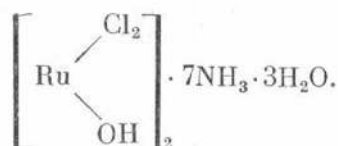


В. И. ГОРЕМЫКИН и Т. Д. АВТОКРАТОВА

К ВОПРОСУ О СТРОЕНИИ РУТЕНИЕВОЙ КРАСНОЙ

При взаимодействии пентагидразиндирутенийтетрахлорида $[\text{Ru}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_5\text{Cl}_2]\text{Cl}_4$ [1] с водным раствором аммиака нам удалось получить красный аммиакат рутения, или рутениевую красную соль, строение которой не было установлено ранее. Рутениевая красная была впервые синтезирована в 1892 г. французским химиком Жоли [2] посредством насыщения трихлорида рутения при 0° сухим аммиаком. Тот же продукт был получен и при взаимодействии трихлорида рутения с водным раствором аммиака. Благодаря интенсивно-красному цвету раствора этой соли, заметному даже при разбавлении 1 : 10^6 , это соединение было названо рутениевой красной и ему была приписана формула



Это комплексное соединение нашло применение в качестве красителя в биологической практике для окраски гистологических препаратов [3, 4, 5]. После Жоли состав рутениевой красной соли не изучался более 40 лет; за это же время не было опубликовано ни одной работы по вопросу о ее строении. В 1936 г. рутениевая красная была применена как редокс-индикатор для количественного определения перекиси водорода и нитрита натрия. [6] Это и послужило толчком для дальнейшего изучения ее строения.

Морган и Бурстал [7] в 1936 г. приписали рутениевой красной формулу $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{ONCl}]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$. Для доказательства ее строения авторы получили ряд производных, заменяя хлор во внешней сфере и хлор и гидроксильную группу во внутренней сфере кислотными остатками. При определении состава полученных производных авторы ограничились только определением количества хлора и рутения, а в отдельных соединениях, как, например, в соединении



была определена только сумма металлов. Азот был определен количественно только в самой рутениевой красной и в ее хлориде. Не определялась также кристаллизационная вода.

Авторы получили также этилендиаминовые и пиридиновые аналоги рутениевой красной, имеющие светлорозовую и светложелтую окраску, что значительно отличало их от рутениевой красной, которая, таким образом, являлась единственным тетраминоом рутения, имеющим такую яркую окраску. Авторы пытались объяснить окраску рутениевой красной

геометрической изомерией. Однако вопрос о существовании цис- и транс-изомерии рутениевой красной до сегодняшнего дня не разрешен.

С 1936 г. по 1938 г. Глей совместно с Ремом, Бреулем [8, 9] и другими опубликовал более 10 работ, посвященных систематическому изучению аминов трехвалентного рутения, начиная с гексамминов лютеоряда и кончая тетраамминами праэо- и виолеоряда.

Им удалось получить цис- и транс-дихлоротетраамминхлориды рутения, аналогичные по составу хлориду рутениевой красной, но резко отличающиеся от нее по методам получения и физико-химическим свойствам.

В таблице приводится сравнительная характеристика свойств хлорида рутениевой красной и цис- и транс-тетраамминдихлоридов рутения.

Свойства хлорида рутениевой красной и цис- и транс-тетраамминдихлоридов рутения

Свойства	Хлорид рутениевой красной, полученный Жоли, Морганом и Бурсталом	Виолеохлорид рутения, полученный Глеем (цис-изомер)	Проэохлорид рутения, полученный Глеем (транс-изомер)
Внешний вид	Бурый мелкокристаллический порошок	Светлый кристаллический порошок	Блестящие призмы светлоранжевого цвета длиной в 1 см
Действие водного раствора аммиака	Переходит в рутениевую красную	Образование рутениевой красной не наблюдается	
Действие окислителей	Легко и обратимо окисляется	Окисление происходит необратимо, с образованием четырехокиси рутения	
Магнитные свойства	Диамагнитно или слабо парамагнитно	Парамагнитно	
		Магнитный момент 1.97 боровских магнетона	Магнитный момент 2.06 боровских магнетона

Кроме хлоридов авторы получили также дибромтетраамминбромиды цис- и транс-ряда, также не имеющие ничего общего с дибромобромидами рутениевой красной.

Исходя из приведенных данных, нельзя рассматривать рутениевую красную как одноядерное соединение рутения, так как известно, что:

1) все одноядерные амины трехвалентного рутения очень слабо окрашены;

2) гидроксильная группа, повидимому, не может вызвать столь интенсивную окраску, так как соответствующий ряд гидроксопентаминов трехвалентного рутения бесцветен;

3) все одноядерные аминаты трехвалентного рутения парамагнитны, в отличие от диамагнитной или слабо парамагнитной рутениевой красной.

На основании этих данных авторы сделали предположение о более сложном, возможно двухядерном, строении рутениевой красной. Чтобы окончательно решить вопрос о составе и строении рутениевой красной соли, нами были проведены опыты по разработке метода синтеза рутениевой

красной соли, исходя из гидразиновых соединений рутения, которые были нами ранее получены [1].

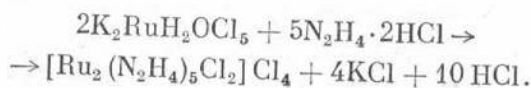
Характерной особенностью этих соединений является то, что они относятся к классу двухядерных комплексных соединений рутения, содержащих во внутренней сфере несколько молекул гидразина, но одна из них занимает особое место — она является мостиком между центральными атомами двухядерного комплексного соединения рутения.

Ниже приводятся данные, полученные в результате изучения взаимодействия двухядерных соединений рутения, содержащих гидразин с 25%-ным раствором аммиака.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения рутениевой красной употреблялся пентагидразиндихлоридрутенийтетрахлорид, полученный из аквопентахлорида рутения и насыщенного раствора солянокислого гидразина [1].

Реакция идет по схеме:



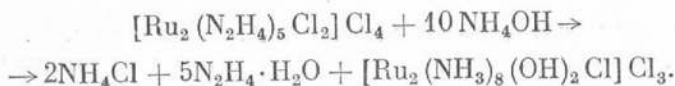
Если обработать это соединение водным раствором аммиака при нагревании на водяной бане, то раствор окрашивается в пурпурно-красный цвет. Реакция заканчивается через полтора-два часа. Дальнейшая обработка ни при нагревании на водяной бане, ни при кипячении с аммиаком не вызывает изменения окраски конечного продукта реакции. Пурпурно-красный раствор отфильтровывают от непрореагировавшей части исходной соли и выпаривают до $\frac{1}{3}$ первоначального объема. Затем к охлажденному раствору прибавляют десятикратное количество этилового спирта. При этом осаждаются мелкие пурпурно-красные кристаллы с характерным медным блеском. Анализ перекристаллизованных и высушенных над серной кислотой кристаллов дал следующие результаты:

0.1412 г соли дали	0.0541 г Ru
0.0970 г » »	0.0360 г Ru
0.1173 г » »	0.1261 г AgCl
0.0985 г » »	0.1060 г AgCl
0.1192 г » »	0.1242 г AgCl
4.67 м г » »	0.93 мл N ₂ при p = 745.9 мм, t = 27°
3.24 м г » »	0.65 мл N ₂ при p = 745.9 мм, t = 27°
5.69 м г » »	1.115 мл N ₂ при p = 750.9 мм, t = 26°
Найдено:	Ru — 38.20; 38.01%; Cl — 26.60; 26.60; 26.85%; N — 20.97; 21.24; 20.90%
Вычислено для	[Ru ₂ (NH ₃) ₈ (OH) ₂ Cl]Cl ₃ ·H ₂ O: Ru — 38.10%; Cl — 26.60%; N — 21.10%

Наряду с кристаллами рутениевой красной, содержащими одну молекулу кристаллизационной воды, были получены кристаллы, содержащие 2 молекулы кристаллизационной воды. Анализ высушенных над серной кислотой кристаллов дал следующие результаты:

0.1173 г соли дали	0.0432 г Ru
0.0995 г » »	0.0361 г Ru
0.1192 г » »	0.1240 г AgCl
Найдено:	Ru — 36.90; 36.50%; Cl — 25.70%; H ₂ O — 6.80%
Вычислено для	[Ru ₂ (NH ₃) ₈ (OH) ₂ Cl]Cl ₃ ·2H ₂ O: Ru — 36.90%; Cl — 25.80%; H ₂ O — 6.50%

Очевидно, образование рутениевой красной идет по уравнению



Свойства и состав рутениевой красной, полученной нами, полностью совпадают со свойствами рутениевой красной соли, полученной предыдущими авторами.

Кристаллизационная вода отщепляется при 150°. Рутениевая красная, полученная по нашему способу, не разлагается до 200°. Водные растворы ее неустойчивы. При нагревании она разлагается с выделением гидрата окиси рутения. Растворы делаются более устойчивыми в присутствии хлористого аммония или аммиака. При обработке рутениевой красной разбавленной соляной кислотой гидроксильная группа легко замещается на хлор с образованием дихлорида, который опять переходит в рутениевую красную при обработке аммиаком. Идентичность рутениевой красной, полученной нами, с рутениевой красной, полученной другими авторами, подтверждается качественным испытанием ее как редокс-индикатора в различных окислительно-восстановительных средах. Определение молекулярной электропроводности при 25° показало, что рутениевая красная является электролитом, содержащим в растворе четыре иона

ν	200	1000	2000	4000	л/моль
μ	301	392.7	437	492	ом ⁻¹ ·см ²

$$\text{Через 3 часа } \mu_{\nu=2000} = 480 \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^2$$

Молекулярная электропроводность медленно возрастает с разбавлением и меняется во времени, что указывает на процесс гидролиза. Если предположить, что рутениевая красная представляет собой одноядерное соединение рутения состава $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{OHCl}]\text{Cl}$, и рассчитать молекулярную электропроводность в соответствии с ее молекулярным весом, то она будет равна

ν	100	1000	л/моль
μ	150	240	ом ⁻¹ ·см ²

Такая электропроводность при разбавлении один моль на сто литров воды не может соответствовать наличию в растворе двух ионов, как этого требует формула Моргана и Бурстала, и является одним из доказательств, опровергающих ее одноядерное строение. Определение магнитной восприимчивости рутениевой красной показало, что рутениевая красная обладает слабым парамагнетизмом. Магнитный момент, определенный при комнатной температуре, равен 0.7 боровским магнетонам.

Магнитные свойства рутениевой красной показывают, что она не может быть отнесена к одноядерным амминам трехвалентного рутения, которые все без исключения парамагнитны, и их магнитный момент соответствует наличию одного холостого электрона.

Для доказательства строения рутениевой красной был получен ее хлороплатинит посредством замещения внешнесферного хлора кислотным остатком $[\text{PtCl}_4]^{2-}$. Морган и Бурстал также получали хлороплатинит рутениевой красной и, определив в нем только сумму платины и рутения, приписали ему формулу: $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{OHCl}]_2[\text{PtCl}_4]$. Если рутениевая красная представляет собой двухядерное соединение рутения, то соответствующий ей хлороплатинит должен содержать воду, тогда как одноядерное соединение должно быть безводным. В полученном нами хлоро-

платините рутениевой красной была обнаружена кристаллизационная вода.

В заключение выражаем благодарность А. Г. Елицуру, В. М. Езучевской и В. И. Беловой за определения ими воды, электропроводности и магнитной восприимчивости в изученном нами соединении.

ВЫВОДЫ

1. Доказано, что рутениевая красная, впервые синтезированная Жоли в 1892 г. из трихлорида рутения и аммиака, может быть получена из двухядерного соединения рутения, содержащего гидразин, при взаимодействии его с водным раствором аммиака.

2. По аналогии с исходным продуктом, из которого получается рутениевая красная, можно допустить, что она представляет собой двухядерное соединение, в котором атомы рутения связаны между собой гидроксильной группой или кислородом.

3. Определение электропроводности и магнитных свойств рутениевой красной, а также наличие молекулы воды в соответствующем ей хлороплатините показало, что рутениевая красная не может быть отнесена к одноядерным амминам трехвалентного рутения, как это утверждали предыдущие авторы.

Поступило в редакцию
30 августа 1949 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Горемыкин и Т. Д. Автократова. Изв. АН СССР, ОХН № 5, 427 (1947).
2. M. A. Joly. C. r. 115, 1299 (1892).
3. F. I. G. Beltzer. Monit. Scient. 1, 623 (1911).
4. Hezoy. Kunststoffe. 1, 402 (1911).
5. L. Mangin. C. r. 116, 654 (1893).
6. K. Gleu u. R. Hubold. Z. f. anorg. Chem. 223, 312 (1935).
7. G. T. Morgan a. F. H. Burstall. J. Chem. Soc. 1, 41 (1936).
8. K. Gleu u. K. Rehm. Z. f. anorg. Chem. 48, 712 (1935).
9. K. Gleu u. K. Breuel Z. f. anorg. Chem. 237, 197 (1938).