

Н. К. ПШЕНИЦЫН и С. И. ГИНЗБУРГ

## ОПРЕДЕЛЕНИЕ РУТЕНИЯ МЕТОДОМ ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОГО ТИТРОВАНИЯ ХЛОРИСТЫМ ТИТАНОМ

Изучению валентных состояний рутения в растворах его комплексных хлоридов посвящено много работ. Это объясняется тем, что рутений проявляет в своих соединениях различную валентность и с легкостью переходит из одного валентного состояния в другое.

Внимание исследователей привлекала также склонность комплексных хлоридов рутения к взаимодействию с водой с образованием в водных растворах соединений, окрашивающих растворы в различные цвета и отличающиеся различными химическими свойствами. С достаточной достоверностью было установлено, что красно-коричневые и темнокоричневые растворы хлоридов содержат соединения Ru (IV); желтые, зеленые, коричнево-зеленые и розовые — соединения различных гидратных форм хлорида Ru (III); синюю окраску приобретают растворы, содержащие хлорид Ru (II).

К. Краус [1] показал, что при растворении  $\text{RuO}_4$  в концентрированной соляной кислоте образуется  $\text{RuCl}_4$  или соответствующая ему кислота  $\text{H}_2[\text{RuCl}_6]$ . При стоянии раствора и нагревании  $\text{H}_2[\text{RuCl}_6]$  претерпевает гидролитическое разложение [2, 3] с образованием  $\text{RuO}(\text{HCl})_3$  или  $\text{H}_2[\text{RuCl}_5\text{OH}]$  даже в растворе, насыщенном  $\text{HCl}$ . Гидролиз останавливается после замещения одного атома хлора на  $\text{OH}^-$ . Лишь в области очень малых концентраций соляной кислоты гидролиз идет дальше. В работе Реми и Люр [4] было показано, что образующийся гидроксопентахлорид рутения — достаточно устойчивое соединение Ru(IV), в котором рутений даже при повторном выпаривании с соляной кислотой не меняет своего валентного состояния. Если гидролиз  $\text{H}_2[\text{RuCl}_6]$  не прошел с образованием устойчивого гидроксопентахлорида, происходит частичное разложение  $\text{H}_2[\text{RuCl}_6]$  с образованием хлорида Ru (III) и  $\text{Cl}_2$ . Этим объясняется тот факт, что в растворах хлорида Ru (IV) всегда находится и хлорид Ru (III). При длительном выпаривании раствора хлорида Ru (IV) с концентрированной соляной кислотой происходит частичное восстановление Ru (IV) до Ru (III). Полное восстановление до Ru (III) достигается лишь при обработке раствора соединения Ru (IV) более сильными восстановителями — KJ, спиртом, амальгамой патрия,  $\text{TiCl}_3$ ,  $\text{SnCl}_2$ . Восстановление последними тремя соединениями не останавливается на Ru (III), но идет дальше с образованием соединений Ru (II) и Ru (I) [5—7].

Грубе и Фромм [8] определяли окислительно-восстановительный потенциал системы Ru (III)/Ru (IV) в солянокислом растворе. Авторы исследовали также зависимость окислительно-восстановительного потенциала от концентрации соляной кислоты. По их данным, окислительно-

восстановительный потенциал Ru(III)/Ru(IV) составляет в 2 н. HCl + 0,855 в; 1,4 н. HCl + 0,874 в; 0,5 н. HCl + 0,910 в.

На основании полученных значений для окислительно-восстановительного потенциала авторы делают вывод о том, что хлорид Ru(III) в растворах соляной кислоты исследованных концентраций легко окисляется кислородом воздуха с образованием хлоридов Ru(IV), так как нормальный окислительно-восстановительный потенциал O<sub>2</sub> в солянокислом растворе составляет + 1,23 в.

Изучение валентного состояния рутения в растворах хлоридов, полученных в различных условиях, а также в ряде соединений, например, K<sub>2</sub>[RuOHCl<sub>5</sub>], K<sub>2</sub>[RuH<sub>2</sub>OCl<sub>5</sub>] и других, основано главным образом на применении объемных и потенциометрических методов, использующих в качестве реагентов преимущественно восстановители. Так, валентное состояние рутения в синих растворах хлоридов было установлено по количеству эквивалентов H<sub>2</sub>, выделенных при восстановлении соединений высших валентностей амальгамой натрия [5]. Хоу [2] применял для титрования раствора комплексного хлорида Ru(IV) — SnCl<sub>2</sub>; Цицтль и Цаймис [6] — сульфат двухвалентного хрома и трехвалентного титана; Кроузелл и Иост [9] — хлористый титан и иодистый калий.

При потенциометрическом титровании соединений Ru(IV) растворами, SnCl<sub>2</sub> или TiCl<sub>3</sub> переход в соединение Ru(III) обнаруживается по резкому скачку потенциала после вступления в реакцию одного эквивалента восстановителя и по изменению цвета коричнево-красного раствора в желтый. Дальнейшее восстановление Ru(III) до Ru(II), сопровождающееся изменением желтого цвета раствора в синий, не оказывается на кривой потенциометрического титрования, так как устойчивость синего хлорида Ru(II) очень мала. Это соединение легко разлагается в растворах, кислотность которых ниже 2 н., с выделением металлического рутения и образованием соединения Ru(III). Еще менее устойчиво соединение Ru(I). Грубе и Напи [7] осуществили потенциометрическое титрование хлоридов Ru(II) и Ru(I), одновременно находящихся в растворе, пользуясь в качестве окислителя перекисью водорода.

Перечисленные методы потенциометрического титрования применялись главным образом для установления валентного состояния рутения и не рассматривались с точки зрения их аналитического применения. Для использования в качестве аналитического метода наиболее удобным из перечисленных представляется метод, основанный на восстановлении хлорида Ru(IV) до Ru(III) при помощи TiCl<sub>3</sub>; этот метод был применен многими исследователями и наиболее обстоятельно изучен Кроузеллом и Иостом [9], которые рекомендуют проводить потенциометрическое титрование хлорида Ru(IV) в 2 н. растворе HCl. Перед титрованием для полного окисления соединений Ru до Ru(IV) рекомендуется кипятить раствор с Cl<sub>2</sub> в 2 н. растворе HCl. Указывается также, что титрование можно проводить как при комнатной температуре, так и при нагревании растворов до 80°. В последнем случае получаются более отчетливые скачки потенциалов. Однако никаких исследований, касающихся изучения точности метода, пределов концентраций рутения, оптимальных условий кислотности раствора, стандартных условий предварительной обработки растворов разных концентраций и т. д., не проводилось. Между тем практическая применимость аналитического метода определяется всеми этими факторами.

Цель настоящей работы — дополнить имеющиеся данные и выяснить возможность использования потенциометрического титрования хлористым титаном в качестве аналитического метода определения рутения.

В процессе исследований было обнаружено, что восстановление хлорида Ru (IV) хлористым титаном не является простым окислительно-восстановительным взаимодействием. Оказалось, что эта реакция протекает через образование промежуточного комплексного соединения, устойчивого в определенных условиях кислотности раствора. Образование промежуточного соединения сопровождается резким скачком потенциала на кривой титрования, которым можно воспользоваться в качестве конечной точки титрования для количественного определения рутения.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Все исследования проводили с растворами хлорида рутения известной концентрации, а также со свежеприготовленными растворами синтезированной нами соли состава  $K_2[RuOHCl_5]$ .

Стандартный раствор готовили следующим образом. Металлический рутений сплавляли с KOH и  $KNO_3$ . Сплав растворяли в воде и отгоняли рутений в виде  $RuO_4$  из сернокислого раствора при помощи бромата натрия. Четырехокись рутения улавливали раствором HCl (1 : 1), насыщенной  $SO_2^*$ . Полученный раствор хлорида рутения выпаривали несколько раз на водяной бане с соляной кислотой и небольшим количеством  $NaCl$ . В процессе выпаривания с концентрированной соляной кислотой добавляли небольшое количество хлорной воды. Титр полученного таким образом раствора, после соответствующего разбавления, определяли весовым путем при помощи тиопалида. Ввиду того, что растворы соединений рутения наряду с Ru (IV) содержат также и соединения Ru (III), перед титрованием производили дополнительную обработку аликовитовых частей стандартного раствора хлором при кипячении для окисления Ru (III) и переведения хлорида Ru (IV) в его устойчивую форму — гидроксокомплексахлорид. Подробное описание предварительной обработки растворов дано ниже.

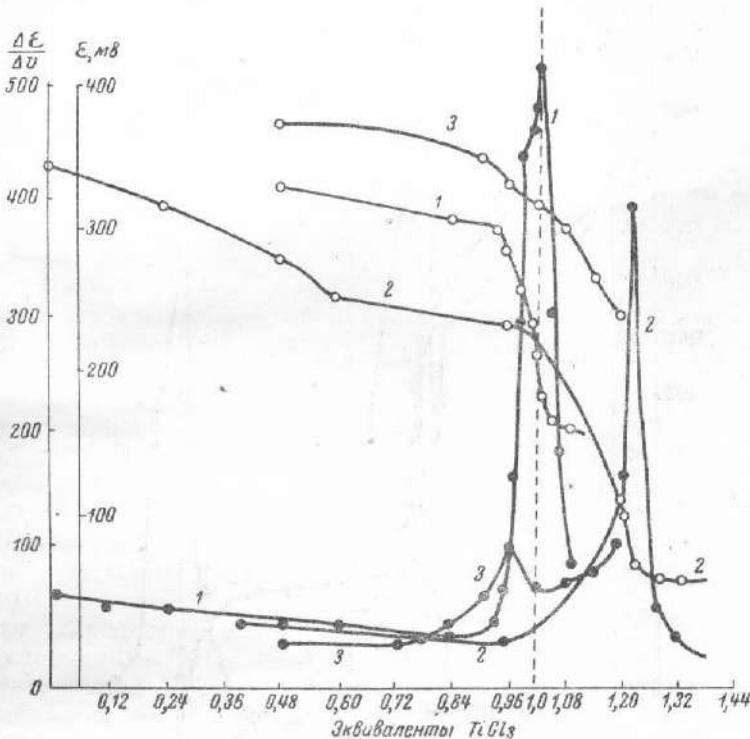
Для титрования применяли 0,01—0,02 н. раствор хлористого титана, содержащий 100 мл HCl (уд. вес 1,19) на 1 л раствора. При потенциометрическом титровании производили измерение разности потенциалов в цепи: Pt | раствор хлорида Ru (IV) |  $KCl_{\text{насыщ}}$ ,  $Hg_2Cl_2_{\text{насыщ}}$  | Hg.

#### Влияние концентрации HCl на потенциометрическое титрование рутения хлористым титаном

При изучении влияния кислотности, концентрации рутения и температуры на процесс потенциометрического титрования растворов хлорида рутения хлористым титаном было установлено, что определение рутения этим методом в условиях, указанных в работе Кроузэлла и Иоста, т. е. в 2 н. растворе HCl, возможно лишь при нагревании растворов до 60—80°. В этом случае, действительно получаются отчетливые скачки потенциала в точке, соответствующей полному восстановлению Ru (IV) до Ru (III) (фиг. 1, кривая I). Указания авторов на возможность проведения этого титрования при комнатной температуре, что для аналитической методики весьма существенно, нашими исследованиями не подтверждилось. При комнатной температуре восстановление Ru (IV) до Ru (III) хлори-

\* Наличие в растворе хлорида Ru(IV) ионов  $SO_4^{2-}$ , образующихся вследствие окисления  $SO_2$ , не сказывается на характере титрования. Это было проверено титрованием растворов хлорида Ru (IV), полученных растворением  $RuO_4$  в HCl (1:1), и растворов  $K_2[RuOHCl_5]$ , не содержащих  $SO_4^{2-}$ .

стым титаном в 2 н. растворе HCl протекает с заметной скоростью лишь при условии, если содержание рутения в растворе не превышает 3—5 мг на 100 мл раствора. При более высоком содержании рутения восстановление до Ru (III) проходит либо при достаточно большом избытке  $TiCl_3$ , т. е. не в эквивалентной точке, либо совсем не происходит. Примеры таких титрований представлены на фиг. 1 (кривые 2 и 3). При титровании



Фиг. 1. Кривые потенциометрического титрования раствора  $H_2[RuOHCl_5]$  в 2 н. HCl:

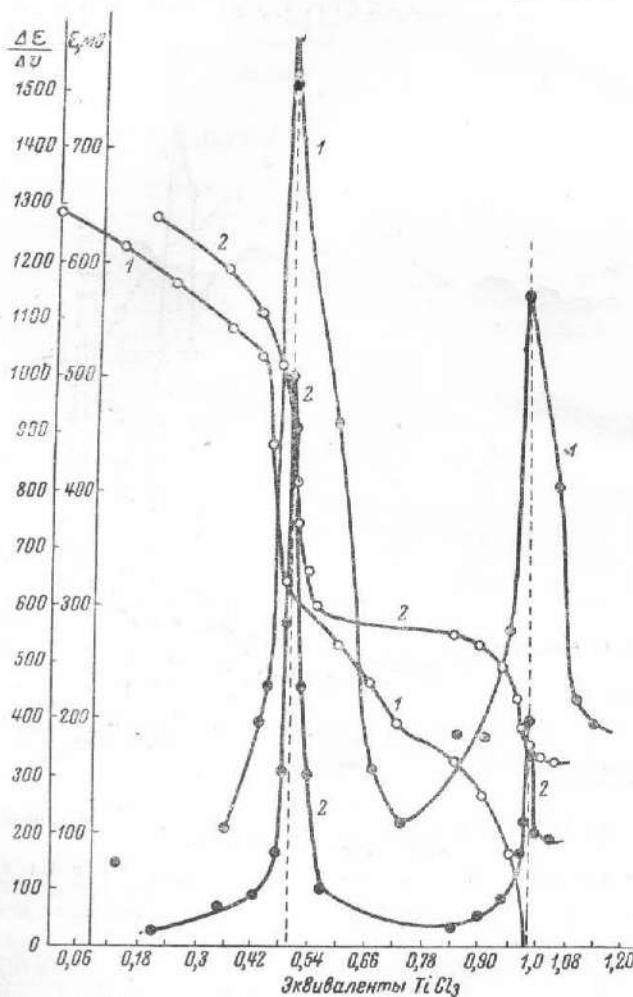
1 —  $t = 80^\circ$  (0,0084 г Ru в 100 мл раствора); 2 —  $t_{комнатн}$  (0,0084 г Ru в 100 мл раствора); 3 —  $t_{комнатн}$  (0,0260 г Ru в 100 мл раствора). ○—○  $\varepsilon$ , мв; ●—●  $\frac{\Delta\varepsilon}{\Delta V}$ .

раствора хлорида Ru (IV) в условиях более низкой кислотности (от 1 до 0,3 н.) на кривой титрования был обнаружен резкий скачок потенциала в точке, соответствующей половине эквивалентного количества  $TiCl_3$ .

Если титрование проводилось при нагревании до 70—80°, после первого скачка потенциала происходило дальнейшее восстановление Ru (IV) до Ru (III) и при одном эквиваленте  $TiCl_3$  наблюдался второй скачок потенциала, соответствующий полному восстановлению  $Ru(IV) \rightarrow Ru(III)$ . При комнатной температуре взаимодействие с  $TiCl_3$  происходило с достаточной скоростью лишь до первого промежуточного скачка, после чего восстановление протекало с очень малой скоростью, исключающей возможность дальнейшего титрования раствора.

На фиг. 2 приведены характерные кривые титрования, полученные для растворов хлорида Ru (IV) в 0,8 н. HCl при нагревании; на фиг. 3 — при комнатной температуре. Те же явления и тот же ход титрования повторялись при титровании раствора  $K_2[RuOHCl_5]$ .

Эти наблюдения заставили нас предположить, что в процессе восстановления  $\text{H}_2[\text{RuOHCl}_5]$  или  $\text{K}_2[\text{RuOHCl}_5]$  хлористым титаном образуется промежуточное комплексное соединение, в состав которого, повидимому, входит рутений, находящийся в различной форме окисления — Ru (IV) и Ru (III). Возможно, это соединение является двуядерным. Это предпо-



Фиг. 2. Кривые потенциометрического титрования раствора  $\text{H}_2[\text{RuOHCl}_5]$  в 0,8 н.  $\text{HCl}$  при  $80^\circ\text{C}$ :

1 — 0,0048 г Ru в 100 мл; 2 — 0,0137 г Ru в 100 мл.

$\square$  —  $\square$   $\varepsilon$ , мВ;  $\bullet$  —  $\bullet$   $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ .

ложение вытекает из двуядерной структуры исходного  $\text{K}_2[\text{RuOHCl}_5]$  в твердом состоянии [10].

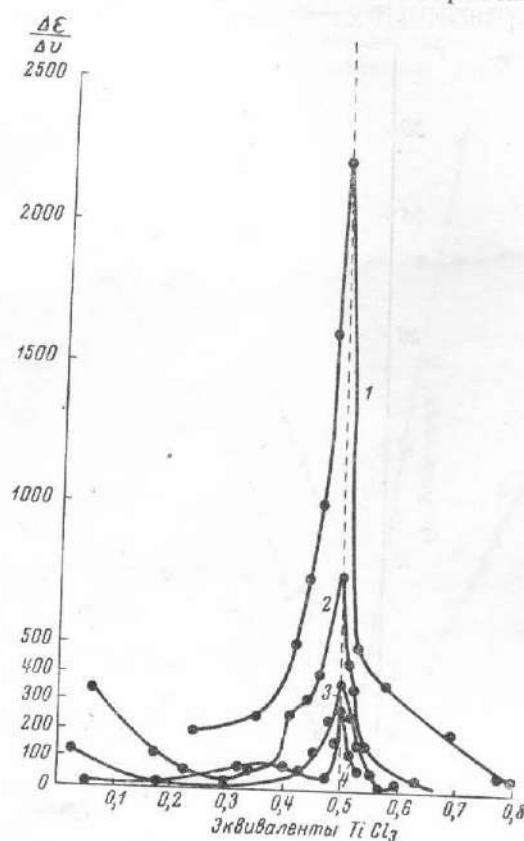
Промежуточное соединение образуется, повидимому, в процессе окисительно-восстановительного взаимодействия Ru (IV) с  $\text{TiCl}_3$  и не обусловлено вторичной реакцией между окисленной и восстановленной формами рутения, находящимися одновременно в растворе. Это подтверждается следующим опытом. 50 мл раствора  $\text{K}_2[\text{RuOHCl}_5]$  в 0,8 н.  $\text{HCl}$ , содержащих 0,0048 г Ru, титровали хлористым титаном при нагревании до вто-

рого скачка потенциала, т. е. до полного восстановления в Ru (III), затем прибавляли такое же количество раствора  $K_2[RuOHCl_5]$ , содержащего 0,0048 г Ru. Таким образом, были созданы те же соотношения окисленной и восстановленной форм, которые получаются в точке промежуточного скачка для раствора, содержащего 0,0096 г Ru. Оказалось, что потенциал смеси растворов хлоридов Ru (IV) и Ru (III) немногим отличается от потенциала раствора  $K_2[RuOHCl_5]$  (480—500 мв) и не соответствует потенциальному промежуточного соединения.

При дальнейшем титровании полученной смеси растворов хлоридов Ru (III) и Ru (IV) наблюдалась обычная картина титрования  $K_2[RuOHCl_5]$  с двумя скачками потенциала в точках, соответствующих половине эквивалента  $TiCl_3$  (0,0024 г Ru) и одному эквиваленту  $TiCl_3$  (0,0048 г Ru). Таким образом, титрование введенного в раствор  $K_2[RuOHCl_5]$  (0,0048 г Ru) происходило независимо от находящегося в растворе хлорида Ru (III).

В ходе титрования красно-бурых растворов хлорида Ru (IV) до первого промежуточного скачка потенциала вместо ожидаемого постепенного обесцвечивания раствора, цвет его приобретает красновато-черный оттенок—раствор темнеет, и лишь после первого скачка происходит постепенное изменение окраски в желтую. Таким образом, характерное изменение потенциалов в процессе титрования сопровождается также изменением окраски раствора: вначале, до первого скачка — потемнением, затем — обесцвечиванием. Это позволило привлечь к изучению реакции восстановления Ru (IV) хлористым титаном, наряду с потенциометрическим, также и спектрофотометрический метод.

Взаимодействие соединения Ru (IV) с  $TiCl_3$  до первого скачка потенциала и после него происходит с различной скоростью. При комнатной температуре вторая стадия реакции протекает очень медленно, что исключает возможность проведения дальнейшего титрования. В первой стадии реакции равновесие устанавливается в течение нескольких минут после прибавления в раствор хлористого титана (постоянное значение потенциала устанавливается через 2—3 мин.). Методом изучения светопоглощения (пропускаемости) растворов во времени удалось проследить кинетику этой реакции до и после промежуточного скачка потенциала. Измерение



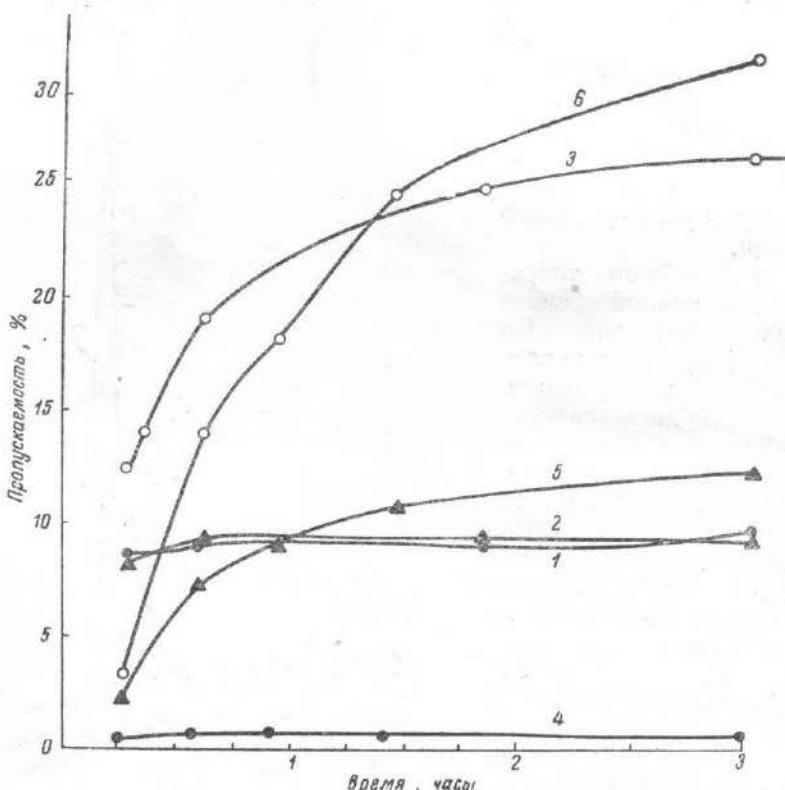
Фиг. 3. Кривые титрования раствора  $H_2[RuOHCl_5]$  в 0,8 н. HCl при комнатной температуре:  
1 — 0,0048 г Ru в 100 мл; 2 — 0,0164 г Ru в 100 мл; 3 — 0,0260 г Ru в 100 мл; 4 — 0,0520 г Ru в 100 мл.

после первого скачка происходит постепенное изменение окраски в желтую. Таким образом, характерное изменение потенциалов в процессе титрования сопровождается также изменением окраски раствора: вначале, до первого скачка — потемнением, затем — обесцвечиванием. Это позволило привлечь к изучению реакции восстановления Ru (IV) хлористым титаном, наряду с потенциометрическим, также и спектрофотометрический метод.

Взаимодействие соединения Ru (IV) с  $TiCl_3$  до первого скачка потенциала и после него происходит с различной скоростью. При комнатной температуре вторая стадия реакции протекает очень медленно, что исключает возможность проведения дальнейшего титрования. В первой стадии реакции равновесие устанавливается в течение нескольких минут после прибавления в раствор хлористого титана (постоянное значение потенциала устанавливается через 2—3 мин.). Методом изучения светопоглощения (пропускаемости) растворов во времени удалось проследить кинетику этой реакции до и после промежуточного скачка потенциала. Измерение

пропускаемости производилось на спектрофотометре СФ-4 при  $\lambda=380\text{м}\mu$  при комнатной температуре.

На фиг. 4 представлены кривые изменения светопоглощения растворов во времени для нескольких точек кривой титрования раствора  $\text{K}_2[\text{RuOHCl}_5]$  хлористым титаном.



Фиг. 4. Скорость реакции взаимодействия  $\text{K}_2[\text{RuOHCl}_5]$  с  $\text{TiCl}_3$  в различных точках кривой потенциометрического титрования:

кривые 1, 2, 3 — 0,025 г Ru в 100 мл; кривые 4, 5, 6 — 0,045 г Ru в 100 мл.  
 ●—● до I скачка потенциала  $>0,5$  эквивалента  $\text{TiCl}_3$ ; ▲—▲ в точке, соответствующей I скачку  $0,5$  эквивалента  $\text{TiCl}_3$ ; ○—○ после I скачка потенциала  $<0,5$  эквивалента  $\text{TiCl}_3$ .

Кривые кинетики показывают, что равновесие реакции до первого скачка практически устанавливается за несколько минут; после первого скачка — за 2—3 часа.

Образование промежуточного комплексного соединения в процессе титрования раствора комплексного хлорида Ru (IV) хлористым титаном подтверждается также спектрофотометрическим титрованием. На фиг. 5 представлены кривые спектрофотометрического титрования, полученные для растворов  $\text{K}_2[\text{RuOHCl}_5]$  при  $\lambda=380\text{м}\mu$ . Измерение светопоглощения серии аликовых частей раствора, к которым прибавляли различное количество  $\text{TiCl}_3$ , производили после установления равновесия реакции при комнатной температуре через 3—4 часа после прибавления в раствор  $\text{TiCl}_3$ , в соответствии с кривыми кинетики, приведенными выше.

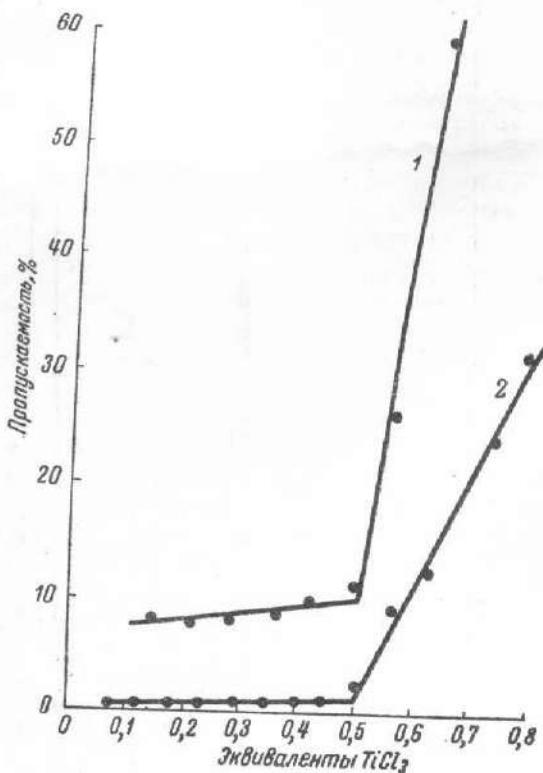
На полученных кривых спектрофотометрического титрования наблюдается резкое изменение характера светопоглощения в точке, соответствующей половине эквивалентного количества  $\text{TiCl}_3$ . Таким образом, метод

изучения светопоглощения также подтвердил образование промежуточно о соединения. Было установлено, что это комплексное соединение достаточно устойчиво при комнатной температуре. Потенциал раствора хлорида Ru (IV), оттитрованного до промежуточного скачка, в течение нескольких суток не изменялся. Устойчивость соединения проверялась также спектрофотометрическим методом — оптическая плотность раствора оставалась постоянной. При длительном нагревании раствора происходит разложение соединения, которое сопровождается повышением потенциала. Образование промежуточного соединения отчетливо наблюдалось в растворах, кислотность которых не превышала 1—1,5 н. по HCl. В связи с этим можно было предположить, что образующееся соединение разлагается избытком  $\text{Cl}^-$  или при высокой концентрации  $\text{H}^+$ . Приведенные на фиг. 6 кривые титрования  $\text{H}_2[\text{RuOHCl}_5]$  в растворе HCl различной концентрации подтверждают это предположение.

В растворах HCl (2 н.) или NaCl, в которых концентрация  $\text{Cl}^-$  приблизительно соответствует их концентрации в 2 н. растворе HCl, промежуточный скачок на кривых титрования не проявляется. По этой причине он не был замечен исследователями, проводившими потенциометрическое титрование в этих условиях. Промежуточное комплексное соединение образуется также и в 2 н. растворе HCl, о чем свидетельствует потемнение раствора в начале титрования. Однако ввиду быстрого разложения промежуточного комплекса, которое сопровождается повышением потенциала, его не удается обнаружить на кривой титрования.

Медленное течение реакции восстановления Ru (IV) при комнатной температуре, очевидно, также можно объяснить частичным образованием этого соединения и в 2 н. растворе HCl. Более подробное изучение свойств и состава образующегося промежуточного соединения — предмет дальнейшего исследования.

Полученные данные, касающиеся устойчивости промежуточного соединения при комнатной температуре в определенных условиях кислотности раствора, резкий скачок потенциала в точке, соответствующей образованию этого соединения, и достаточно большая скорость установления равновесного потенциала в процессе титрования до первого скачка, позволили разработать потенциометрический метод определения рутения,



Фиг. 5. Спектрофотометрическое титрование раствора  $\text{K}_2[\text{RuOHCl}_5]$  0,8 н. HCl:

1 — 0,0023 г Ru в 100 мл; 2 — 0,0045 г Ru в 100 мл.

основанный на использовании промежуточного скачка в качестве конечной точки титрования.

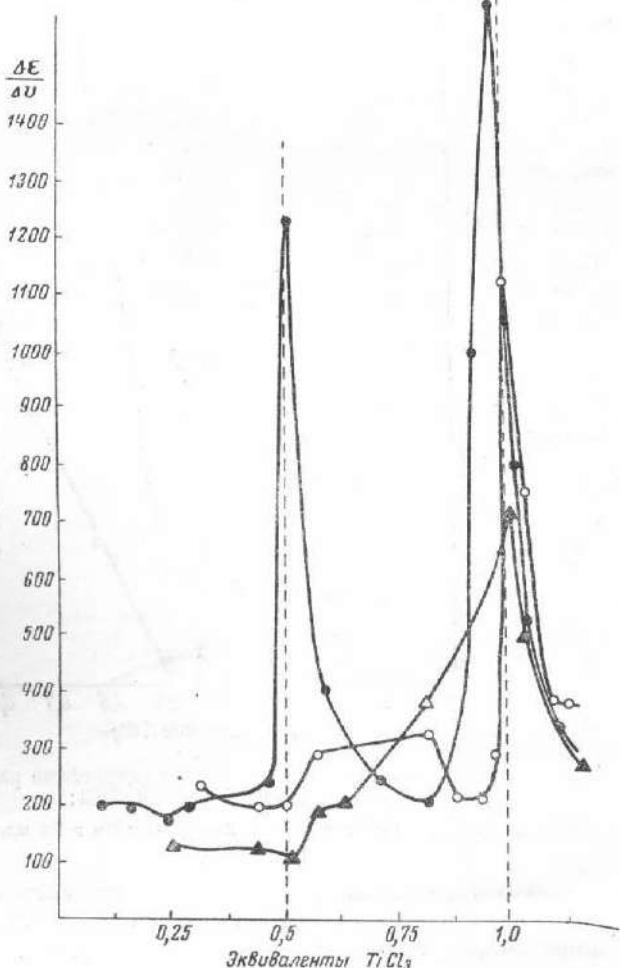
Перед титрованием производили предварительную обработку растворов с целью получения устойчивого хлорида Ru (IV). Она заключается в дополнительном окислении хлора при кипячении раствора (в течение ~10 мин.). Кислотность раствора должна быть не ниже 1,5—2 н.; при более низкой кислотности образуются летучие соединения рутения высшей

валентности и происходит потеря рутения. В процессе кипячения добавляют в раствор хлорную воду (2—3 раза небольшими порциями). Повторная обработка особенно необходима, если концентрация рутения велика. Подготовленный таким образом охлажденный раствор перед титрованием разбавляют водой для уменьшения кислотности раствора до 0,7—0,8 н. Если при кипячении не произошло полного удаления  $\text{Cl}_2$ , что сразу обнаруживается по величине потенциала вначале титрования (выше 650 мв), можно либо повторно прокипятить раствор (2—3 мин.), либо производить титрование в присутствии  $\text{Cl}_2$  (хлор восстанавливается раньше рутения; скачок потенциала равен 800—650 мв).

Фиг. 6. Кривые титрования растворов  $\text{H}_2[\text{RuOHCl}_5]$ , содержащих различное количество  $\text{HCl}$  при  $80^\circ$  для 0,0048 г Ru в 100 мл.

●—● 0,5 н. HCl; ○—○ 2 н. HCl; ▲—▲ 0,25 н. HCl + 10 г  $\text{NaCl}/100 \text{ мл}$ .

жуточного комплексного соединения и уменьшается отчетливость скачка. Кроме того, при большом избытке  $\text{Cl}_2$  в растворе, кислотность которого ниже 1,5—2 н., образуются соединения рутения высших валентностей, в присутствии которых получается недостаточно отчетливый скачок потенциала для  $\text{Cl}_2$ .



Следует избегать большого избытка  $\text{Cl}_2$ , так как при большой концентрации  $\text{Cl}^-$  происходит разложение проме-

Если требуется определить рутений в растворах, стоявших длительное время, в которых произошло частичное восстановление гидроксоцентахлорида Ru (IV) или его более полный гидролиз, необходимо выпарить эти растворы 2—3 раза с концентрированной соляной кислотой и затем окислить, как описано выше.

Титрование раствора хлорида Ru (IV) после предварительной обработки производят при комнатной температуре в 0,7—0,8 н. растворах HCl с платиновым электродом в качестве индикаторного электрода в атмосфере CO<sub>2</sub>.

Таблица 1

Результат потенциометрического титрования комплексного гидроксоцентахлорида рутения по промежуточному скачку потенциала при комнатной температуре

№ опыта	Взято Ru, г	Получено Ru, г	Рассчитано мл TiCl <sub>3</sub> по реакции	Пошло мл TiCl <sub>3</sub> при титровании	Ошибка, %	Условия титрования
1	0,0049	0,0050	0,83	0,85	-2,3	—
2	0,0049	0,0052	0,83	0,88	+6	—
3	0,0049	0,0049	0,85	0,85	—	—
4	0,0104	0,0109	2,43	2,55	+4,8	—
5	0,0104	0,0102	2,04	2,00	-1,9	Избыток Cl <sub>2</sub>
6	0,0104	0,0105	2,04	2,05	+0,49	—
7	0,0104	0,0102	2,08	2,04	-2,0	Избыток Cl <sub>2</sub>
8	0,0104	0,0100	2,25	2,16	-4,0	—
9	0,0208	0,0208	4,18	4,18	—	Избыток Cl <sub>2</sub>
10	0,0208	0,0204	4,32	4,24	-1,9	—
11	0,0260	0,0264	6,8	6,9	+1,4	—
12	0,0312	0,0311	6,24	6,22	-0,33	Избыток Cl <sub>2</sub>
13	0,0520	0,0520	12,5	12,5	—	—
14	0,0520	0,0512	12,5	12,3	-1,6	—
15	0,0520	0,0520	12,5	12,5	—	—

В табл. 1 даны результаты определения рутения в растворах различной концентрации (от 5 до 50 мг Ru в 100 мл раствора) по скачку потенциала в точке, соответствующей образованию промежуточного соединения рутения. Полученные данные показывают, что этим методом можно определять рутений с достаточной для анализа точностью.

На фиг. 2 представлены характерные кривые титрования, полученные для различных концентраций рутения в растворе. Обращает на себя внимание тот факт, что скачок потенциала в эквивалентной точке вместо того чтобы увеличиваться с увеличением концентрации рутения, наоборот, уменьшается. Это явление, повидимому, может найти объяснение в том, что образующееся комплексное соединение обладает достаточно большой константой нестойкости. При большой концентрации этого соединения в растворе концентрация Ru (IV), не связанного в промежуточное комплексное соединение, также оказывается значительной и повышает соответственно потенциал раствора, следствием чего является уменьшение скачка потенциала. Для получения отчетливых скачков потенциала в эквивалентной точке рекомендуется поэтому титровать растворы, содержащие не более 20 мг Ru в 100 мл раствора.

Производилось также титрование растворов, содержащих Ru (IV), при нагревании до 60—80° по двум скачкам потенциала (промежуточный

Таблица 2

Результаты потенциометрического титрования комплексного гидроксопентахлорида рутения при нагревании раствора до 60—80° в 0,7—0,8 н. HCl

Взято Ru, г	Получено Ru, г	
	по I скачку потенциала	по II скачку потенциала
0,0048	0,0049	0,0044
0,0048	0,0049	0,0045
0,0049	0,0049	0,0045
0,0049	0,0049	0,0046
0,0049	0,0046	0,0046
0,0049	0,0049	0,0047
0,0049	0,0049	0,0048
0,0076	0,0077	0,0079

сачок в качестве контрольного скачка). В табл. 2 представлены данные, показывающие, что точность определения рутения по первому скачку потенциала даже превышает точность определения рутения по второму скачку. Это, вероятно, связано с тем, что дальнейшее восстановление промежуточного соединения протекает не полностью, так как ошибка определения, как правило, отрицательная.

#### ВЫВОДЫ

1. Методами потенциометрического и спектрофотометрического титрования показано, что восстановление комплексного гидроксопентахлорида рутения хлористым титаном протекает через образование промежуточного комплексного соединения, устойчивого при комнатной температуре в определенных условиях кислотности раствора.

2. Образование промежуточного соединения сопровождается резким скачком потенциала на кривой потенциометрического титрования в точке, соответствующей половине эквивалентного количества  $TiCl_3$ .

3. Устойчивость образующегося соединения при комнатной температуре, отчетливый скачок потенциала в точке, соответствующей половине эквивалентного количества  $TiCl_3$ , достаточная скорость установления равновесного потенциала в процессе титрования позволили разработать потенциометрический метод определения рутения, основанный на использовании промежуточного скачка в качестве конечной точки титрования.

Поступило в редакцию  
12 апреля 1955 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Kraus. Z. anorg. Chem., 1921, 117, 41.
2. J. Howe. J. Am. Chem. Soc., 1927, 49, 2381.
3. H. Remy, A. Lühr. Ber., 1928, 61, 917.
4. H. Remy, A. Lühr. Ber., 1929, 62, 200.
5. H. Remy, Th. Wagner. Ber., 1927, 60, 493.
6. E. Zintl, Ph. Zaimis. Ber., 1927, 60, 842.
7. G. Grube, H. Nann. Z. Elektrochem., 1939, 45, 871.
8. G. Grube, J. Fromm. Z. Elektrochem., 1941, 47, 208.
9. W. Crowell, D. Jost. J. Am. Chem. Soc., 1928, 50, 374.
10. A. Mathieson, D. Mellor, N. Stephenson. Acta Krystall., 1952, 5, 485.