393 (1927).
399. Howe J. L. Bibliogr., 1918—1930. Newark (1947).
400. Howe J. L. Ibid., 1931—1940. Newark (1949).
401. Huddleston C.M. Dissert. Abstracts, 13, 845 (1953).
402. Hughes D. J., Carth R. C., Levin J. S. Phys. Rev., 91, 1423 (1953).
403. Huggins M.L. Ibid., 21, 719 (1923).
404. Huin O.C. J. Chem. Phys., 36, 62 (1939).
405. Hulubei Horia. C. r., 201, 544 (1935).
406. Hume D.N. Nucl. Energy Series. Div. 17, vol. 9. The Fission Products, 3, 1557 (1951).
407. Huppertsberg A. Z. Phys., 75, 231 (1932).
- 407a. Iimori S., Yoshimura J. Bull. Chem. Soc. Japan, 4, 1 (1929).
408. Jacobs W., Yoe J.H., Talanta, 2, № 3, 270, 1959.
409. Jaeger F.M., Rosenbohm E. Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam Proc., 34, 808 (1931).
410. Jaeger F.M., Rosenbohm E. Rec. trav. chim., 51, 1 (1932).
411. Jaeger F. M., De Boer J. H. Rec. trav. chim., 40, 162 (1921).

412. Jaeger F. M., Rosenbohm E. Proc. Akad. Sci. Amsterdam, **44**, 144 (1941).
413. Cm. [308a].
414. Jacobson C. A. Encyclopedie of Chemical Reactions. N. J., 1953.
415. Jaeger F. M., De Boer J. H. Proc. Akad. Sci. Amsterdam, **23**, 95 (1921).
416. Jahn C. A. H. Metal Ind. (London), **72**, 183 (1948).
417. Jahn F. Z. Immunit, **91**, 312 (1937).
418. Jenkins I. L., Wain J. Inorg. Nuclear Chem., 4956, **3**, № 1, 28 (1956).
419. Johnson C., Langer C. Trans. Can. Inst. Mining Met., **30**, 903 (1927).
420. John W. Phys. Rev., **44**, 146 (1933).
421. Johnson C., Atkinson R. Trans. Inst. Chem. Engrs (London), *Advance Copy*, May 19, 12 (1937); Ind. Chemist, **13**, № 149, 223 (1937).
422. Joly A. C. r., **107**, 994 (1888).
423. Joly A. Ibid., **108**, 946 (1889).
424. Joly A. Ibid., **108**, 1300 (1889).
425. Joly A., Vezes M. Ibid., **109**, 667 (1889).
426. Joly A. Ibid., **108**, 854 (1889).
427. Joly A. Ibid., **113**, 694 (1891).
428. Joly A. Ibid., **111**, 969 (1891).
429. Joly A. Ibid., **113**, 693 (1891).
430. Joly A. Ibid., **114**, 291 (1892).
431. Joly A. Ibid., **115**, 1299 (1892).
432. Joly A. Ibid., **116**, 430 (1893).
433. Joly A., Leidié E. Ibid., **118**, 468 (1894).
434. Joly A., Leidié E. J. Chem. Soc., **66A**, 11, 239 (1894).
435. Jüptner H. Chem. Zth., **4**, № 17, 276 (1880).
436. Juza R., Meyer W. Z. anorg. Chem., **213**, 273 (1933).
437. Kail G., Sitzber. Akad. Wiss., Wien, **123**, 1269 (1914).
- 438a. Kambara T. Japan Analyst, **6**, 278 (1957).
- 438b. Kambara T. Ibid., **7**, 89 (1958).
- 438c. Kambara T. Z. anal. Chem., **161**, 130 (1958).
439. Kelley K. Bull. Bur. Mines, № 406, 154 (1937).
440. Kelly W. H., Lu D. C. Phys., Rev., **97**, 139 (1955).
441. Kember N. F., Wells R. A. Analyst, **80**, № 955, 735 (1955).
442. Kennetch L., Parns Ph. D. C. A., 4486c (1960); Dissertation Abstr., **20**, 2523 (1960).
443. Kenney A. W., Mutton W. R. E. Absorbtion curves of ruthenium-103 and ruthenium-106. Harwell, 1955.
444. Kessler K. G., Meggers W. F., J. Res. Nat. Bur. Stand., **55**, 97 (1955).
445. Kienitz H., Rombock L. Z. anal. Chem., **117**, 241 (1939).
446. Kiessig H. Z. Phys., **95**, 555 (1935).
447. Kimura K. Kagaku, **24**, 300 (1954); C. A., 8660i (1954).
448. Kimura K., Ikeda N., Kawanishi H. Radioisotopes, (Japan), **4**, N 2, 28 (1956).
449. Kimura K. Bull. Electrotech. Lab. (Tokyo), **19**, 913 (1955).
450. Kimura K., Ikeda N., Yoshihara K. Z. anal. Chem., **156**, 44 (1957).
451. Kimura K., Ikeda N., Yoshihara K. Bull. Soc. chim. Japan, **29**, 395 (1956).
452. Kleinberg J. a. oth. U. S. Atomic Ebergy Comm., L. A. 1566, **5**. (1953).
453. Knight S. B., Parks R. L., Leidt S. C., Parks K. L. Anal. Chem., **29**, 571 (1957).
454. Kodak N. V. Holl. pat. 69470, 1952.
455. Kratz E. Dissertation. Darmstadt, 1929, S. 50.

456. Krauss F. Z. anorg. allg. Chem., **117**, 111 (1921).  
 457. Krauss F. Ibid., **136**, 374 (1924).  
 458. Krauss F. Ibid., **119**, 217 (1921).  
 459. Krauss F. Ibid., **131**, 348 (1923).  
 460. Krauss F., Kükenthal H. Ibid., **136**, 62 (1924).  
 461. Krauss F. Ibid., **132**, 301 (1924).  
 462. Krauss F., Kükenthal H. Ibid., **132**, 315 (1924).  
 463. Krauss F., Kükenthal H. Ibid., **137**, 32 (1924).  
 464. Krauss F., Schrader G. Ibid., **165**, 59 (1927).  
 465. Krauss F., Schrader G. Ibid., **173**, 63 (1928).  
 466. Krauss F., Schrader G. Ibid., **176**, 385 (1928).  
 467. Krauss F. Z. angew. Chem., **41**, 413 (1928).  
 468. Krauss F. Z. anorg. Chem., **189**, № 1, (1930).  
 469. Krauss F., Collier W. Arch. exptl. Path. Pharmacol., **162**, 452 (1931).  
 470. Krauss K. A., Nelson F. Proc. Internat. Conference Geneva, **7**, 837 (1955).  
 471. Kutzelnigg A. Z. Erzb. Metallh., **3**, 77 (1950).  
 472. Lacy W. J. U. S. Atomic Energy Comm., 1952, WASH-129, 96.  
 473. Larèze F. Ann. de chim., **3**, 11 (1958).  
 474. Larsen R. P., Ross L. E. Anal. Chem., **31**, № 2, 176 (1959).  
 474a. Larsen R. P., Ross L. E. Ibid., **31**, № 4, 545 (1959).  
 475. Laves F., Wallbaum H. J. Naturwissenschaften, **27**, 674 (1939).  
 476. L ä z z H. Flora (Jena), **35**, 319 (1942), C. 2, 1250 (1942).  
 477. Lea M. C. J. prakt. Chem., № 1, 444 (1868).  
 478. Lee D., Cook G. B. Atomic Energy Research Estal (Gt. Brit.). C/R 430, 20 pp., 1955.  
 478a. Ledicotte G. W., Mullins W. T., Bate L. C., Emery J. F., Druschel R. E., Brooksbank W. A. Second un. Nat. Intern. Conf. of Peaceful Uses of Atomic Energy, Pap. 15/P/927, 23 June, 1958.  
 479. Le Blanc M., Sachse H. Phys. Z., **32**, 887 (1931).  
 480. Lederer M. Nature, **162**, 776 (1948).  
 481. Lederer M. Anal. chim. acta, **7**, 458 (1952).  
 482. Leide A. C. r., **180**, 1203 (1925).  
 483. Leide A. Z. Phys., **39**, 686 (1926).  
 484. Leidié E. J. Chem. Soc., **80A**, 62 (1901).  
 485. Leidié E., Quennessen L. Bull. Soc. chim., **3**, 25, 9, (1901); **27**, 179 (1902); [Изв. Ин-та платины АН СССР, **4**, 388 (1926)].  
 486. Leidié E., Quennessen L. C. r., **136**, 1399 (1903).  
 487. Leng H. Sitzber. Wien Akad., **136**, 19 (1927).  
 488. Leutwein F. Zentr. Mineral Geol., 1940A, 129; C. A., 5771 (1940).  
 489. Levi G. R., Haardt R. Gazz. chim. ital., **56**, 369 (1926).  
 490. Lewis G. N., Gibson G. E. J. Am. Chem. Soc., **39**, 2554 (1917).  
 491. Lewis G. N., Gibson G. E., Latimer W. M. Ibid., **44**, 1008 (1922).  
 492. Lietzke M. H., Griess J. C. J. Electrochem. Soc., **100**, 434 (1953).  
 493. Lind S. C. J. Am. Chem. Soc., **25**, 928 (1903).  
 494. Linde J. O. Ann. Phys., (5), **10**, 52 (1931).  
 495. Lindner M., Perlman I. Phys. Rev., **73**, 1202 (1948).  
 496. Lindner M., Perlman I. Ibid., **78**, 499 (1950).  
 497. Lippincott E. R., Nelson R. D. J. Chem. Phys., **21**, 1307 (1953).  
 498. Livingood J. J. Phys. Rev., **50**, 425 (1936).  
 499. López de Azona I. M., Pardo P. Spectr. Acta, **21**, № 4, 185 (1942).  
 500. López de Azona I. M., Pardo P., Pardo S. J. Spectr. Acta, **2**, Heft 1, 185 (1941).  
 501. Loring F. H. Chem. News, **134**, 49 (1927).  
 502. Lovely W. Chem. Eng. Min. Rev., **33**, 199 (1941).  
 503. Love D. L. Anal. chim. acta, **18**, 72 (1958).  
 504. Love D. L., Greendale A. E. Anal. Chem., **32**, № 7, 780 (1960).

505. Lund E. H. *Z. Phys.*, **3**, 262 (1920).
506. Lunde G. *Metallwirtschaft*, **7**, 417 (1928).
- 507a. MacNevin W. M. *Anal. Chem.*, **25**, № 11, 1612 (1953).
- 507b. MacNevin W. M. *Ibid.*, 1628 (1953).
508. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M. *Anal. chim. acta*, **17**, 228 (1957).
509. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M. *Z. anal. Chem.*, **155**, N 1, 7—10 (1957).
- 510a. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M. *Anal. chim. acta*, **18**, 192— (1958).
- 510b. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M. *Ibid.*, **19**, 129 (1958).
511. Majumdar A. K., Chakrabartty M. M. *Naturwissenschaften*, **44**, № 19, 511 (1957).
512. Malatesta L., Livio C. *Rend. ist. bombardo. sci.*, **71**, 118 (1938).
513. Malatesta L., Giovanni P. A. A. *Sonz. Gazz. chim. ital.*, **85**, № 9—10, 1111 (1955).
514. Malissa H. *Mikrochem.*, **38**, N 1/2, 120 (1951).
515. Malissa H., Miller F. F., *Mikrochem. ver. Microchimica Acta*, **40**, 63 (1952).
516. Malmstadt H. *Res. Chem. Progr.*, **17**, № 1, 1 (1956).
517. Manchof W., König J. *Ber.*, **57B**, 2130 (1924).
518. Manchof W., König J. *Z. anorg. allg. Chem.*, **159**, 269 (1926).
519. Manchof W., Enk E. *Ber.*, **63B**, 1635 (1930).
520. Manchof W., Schmid H. *Ber.*, **64B**, 2672 (1931).
521. Manchof W., Düsing J. *Z. anorg. allg. Chem.*, **212**, 21 (1933).
522. Manchof W., Schmid H. *Ibid.*, **216**, 99 (1933).
523. Manchof W., Manchof W. J. *Ibid.*, **226**, 385 (1936).
524. Manchof W., Manchof W. D. R. *Pat.* 652655, 1937.
525. Mangin L. C. r., **116**, 653 (1893).
526. Marshall E. D., Rickard R. R. *Anal. Chem.*, **22**, 795 (1950).
527. Martelly J. *Ann. Phys.*, **9**, 318 (1938).
528. Martini A. *Mikrochem.*, **6**, 152 (1928).
529. Martin F. S. *J. Chem. Soc.*, **1952**, 3055.
530. Martin F. S. *Chem. Ind.*, № 31, 824 (1953).
531. Martin F. S. *J. Chem. Soc.*, **1952**, 2682.
532. Martin F. S. *Ibid.*, **1954**, 2564.
533. Mathieson A. M., Mellor D. P., Stephenson N. P. *Acta Cryst.*, **5**, 185 (1952).
534. Marfurt H. R. *Über die Kohlenoxyd-Hydrierung an Rutheniumkatalysatoren*, Zürich, 1955.
535. Maynard J., Barber H., Sneed M. J. *Chem. Educ.*, **16**, № 2, 77 (1939).
- 535a. McAddam, Geil C. W. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, **28**, 593 (1942).
536. Mead F. C. U. S. Atomic Energy Comm. Wash., **275**, 231, 245 (1954).
537. Meggers W. F. F. *Science Papers Bur. Standards*, **20**, № 499, 19 (1925).
538. Meggers W. F., Kiess C. C. *J. Am. Opt. Soc.*, **12**, 417 (1926).
539. Meggers W. F., LaPorte O. *Science*, **61**, 635 (1925).
540. Meggers W. F., Shenstone A. G. *Phys. Rev.*, **35**, 868 (1930).
541. Mellor D. P., Craig D. P. *Proc. Roy. Soc., N. S. Wales*, **78**, 25 (1945).
542. Mesarić S., Branica M. *Croatica Chemica Acta*, **30**, № 1, 81, 89 (1958).
543. Mesarić S., Branica M. *Second United Nations Int. Conf. Peaceful Uses Atom. En.*, 15p/483 (1958).
544. Meyer J., Hoehne K. *Mikrochemie*, **19**, 64 (1935).
545. Milenko V. Sušik. *Bull. Inst. Nuclear Sci., Boris Kidrich (Belgrade)*, **7**, 39 (1957).

546. Millar C. H., Cameron A. G. W. *Can. J. Phys.*, **31**, 723 (1953).
547. Miller R., Brandt W., Puke S. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, № 12, 3178 (1955).
548. Miller R., Brandt W. *Ibid.*, **77**, № 5, 1384 (1955).
549. Miller C., Love A. *J. Chem. Soc.*, **1940**, 1263.
550. Milner O., Shipman G. F. *Anal. Chem.*, **27**, № 9, 1476 (1956).
551. Milward J., Wardlan W., Way W. *J. Chem. Soc.*, **1938**, 233.
552. Miolati A., Tagiuri C. *C. Gazz. chim. ital.*, **30**, **II**, 511 (1901); *J. Chem. Soc.*, **80A**, **11**, 246 (1901).
553. Miyake V., Sugiura V. *Papers Meteorol. and Geophys. (Japan)*, **6**, **33** (1955).
554. Moissan H. C. r., **142**, 182 (1906).
555. Mond L., Hirtz H., Cowap M. *J. Chem. Soc.*, **97**, 798 (1910).
556. Mond R. L., Wallis A. E. *Ibid.*, 121 (1922).
557. Mond A. W. *Ibid.*, 1247 (1930).
558. Morgan G. T., Burstal F. H. *J. Chem. Soc.*, **1936**, 41.
559. Morgan G. T., Burstal F. H. *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1649.
560. Morgan G. T., Burstal F. H. *Ibid.*, 1672 (1938).
561. Moser L., Hackhofer H. *Monatsh.*, **59**, 44 (1932).
562. Moser L., Graber H. *Ibid.*, **59**, 61 (1932).
563. Muehlhause C. O., Rasmussen S., Schroeder H. P., Thomas G. E. *Phys. Rev.*, **80**, 342 (1950).
564. Mulder F. *Arch. Neerland*, **111A**, **11**, 167 (1928).
565. Müller E., Loerpabel W. *Monatsh.*, **54**, 825 (1929).
566. Müller E., Schwabe K. *Z. phys. Chem.*, **154**, 143 (1931).
567. Mukerjee H. G. *Z. anal. Chem.*, **159**, 287 (1958).
568. Mukerjee H. G. *Ibid.*, **157**, 268 (1957).
569. Mukerjee H. G. *Ibid.*, **157**, 413 (1957).
570. Murakawa K. *Z. Phys. Soc. Japan*, **8**, № 4, 535 (1953).
571. Murakawa K. *Ibid.*, **9**, 427 (1954).
572. Murakawa K. *J. Phys. Rev. Soc. Japan*, **10**, 919 (1955).
573. Musil A., Pietsch R. *Z. anal. Chem.*, **137**, 259 (1952).
574. Muthmann W., Fraunberger F. *Sitzungsber. math-phys. Kl. K. Bayr. Akad. Wiss. München*, **34**, 201 (1904).
575. Mylius F., Dietz R. *Ber.*, **31**, 3190 (1898).
576. Mylius F., Mazzucchelli A. *Z. anorg. Chem.*, **89**, 1 (1914).
577. См. [254a].
578. Nakano S. *Bull. Chem. Soc. Japan*, **29**, № 2, 219 (1956).
579. Naish W., Clennell J. E., Kingswood V. *Select Methods of Metallurgical Analysis*. London, 1953.
580. Neeb R. *Z. anal. Chem.*, **159**, 404 (1958).
581. Negru J. S. *Revue Universelle des Mines*, Tser. XX., 157—169, 281—288 (1928); [*Изв. Ин-та платины АН СССР*. **7**, 311 (1929)].
582. Nelson R. D. *Dissertation Abstr.*, **16**, 1219 (1956).
583. Niggli P. *Z. Kryst.*, **75**, 228 (1930).
584. Niggli P., Nowacki W. *Ibid.*, **86**, 65 (1933).
585. Niedrach L. W., Tevebaught A. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 2835 (1951).
586. Nielsch W. *Microchimica Acta*, № 5, 532 (1954).
587. Njal H. *Ark. Mat., Astr. Fys.*, **36A**, № 2, 8 (1948).
588. Noddack W., Noddack I., Bohnstedt U. *Z. anorg. allg. Chem.*, **244**, 252 (1940).
589. Nolting E., Trautman E. *Ber.*, **23**, 3654 (1890).
590. Nordenskjöld J. *Pharm. Z.*, **50**, 663 (1905).
591. Noyes A. A., Bray W. C. *A System of Qualitative Analysis*. 1927.
592. Nuiten A. J. *Metallurgia*, **42**, 271 (1950).
593. Oddie T. H., Lynn K. R. *Commonwealth Australian X-Ray and Radium Laboratory Tracer Elements Rept.*, № 1, 6 (1951).
594. Ofstedal I. *Z. phys. Chem.*, **135**, 291 (1928).

595. Ogburn S. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2507 (1926).  
 596. Ogburn S. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **48**, 2493 (1926).  
 597. Ogburn S. C., Reismeger A. H. *Ibid.*, **50**, 3018 (1928).  
 598. Owen M. *Ann. Phys.*, (4), **37**, 657 (1912).  
 599. Owen E., Roberts E. W. *Kirst.*, **96**, 497 (1937).  
 600. Page J. A., Wilkinson G. J. *Am. Chem. Soc.*, **74**, 6149 (1952).  
 601. Pardo P. *Anal. Soc. Esp. fis. quim.*, **37**, 321 (1941).  
 602. Parri W. *Giorn. form. chim.*, **73**, 207 (1924); **C., 2683, II (1924).  
 603. Pauling L. *Proc. Nat. Acad. Washington*, **15**, 709 (1929).  
 604. Paulson E. *Phys. Z.*, **16**, 81, 352 (1915).  
 605. Paul E. B., Clarke R. L. *Can. J. Phys.*, **31**, 267 (1953).  
 606. Phillips F. J. *Am. Chem. Soc.*, **16**, 163 (1894).  
 607. Peacock R. D. *J. Chem. Soc.*, **1955**, 3291.  
 608. Peacock R. D. *Rec. trav. chim.*, **75**, № 6, 576 (1956).  
 609. Pearsall A. *Phys. Rev.*, **46**, 694 (1934).  
 610. Perlman M. L., Friedlander G. *Ibid.*, **74**, 442 (1948).  
 611. Peters C. *Metallwirtschaft*, **12**, № 2, 17 (1933).  
 612. Pfeil E., Friedrich A., Wachsmann Th. *Z. anal. Chem.*, **158**, 429 (1957).  
 613. Pichler-Benedetti A., Rachele J. *Mikrochemie*, **24**, 16 (1938).  
 614. Plesniewicz S., Sarnecki K. *Przmysl. Chem.*, **22**, 88 (1938).  
 615. Pohl F. A., *Z. anal. Chem.*, **139**, 241 (1953).  
 616. Pollard W. B. *Bull. Inst. Min. Met.*, **406**, 11 (1938).  
 617. Pollard W. B. *Ibid.*, № 497, 9 (1948).  
 618. Pomerance H. *Phys. Rev.*, **83**, 641 (1951).  
 619. Purvis J. E. *Proc. Chem. Soc.*, **21**, 241 (1905).  
 620. Qviller B. *Tids. Kjemi. Bergvesen*, **17**, 197 (1937).  
 621. Cm. [198a].  
 622. Rammelsberg C. F. *Handbuch der Mineralchemie*. Leipzig, 1860, p. 12.  
 623. Rammelsberg C. F. *Handbuch der Krystallographisch physikalischen Chemie*. Leipzig, **1**, 161 (1881).  
 624. Ramos E. *Rev. med. y cirug Habana*, **48**, 72 (1943).  
 625. Ranshoff F. *Zur Kenntnis des Rutheniums*. Inaugural Dissertations. Cassel, 1905.  
 626. Raper A., Withers D. *Collected Papers on Metallurgical Analysis by the Spectrograph*, *Brit. Non Ferrous Met. Res. Assoc.*, 1945, p. 144.  
 627. Redlich O., Bigeleisen I. *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1883 (1943).  
 628. Rekshinskii V. *Trans. Inst. Pure Chem. Reagents*, № 2, 28 (1923).  
 629. Remy H. *Z. anorg. allg. Chem.*, **113**, 229 (1920).  
 629a. Remy H. *J. prakt. Chem.*, **101**, 341 (1920).  
 630. Remy H. *Z. anorg. allg. Chem.*, **124**, 248 (1922).  
 631. Remy H., Breimeyer C. *Ibid.*, **129**, 215 (1923).  
 632. Remy H. *Z. anorg. allg. Chem.*, **126**, 185 (1923).  
 633. Remy H. *Ibid.*, **137**, 365 (1924).  
 634. Remy H., Gönningen H. *Z. anorg. Chem.*, **149**, 283 (1925).  
 635. Remy H., Schäffer B. *Ibid.*, **136**, 149 (1924).  
 636. Remy H., Wagner T. *Ibid.*, **157**, 339 (1926).  
 637. Remy H. *Z. angew. Chem.*, **39**, 1061 (1926).  
 638. Remy H., Wagner T. *Ber.*, **60B**, 493 (1927).  
 639. Remy H., Wagner T. *Z. anorg. allg. Chem.*, **168**, 1 (1927).  
 640. Remy H., Lührs A. *Ber.*, **61B**, 917 (1928).  
 641. Remy H., Wagner T. *Ber.*, **61B**, 151 (1928).  
 642. Remy H., *Ber.*, **61B**, 2109 (1928).  
 643. Remy H. *Z. angew. Chem.*, **42**, 289 (1929).  
 644. Remy H., Lührs A. *Ber.*, **62B**, 200 (1929).  
 645. Renz C. *Z. anorg. Chem.*, **36**, 100 (1903).**

646. Richtmyer F., Richtmyer R. *Phys. Rev.*, **34**, 574 (1929).
647. Rickard R. R., Wyatt. *Anal. Chem.*, **31**, 1, 50 (1959).
648. Rius A., Molera M. *J. An. Espan. R. Soc. esp. Fis. Quim.*, **45B**, 1151 (1949).
649. Rogers W. J., Beamish F. E., Russel D. S. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, **12**, 561 (1940).
650. Rogers W. I., Miller H. H., Goodrich R. B., Stehney A. F. *Anal. Chem.*, **21**, 7, 777 (1949).
651. Romney E. M., Rhoads W. A., Larson K. U. S. Atomic Energy comm., ICLA—294, 28 (1954).
652. Rose H. *Handbuch der analytischen Chemie*, Bd. I, II. Vieweg F. et Sohn. Branschweig (1851).
653. Rosenblatt E. U. S. pat. 2328101, 1944.
654. Rosenbohm E. *Z. Phys. Chem.*, **93**, 669 (1919).
655. Rowland H. A. *Preliminary Table of Solar Spectrum Wave—Lengths*. Chicago, 1898.
656. Rubinson W., Metcalf R. P., Seiler J. A., Steinberg E. P., Winsberg L. *Natl. Nuclear Energy, Ser. Div. IV. The Fission Products*. Book I, 404, 1951.
657. Ruff O., Bornemann E. *Z. anorg. Chem.*, **65**, 429 (1910).
658. Ruff O. *Ber.*, **46**, 920 (1913).
659. Ruff O., Vidic E. *Z. anorg. Chem.*, **136**, 49 (1924).
660. Ruff O., Vidic E. *Z. anorg. allg. Chem.*, **143**, 163 (1925).
661. Ryan D. E. *Analyst*, **76**, 310 (1951).
662. Ryan D. E. *Ibid.*, **79**, № 944, 707 (1954).
663. Saito S. *Bull. Inst. Phys. Chem. Res. Tokyo*, **8**, 164 (1929).
664. Sailer G. *Z. anorg. allg. Chem.*, **116**, 209 (1921).
- 665a. Salaria G. B. S. *Anal. chim. acta*, **16**, 509 (1957).
- 665b. Salaria G. B. S. *Ibid.*, **19**, 316 (1958).
- 665c. Salaria G. B. S. *Ibid.*, **20**, 68 (1959).
666. Samuel R., Despande A. R. *Z. Phys.*, **80**, 395 (1933).
667. Sandell E. B. *Colorimetric Determination of Traces of Metals*, N. Y., 1950.
668. Sawyer D. T., Georg R. S., Bagger J. B. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, № 22, 5893 (1959).
669. Scoville C. L., Fultz S. C., Pool M. L. *Phys. Rev.*, **85**, 1046 (1952).
670. Schalsha E. *Nuclear Physics*, **1**, 481 (1956).
671. Schofield M. *Pharm. J.*, **157**, 135 (1946).
672. Schneider F. *Ueber die Kohlenoxydredution an Ruthenium Kontakten*. Zürich. Juris. Verlag, 1954.
673. Schoeller W. R., Powell A. R. *Analysis of Minerals and Ores of the Rarer Elements*. London, 1955.
674. Schonbein G. F. *J. Prakt. Chem.*, (1), **98**, № 2, 76 (1866).
675. Schonbein G. F. *Ann. chim. phys.*, (4), **7**, 103, 465 (1866).
676. Shrader G. *Zur Chemie des Rutheniums und Osmius*. Braunschweig, 1928.
677. Schrör J. *Ann. Phys.*, **80**, 297 (1926).
678. Schurig M., Strecker W. *Ber.*, **42**, 1767 (1909).
679. Schwab G. M., Ghosh A. N. *Z. anorg. Chem.*, **258**, 323 (1949).
680. Schweizer G., Bishop W. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 6330 (1953).
681. Shepard O. C., Dietrich W. F. *Fire Assaying*. N. Y., 1940.
682. Shannon D. U. S. Atomic Energy Comm. H. W., 48736 (1957).
- 682a. Shiokawa T. *J. Chem. Soc. Japan. Pure Chem. Sect.*, **71**, 87 (1950).
683. Shoichiro S. *Bull. Inst. Phys. Chem. Research (Tokyo)*, **8**, 164 (1929).
684. Semerano G., Gagliardo E. *Ricerca sci.*, **20**, 1676 (1950).
685. Seren L., Friedlander H., Turkel S. H. *Phys. Rev.*, **72**, 888 (1947).
686. Sivil C. U. S. pat. 2279763, 1942.

687. Sidgwick N., Bailey R. W. Proc. Roy. Soc. L. A. **144**, 521 (1934)
688. Sidgwick N.N. The Chemical Elements and Their Compounds, 2, 1484 (1952).
689. Silverman M. D., Swarmon J.A. Oak Ridge National Lab. Report CNL, 37, 1948; Report ORNL, 286, 1949. Quarterly Reports of the chemistry. Division.
690. Silverman M. D., Levy H. Ibid., 746. Nov. **13**, Ser. A, 1950.
691. Silverman M. D., Levy H. A. J. Am. Chem. Soc., **76**, 3317 (1954).
692. Silverman M. D., Levy H. A. Ibid., **76**, 3319 (1954).
693. Simpson R. B., Evans R. L., Saroff H. A. Ibid., **77**, 1438 (1955).
694. Singleton W. Ind. Chemistry, **3**, 121 (1927).
695. Sinma K., Yamasaki F. Phys. Rev., **59**, 402 (1941).
696. Simpson R. B. and oth. J. Am. Chem. Soc., **77**, 1458 (1955).
697. Smith G. F., Richter F. P. Phenantrolin and substituted Phenantrolin Indicators. Their preparation, properties and applications. to Analysis. 1944.
698. Smith E. F., Harris H. B., J. Am. Chem. Soc., **17**, 652 (1895).
699. Sommer L. A. Z. Phys., **37**, 1 (1926).
700. Spinks J. W. T., Tollefson C. I. Cereal Chem., **25**, 139 (1948).
701. Sporco. Bull. Soc. chim. Belg., **38**, 21 (1929).
702. Steele E. L., Yoe J. H. Anal. chim. acta, **20**, № 3, 211 (1959).
703. Steiger B. Mikrochem., **16**, 193 (1934).
704. Steigman J. Phys. Rev., **59**, 498 (1941).
705. Steigman J., Birnbaum N., Edmonds S. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **14**, 30 (1942).
706. Stevenson P. C., Franke A. A., Borg R., Nervin W. J. Am. Chem. Soc., **75**, 4876 (1953).
707. Stoner G. A. Anal. Chem., **27**, 1186 (1955).
708. Straub C. P., Morton R. J., Placak O. R. J. Am. Water Works Assoc., **43**, 773 (1951).
709. Straub C. P. Nucleonics, **10**, № 1, 40 (1952).
710. Sunderman D. N., Ackerman I. B., Meinke W. W. Anal. Chem., **31**, № 1, 88 (1959).
711. Surasiti C., Sandell E. Anal. chim. acta, **22**, № 3, 261 (1960).
712. Taimni I. K., Salaria G. B. S. Anal. chim. acta., **11**, № 4, 329 (1954)
713. Cm. [682a].
714. Tompkins E. R., Khym J. X., Cohn W. E. J. Am. Chem. Soc., **69**, № 11, 2769 (1947).
715. Thiers R., Graydon W., Beamisch F. E. Anal. Chem., **20**, 831 (1948).
716. Cm. [407a].
717. Trenkner C. Neue Untersuchungen über das Rhutenium. Erlangen. 1905.
718. Turk E. Quartely Reports of the chem. Engin. Div. Argone National Lab. Reports, ANL, 4292, 4372 (1949).
719. Valée B. L., Peattie R. W. Anal. Chem., **24**, № 3 434 (1952).
720. Vanossi R. Anal. asoc. quim. Argentina, **32**, 164 (1944).
721. Vanossi R. Ibid., **35**, 120 (1947).
722. Van der Wiel A., Aten A. H. W. Physica, **18**, 356 (1952).
723. Van der Wiel A. Chem. Weckblad, **48**, 597, 1952.
724. Van Dyke, Lindsay G. A. Phys. Rev., **30**, 562 (1927).
725. Cm. [778a].
726. Veening H., Brandt W. Anal. Chem., **32**, № 11, 1426 (1960).
727. Cm. [778b].
728. Cm. [778b].
729. Walbum L. Acta Path. Microbiol. Scand., **3**, 489 (1926).
730. Wallbaum H. J. Naturwissenschaft., **30**, 149 (1942).
731. Wallbaum H. J. Ibid., **32**, 76 (1944).

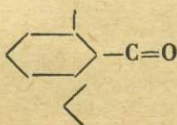
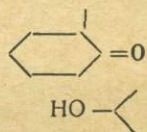
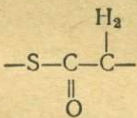
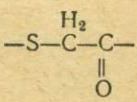
732. Wain A. G., Brown P. G., Fletsher J. M. Z. anal. Chem., **159**, 1 (1957); Chem. Ind., № 1, 18 (1957).
733. Waring C. L., Ansell C. S., Anal. Chem. **25**, 1174 (1953).
734. Watson C. W. U. S. pat. 2567259, 1951.
735. White F. A., Collins T. L., Rourke F. M. Phys. Rev., **101**, 1786 (1956).
736. Weber K., Lahm W., Hieber E. Ber., **76B**, 366 (1943).
737. Wehner P., Hindman J. C. J. Am. Chem. Soc., **72**, 3911 (1950).
738. Wehner P., Hindman J. C. J. Phys. Chem., **56**, 10 (1952).
739. West T. Metallurgia, **43**, N 255, 41 (1951).
740. Weinheimer P. H. Z. anal. Chem., **162**, № 3, 162 (1958).
741. Weise E., Klemm W. Z. anorg. allg. Chem., **272**, 211 (1953).
742. Weise E., Klemm W. Ibid., **279**, № 1/2, 74 (1955).
743. Welbach C. Monatsh. Chem., **34**, 1713 (1913).
744. Welcher F. J. Organic Analytical Reagents (1, 2, 3, 4). D. Van Nostrand Co., Inc. New York, London, 1948.
745. Wenger P., Duckert R., Ankadji E. Helv. chim. acta, **28**, N 6, 1316 (1945).
746. Werner A. Neure Anschauen auf dem Gebiete der anorganischen Chemie, 1, reedit. Braunschweig, 1905, S. 189.
747. Werner A., Smirnoff A. P. Helv. chim. acta, **3**, 737 (1920).
748. Werner A. Ber., **40**, 2614 (1907).
749. Westland A. D., Beamisch F. E. Anal. Chem., **27**, 11, 1776 (1955).
750. Westland A. D., Beamisch F. E. Ibid., **26**, N 4, 739 (1954).
751. Westland A. D., Beamisch F. E. Mikrochim. Acta (Wien), 625 (1957).
- 752a. Westland A. D., Beamisch F. E. Am. Mineralogist, **43**, N 5/6, 503 (1958).
- 752b. Westland A. D., Beamisch F. E. Anal. Chem., **30**, № 414 (1958).
753. Whitmore W. F., Schneider H. Mikrochem., **17**, 279, 319 (1935).
754. Wichers E. J. Am. Chem. Soc., **46**, № 8, 1818 (1924).
755. Wichers W., Gilchrist R., Swanger w. Techn. Pub. Am. Inst. Min. Eng., № 87, 1 (1928).
756. Wichers E., Schlecht W. G., Gordon Ch., Res. J. Natl. Bur. Stand., **33**, № 5, 363 (1944).
757. Wichers E. J. Am. Chem. Soc., **76**, 2033 (1954).
758. Wilkinson G., Grummitt W. E. Nucleonics, **9**, № 3, 52 (1951).
759. Wilkinson G. J. Am. Chem. Soc., **74**, 6146 (1952).
760. Wilson A. J. Inorg. Nucl. Chem., **7**, № 1/2, 149 (1958).
761. Williams R. J. P. Analyst, **78**, № 931, 586 (1953).
762. Willis J. B. Am. Chem. Soc., **67**, 547 (1945).
763. Winkler O. Z. Elektr., **49**, 2278 (1943).
764. Wise E. M., Eash J. T. Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng., **117**, 325 (1935).
765. Wöhler F. Ann. Chem. Pharm. (Liebig), **139**, 116 (1866).
766. Wöhler L., Metz L. Z. anorg. ang. Chem., **138**, 368 (1924).
767. Wöhler L., Balz P., Metz L. Ibid., **139**, 205 (1924).
768. Wöhler L., Balz P. Ibid., **139**, 411 (1924).
769. Wöhler L., Metz L. Ibid., **149**, 297 (1925).
770. Wöhler L., Ewald K., Krall H. G. Ber., **66B**, 1638 (1933).
771. Wölbling H., Steiger B. Mikrochem. **15**, 295 (1934).
772. Wölbling H. Ber., **67B**, № 5, 773 (1934).
773. Wyard S. J. Proc. Rhys. Soc. (London), **66A**, 382 (1953).
- 774a. Xavier J., Rây P. Sci. a. Cultura, **21**, № 3, 170 (1955).
- 774b. Xavier J., Rây P. J. Indian Chem. Soc., **35**, № 5, 442 (1958).
- 774B. Xavier J., Rây P. Ibid., № 8, 589 (1958).

775. Yaffe R. P., Voigt A. F. J. Am. Chem. Soc., **74**, 2500 (1952).  
776. Yaffe R. P., Voigt A. F. Ibid., **74**, 3163 (1952).  
777. Yaffe R. P., Voigt A. F. Ibid., **74**, 5043 (1952).  
778. Yaffe R. P. Iowa State Coll. J. Sci., № 2, 27, 285 (1953).  
778a. Yoe J. H. J. Am. Chem. Soc., **54**, 1022 (1932).  
778b. Yoe J. H., Overholser L. G. J. Am. Chem. Soc., **61**, 2508 (1939).  
779. Ziegler M., Glemser O. Angew. Chem., **68**, № 12, 411 (1956).  
780. Zimmermann F., Zschiegner H. U. S. pat. 2057638, 1936.  
781. Zimmermann F., Zschiegner H. Canad. pat. 377136, 1938.  
782. Zintl E., Zaimis P. Ber., **60B**, 842 (1927).  
783. Zintl E., Zaimis P. Ber., **61B**, 2110 (1928).  
784. Zwicker H. Studia über das Ruthenium. Erlangen, 1906.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

	Стр.
От редколлегии . . . . .	3
Предисловие . . . . .	5
<i>Глава I. Физико-химическая и химико-аналитическая характеристика рутения и его соединений</i> . . . . .	7
<i>Глава II. Методы открытия рутения</i> . . . . .	19
Неорганические соединения как реактивы на рутений . . . . .	19
Органические соединения как реактивы на рутений . . . . .	23
Капельные методы открытия рутения . . . . .	34
Микрокристаллоскопические методы открытия рутения . . . . .	37
Методы открытия рутения, основанные на каталитическом действии его соединений . . . . .	38
Открытие рутения в смеси катионов . . . . .	43
<i>Глава III. Химические и физико-химические методы определения рутения</i> . . . . .	44
Весовые методы определения рутения . . . . .	44
Определение рутения в виде гидроокисей . . . . .	44
Определение рутения в виде сульфидов . . . . .	51
Определение рутения в виде тионалидного комплексного соединения . . . . .	55
Определение рутения в виде металла . . . . .	59
Определение рутения в хлоридах . . . . .	59
Объемные методы определения рутения . . . . .	60
Галоидные соединения рутения . . . . .	61
Иодометрическое титрование продуктов взаимодействия $\text{RuO}_4$ с галоидоводородными кислотами . . . . .	63
Иодометрическое титрование хлоридов четырехвалентного рутения . . . . .	64
Иодометрическое титрование солянокислого раствора $\text{RuO}_4$ хлористым оловом . . . . .	65
Методы потенциметрического титрования . . . . .	66
Фотометрические методы определения рутения . . . . .	69
Спектрофотометрическое определение рутения в растворе рутенатов и перрутенатов . . . . .	70

ОПЕЧАТКИ И ИСПРАВЛЕНИЯ

Страница	Строка	Напечатано	Должно быть
7	4 св.	1863	1844
30	5 св.	меркапто-4-фенилтиазол	2-меркапто-4-фенилтиазол
31	2 св.	2-фенилмеркаптобензотиазол	2-этилбензотиазол
32	ф-ла		
31	8 св.	} флюроглицин	флороглюцин
32	1 св.		
34	20 св.	$(\text{CN}_{1/2}\text{R}_2)_3$	$(\text{CNS}_2\text{R}_2)_3$
41	1 графа справа, 4 св.	$\text{H}_2\text{K}[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{A}$	$\text{H}_2\text{K}[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{A}$
50	13 св.	1 г	0,3 г
56	7 св.		
70	5 св.	$\text{RuO}^-$	$\text{RuO}_4^{2-}$
78	Табл. 21, графа 2	<i>м/л</i> Ru	<i>м/л</i>
103	3 св.	трихлорида	хлорида
107	1 св.	$(\text{CN})_5$	$(\text{CN})_3$
114	2 и 5 св.	$\text{H}_2[\text{RuNO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$	$\text{H}_2[\text{RuNO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2\text{H}_2\text{O}]$
114	11 св.	Ru	$\text{Ru}^{2+}$
115	18 св.	перидата	периодата
123	4 св.	(рис.	(рис. 21).
139	1 св.	табл. 38	табл. 39
163	12 св.	$[(\text{NO}_3)_4]$	$[(\text{NO}_3)_{4-x}]$
188	15 св.	дихлорид	хлорид
218	19 св.	в серную	и серную
227	16 св.	$\text{H}_2\text{Cl}_2$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2$

Спектрофотометрическое определение рутения, основанное на восстановлении $RuO_4$ щавелевой кислотой	77
Определение рутения при помощи тиомочевины	78
Определение рутения тиосемикарбазидом и его производными	83
К вопросу об экстракционно-фотометрических методах определения платиновых металлов	87
Спектрофотометрическое определение рутения дифенилтиомочевинной	88
Спектрофотометрическое определение рутения 2,4-дифенилтиосемикарбазидом	90
Спектрофотометрическое определение рутения 1,4-дифенилтиосемикарбазидом	92
Спектрофотометрическое определение рутения при помощи рубановодородной кислоты	93
Спектрофотометрическое определение рутения производными рубановодородной кислоты	94
Спектрофотометрическое определение рутения при помощи <i>p</i> -нитрозодиметиланилина	95
Спектрофотометрическое определение рутения при помощи 1,10-фенантролина	98
Спектрофотометрическое определение рутения 1-нафтиламин-3,5,7-трисульфоновой кислотой	102
Спектрофотометрическое определение рутения <i>N,N'</i> -бис-(3-диметиламинопропил) дитиооксамидом	102
Определение рутения, основанное на каталитическом действии его соединений	104
Колориметрическое определение рутения производными хинолина	105
К вопросу о спектрофотометрическом определении рутения в растворе комплексных цианидов	107
К вопросу о спектрофотометрическом определении рутения в растворе перхлоратов	108
Флюоресцентный метод определения рутения 5-метил-1,10-фенантролином	111
Электрохимические методы	111
Полярографические методы	128
Спектральные и рентгеноспектральные методы	138
Радиохимические методы	143
<i>Глава IV.</i> Отделение рутения от сопутствующих элементов	157
Методы, основанные на выделении четырехоксида рутения	157
Разделение четырехоксидов осмия и рутения	178
Отделение рутения от платиновых металлов	181
Отделение рутения от щелочноземельных металлов и магния	183
К вопросу о хроматографическом отделении рутения от других элементов	184
<i>Глава V.</i> Определение рутения в природных и промышленных объектах	190
Отделение платиновых металлов от сопутствующих элементов	191

Пробирные методы отделения платиновых металлов . . . . .	192
Химические методы отделения платиновых металлов . . . . .	198
Определение рутения в концентратах . . . . .	208
Определение рутения в шламах и шлаках . . . . .	210
Определение рутения в осмистом иридии . . . . .	212
Определение рутения в остатках аффинажного производства	215
Анализ серебряного королька . . . . .	215
Анализ сплавов, содержащих рутений . . . . .	217
Определение примесей в аффинированном рутении . . . . .	222
Схемы определения рутения в разных материалах . . . . .	223
<i>Приложение.</i> Определение рутения во фторидах . . . . .	234
Методы получения отдельных соединений рутения . . . . .	235
Соединения рутения, применяющиеся в качестве индикаторов	240
Литература . . . . .	241

*Татьяна Дмитриевна Автократова*

**Аналитическая химия рутения**

*Утверждено к печати Институтом геохимии  
и аналитической химии им. В. И. Вернадского Академии наук СССР*

Редактор Ю. Б. Герлит

Технические редакторы Л. А. Сушкова, О. М. Гуськова

РИСО АН СССР № 42—29В. Сдано в набор 26/XII 1961 г.

Подписано к печати 6/VIII 1962 г. Формат 60×90<sup>1</sup>/<sub>16</sub>.

Печ. л. 16,5. Уч.-издат. л. 15,7. Тираж 3000 экз. Т-08091.

Изд. № 4371. Тип. зак. № 4148.

Цена 1 руб. 30 коп.

Издательство Академии наук СССР, Москва, Б-62, Подсосенский пер., 21

2-я типография Издательства АН СССР, Москва, Г-99, Шубинский пер., 10

10250