

В. И. ГОРЕМЫКИН и Т. Д. АВТОКРАТОВА

## ТЕТРАПИРИДИНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ РУТЕНИЯ

В предыдущем сообщении [1] было показано, что аквопентахлорид рутения  $K_2RuH_2OCl_5$  образует с солянокислым гидразином двухъядерные соединения. Далее было показано [2], что в этих соединениях гидразин легко замещается аммиаком, и соединения, повидимому, сохраняют при этом двухъядерную структуру. Заместить гидразин пиридином ни при каких условиях не удалось. Для того чтобы выяснить поведение аквопентахлорида рутения при взаимодействии его с другими аминами, было принято изучение реакции взаимодействия его с солянокислым пиридином. Результаты этого изучения сообщаются в данной работе.

Наши исследования показали, что аквопентахлорид рутения дает с пиридином ряд одноядерных дихлоротетраминов рутения, что еще раз убедило нас в том, что двухъядерность соединений аквопентахлорида рутения с солянокислым гидразином целиком должна быть отнесена за счет строения молекулы гидразина.

О тетрапиридиновых соединениях рутения известно очень немного. Первое соединение тетрапиридинового ряда получил в 1923 г. Гутбьер [3] при медленном выпаривании, при комнатной температуре, солянокислого раствора трихлорида рутения, смешанного с пиридином. В результате реакции были получены пурпурно-красные растворимые в воде кристаллы, которым автор приписал на основании определения металла и азота следующую формулу:  $[RuCl_7][HPy]_4$ . При взаимодействии этого соединения с хлором были получены труднорастворимые, окрашенные в темный цвет кристаллы состава  $[NR_4]_2[RuCl_6]$ . В 1936 г. Морган и Бурстал [4] получили гидрохлоротетрапиридинхлорид трехвалентного рутения при встряхивании в течение нескольких дней трихлорида рутения с 30%-ным пиридином. В результате реакции были получены нерастворимые в воде золотисто-желтые иглы, которые могли быть перекристаллизованы из пиридина. На основании определения количества рутения и хлора (азот определен не был) авторы приписали соединению формулу  $[Ru_4Py_4ONCl]Cl$ . Никаких реакций, подтверждающих наличие во внешней сфере одного атома хлора, приведено не было. Те же авторы при выпаривании полученного соединения с соляной кислотой получили дихлоротетрапиридинхлорид рутения, которому на основании определения только одного рутения приписали формулу  $[Ru_4Py_4Cl_2]Cl$ , не подтвердив эту структуру соответствующими реакциями.

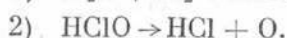
Нам удалось при взаимодействии аквопентахлорида рутения с пиридином в спиртовом солянокислом растворе без нагревания получить

\* Данные по рутению и хлору, полученные Морганом и Бурсталом, скорее соответствуют формуле  $Ru_4Py_4Cl_2$ .

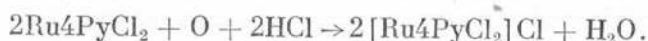
дихлоротетрапиридин двухвалентного рутения с координационным числом 6, которому на основании определения химического состава, магнитных свойств и электропроводности спиртового раствора была приписана формула  $\text{Ru}_4\text{PyCl}_2$ .

Мы склонны думать, что полученное нами соединение и соединение, полученное Морганом и Бурсталом и воспроизведенное нами, не представляют собой разных соединений, так как они совершенно идентичны по химическому составу, внешнему виду и отношению к растворителям. Кроме того, очень трудно представить себе совершенно нерастворимый в воде электролит состава  $[\text{Ru}_4\text{PyOHCl}]\text{Cl}$ , как это предположили Морган и Бурстал.

Полученный нами дихлоротетрапиридин двухвалентного рутения при взаимодействии с концентрированной серной кислотой окисляется, при бурном выделении сероводорода, до растворимого в воде дихлоридтетрапиридиндисульфата рутения  $[\text{Ru}_4\text{Py}(\text{HSO}_4)_2]\text{Cl}_2$ , что указывает, по видимому, на транс-положение внутрисферных хлоров. Дихлоротетрапиридин двухвалентного рутения также легко окисляется хлором. В результате хлорирования водной суспензии в растворе образуются продукты реакции по схеме:



В этих условиях кислород окисляет соединение двухвалентного рутения до трехвалентного по схеме



Образующаяся в растворе в больших количествах соляная кислота присоединяется к соединению  $[\text{Ru}_4\text{PyCl}_2]\text{Cl}$  как кристаллизационная вода. В результате взаимодействия образуется чрезвычайно неустойчивое, легко разлагающееся водой соединение трехвалентного Ru, которому на основании определения химического состава и магнитных свойств была приписана формула  $[\text{Ru}_4\text{PyCl}_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Аналогичное соединение было получено в 1889 г. Иергенсенем [5] для родия. Это соединение родия, так же как и аналогичное ему соединение рутения, чрезвычайно неустойчиво и моментально разлагается водой на соляную кислоту и нейтральный дихлорохлорид родия. При перекристаллизации из воды соединение  $[\text{Ru}_4\text{PyCl}_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  моментально разлагается и в результате получается соединение состава  $[\text{Ru}_4\text{PyCl}_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Соединение такого типа было нами получено при длительном нагревании на водяной бане аквапентахлорида рутения с солянокислым пиридином.

Для родия Иергенсенем [6] было получено такое же соединение при действии пиридина на хлорид или двойные хлориды родия при нагревании. Иергенсен приписал полученному соединению формулу  $[\text{Rh}_4\text{PyCl}_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Аналогичное соединение с 6 молекулами кристаллизационной воды было получено для кобальта в 1906 г. Вернером [7], который приписал ему формулу  $[\text{Co}_4\text{PyCl}_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Для иридия известно только соответствующее безводное соединение, полученное в 1923 г. Делепином [8].

Для доказательства структуры полученного нами соединения  $[\text{Ru}_4\text{PyCl}_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  был получен его хлорплатинит, иодит, двойная соль

с двухлористой ртутью и продукт взаимодействия его с сульфосалициловой кислотой. Последняя реакция показала, что при взаимодействии дихлоротетрапиридинхлорида трехвалентного рутения с органическими кислотами происходит только замещение внешнесферного хлора на остаток сульфосалициловой кислоты.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исходным продуктом для получения тетрапиридиновых соединений рутения был аквапентахлорид рутения, полученный по методу Хау [9]

Анализ этой соли дал следующие результаты:

0.0876 г соли дали	0.0238 г Ru
0.0980 г » »	0.0406 г Ru
0.0876 г » »	0.1669 г AgCl
0.0980 г » »	0.1856 г AgCl
Найдено: Ru — 27.12; 27.50%	Cl — 47.13; 46.85%; H <sub>2</sub> O — 4.80; 4.90%
Вычислено для K <sub>3</sub> RuH <sub>2</sub> OCl <sub>5</sub> :	Ru — 27.10%; Cl — 47.31%; H <sub>2</sub> O — 4.70%

Анализы на воду во всех описанных в настоящей статье соединениях были сделаны гидридным методом А. Г. Елицура.

### I. Дихлоротетрапиридин двухвалентного рутения Ru<sub>4</sub>PuCl<sub>2</sub>

К водному раствору аквапентахлорида рутения, предварительно восстановленному большим избытком спирта, прибавляли пиридин. После 12-часового стояния из раствора выделялись нерастворимые в воде крупные призматические кристаллы яркожелтого цвета. Кристаллы многократно промывали горячей водой и перекристаллизовывали из горячего пиридина.

Анализ вещества дал следующие результаты:

0.1175 г соли дали	0.0247 г Ru
0.1232 г » »	0.0258 г Ru
0.1042 г » »	0.0221 г Ru
0.1014 г » »	0.0598 г AgCl
0.1029 г » »	0.0601 г AgCl
0.605 г » »	25.5 мл N <sub>2</sub> при p = 754 мм, t = 24°
0.1169 г » »	12.4 мл N <sub>2</sub> при p = 742 мм, t = 23°
0.1119 г » »	11.8 мл N <sub>2</sub> при p = 740 мм, t = 22°
2.726 мг » »	4.22 мл CO <sub>2</sub>
Найдено: Ru — 21.02; 20.90; 21.22%	Cl — 14.59; 14.45%; N — 11.21; 11.80; 11.69%; C — 49.25%; Ru : Cl : N : C = 1 : 1.98 : 4.08 : 4
Вычислено для Ru <sub>4</sub> PuCl <sub>2</sub> :	Ru — 20.8%; Cl — 14.50%; N — 11.52%; C — 49.11%

Дихлоротетрапиридин двухвалентного рутения диамагнитен. Молярный момент соответствует соединениям двухвалентного рутения

$$\begin{array}{ccc} T & \chi_g \times 10^6 & \chi_{\text{mol}} \times 10^6 \\ 295 & -0.4 & -197 \end{array}$$

Молекулярная электропроводность спиртового раствора, определенная при 25°, соответствует неэлектролиту

$$\begin{array}{l} \sigma = 4000 - 8000 \text{ л/моль} \\ \mu = 3.72 - 8.82 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2 \end{array}$$

## II. Дибисульфатотетрапиридиндихлорид четырехвалентного рутения

$$[\text{Ru}(\text{HSO}_4)_2\text{4Py}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$$

Это соединение получается при окислении  $\text{Ru4PyCl}_2$  концентрированной серной кислотой с очень незначительным выходом. Данные анализа соли приводятся ниже:

0.1905 г соли дали	0.0264 г Ru
0.1905 г » »	0.0792 г AgCl
Найдено: Ru —	13.34%; Cl — 9.56%
Вычислено для	$[\text{Ru}(\text{HSO}_4)_2\text{4Py}]\text{Cl}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ : Ru — 14.1%; Cl — 9.86%;

## III. Солянокислый дихлоротетрапиридинхлорид трехвалентного рутения

$$[\text{Ru4PyCl}_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$$

При пропускании газообразного хлора через взмученный в воде нерастворимый дихлоротетрапиридин двухвалентного рутения происходит моментальное растворение, и через несколько минут из раствора начинают выделяться хорошо растворимые в воде кристаллы светложелтого цвета, имеющие форму тончайших иголок. Полученные кристаллы чрезвычайно неустойчивы и от действия воды моментально разлагаются. Для определения химического состава полученного вещества и его магнитных свойств оно было отфильтровано и без промывания высушено до постоянного веса в вакуум-эксикаторе над КОН. Сушка продолжалась в течение двух недель. Вследствие отсутствия промывки вещество адсорбировало некоторое количество хлора, что и сказалось на результатах анализа.

Анализ высушенного над КОН вещества дал следующие результаты:

0.1024 г вещества дали	0.01745 г Ru
0.0891 г » »	0.0154 г Ru
0.1084 г » »	0.1093 г AgCl
0.1133 г » »	0.1155 г AgCl
0.00355 г » »	0.309 мл $\text{N}_2$ при $p = 749$ мм, $t = 20^\circ$
0.1198 г » »	10.3 мл $\text{N}_2$ при $p = 731$ мм, $t = 20^\circ$
0.1002 г » »	8.00 мл $\text{H}_2$ при $p = 745$ мм, $t = 21^\circ$
Найдено: Ru —	17.10; 17.30%; Cl — 25.15; 24.90%; N — 9.65; 9.49%;
$\text{H}_2\text{O}$ —	5.66%; Ru : Cl : N = 1 : 4.16 : 4
Вычислено для	$[\text{Ru4PyCl}_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ : Ru — 17.10%; Cl — 23.81%;
	N — 9.40%; $\text{H}_2\text{O}$ — 6.04%;

Солянокислый дихлоротетрапиридинхлорид рутения парамагнитен. Молярный момент соответствует соединениям трехвалентного рутения.

$T$	$\chi_g \times 10^6$	$\chi_{\text{mol}} \times 10^6$	$M = 2.84 \sqrt{\chi_{\text{mol}}} \times T$
295	2.81	1674	2.0 боровских магнетона

## IV. Дихлоротетрапиридинхлорид трехвалентного рутения

$$[\text{Ru4PyCl}_2]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

При перекристаллизации из воды солянокислого дихлоротетрапиридинхлорида трехвалентного рутения  $[\text{Ru4PyCl}_2]\text{Cl} \cdot \text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  происходит отщепление соляной кислоты и выделяются блестящие золотисто-желтые пластинки, напоминающие по внешнему виду слюду, с выходом, достигающим 90%. Результаты анализа следующие:

0.1002 г	вещества	дали	0.0165 г Ru
0.1102 г	»	»	0.0185 г Ru
0.1002 г	»	»	0.0165 г Ru и 0.0695 AgCl
0.1109 г	»	»	0.0185 г Ru и 0.0763 AgCl
0.005628 г	»	»	0.43 мл N <sub>2</sub> при p = 752 мм, t = 25°
0.00445 г	»	»	0.41 мл N <sub>2</sub> при p = 754 мм, t = 21°

Найдено: Ru — 16.46; 16.49%; Cl — 17.10; 17.05%; N — 8.50; 8.39%;  
H<sub>2</sub>O — 17.04; 16.91%; Ru : Cl : N : H<sub>2</sub>O = 1 : 2.97 : 3.72 : 5.83  
Вычислено для [Ru<sub>4</sub>PyCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl·6H<sub>2</sub>O: Ru — 16.12%; Cl — 16.90%;  
N — 8.91%; H<sub>2</sub>O — 17.02%

Дихлоротетрапиридинхлорид рутения парамагнитен. Молярный момент соответствует соединению трехвалентного рутения, имеющему один холостой электрон.

T	$\chi_g \times 10^6$	$\chi_{mol} \times 10^6$	$M = 2.84 \sqrt{\chi_{mol}} \times T$
295	2.49	1574	1.94 боровских магнетона

Молекулярная электропроводность водного раствора, определенная при 25°, соответствует наличию в растворе двух ионов, что вполне согласуется с формулой [Ru<sub>4</sub>PyCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Cl·6H<sub>2</sub>O

v	1000	2000	4000 л/моль
$\mu$	152.40	156.0	151.2 ом <sup>-1</sup> ·см <sup>2</sup>

Аналогичное соединение было получено при нагревании аквопентахлорида рутения в водноспиртовой среде с соляной кислотой и пиридином. Вещество может быть перекристаллизовано из воды или выделено из водного раствора соляной кислотой.

#### V. Дихлоротетрапиридинхлороплатинит трехвалентного рутения [Ru<sub>4</sub>PyCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>[PtCl<sub>4</sub>]·8H<sub>2</sub>O

При смешивании холодного водного раствора дихлоротетрапиридинхлорида трехвалентного рутения с холодным раствором хлороплатинита калия моментально выделяются тончайшие иголки вещества, плохо растворимого в воде.

0.1506 г	вещества	дали	0.0467 г Pt + Ru
2.842 мг	»	»	0.185 мл N <sub>2</sub> при p = 747 мм, t = 24°
5.341 мг	»	»	0.348 мл N <sub>2</sub> при p = 746 мм, t = 24°
Найдено: Pt + Ru — 27.01%; N — 7.39; 7.35%			
Вычислено для [Ru <sub>4</sub> PyCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [PtCl <sub>4</sub> ]·8H <sub>2</sub> O: Pt + Ru — 27.31%; N — 7.70%			

#### VI. Дихлоротетрапиридинйодид трехвалентного рутения [Ru<sub>4</sub>PyCl<sub>2</sub>]<sub>2</sub>I

При взаимодействии холодного раствора дихлоротетрапиридинхлорида трехвалентного рутения с водным раствором четвертичной соли пиридина — иодметилат пиридином — образуется дихлоротетрапиридинйодид рутения, практически нерастворимый в воде. Анализ соли дал следующие результаты:

0.1010 г	соли	дали	0.0172 г Ru
0.1208 г	»	»	0.0211 г Ru
0.0935 г	»	»	0.0159 г Ru
0.00671 г	»	»	0.57 мл N <sub>2</sub> при p = 751 мм, t = 20°
0.0839 г	»	»	6.9 мл N <sub>2</sub> при p = 749 мм, t = 21°
Найдено: Ru — 16.83; 17.47; 17.02%; N — 9.45; 9.27%; Ru : N = 1 : 3.96			
Вычислено для [Ru <sub>4</sub> PyCl <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> I: Ru — 16.50%; N — 9.12%;			

Дихлоротетрапиридиноид рутения парамагнитен. Молярный момент соответствует, скорее всего, соединениям трехвалентного рутения, но несколько занижен:

$$T \quad \chi_g \times 10^6 \quad \chi_{\text{mol}} \times 10^6 \quad M = 2.84 \sqrt{\chi_{\text{mol}}} \times T$$

295      0.79      486      1.1 боровских магнетона

Молекулярная электропроводность не могла быть определена вследствие полной нерастворимости соединения в воде.

### VII. Продукт взаимодействия дихлоротетрапиридинхлорида трехвалентного рутения с сульфосалициловой кислотой

$$[\text{Ru}4\text{PyCl}_2]\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_6\text{S}$$

При смешивании холодного водного раствора дихлоротетрапиридинхлорида рутения [3] с водным раствором сульфосалициловой кислоты образуется почти нерастворимое в воде соединение — дихлоротетрапиридинрутениевая соль сульфосалициловой кислоты, в котором внешнесферный хлор заменен на остаток сульфосалициловой кислоты.

Реакция идет по схеме



Данные анализа вещества приводятся ниже:

0.1178 г вещества	дали 0.0169 г Ru и 0.0483 г AgCl
0.1071 г      »	»      »      0.0156 г Ru и 0.0430 г AgCl
0.1034 г      »	»      »      7.8 мл N <sub>2</sub> при p = 726 мм, t = 20°
Найдено:	Ru — 14.34; 14.56%; Cl — 10.14; 9.92%; N — 8.28%;
	Ru : Cl : N = 1 : 2 : 4.16
Вычислено для	[Ru4PyCl <sub>2</sub> ]C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> O <sub>6</sub> S: Ru — 14.40%; Cl — 10.12%; N — 7.93%;

### VIII. Двойная соль дихлоротетрапиридинхлорида трехвалентного рутения и сулемы 2[Ru4PyCl<sub>2</sub>]Cl·3HgCl<sub>2</sub>

При смешивании холодного раствора дихлоротетрапиридинхлорида трехвалентного рутения с водным раствором сулемы выделяются оранжево-желтые, нерастворимые в воде кристаллы двойной соли указанного выше состава.

Анализ этих кристаллов дал следующие результаты:

0.1166 г вещества	дали 0.141 г Ru
0.0949 г      »	»      »      0.0118 г Ru
0.0977 г      »	»      »      0.0891 г AgCl
0.1091 г      »	»      »      0.0997 г AgCl
0.00501 г      »	»      »      0.285 мл N <sub>2</sub> при p = 734 мм, t = 22°
Найдено:	Ru — 12.09; 12.43%; Cl — 22.50; 22.61%; N — 6.12%
Вычислено для	2[Ru4PyCl <sub>2</sub> ]Cl·3HgCl <sub>2</sub> : Ru — 10.90%; Cl — 22.81%;
	N — 6.02%

Определение металла проводилось непосредственным прокаливанием Ru + Hg. Повидимому, метод не дает полного освобождения от ртути.

В заключении выражаем благодарность А. Г. Елицуру за определение воды и В. И. Беловой за определение магнитной восприимчивости.

### ВЫВОДЫ

1. Аквопентахлорид рутения при взаимодействии с пиридином дает ряд одноядерных тетраминхлоридов двух- и трехвалентного рутения

2. Гидроксохлоротетрапиридинхлорид трехвалентного рутения, полученный Морганом и Бурсталом и повторенный нами в тех же условиях, есть дихлоротетрапиридин двухвалентного рутения состава  $Ru_4PyCl_2$ .

3. Впервые получены и охарактеризованы следующие комплексные соединения рутения:

№ п.п.	Состав комплексной соли	Растворимость и внешний вид	Магнитные свойства
1	$Ru_4PyCl_2$	Нерастворимые в воде желтые призмы	Диамагнитно
2	$[Ru_4Py(HSO_4)_2]Cl_2 \cdot 3H_2O$	Хорошо растворимые в воде желтые иголки	—
3	$[Ru_4PyCl_2]Cl \cdot HCl \cdot 2H_2O$	Хорошо растворимые в воде желтые иголки	Парамагнитно
4	$[Ru_4PyCl_2]Cl \cdot 6H_2O$	Золотисто-желтые пластинки, похожие на слюду и очень хорошо растворимые в воде	То же
5	$[Ru_4PyCl_2]_2[PtCl_4] \cdot 8H_2O$	Нерастворимые в воде иголки	—
6	$[Ru_4PyCl_2]C_7H_6O_6S$	То же	—
7	$[Ru_4PyCl_2]J$	То же	Парамагнитно
8	$2[Ru_4PyCl_2]Cl \cdot 3HgCl_2$	Нерастворимые в воде оранжево-желтые пластинки	—

Поступило в редакцию  
1 сентября 1949 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Горемыкин и Т. Д. Автократова. Изв. АН СССР, ОХН № 5, 427 (1947).
2. В. И. Горемыкин и Т. Д. Автократова. К вопросу о рутениевой красной. См. статью в этом выпуске.
3. A. Gutbier. Ber. 56, 83 (1923).
4. G. T. Morgan u. F. H. Burstall. J. Chem. Soc. 1, 44 (1936).
5. S. M. Jørgensen. J. prakt. Chem. 2, 39 (1889).
6. S. M. Jørgensen. J. prakt. Chem. 27, 433 (1883).
7. A. Werner u. R. Fenster. Ber. 39, 1541 (1906).
8. M. Delepine. Ann. Chim. 9, 174 (1923).
9. I. L. Howe. J. Am. Chem. Soc. 23, 775 (1901).