

Р. ДЖИЛЬХРИСТ

ВЕСОВОЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ РУТЕНИЯ¹

Перевела с английского А. Н. Федорова под редакцией Б. Г. Карпова

I. ПРЕДИСЛОВИЕ

В анализах веществ, содержащих платиновые металлы, как то: сырья платина, осмистый иридиум и т. д. вошло в практику со времени работы Deville и Stass отделять Ru перегонкой с Cl_2 из раствора щелочного гипохлорита. Выделявшаяся RuO_4 поглощалась раствором содержащим алкоголь или раствором едкой щелочи, также содержащим алкоголь. Очень недавно было предложено проводить отделение перегонкой с хлорной кислотой. Хотя это определение бесспорно удовлетворяло намеченной цели, строго количественного исследования его сделано не было. Это также верно относительно перегонки с Cl_2 . До изучения такого отделения необходимо было установить точный способ количественного извлечения Ru из раствора применявшегося для поглощения RuO_4 . Опыты, описанные в этой статье имели целью выработку такого метода.

Из ранее предложенных методов для выделения Ru из абсорбирующих растворов ни одного не было достаточно удовлетворительного. Deville и Stass просто выпаривали в тигле весь раствор кислоты содержащий Ru в виде хлорида, восстанавливали сухой хлорид, промывали остаток водой, чтобы удалить растворимые соли и взвешивали в виде металла. Этот способ не нашел себе применения из-за присутствия большого количества щелочей. Howe и Mercer предпочитали употреблять разбавленный раствор KOH содержащий алкоголь, в качестве поглотителя RuO_4 , выделяющегося при перегонке. Эти авторы выделяли Ru из щелочного раствора, в виде окисла легким нагреванием. Они сообщают, что работа не имела успеха. Не было найдено удовлетворительного способа собрать этот окисел для взвешивания, а также для освобождения его

¹ R. Gilchrist. Bureau of Standards Research Paper, № 125.

от щелочных металлов. Окисел таким образом полученный, превратился в колloid после одного промывания. Они смачивали частично промытый и высущенный осадок несколькими каплями HCl , сжигали его восстанавливали остаток H_2 , промывали полученный металл горячей водой и снова восстанавливали в H_2 . Был сделан вывод, что метод слишком сложен для количественного определения.

Недавно были введены объемные методы главным образом в исследовании конституции комплексных солей Ru и его валентности. Объемный метод, в котором I_2 , выделившийся из KI посредством окисления рутением, титруется тиосульфатом натрия, был применен Krauss'ом, Krauss и Kükenthal'ем, Charronat'ом, Gall'ем и Lehmann'ом и др. Howe, потерпевший неудачу в получении удовлетворительных аналитических результатов с KI, исследовал объемный метод, употребляя $SnCl_2$. Он говорит, что почти в каждом случае количество $SnCl_2$, потребное для восстановления, было несколько ниже, чем нужное по теории. По этой причине он считает, что метод не может быть рекомендован для точного определения Ru, но это дает готовый способ для приблизительной оценки раствора Ru и для определения небольших количеств его.

II. ВЫДЕЛЕНИЕ ГИДРОЛИЗОМ

Работа Ruff'a и Bornemann'a по отделению Os навела на мысль о возможности аналогичного способа и для Ru. Ruff и Bornemann осаждали водную двуокись Os, нейтрализуя раствор щелочного осмиата H_2SO_4 . Было поставлено несколько опытов с Ru, следуя способу Ruff и Bornemann для Os, в 10 куб. см частей раствора $RuCl_2$, содержащих около 0.001 г Ru в куб. см, были сильно подщелочены $NaOH$ и оставлены на водяной бане в течение 1 часа. Избыток щелочи был затем нейтрализован 2н. H_2SO_4 по фенол-фталеину. Нейтральные растворы были оставлены до фильтрования еще на 1 час на водяной бане. Осадки были промыты 1% раствором $(NH_4)_2SO_4$; получено: 0.0107; 0.0111; 0.0107; 0.0107; 0.0107; 0.0106 г; сред.— 0.0108 г. Количество Ru, полученные из 4 по 10 куб. см порций того же раствора, которые были выпарены в тиглях и прокалены в H_2 до металла, следующие: 0.0104; 0.0106; 0.105; 0.0105 г; сред.— 0.0105 г. Результаты оказались слегка выше, чем полученные при простом выпаривании и редукции. Может уноситься кремнезем осажденным Ru, как наблюдалось Ruff и Bornemann в случае Os. Оказалось, что такого загрязнения можно избежать, точно так же, как и загрязнения щелочами, если нейтрализацию вести в противоположном направлении. С этой целью 2 по 10 куб. см порции раствора $RuCl_3$ были разведены до 100 куб. см каждая, нагреты до кипения и нейтрализованы раствором $NaHCO_3$. Растворы были прокипячены около 10 мин. Количества полученного Ru: 0.0104 и 0.104 г. Было замечено, что при приближении раствора к нейтральной точке внезапно появлялся хорошо коагулированный осадок,

жидкость же над ним показывала кислую реакцию по метил-оранжу. Избыток бикарбоната и более длительное кипячение не вызвали дальнейшего осаждения Ru.

III. ОПЫТЫ С ЦЕЛЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ УСЛОВИЙ ПОЛНОГО ОСАЖДЕНИЯ RU ГИДРОЛИЗОМ

Во избежание ошибок, происходящих при объемных измерениях, в последующих опытах были употреблены взвешенные порции $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$. Были приготовлены 3 пробы этой соли. То, что было употреблено в опытах, указанных в табл. 1, было получено, как конечный продукт очищения большого количества рутения. Это была соль, осажденная насыщенным раствором NH_4Cl в растворе хлорида рутения, образовавшегося при растворении RuO_4 в HCl . Второй препарат, употребленный в опытах 2, 3 и 4 был приготовлен из рутениевой губки, полученной при прокаливании порции вышеупомянутой соли в H_2 . В этом губчатом металле не было открыто никаких загрязнений при спектроскопическом исследовании. Эта губка была растворена в смеси NaOH и хлорноватистонатровой соли, согласно указаниям Howe и Mercer, и RuO_4 перегонялась в 6 $\text{H}-\text{HCl}$. Полученный раствор был выпарен, сиропообразный остаток растворен в 6 н. HCl , и профильтрованный раствор насыщен Cl_2 . Относительно нерастворимый $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$ осажденный при прибавлении насыщенного раствора NH_4Cl , собирался на плотный фильтр тигля Гуча и промывался 95% алкоголем до обезцвечивания промывной жидкости. Третий препарат, употребленный в опытах, указанных в табл. 5 и 6, был приготовлен перекристаллизацией части 1-го препарата из раствора, содержащего 2% HCl . Не было сделано ни одной попытки приготовить смеси определенного состава. Каждый препарат был высушен в эксикаторе над P_2O_5 , затем хорошо перемешан при растирании в агатовой ступке. Было поставлено несколько опытов с целью определения pH растворов, в которых Ru повидимому был полностью осажден при кипячении с NaHCO_3 . Содержание Ru в соли, употребленной в 1-й серии опытов, определено прокаливанием 4 порций в H_2 дошло от 30.89% до 30.92% и сред.—30.90%. Содержание Ru в той же самой соли во 2-й серии после того как она оставалась долгое время в эксикаторе, было—30.96%, отдельные определения дали 30.97%, 30.95% и 30.97%. Дополнительные пробы, одновременно полученные, были каждая растворены приблизительно в 150 куб. см воды. Полученные растворы прокипячены около 5 мин. 10% раствор NaHCO_3 прибавлялся по каплям до тех пор пока коллоидальные осадки, сначала образовавшиеся, не коагулировали и не сели. Фильтраты были удалены и фильтры с осадками промыты горячим 1% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до отрицательной реакции на Cl в промывных водах. pH каждого фильтрата без промывных вод было определено сравнением приблизительно 10 куб. см порций с растворами известного pH, употребляя бром-крезол в качестве индикатора. Промывные воды вместе

с неиспользованными частями фильтратов были выпарены и испытаны на Ru, как описано дальше. Ru не было открыто в этих фильтратах и промывных водах. Фильтраты и осадки были высушены и сожжены. Была замечена во время первых опытов склонность осадков к воспламенению. В одном случае сгорание сопровождалось взрывом, который разбил фарфоровый тигель и согнул проволочный треугольник на котором находился. Окислившиеся остатки были восстановлены до металла прокаливанием в H_2 и взвешены. Чтобы определить, были ли значительные потери Ru при прокаливании на воздухе, 0.1094 г Ru губки было нагрето в открытом тигле при полном нагревании Tirrill'ской горелки в 3 периода по 20 мин. каждый. К концу каждого периода окисленный продукт был прокален и охлажден в H_2 . Вес Ru полученный в каждом случае был одинаков с первоначальным. Во всех определениях, сделанных в течение этой работы, как при прямом прокаливании соли в H_2 , так и при гидролизе, указанные веса — это, полученные после 2-го периода прокаливания и поправленные на золу фильтра. Поправка достигала 0.0001 г и была определена из пустого фильтра.

Результаты опытов 11 и 12 низки, потому что небольшие количества осадки остались на стенках чашек и не могли быть отделены. Эта ошибка совершенно устраняется, если употреблять неразъеденную посуду. Результаты опытов даны в табл. 1.

Таблица 1

Определение pH раствора, в котором Ru был полностью осажден гидролизом. Содерж. Ru: сер. I—30.90%, сер. II—30.96%

	Взято соли	Присут. Ru	Получ. Ru	Ошибка	pH фильтр
С е р и я I					
9	0.8529	0.1091	0.1091	0.0000	6.0
10	0.8516	0.1087	0.1087	0.0000	6.4
11	0.8496	0.1081	0.1079	— 0.0002	6.4
12	0.8505	0.1083	0.1080	— 0.0003	6.3
С е р и я II					
16	0.8975	0.1231	0.1229	— 0.0002	6.2
17	0.4187	0.1281	0.1281	0.0000	6.4
18	0.4495	0.1892	0.1891	— 0.0001	6.0
19	0.4622	0.1431	0.1431	0.0000	6.3
20	0.4270	0.1822	0.1822	0.0000	6.3

IV. ОПЫТЫ С ЦЕЛЬЮ ОПРЕДЕЛЕНИЯ НАИЛУЧШИХ УСЛОВИЙ ДЛЯ ПРОКАЛИВАНИЯ
ВОДНОЙ ОКИСИ РУТЕНИЯ

Опыт показал, что нужно остерегаться механических потерь Ru при сжигании водного окисла. Эта потеря происходит при обугливании фильтров. Deville и Stass встретили те же самые трудности при прокаливании водной окиси иридия. Ruff и Bornemann столкнулись с тем же затруднением при водной окиси осмия, полученной гидролизом, и приписывали воспламенение, которое происходило, отщеплению воды при превращении соединения в безводную форму. Думали, что в присутствии крепкой H_2SO_4 вода извлекалась бы из водной окиси рутения и тем предотвращалось воспламенение. Однако результаты с H_2SO_4 не были особенно удовлетворительными. Воспламенение в некоторых случаях предотвращалось, но результаты были высоки, вероятно, благодаря неполному отделению углеродистых веществ, скорее, чем от удерживания сульфата, так как в металлическом остатке не было найдено значительного содержания серы. В других случаях воспламенение с одновременной потерей Ru происходило.

Были сделаны 2 опыта, в которых осадки и фильтры были промыты просто горячей водой. При обугливании фильтров эти осадки плохо разлагались. Осадки, промытые 1% раствором $(NH_4)_2SO_4$ или NH_4Cl , или совсем не воспламенялись или только слабо трещали без потери Ru, если фильтры обугливались медленно. Было замечено, что в случае содержания в фильтре малых количеств какой-либо из названных солей они сгорали полностью, когда начинали тлеть, без дальнейшего повышения температуры. Раз фильтры обуглились, дальше нет опасности воспламенения, и последующее прокаливание можно вести без особых предосторожностей, так как оказалось, что присутствие малых количеств $(NH_4)_2SO_4$ или NH_4Cl уменьшает опасность потери, то были испытаны более крепкие растворы этих солей. Осадки промывались более крепкими растворами после полного промывания последних горячим 1% раствором одной из упомянутых солей. 5% раствор $(NH_4)_2SO_4$, употребленный для окончательного промывания, с целью пропитывания фильтров, совершенно предотвращал воспламенение, даже если фильтры обугливались, как в обычной аналитической практике, но результаты были несколько высокие подобно тому, что получено с H_2SO_4 5%; раствор NH_4Cl также предотвращал воспламенение, но результаты были низкие, возможно из-за летучести хлорида рутения.

2.5% раствор $(NH_4)_2SO_4$ или NH_4Cl одинаково устранили воспламенение, даже если не было принято особой предосторожности во время обугливания, и, видимо, не вызывало ошибок.

Водная окись Ru была осаждена из кипящего раствора прибавлением 10% раствора $NaHCO_3$, как выше описано, конец реакции был определен по бром крезол, $NaHCO_3$ прибавлялся до тех пор пока цвет индикатора не переходил из желтого в слабопурпуровый. Эта перемена происходит при $pH =$ приблизительно 6.0. Раствор кипятился 5—6 мин. для обеспечения

полного осаждения, немедленно фильтровался, и фильтр с осадком, промывался горячим 1% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4Cl . Затем употреблялись более крепкие растворы этих солей, как указано в следующих таблицах. Ru не было открыто в фильтратах от этих осаждений при испытаниях, описанных дальше. Рутениевые соли были употреблены в 2 и 3 опытах ранее описанных. Содержание Ru в препарате II полученного прямым прокаливанием 12 порций, взятых произвольно из взвешенной пробы доходило от 30.40% до 30.44% и средн.—30.42%. Содержание Ru в препарате III, перекристаллизованной соли, полученного прямым прокаливанием 4 частей в H_2 , доходило от 31.22% до 31.26%; средн.—31.24%. Результаты

Таблица

Результат промывания водою и обуглив. с H_2SO_4

Соль содержит 30.42% Ru	Присут. Ru	Получ. Ru	Ошибка	Примечания
5 0.4524	0.1876	0.1824	+ 0.0052	Промыто горячей водой; потери при воспламенении
6 0.4080	0.1241	0.1239	+ 0.0002	
9 0.4408	0.1341	0.1347	+ 0.0006	Промыто горячим 1% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; обугл. с H_2SO_4 ; вероятно неполное сгорание C; нет воспламенения
10 0.4599	0.1899	0.1402	+ 0.0003	
11 0.4497	0.1368	0.1333	+ 0.0035	Промыто горячей водой обугл. с H_2SO_4 ; потери при воспламенении
12 0.4383	0.1333	0.1330	+ 0.0003	

Таблица

Соль содержит 30.42% Ru	Присут. Ru	Получ. Ru	Ошибка	Примечания
1 0.4202	0.1278	0.1279	+ 0.0001	Промыто горячим 1% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$
2 0.4303	0.1809	0.1809	0.0000	
3 0.5993	0.1701	0.1702	+ 0.0001	Осторожно обуглено
4 0.5187	0.1578	0.1578	0.0000	Нет воспламенения
17 0.4790	0.1457	0.1457	0.0000	
28 0.3601	0.1095	0.1097	+ 0.0002	Промыто горячим 1% NH_4Cl ; осторожно обуглено; нет воспламенения
29 0.3626	0.1103	0.1108	0.0009	

опытов, в которых употреблялась горячая вода для промывания, а H_2SO_4 для обугливания фильтров, даны в табл. 2.

Результаты опытов, в которых употреблялся для промывания 1% раствор $(NH_4)_2SO_4$ или $(NH_4)Cl$ и в которых фильтры были осторожно обуглены, даны в табл. 3.

Таблица 4
Предотвращение воспламенения в присутствии аммонийных солей

Соль содержит. 30.42% Ru	Присут. Ru	Получ. Ru	Ошибка	Примечания
18	0.5007	0.1523	0.1527	+ 0.0004
15	0.5325	0.1620	0.1623	+ 0.0003
18	0.4387	0.1819	0.1822	+ 0.0003
19	0.4453	0.1855	0.1856	+ 0.0001
26	0.8879	0.1028	0.1023	- 0.0005
27	0.3955	0.1203	0.1197	- 0.0006

Таблица 5
Наилучшие условия промывания рутеневых осадков

Соль содержит. 31.24% Ru	Присут. Ru	Получ. Ru	Ошибка	Примечания
2	0.2722	0.0850	0.0850	0.0000
3	0.8884	0.1057	0.1057	0.0000
41	0.4546	0.1425	0.1426	+ 0.0001
42	0.5829	0.1665	0.1668	+ 0.0001
40	0.4891	0.1528	0.1527	- 0.0001
43	0.5001	0.1562	0.1661	- 0.0001

Результаты опытов, в которых употреблялся 5% раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4Cl даны в табл. 4.

Результаты опытов, в которых употреблялся 2.5% раствор $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4Cl без особой предосторожности при обугливании фильтров, даны в табл. 5. Результаты 2 опытов с 1% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, в которых фильтры были осторожно обуглены также включены.

V. ПРОВЕРКА ФИЛЬТРАТОВ ОТ ГИДРОЛИЗА НА ПРИСУТСТВИЕ Ru

Все фильтраты в предыдущих опытах были тщательно проверены на присутствие Ru. Применявшиеся испытания следующие.

1) Л. А. Чугаев в своих исследованиях соединений Os открыл чувствительную реакцию на Os. Он нашел, что раствор, содержащий OsO_4 или хлороосмият калия при подкислении несколькими каплями HCl и нагревании с тиомочевиной в течение нескольких минут, дает темно-красную или розовую окраску. Предел чувствительности согласно Чугаеву повидимому составляет — 1 ч. на 100 000 ч. раствора. В лаборатории Бюро стандартов найдено, что тиомочевина вызывает появление окраски с рутениевым раствором при условиях тождественных указанным Л. А. Чугаевым для Os. Цвет Ru зеленый или голубовато-зеленый, в зависимости от концентрации Ru. Предел чувствительности тот же, что и для Os. Реакция становится ненадежной для рутениевых растворов, обработанных HNO_3 или царской водкой.

2) Появление гвоздичнокрасной или розовой окраски при реакции с тиосульфатом натрия. Этот чувствительный реагент был открыт С. Lea, который нашел, что при нагревании аммиачного раствора хлористого рутения в течение нескольких минут с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ появляется постоянный гвоздичнокрасный или розовый цвет, в зависимости от концентрации Ru. Предел чувствительности этой реакции — 1 ч. на 100 000 ч. раствора. При употреблении этого реагента было замечено, что предварительная обработка раствора HNO_3 или царской водкой не имела влияния на появление окраски. Фильтраты и промывные воды в опытах, указанных в табл. 1, были выпарены досуха, смочены несколькими каплями HCl, разбавлены в 5 раз и нагреты с несколькими кристаллами тиомочевины. Зеленой окраски не наблюдалось. Растворы, содержащие 0.0001 г Ru были испытаны одновременно и дали определенную окраску.

Фильтраты и промывные воды от опытов, указанных в табл. 2, 3, 4 и 5 были выпарены досуха, присутствующий индикатор разрушен выпариванием с крепкой HNO_3 , HNO_3 разрушена до испытания тиосульфатом повторным выпариванием с крепкой HCl. В растворах от выпаренных фильтратов никакой розовой окраски обнаружено не было. Растворы же, содержащие 0.0001 г Ru и одинаково обработанные давали характерный розовый цвет.

Осаждение Ru из растворов, содержащих KCl. Было поставлено несколько опытов, чтобы убедиться не произведет ли присутствие щелочных хлоридов какой-либо ошибки в определении Ru гидролизом. Определения были сделаны при соблюдении такой предосторожности, как промывание фильтров и осадков до отрицательной реакции Cl в промывных водах. Фильтры и осадки окончательно промывались 4, 5 раз 2.5% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ для предупреждения воспламенения при прокаливании. В опытах №№ 1 и 2 осадки были снова растворены в 6н. HCl после того как частично промыты.

Эти растворы, свободные от бумажной массы, были выпарены, чтобы уничтожить избыток кислоты, разбавлены до 150 куб. см и Ru пересажден. Подробности опытов собраны в табл. 6.

Таблица 6
Определение Ru гидролизом в присутствии KCl

	Взято соли	Присут. Ru	Получ. Ru	Ошибка	Примечания
1	0.4546	0.1420	0.1420	0.0000	Содержание Ru в употреблении соли — 31.24%; присутствие 10% KCl; два осаждения
2	0.5228	0.1630	0.1631	- 0.0002	
3	0.4407	0.1377	0.1377	0.0000	Содержание Ru — 31.24%; 10% KCl; одно осаждение
4	0.3461	0.1681	0.1082	+ 0.0001	
5	0.6110	0.1891	0.1891	0.0000	Ru — 30.94%; присутствие 0.7% KCl

Примечание. Все 5 металлических осадков были обработаны горячей водой. Не было изменения в весе, исключая опыта 3 и 4, в каждом из которых потерялось 0.0001 г.

VI. ОПРЕДЕЛЕНИЕ RU В ЩЕЛОЧНЫХ РАСТВОРАХ

Как указано в предисловии этой статьи, едкая щелочь может употребляться для поглощения RuO_4 , освобождающейся при перегонке. Было поставлено два опыта, чтобы убедиться не произошло ли ошибки в определении оттого, что рутениевый раствор был щелочным. Две по 10 куб. см порции раствора RuCl_3 эквивалентны 0.0105 г Ru, были каждая сильно подщелочены свеже-приготовленным раствором NaOH. Растворы были слабо прокипячены в течение приблизительно 3 мин., затем охлаждены и окислены большим избытком HCl. Растворы выпарены досуха, разбавлены водой до 150 куб. см и Ru осажден гидролизом. Количество полученного Ru 0.0104 и 0.0105 г.

VII. ОПРЕДЕЛЕНИЕ RU, КОГДА ОН ПРИСУТСТВУЕТ В ВИДЕ НИТРОЗОХЛОРИДА

В предыдущих опытах Ru присутствовал в виде хлорида или хлорорутениита аммония. Из раствора такого состава полное осаждение Ru гидролизом происходит легко. Если раствор хлористого рутения выпарить с значительным количеством алкоголя, обусловливая тем восстановление до трех-валентной степени, то Ru может быть количественно осажден при описанных условиях, но осадок медленно собирается и, вообще, не так легко поддается обработке, как четырех-валентное соединение. Было поставлено несколько опытов с растворами, в которых Ru частично, если не совсем, присутствовал в виде RuCl_3NO . Этот тип соединений получается при продолжительной обработке растворов HNO_3 или царской водкой и составляет важный класс рутенистых соединений. Было найдено, что растворы, содержащие Ru в виде нитрозохлоридов образовывали незначительный осадок, который казался скорее бурого, чем черного цвета, обычно наблюдаемого. В попытке удалить нитрозорадикал было испробовано несколько различных обработок:

- 1) кипящий подкисленный раствор нитрозохлорида был насыщен током хлора;
- 2) раствор был сильно подщелочен NaOH и прокипячен;
- 3) раствор подщелочен, прибавлена Na_2O_2 и все прокипячено. Ни одна из этих обработок не дала хороших результатов.

Wichers в своих опытах по отделению Ru от Pt заметил неполное осаждение Ru, когда раствор нитрозохлорида был прокипячен с суспензией BaCO_3 . Он заключал, что раствор так приготовленный действительно содержал смесь хлорида и нитрозохлорида и первое гидролизуется с полным осаждением, в то время как последнее осаждается очень слабо.

VIII. ОСАЖДЕНИЕ RU, КОГДА ОН ПРИСУТСТВУЕТ В ВИДЕ АММИНА

Раствор $(\text{NH}_4)_2\text{RuCl}_6$, который был сделан аммиачным и прокипячен, затем подкислен HCl и нейтрализован NaHCO_3 , дал только незначительное количество черного осадка. Большая часть Ru осталась в растворе, придавая ему темный цвет. Такого поведения нужно было ожидать, потому что платиновые металлы преобразовываются в аммиачном растворе в аммин, из которых некоторые очень устойчивы.

XI. СВОДКА ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

- 1) Если Ru присутствует в виде хлорида, то он может быть количественно выделен в виде водной окиси из кипящего раствора, имеющего $\text{pH} =$ около 6.0. Если же он присутствует в виде нитрозохлорида или аммина, то происходит неполное осаждение.
- 2) Существует опасность воспламенения и вследствие этого потеря Ru, когда водная окись рутения превращается в безводную окись. Эта-

опасность уменьшается, если фильтры содержат небольшое количество $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ или NH_4Cl . Количество задержанной соли, если фильтры и осадки промыты 2,5% раствором которой-либо из названных солей, оказывается достаточным, чтобы предотвратить опасность воспламенения.

3) Присутствие в растворе щелочных хлоридов, как KCl , не вызывает заметной ошибки в определении. Щелочный хлорид может быть полностью удален из осадка промыванием.

4) Нет значительных потерь Ru при прокаливании на воздухе при полном нагреве Tirrill'ской горелки в течение требующегося для анализа времени, около 1 часа.

5) Открыть Ru в растворе очень легко реакцией с тиомочевиной. Предел чувствительности — 1 ч. на 100 000 ч. раствора.

Рекомендуется следующий метод осаждения рутения из растворов.

Употребляйте чистые неразъеденные чашки. Сделайте объем раствора таким, чтобы он содержал не более 0,2 г Ru в 150 куб. см. Если нужно, то подкисляйте HCl. Если раствор Ru был выпарен со значительным количеством алкоголя, то прибавьте 5 куб. см свеже приготовленной хлорной воды и прокипятите. Во всяком случае нагрейте слабо-кислый раствор до кипения и прибавляйте 10% раствора NaHCO_3 , свободный от нерастворимых веществ, пока осадок вдруг не свернется. Прибавьте несколько капель бром крезола. Затем прибавьте значительное количество NaHCO_3 , чтобы вызвать слабокрасный цвет, кипятите 5—6 мин. и тотчас же фильтруйте. Вытрите внутренние стенки чашки и точно так же стеклянную палочку небольшим кусочком фильтровальной бумаги, чтобы удалить приставший осадок. Промойте тщательно горячим 1% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Наконец промойте 3—4 раза холодным 2,5% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

Восстановление. Покройте тигель крышкой Розе, лучше кварцевой и пропустите в тигель струю H_2 , горящего у кончика трубки Розе (кварцевая трубка предпочтается). После 5 мин. удалите горелку и через несколько минут гасите водородное пламя с мгновенным прекращением тока H_2 . Это лучше всего делать, заменяя часть гутаперчевой трубки, стеклянной трубкой, конец которой может быть легко разъединен. Дайте Ru охладиться и взвешивайте в виде металла.