

С. Е. КРАСИКОВ, А. Н. ФИЛИПЦОВ, И. И. ЧЕРНЯЕВ

О СПЕКТРЕ ПОГЛОЩЕНИЯ ЧЕТЫРЕХОКИСИ РУТЕНИЯ

В виду малой исследованности физических свойств четырехокиси рутения, нами была начата работа, имевшая целью определение главных физических констант рутениевого ангидрида RuO_4 .

Во время выполнения этой работы появилось исследование Langeth'a и Qwittner'a, касающееся оптических свойств четырехокиси осмия, причем авторы указывают, что ими начаты также опыты по исследованию оптических свойств четырехокиси рутения.

Располагая в настоящий момент результатами спектрографического исследования четырехокиси рутения в парообразном состоянии, мы считаем нужным опубликовать полученные нами предварительные данные.

Четырехокись рутения, применявшаяся в описываемых опытах, получалась путем обработки хлором сплавов свободного от осмия металлического рутения с перекисями. В виду того, что обработка хлором велась в водных растворах, первоначально выделенная четырехокись содержала влагу и хлор. Чтобы освободиться от хлора, четырехокись многократно расплавлялась с новыми количествами чистой воды. Для освобождения от влажности RuO_4 высушивалась большим избытком P_2O_5 и подвергалась повторной перегонке над пентоксидом при $80-85^\circ$ в токе сухого воздуха, при атмосферном давлении. При указанной температуре процесс перегонки идет очень энергично, но признаков кипения четырехокиси не наблюдается.

Полученная указанным путем золотисто-желтая кристаллическая форма четырехокиси переводилась путем плавления в оранжево-желтую модификацию.¹ Эта последняя оказалась достаточно стойкой и при хранении в запаянных ампулах в темноте не обнаруживала признаков разложения в течение двух недель.

При исследовании спектра поглощения четырехокиси рутения абсорбционной кюветой служила стеклянная трубка длиной в 1 м и диаметром в 20 мм, снабженная на концах кварцевыми плоскопараллельными окошками, приклеенными с помощью пиццина. Трубка была снабжена отростком, куда была введена ампулка с 0.8 г RuO_4 и небольшим количеством P_2O_5 , после чего трубка была откачана до давления в несколько тысячных миллиметра и отпаяна. При откачке и отпайке отросток охлаждался жидким воздухом. Для регулирования давления паров

¹ Cp. F. K r a u s s. Ztschr. anorganische Ch., 131, 348 (1923).

четыреокси рутения отросток помещался на различную глубину в дьюаровский стакан, на дне которого находилась твердая углекислота.

В качестве источников для получения сплошного спектра применялись водородная разрядная трубка, питавшаяся от трансформатора мощностью в 5 kW, а также, при исследовании видимой и близкой ультрафиолетовой областей — электрическая лампа накаливания в 250 свечей. Для спектрального разложения использовался снабженный кварцевой оптикой большой спектрограф фирмы Шмидт и Генш. Насыщенные пары RuO_4 при комнатной температуре имеют желто-зеленый цвет, напоминающий цвет газообразного хлора. При спектральном разложении света, прошедшего через пары этого вещества, обнаружился полосатый спектр. Полосы RuO_4 мы могли наблюдать на очень большом участке спектра, а именно, от 4600 до 2300 Å. В коротковолновой области полосы весьма расплывчаты — диффузны, и на них явно накладывается сплошное поглощение, идущее из короткого ультрафиолета. Полосы в коротковолновой области могут быть обнаружены лишь при тщательном исследовании спектрограмм. Наиболее характерны для спектра поглощения RuO_4 полосы, лежащие у 3212, 3138, 3064, 2990 Å. Эти полосы весьма интенсивны и обнаруживаются уже при малых давлениях четырехокси рутения, почему и могут служить для обнаружения этого соединения. Весьма характерны также полосы, лежащие в области между 4100—3600 Å. Они могут быть объединены в группы по две с более сильной длинноволновой составляющей. Полосы 4100—3600 Å обнаруживаются явственно, однако, лишь тогда, когда область между 3300—2950 Å представляется полностью поглощенной.

При увеличении давления паров RuO_4 полосы становятся заметными и в видимой области. При длине трубки в 1 м и температуре отростка в 20°C мы могли проследить полосы вплоть до 4600 Å. Полосатый спектр RuO_4 своим характером весьма напоминает спектр аналогичного соединения OsO_4 , но более сдвинут в длинноволновую область.

Что касается анализа полосатого спектра RuO_4 , то мы надеемся дать его в одной из следующих работ.

В заключение необходимо отметить тот интересный факт, что фотохимического разложения паров RuO_4 под действием излучения водородной трубки не наблюдается.

Поступило в редакцию 28 ноября 1935 г.