



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

QUIMICA ANALITICA DEL RUTENIO



EXAMENES PROFESIONALES
FAC. DE QUIMICA

TRABAJO MONOGRAFICO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

Q U I M I C O

P R E S E N T A :

ISMAEL JIMENEZ LARA

MEXICO, D. F.

1982



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

I N D I C E

1. INTRODUCCION
2. GENERALIDADES
3. EXTRACTOS SELECTOS DEL ANALYTICAL
ABSTRACTS.
4. INDICES CRUZADOS
5. BIBLIOGRAFIA

I N T R O D U C C I O N

En los últimos años se ha incrementado enormemente la investigación científica, académica e industrial. Con mayor frecuencia se descubren propiedades, usos y aplicaciones de los elementos químicos comprendidos en la tabla periódica. Una de las áreas de mayor desarrollo en estos aspectos es, sin duda, la Química Analítica, razón por la cual se ha elaborado este trabajo, titulado QUIMICA ANALITICA DEL RUTENIO. Mediante éste, se dará a conocer todo lo relacionado con este elemento químico, y de una manera especial, los métodos más modernos e importantes para su análisis, tomados de las publicaciones hechas por la revista ANALYTICAL ABSTRACTS, que cubre el período de los años 1976-1981; así como, métodos de obtención, abundancia en la naturaleza, historia, etc.

Las propiedades físicas, químicas y los compuestos más importantes del mismo, se indican en tablas.

Cabe señalar que con éste trabajo, se cubre un elemento más a los ya publicados sobre Química Analítica.

GENERALIDADES

Ossan, en 1828, anuncia la existencia de dos nuevos metales que - encontró en los residuos del proceso de extracción de los minerales pertenecientes al grupo del platino, y nombra a uno de ellos RUTENIO, C. - CLAUS continúa con sus estudios, y en 1844 llega a la conclusión de que el rutenio, es verdaderamente un elemento químico nuevo. Posteriormente, en 1859, descubre el peróxido volátil, que permite obtener al metal en forma pura (como se verá más adelante). El nombre de rutenio fué mantenido en honor de la Rusia (Ruttenia). El estudio del rutenio persuadió a continuación, a Sainte-Claire, Deville, Debray, Joly y Howe a seguir con estas investigaciones. En la actualidad se ha publicado mucho acerca de este elemento; pero toda esta información se encuentra dispersa en un mar de literatura química.

ABUNDANCIA EN LA NATURALEZA

El rutenio se encuentra generalmente formando aleaciones con los metales del grupo del platino, principalmente con mezclas de osmio-iridio, conocidas como osmiridio e iridosmio, en donde el nombre depende de que elemento se encuentra en mayor porcentaje, el cual debe de ser mayor - al 77% para el iridio y al 80% para el osmio. También se le encuentra - formando aleaciones con los metales nobles cobre, plata y oro.

Además se presenta como laurita, RuS_2 o $(RuO_3)_2S_2$ y en algunas - rocas ígneas.

Finalmente, se le ha identificado en los espectros del sol y de muchas estrellas, en aerolitos caídos en la tierra, y así como en rocas lunares traídas de los viajes espaciales.

Su abundancia en la naturaleza es del orden de 10^{-7} % (0.001 ppm), razón por la cual se le considera como un elemento escaso.

ESTRUCTURA ELECTRONICA DEL RUTENIO

El rutenio, juntamente con el fierro y osmio, pertenecen a la primera triada del grupo VIIIa de la tabla periódica. Es miembro de la segunda serie de transición, clasificada en el quinto período.

A los elementos más pesados de ésta grupo tales como el rutenio, -- osmio, iridio, paladio, rodio y platino, se les conoce como: METALES DEL GRUPO DEL PLATINO.

T A B L A 1

LOS METALES DEL GRUPO DEL PLATINO EN LA TABLA PERIODICA.

	<u>GRUPO VII a</u>	<u>GRUPO VIII a</u>			<u>GRUPO Ia</u>	
Elemento	Manganeso	Fierro	Cobalto	Niquel	Cobre	Período
Símbolo	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	
Nº Atómico	25	26	27	28	29	
P. Atómico	55.842	58.9332	58.71	63.546	63.543	
Elemento	Tecnecio	Rutenio	Rodio	Paladio	Plata	
Símbolo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	
No. Atómico	43	44	45	46	47	
P. Atómico	98.9062	101.07	102.9055	106.4	107.868	
Elemento	Renio	Osmio	Iridio	Platino	O r o	
Símbolo	Re	Os	Ir	Pt	Au	
Nº Atómico	75	76	77	78	79	
P. Atómico	186.2	190.2	192.22	195.09	196.9665	

CONFIGURACIONES ELECTRONICAS DE LOS ELEMENTOS REPRESENTATIVOS DEL
GRUPO VIII

TABLA I I

	1	2		3			4				5				6				CAPA DE VALENCIA
	S	S	P	S	P	D	S	P	D	F	S	P	D	F	S	P	D	F	
Primera Triada																			
Fe (26)	2	2	6	2	6	6	2												3d ⁶ 4s ²
Ru (44)	2	2	6	2	6	10	2	6	7		1								3d ⁷ 5s ¹
Os (76)	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6		2				5d ⁶ 6s ²
Segunda Triada																			
Co (27)	2	2	6	2	6	7	2												3d ⁷ 4s ²
Rh (45)	2	2	6	2	6	10	2	6	9		1								4d ⁸ 5s ¹
Ir (77)	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	7		2				5d ⁷ 6s ²
Tercera Triada																			
Ni (28)	2	2	6	2	6	8	2												3d ⁸ 4s ²
Pd (46)	2	2	6	2	6	10	2	6	10										4d ⁹ 5s ¹
Pt (78)	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9		1				5d ⁹ 6s ¹

Como lo muestra la tabla II, el rutenio tiene la configuración electrónica $4d^7 5s^1$, en su última capa externa, o sea, la de valencia, lo que le permite tener ocho estados diferentes de oxidación, siendo los más comunes el Ru(II), Ru (III), Ru (IV).

T A B L A III
ESTADOS DE OXIDACION MAS COMUNES PARA EL RUTENIO

ESTADO DE OXIDACION	NUMERO DE CORDINACION	GEOMETRIA	E J E M P L O S
Ru ^{-II}	4	Tetraédrica	Ru ^{-II} [Ru (CO) ₄] ²⁻
Ru ⁰	5	B P Trigonal	Ru (CO) ₅ , Ru (CO) ₃
Ru ^I (d ⁷)	?	?	[Ru Co Br] _n
Ru ^{II} (d ⁶)	5,6	Octaédrica	[Ru (b. y p) ₃] ²⁺ , [RuNOCl ₅] ⁻²
Ru ^{III} (d ⁵)	6	Octaédrica	Ru O ₃ .3H ₂ O [Ru(NH ₃) ₆] ³⁺
Ru ^{IV} (d ⁴)	6,8	Octaédrica	Ru O ₂ , K ₂ [Ru Cl ₆]
Ru ^V (d ³)	5,6	Octaédrica?	Ru F ₅ , [K Ru F ₆]
Ru ^{VI} (d ²)	4,5,6	Tetraédrica Octaédrica	K ₂ [Ru O ₄], K ₂ [Ru O ₂ Cl ₄]
Ru ^{VII} (d ¹)	4,6	Tetraédrica Octaédrica	K [Ru O ₄]
Ru ^{VIII} (d ⁰)	4,5,6	Tetraédrica Octaédrica	Ru O ₄

Como consecuencia de su estructura electrónica el rutenio y la mayor parte de sus compuestos son paramagnéticos: es decir que al colocarlos en un campo magnético, son atraídos por éste, debido principalmente a que tienen electrones "d" desapareados, que producen un momento magnético, asociado al spin — electrónico total.

También debido a su estructura electrónica las sales del rutenio en su mayoría son coloreadas.

PROPIEDADES FISICAS DEL RUTENIO

El rutenio es un metal blanco-grisáceo, presenta una estructura cristalina de empaquetamiento hexagonal. Funde en condiciones alcalinas oxidantes. vg. (NaOH, Na₂O₂, KClO₃). Es muy resistente a la acción de los ácidos, en forma compacta no se disuelve ni aún en agua regia, en la tabla IV se darán algunos ejemplos al respecto.

Los disolventes más adecuados para este elemento son los fundentes alcalinos y el plomo en forma fundida.

Actualmente se conocen 16 isótopos del rutenio, con un intervalo de masa de 93 a 108, siendo los cinco más pesados o sea los de masa, 103, 105, 106, 107 y 108 productos de la fisión del uranio, en la Tabla V, se han -- agrupado los tiempos de vida media de estos isótopos

RESISTENCIA DE LOS METALES DEL GRUPO DEL PLATINO A LOS ACIDOS

T A B L A I V

ACIDO	TEMPERATURA °C	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
Agua Regia	20	u	u	r	r	u	r
	100	u	u	r	r	u	r
HI, 60%	20	u	u	r	s	u	u
	100	u	u		m	u	r
HBr, 62%	20	u	s	r	u	u	s
	100	u	m	r	m	u	r
HCl, 38%	20	u	m	r	m	u	u
	100	u	u	s	m	u	s
HF, 40%	20	u	u	u	u	u	u
	100	u	u	r	m	u	s
HNO ₃ , 70%	20	u	u	r	r	u	u
	100	u	u	r	r	u	u
HNO ₃ , 95%	20	u	u	r	r	u	u
	100	u	u	r		u	u
Perclórico 65%	20	u	u	u			u
	100			m			u
HPO ₃ , 10%	20			s		u	u
	100			s	r	u	u
Selénico 42%	20			m			u
	100			r			m
H ₂ SO ₄ 98%	20	u	u	u	u	u	u
	100	u	s	m	u	u	u

u = Inatacable

s = Ligeramente atacado

m = Atacado

r = Rapidamente Atacado

ISOTOPOS DEL RUTENIO

TABLA V

MASA No.	ABUNDANCIA %	VIDA ME DIA
Ru 93	A	
Ru 94	A	1 h.
Ru 95	A	98 min.
Ru 96	5.51	
Ru 97	A	2.8 días
Ru 98	1.87	
Ru 99	12.72	
Ru 100	12.62	
Ru 101	17.07	
Ru 102	31.61	
Ru 103	A	40 días
Ru 104	18.58	
Ru 105	A	4.5 h.
Ru 106	A	1.0 año
Ru 107	A	4 min.
Ru 108	A	

A = Artificial

PROPIEDADES DEL RUTENIO

Símbolo	Ru
Número atómico	44
Peso atómico	101.07
Configuración electrónica externa	4d ⁷ 5s ¹
Color	Blanco Grisáceo
Peso específico	12.45
Volumen atómico (cm ³ / tom. g)	8.29
Punto de fusión	2310 °C
Punto de ebullición	4150 °C
Calor específico (en cal. g.)	0.055
Dureza (Escala de Mohs.)	6.5
Electronegatividad (escala de Pauling)	1.42
Potencial de primera ionización (en eV).....	7.5
Potencial de la segunda ionización (en eV).....	16.4
Potencial de la tercera ionización (en eV)	28.6
Potencial de la cuarta ionización (en eV)	46.5
Potencial de la quinta ionización (en eV)	63.0
Potencial de la sexta ionización (en eV).....	81.0
Potencial de la séptima ionización (en eV)	100.0
Potencial de la octava ionización (en eV)	109.0
Potencial de la novena ionización (en eV)	194.0
Potencial de la décima ionización (en eV)	217.0

POTENCIALES DE ELECTRODO PARA EL RUTENIO

REACCIÓN	POTENCIAL V
$\text{RuCl}_5^{2-} + 3e^- = \text{Ru} + 3\text{Cl}^-$	0.4
$\text{RuCl}_5^{2-} + e^- = \text{Ru (II)} + 5\text{Cl}^-$	-0.08
$\text{RuCl}_5\text{OH}^{2-} + \text{H}^+ + 4e^- = \text{Ru} + 5\text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	0.6
$\text{RuCl}_5\text{OH}^{2-} + \text{H}^+ + e^- = \text{RuCl}_5^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	0.86
$\text{RuO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ + 6e^- = \text{Ru} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.19
$\text{RuO}_4^- + e^- = \text{RuO}_4^{2-}$	0.6
$\text{RuO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e^- = \text{RuO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	2.01
$\text{RuO}_4^- + 7\text{H}^+ + 5\text{Cl}^- + 3e^- = \text{RuCl}_5\text{OH}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	1.78
$\text{RuO}_4 + 4\text{H}^+ + 4e^- = \text{RuO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.39
$\text{RuO}_4 + e^- = \text{RuO}_4^-$	0.95

Radio metálico (en Å°)	1.338
Estados de oxidación	0 as + y 2°
Estructura cristalina de empaquetamiento hexagonal a 200°C con Parámetros de red.	
a)	2.7041 Å°
b)	4.2814 Å°
Conductividad eléctrica en mhospor cm ³ a 18°C	6.9 × 10 ⁻⁴
Resistencia eléctrica a 0°C M Ω-cm ⁻¹	7.2
Expansividad a 20° C/C:.....	9.6 × 10 ⁻⁶
Calor específico cal/atom g a 20°C	0.057
Calor de fusión K cal/mol	6.1

Calor de vaporización Kcal/mol	135.7
Susceptibilidad magnética a 20°C	0.895 x 10 ⁻⁶
de masa unitaria.	
Coefficiente lineal de expansión térmica a 20°C /°C ...	9.6 x 10 ⁻⁶
Refractometría a 0.55 Mm %	2310

**DATOS TERMODINAMICOS DEL RUTENIO Y SUS -
COMPUESTOS.**

SUBSTANCIA	ESTADO	H°	F°	S°
Ru	G	160	149	44.57
Ru	C	0	0	6.9
RuCl ₃	C	-63	-46.9	
RuO ₂	C	-52.5	-40.7	
RuS ₂	C	-48.1	-44.1	

H° = Calor estándar de formación a 25° (Kcal mol⁻¹)

F° = Energía libre de formación a 25° (Kcal mol⁻¹)

S° = Entropía a 25°C (cal-grado⁻¹)

G = Gaseoso;

C = Cristalino

PROPIEDADES QUIMICAS DEL RUTENIO

Como se ha observado, el rutenio presenta ocho estados de oxidación diferentes, lo que le permite bajo condiciones de temperatura adecuadas - combinarse con el oxígeno, hidrógeno, halógenos, nitrógeno, azufre, fósforo, arsénico, selenio y telurio.

El rutenio, a diferencia del fierro, no se oxida fácilmente bajo condiciones ambientales; pero si se calienta al rojo en presencia de agua regia e hipoclorito de sodio, se forma una película de color azul correspondiente al óxido de rutenio (RuO_2), una manera de llevar más rápidamente la oxidación, es calentar con flama de hidrógeno-oxígeno, de esta manera se desprenden vapores de color negro también de óxido de rutenio.

Al igual que casi todos los elementos de transición, el rutenio forma ligas metálicas con el litio, oro, cobalto y níquel. Con el zinc y el estaño forma compuestos definidos.

A excepción de ciertos compuestos, tales como sulfuros, fosfuros y complejos con ligantes π , la química del rutenio y osmio, posee poca semejanza con la química del fierro.

QUIMICA DEL RUTENIO

La química del rutenio para su estudio se puede clasificar en tres grandes grupos:

1: COMPUESTOS BINARIOS.

En éste grupo destacan principalmente los óxidos, sulfuros, -- fosfuros, compuestos de selenio y de telurio, y finalmente los haluros, -- estos últimos quizás los de mayor importancia.

2: QUIMICA DE SOLUCIONES ACUOSAS

Dentro de éste grupo, podemos afirmar que en solución, solo existen especies complejas de Ru^{II} , formando iones con grupos de H_2O en sus respectivas esferas de coordinación. Y que solo en el caso de que el anión sea ClO_4^- , existen numerosos iones complejos solubles en agua, particularmente aquellos que contienen ligantes con átomos de nitrógeno como dadores, siendo muchos de ellos utilizados para estudios cinéticos y de intercambio, relacionados con el efecto trans y diferencias en los mecanismos de sustitución, entre los iones de las tres series de transición, y en los procesos de transferencia de electrones.

3: COMPUESTOS CON LIGANTES π

Los compuestos de coordinación más importantes de este grupo son los que se forman principalmente con los siguientes grupos químicos:

- a) Carbonilos
- b) Haluros de carbonilos

- c) Oxido nítrico (constituyen un aspecto importantísimo en su química.
- d) Olefinas y grupos acetilénicos.
- e) Ligantes del tipo R_2S , R_3P , R_3As . (útiles especialmente en la preparación de alquilos e hidrúidos).

COMPUESTOS BINARIOS DEL RUTENIO

OXIDOS

Los óxidos del rutenio son inertes frente a soluciones diluidas de los ácidos, se reducen al metal por acción del hidrógeno y del calor.

El RuO_2 , es muy difícil de preparar en estado puro, generalmente es defectuoso en oxígeno, contiene la cantidad correspondiente de Ru^{III} en lugar de Ru^{IV} .

El RuO_3 , solo existe en atmósfera de O_2 y a temperaturas de 800-1500 °C. También se conocen otros óxidos de estructuras desconocidas - tales como el Ru_2O_3 y Ru_2O_5 .

Recientemente algunos óxidos mixtos han sido estudiados, tal es el caso del $BaRuO_3$, $RuO_4 \cdot PF_3$, $(RuO_4)_2 \cdot PF_3$ y el $RuO_4(NO_2)$.

OXIDOS HIDRATADOS

El agregado de hidróxidos alcalinos a soluciones de haluros o nitratos de este elemento, conducen a la formación de los óxidos hidratados. Estos compuestos son generalmente productos impuros, ya que resulta sumamente difícil, eliminar los iones alcalinos, y muchas veces pasan con facilidad al -

estado coloidal (Cuando están recién preparados se disuelven en los ácidos).

HIDROXIDOS.

El hidróxido de color negro $\text{Ru}(\text{OH})_3$, se ha dicho que puede ser precipitado, por adición de soluciones alcalinas, al tricloruro de rutenio; pero es difícil lavar este precipitado y dejarlo libre de productos alcalinos. Es muy inestable, con el aire comienza fácilmente a oxidarse a Ru^{IV} .

COMPUESTOS DE SELENIO Y TELURO

Los compuestos del rutenio con estos elementos (RuSe_2 y RuTe_2), pueden ser preparados a partir de los árgenos apropiados (Tienen la misma estructura de la pirita FeS_2).

SULFUROS Y FOSFUROS.

Muchos de los fosfuros del rutenio son isoestructurales con los del grupo del fierro, por ejemplo el Ru_2P con Fe_2P y el RuP con el FeP . Estos compuestos se preparan por interacción directa entre los elementos, en proporciones adecuadas.

En general son sustancias coloreadas, resistentes a la acción de los ácidos, salvo en agua regia y HNO_3 .

Los sulfuros, pueden prepararse, haciendo burbujear H_2S en soluciones de las sales apropiadas, así por ejemplo: a partir de soluciones de RuCl_2 y RuCl_3 se pueden obtener RuS y RuS_2 .

F L U O R U R O S

HEXAFLUORUROS .

Estos compuestos son los fluoruros más importantes, se obtienen como producto inicial de la reacción del fluor y el metal; pero para poder aislarlos es necesario condensarlos en fase líquida, ya que los gases son térmicamente inestables. La estabilidad de los fluoruros de diferentes metales de crece en el orden siguiente: $W > Re > Os > Ir > Pt > Ru > Rh$. La disociación conduce a F_2 y fluoruros inferiores. La volatilidad de estos compuestos disminuyen con el incremento en la masa del átomo central. Los hexafluoruros son sustancias muy reactivas y corrosivas, en general deben ser manipuladas en aparatos de níquel o monel, pudiéndose emplear también el cuarzo. Además se descomponen térmicamente y se disocian por la acción de la luz.

La hidrólisis con agua es sumamente violenta.

Todos los hexafluoruros tienen estructuras octaédricas, sus propiedades magnéticas y espectrales han sido estudiadas en forma detallada, y la interpretación de estos resultados requiere de la teoría del campo ligante en sus formas más elaboradas.

PENTAFLUORUROS

Los pentafluoruros, se obtienen por disociación térmica de los hexafluoruros, o por interacción directa de los elementos, en condiciones en las cuales, el hexafluoruro es inestable.

TETRAFLUORUROS

El tetrafluoruro de rutenio, se obtiene por la siguiente reacción.



Se hidróliza violentamente al contacto del agua.

OXOFLUORUROS

El RuFO_4 es incoloro, se forma por interacción del Ru con el BrF_3 , en donde el oxígeno proviene del ataque del vidrio.

CLORUROS, BROMUROS Y YODUROS

Los haluros más importantes del rutenio, se han agrupado en la tabla VI. Además se conocen numerosos haluros hidratados. Estos compuestos están íntimamente relacionados con los iones complejos, y por lo tanto -- serán discutidos con los compuestos de cada uno de los elementos.

Uno de los cloruros más importantes del rutenio es el tricloruro en la forma beta (es un polvo verdusco). El mejor método para prepararlo, consiste en hacer reaccionar una mezcla de Cl_2 y CO_2 con el metal a una temperatura de 370°C , también puede obtenerse evaporando soluciones etanólicas de complejos de Ru^{V} . El $\beta\text{-RuCl}_3$ es soluble en etanol, y por calentamiento a 450°C en atmósfera de cloro, se convierte en la modificación alfa.

TRIBROMOMURO

El tribromuro no ha sido obtenido en forma pura, solo se han aislado cristales higroscópicos de color verde, mediante la evaporación de soluciones de $\text{Ru}_2 \text{O}_3 \cdot \text{NH}_2\text{O}$ en HBr . Sus soluciones acuosas son inestables, y por agregado de HBr o Br a las mismas, se forman iones complejos.

YODUROS

El yoduro de rutenio puede ser precipitado, por agregado de KI a soluciones de tricloruro de rutenio. Es insoluble en los disolventes más comunes, y se oxida con bastante facilidad con liberación de I_2 libre.

Su espectro en el infrarrojo, muestra invariablemente la presencia de bandas asociadas con grupos OH, lo que sugiere que el producto está siempre contaminado, o que se le han incorporado puentes de OH.

HALUROS Y AFIGENOS DEL RUTENIO

TABLA VI

COMPUESTO	FORMA/COLOR	P _f	P _e	ESTRUCTURA	Δ H (Kcal mol ⁻¹)	Δ S (Kcal mol ⁻¹ Grado ⁻¹)
RuF ₆	Cristales Café Oscuro	54°		Octaédrica		
[RuF ₆] ₄	Cristales Verde Oscuro	85.6	227°	Octaédrica	15.23	30.4
RuF ₄	Cristales-Ama- rillos					
RuF ₃	Partículas-Ca- fes			Red. Hexagonal distorsionada		
RuCl ₄	Vapores a - 750°				-22.3 ± 4	-20.4 ± 4
RuCl ₃	Café Oscuro			Tetraédrico	13.4 ± 3	8.3 ± 3
RuCl ₂	Café					
RuBr ₃ ?	Café			Red Hexagonal		
RuBr ₂	Cristales-Ne- gros					
RuI ₃	Partículas Negras			Red Hexagonal	38.2 ± 1.4	
RuI ₂	Azúl					
RuO ₄	Cristales Amarillos	25.4	40	Tetraédrica	-46.7 ± 5	-39.3 ± 5
RuO ₃	Vapores a 1200 °C				-18.0 ± 4	-16.6 ± 4

Cont. TABLA VI.

HALUROS Y AFIGENOS DEL RUTENIO

COMPUESTO	FORMA/COLOR	P _f	P _e	ESTRUCTURA	ΔH (Kcal mol ⁻¹)	ΔS (Kcal mol ⁻¹ Grado ⁻¹)
RuO ₂	Cristales Púrpura			Rutilo	-72,2 + 2	12,5 + 2
RuS ₂	Cristales Grisés	1000		Pirita		
RuSe ₂	Cristales- Negros			Pirita		
RuTe ₂	Cristales- Verdes			Pirita		

ESTADOS DE OXIDACION Y ESTEREOQUIMICA DEL RUTENIO

En la tabla III se pueden observar las estructuras y estados de oxidación más comunes del rutenio.

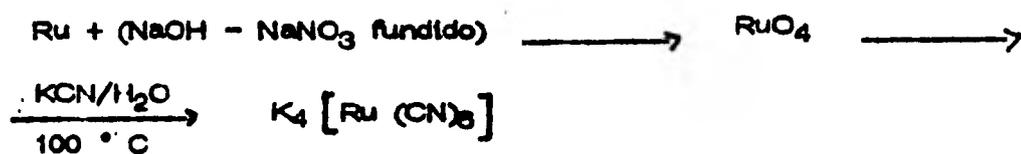
Los métodos de preparación mas comunes de estos compuestos, consiste en la reducción de haluros del Ru^{III} y Ru^{IV}, o de los halocomplejos en presencia del ligante.

Casi todos los complejos del rutenio tienen estructura octaédrica y en su mayoría son diamagnéticos y en general son inertes.

COMPLEJOS CON LIGANTES NITROGENADOS

La reducción de cualquier compuesto de rutenio derivados de un ácido mineral, con cloruro de zinc, en medio NH₃ --NH₄ Cl, conduce a la formación de una solución de la que puede aislarse, cristales anaranjados de --
 $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$. Este compuesto es muy reductor, forma sales dobles de color amarillo, con los haluros de zinc, o cadmio.

El rutenio (II), forma iones muy estables, del tipo $M_4[Ru(CN)_6]$ que se pueden obtener de la manera siguiente.



o por evaporaciones repetidas de soluciones de RuCl₃, en exceso de KCN, hasta que se obtiene un residuo incoloro.

El Ru^{II} , forma también complejos del tipo $[M(diams)_2X_2]$, (en donde $X = a$ SCN o haluros) tratando soluciones alcohólicas de los haluros de Ru^{III} , con exceso de diarsina, la que además, actúa como agente reductor. Son no electrolitos y sus colores varían entre el amarillo y el anaranjado.

Los complejos de Ru^{III} que contienen NH_3 y ligantes con azufre como átomos dadores, (SO_2 , HSO_3). Se obtienen haciendo reaccionar, los complejos amoniacales, apropiados de Ru^{III} , con bisulfito de sodio.

COMPLEJOS DE RUTENIO CON GRUPOS - NO

Estos complejos son muy numerosos e importantes en la química de éste elemento, los complejos pueden ser tanto aniónicos como catiónicos, en donde se haya presente el grupo -NO, son muy estables, aún en reacciones de oxido-reducción, la verificación de la presencia del grupo -NO, se hace por espectroscopia infrarroja, ya que los complejos de este tipo, presentan una banda intensa en la zona $1845-1930\text{ cm}^{-1}$. Prácticamente todos los ligantes, pueden formar complejos con este grupo (Ru-NO). La fuente de NO, no debe ser HNO_3 , NO, NO_2 , o NO_2^- . Para la preparación de estos complejos hay infinidad de procedimientos. Algunos ejemplos de este tipo de complejos son: $K_2[RuNO(OH)(NO_2)_4]$, $K_2[RuNOCl_5]$.

La gran mayoría de estos compuestos, son del tipo Ru NO L_5 , pudiendo suponer que el rutenio está formalmente, en estado divalente, para

ello hay que admitir, que el NO transfiere un electrón al Ru^{III}, coordinándose después como grupo NO⁺, ya que algunos estudios con rayos X han comprobado que la distancia Ru-NO concuerda con la del tipo Ru-NO⁺.

COMPLEJOS DE RUTENIO CON CARBONILO Y FOSFINAS DE -
Ru (II)

El rutenio forma fácilmente complejos carbonílicos en donde la fuente del carbonilo puede ser CO, ác. fórmico, o ciertos alcoholes, especialmente en medio básico, (Estas reacciones pueden dar lugar a la formación de hidruros). En la tabla VIII. se muestran como reaccionan el RuCl₃.3H₂O y el CO, dando lugar a muchas especies químicas.

HALUROS COMPLEJOS DE Ru^{III}

El rutenio (III) forma numerosos complejos con el cloro y muy pocos con el bromo, con lo que toca al yodo no se conoce ningún complejo de este tipo. Por su parte los complejos de Ru^{III} con el cloro poseen fórmulas del tipo ; M RuCl₄ . H₂O, M₂ Ru Cl₅, M₂ RuCl₅ H₂ O, M₃ RuCl₆, - M RuCl₇.

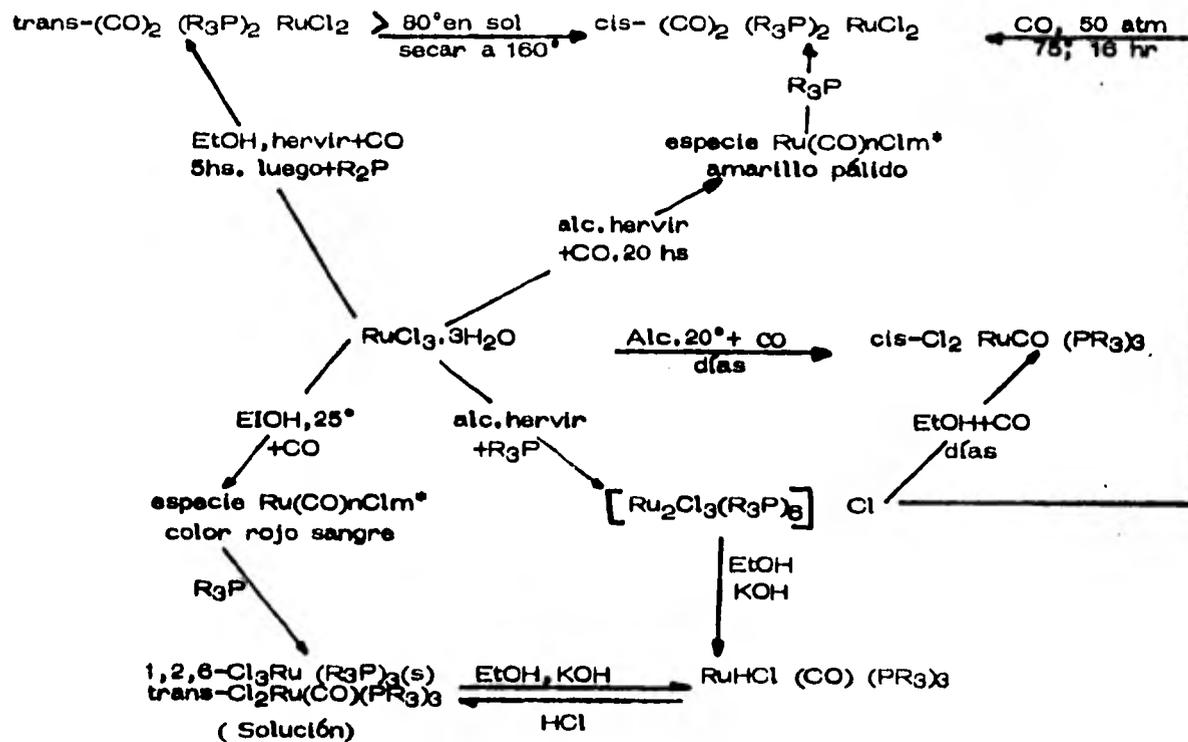
El rutenio (III) también forma complejos con ligantes que tienen al oxígeno como átomo dador. Ejemplos, beta-diacetatos y oxalatos.

Con grupos nitro el Ru^{III}, forma bastantes complejos muy estables, en los que en realidad tienen al ión [M^{II}(NO₂)₄ (OH) (NO)]²⁻.

Los complejos catiónicos, [Ru (diars)₂ X₂]⁺, se pueden preparar -

T A B L A No. VII

COMPLEJOS CARBONILOS Y CON FOSFINAS DE RUTENIO



EtOH = Etanol
 Alc = 2-metoxietanol

* No observada

oxidando a los complejos, análogos de rutenio.

COMPLEJOS DE Ru^{IV}

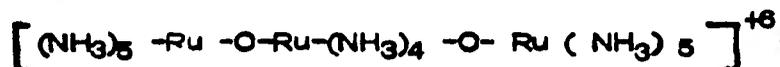
Se conocen pocos complejos de este tipo, estos compuestos se descomponen lentamente, al contacto con el aire húmedo. Sus soluciones -- acuosas depositan con el tiempo al óxido hidratado de Ru^{IV}. Las soluciones calientes o alcalinas, se descomponen rápidamente, tratándolas con HCl o HBr, transformándose en $[RuCl_6]^{2-}$ y $[RuBr_6]^{2-}$, respectivamente.

El cloruro de rutenio (IV), se conoce únicamente como $RuCl_4 \cdot 5H_2O$, y como $Ru(OH)Cl_3$, éstos cloruros se forman simultáneamente en la reducción o descomposición, del RuO_4 disuelto en HCl.

El rutenio (IV) no forma ningún complejo catiónico auténtico.

COMPUESTOS ROJOS DE RUTENIO

Estos compuestos son característicos de la química de los amino complejos. Se ha sugerido que estos compuestos tienen un ión trimolecular, - que involucra un puente de oxígeno. Ejemplo:



En donde los átomos del rutenio se encuentran en diferentes estados de -- oxidación.

COMPLEJOS DE RUTENIO (V)

En este estado de oxidación, particularmente inestable solo se han -- preparado algunos complejos hexafluorados del tipo $M^I [RuF_6]$ -- $M^{II} [RuF_6]_2$, el estudio de algunos de ellos ha revelado la presencia del

ión octaédrico, $[MF_6]^-$. Una de las características más curiosas de estos complejos, es la variación del color, con el método utilizado en su preparación, es probable que esto se deba principalmente a la presencia de impurezas.

Los fluororutenatos (V), se disuelven en agua, con liberación simultánea de oxígeno y reducción a, $[RuF_6]^{-2}$ produciéndose también trazas de RuO_4 .

OXO-COMPUESTOS DE RUTENIO (VI), (VII), (VIII).

Los compuestos de rutenio, más representativos de los estados de oxidación superior, son los tetróxidos y los oxoaniones, en la tabla VIII se muestran estos compuestos y sus respectivos estados de oxidación.

TABLA VIII

COMPUESTOS DEL RUTENIO DE OXIDACION SUPERIOR.

<u>COMPUESTO</u>	<u>ESTADO DE OXIDACION</u>
RuO_4	VIII
RuO_4^-	VII
RuO_4^{2-}	VI
$RuO_2ClO_4^-$	VI

El tetróxido de rutenio, es un sólido cristalino, volátil, muy venenoso, que posee un olor característico al del ozono. Se obtiene cuando se tratan soluciones ácidas de rutenio, con agentes oxidantes poderosos ta

les como: IO_3^- , MnO_4^- , Ce^{+4} , y Cl_2 . El óxido, se destila y se arrastra con una corriente de gas; pero también puede obtenerse por destilación de soluciones en ac. perclórico, o por acidificación y oxidación de soluciones de Ru (VI).

Posee una estructura tetraédrica, es extremadamente soluble en CCl_4 , por lo que puede ser extraído con este disolvente, también es muy soluble en ac. sulfúrico concentrado.

El tetróxido es un agente oxidante poderoso, que puede explotar a temperaturas mayores a 180°C , con la formación $\text{RuO}_2 + \text{O}_2$. Se descompone por la acción de la luz solar.

El RuO_4 , es soluble en hidróxidos alcalinos, se reduce por la acción del hidróxido a rutenato (VII), pudiendo llegar hasta rutenato (VI). Como se muestra a continuación.



RUTENATOS

Existe una estrecha similitud entre el rutenio y el manganeso, en lo que respecta a sus oxo-aniones, en ambos casos se conocen los iones, MO_4^- y MO_4^{2-} . (M = Ru, Mn)

La fusión del rutenio, o de sus compuestos, con alcalis, conduce a la formación de un sistema fundido de color verde, que contiene iones

por rutenatos RuO_4^- debido a la alta concentración de álcali.

La disolución de este sistema en agua, lleva generalmente a la formación de una solución de color naranja, que contiene a los iones estables de RuO_4 ; sin embargo si se condensa en una solución de KOH 1M, en friada con hielo, se obtienen cristales negros de KRuO_4 . Compuesto que es bastante estable, cuando se encuentra perfectamente seco.

Se ha establecido que posee una estructura tetraédrica, es conveniente señalar, que los compuestos de rutenio, en estado inferior de oxidación, se oxidan a RuO_4^- por la acción del KMnO_4 , en medio alcalino.

Con el hipoclorito se obtiene una mezcla de RuO_4^- y RuO_4^{2-} , mientras que con el bromo, se obtiene el RuO_4^- . El cual puede reducirse a RuO_4^{2-} . Con el I en exceso puede reducirse eventualmente a estados de oxidación inferiores.

OTROS OXOANIONES.

Cuando se trata el RuO_4 , con mezclas de Cl_2 y HCl, (gaseosos) se obtienen cristales higroscópicos de $(\text{H}_3\text{O})_2 [\text{RuO}_2\text{Cl}]$, a partir del cual pueden prepararse las sales de rubidio y cesio. El ión se hidroliza en agua instantáneamente.



Existen pruebas que también hay otras especies de Ru^{IV} en solución

Si se reduce RuO_4 en $\text{H}_2 \text{SO}_4$ diluido con NaNO_2 , $\text{Na}_2 \text{SO}_3$, o FeSO_4 , se obtienen soluciones de color verde, que contienen Ru^{IV} ; pero no se co-

nocen con certeza la naturaleza, de las especies en solución, es probable que una de ellas sea el ión $[\text{RuO}_2 (\text{SO}_4)]^{2-}$.

El ión verde puede obtenerse mezclando soluciones recién preparadas de Ru^{IV} , que son de color pardo oscuro, con RuO_4 en $\text{H}_2 \text{SO}_4$ diluído



Las soluciones verdes se descomponen en pocas horas formando Ru^{IV} y se reduce a Ru^{III} por acción del I^- en exceso

COMPUESTOS DE ADICION DEL RUTENIO

El RuO_4 , reacciona con varios ligantes dadores, formando sólidos higroscópicos de color negro, tales como el $\text{RuO}_4 \text{PF}_3$, $(\text{RuO}_4)_2 \text{PF}_3$ y $\text{RuO}_4 (\text{NO})_2$ cuyas estructuras no ha sido determinadas.

OXICLORUROS DEL RUTENIO

Casti todos los oxiclорuros del rutenio se han preparado por cloración directa del RuCl_3 (aq). los principales oxiclорuros del rutenio son:



PREPARACION DEL RUTENIO METALICO

Los métodos empleados en la obtención de los metales del grupo - del platino, dentro de los cuales se encuentra el rutenio formando aleaciones, dependen de la concentración de los elementos presentes. Estos métodos son muy complicados pero con un alto grado de eficiencia, pudiéndose obtener purezas superiores al 99%.

En algunas etapas del proceso de separación, se emplean ciertas - reacciones específicas, tales como:

1º El rutenio y osmio son inertes frente a los ácidos, aún a temperaturas cercanas a sus puntos de ebullición. En cambio el paladio es bastante soluble en HNO_3 , mientras que los otros metales son solubles en grados diferentes en agua regia.

2º El osmio y el rutenio, son atacados por fundentes alcalinos oxidantes (v.g., Na_2O_2 ó $\text{NaOH} + \text{NaClO}_3$), lo que le permite solubilizar los metales como osmiato y rutenatos.

Los rutenatos se reducen al óxido negro, $\text{RuO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ por acción de soluciones acuosas en alcohol. Mientras que en iguales condiciones el - osmio queda como íonosmiato (VI), que puede ser precipitado como sal de amonio.

3º El oro puede ser precipitado de soluciones oxidadas, de los - cloruros de otros elementos, reduciendo con FeSO_4 . En este proceso el

rodio, iridio, y paladio, quedan en solución, en estado de oxidación inferior, mientras que el PtCl_6^{-2} , que es el cloro complejo más estable -- respecto a la hidrólisis. Puede ser precipitado como sal de amonio.

4º El rodio e iridio, pueden precipitarse como óxidos, tratando soluciones de Rh^{III} e Ir^{IV} , con ClO_2^- o BrO_3^- . En soluciones reguladas con NaHCO_3 .

5º Un método conveniente para separar platino, en el laboratorio, - consiste en la extracción con éter o acetato de etilo, del complejo rojo - formado con SnCl_3^- . Que se obtiene reduciendo, al PtCl_6^{-2} con el SnCl_3^- en soluciones acuosas.

C. Claus en sus primeros experimentos obtuvo al rutenio apartir de los residuos minerales del platino.

Primeramente los fundió con nitrato de potasio, formando así el rutenato, iridato, osmato, etc. después por diferencia de su solubilidad en el agua hizo una primera separación, quedando la mayor parte del rutenio en el residuo -- insoluble. Al cual mezcló con un volumen de agua regia, equivalente a la mitad de su peso. Lo colocó en una retorta para hacer una destilación, en la que se eliminó al osmio en forma de ácido osmico, al residuo que permanecio en la retorta le añadió agua y lo filtró, posteriormente al filtrado le -- agregó carbonato de potasio. Y de esta manera precipito a los óxidos de -- rutenio y fierro, finalmente a estos óxidos los disolvió en ácido clorhídrico -- y por adición de zinc logro precipitar pequeñas cantidades de rutenio en forma metálica.

H.St.C. De Ville, H. Debray obtuvieron al rutenio en forma cristalina, -- por fusión del metal en un exceso de estaño, para ello emplearon un crisol -- de carbón. De esta manera se formo el $RuSn_3$ al que sometieron a un calentamiento con ácido clorhídrico logrando obtener los cristales del rutenio en -- forma de dentritas.

APLICACIONES

El rutenio se utiliza en la actualidad principalmente como catalizador, en las síntesis de hidrocarburos de cadena larga, hidrogenación selectiva, hidroformilación, polimerización y en la reducción del monóxido de carbono a metano.

En la industria eléctrica, se emplea como ingrediente de los filamentos de las lámparas incandescentes, así como en diferentes tipos de malla y contactos eléctricos.

En la industria química como constituyente de las aleaciones de ciertas tuberías que deben de ser muy resistentes a la corrosión.

En la industria de la cerámica y en la biología, se han empleado sus sales como colorantes y para teñir especímenes biológicos.

"EXTRACTOS SELECTOS"

DEL

ANALYTICAL ABSTRACTS.

ANALYTICAL ABSTRACTS

VOL. 30 1976.

1B166 Determinación espectral de los metales del grupo del platino. Proceso aplicado en la cavidad de un electrodo en la zona de descarga.-

Paulenko, L. I. (Et Al).

Zh. Prikl. Spetrosk ., 1974, 20 (6), 982-989

Un estudio de este proceso ha mostrado como la reducción de los clorocomplejos, de los metales del grupo del platino a compuestos divalentes, o a los metales libres (excepto para el paladio) se -- lleva a cabo en la cavidad de un electrodo de carbón.

Los efectos transmitidos en la evaporación de estos metales han sido estudiados y se concluyó que el uso de una arcodescarga en atmósfe ra de argón da mejor sensibilidad en la determinación del paladio, platino y rodio.

Es descrito un método para la determinación espectrográfica de los metales. La sensibilidad (p.p.m.) es de 0.5 para el paladio, -- y uno para el platino, rodio, y rutenio y 10 para el iridio.

N. Standen.

1B167 Separación electroforética de alto voltaje de iones inorgánicos - con referencia particular a los metales del grupo del platino. Parte 5 separación con soluciones reguladoras de citratos, acetatos, y mezclas conteniendo cloruro de sodio.

Mejer, H; (Et Al). *Mikrochim. Acta* 1975, 1 (5-6) 461-471

Las reparticiones migratorias de los halocomplejos de platino, osmio, iridio y renio. Se pueden incrementar grandemente, por el uso de - mezclas electrolíticas de HCl especialmente, con NaCl y acetato o - lactato. Tales electrolitos han sido usados para la separación electroforética de los metales nombrados de otros numerosos metales: ejemplo: Pt de Bi, Cu y Hg; Pt del Fe, Mn y Pd; Os - de rutenio, Zn y Cu; y Re de Cu, Oro y Zn.

J.M. Brown.

1B168 Interacción del Rutenio (IV) y Osmio (IV) con la 2-mercapto benzimidazol, 2-mercapto benzoxazol y 2-mercaptotiazol en presencia - de EDTA.

Bisev, A.I; Ignat'eva, T.I; y Lomakina, L.N. *Khím.*, 1975 16 (3), 317-321.

La reacción de Ru^{IV} y Os^{IV} con el EDTA se lleva a cabo en HCl 0.1M,

a pH de 4.27, se añade el reactivo 2-mercaptobenzimidazol, y - la solución, se calienta de 80°- 90°C por 1 hora. El complejo - osmio-reactivo que es ligeramente soluble es extraído con butanol después de la separación de las fases, la fase acuosa se elimina (Favorable para el complejo Ru-Edta-Reactivo) y el complejo --- osmio-reactivo de la solución de butanol se mide obedeciendo la ley de Beer para 1.5 a 12.15 $\mu\text{g/ml}$ de rutenio a $\lambda_{\text{max}} = 560 \text{ nm}$. Los otros reactivos citados tienen un comportamiento similar; pero el 2-mercaptobezamidazol es preferido.

M.R. MANER

1B109 Determinación Catalítica del Osmio y Rutenio en escala de nanogramos.

Mueller, H; y Otto, M; Mikrochim. Acta, 1975 I (5-6), 519-532.

La oxidación de la 1-naftilamina por NO_3^- es catalizada por el - osmio ^{VIII} y rutenio ^{VIII}. La reacción es controlada por la medición de cambios en la absorbancia (525 nm). De la mate- - - ria azo colorante formada, la reacción tiene un comportamiento -- lineal respecto a la concentración del NO_3^- ; la actividad catalítica del osmio es influenciada por la concentración de la amina pero no para el rutenio.

Los límites de manifestación para el osmio son de 1.74 ng/ml y para el rutenio es de 4.85 ng/ml; los rangos analíticos respectivos

son de 1.6 a 40 ng/ml y una tolerancia a las concentraciones de 10 a 60 ng/ml para el Cu^{II} , Ni , Fe^{III} , Pt^{II} , Ir^{III} , Pd^{II} , Ag y Au

J.M. BROWN.

2B150 Determinación espectrofotométrica del rutenio con el ácido β -ditio-naftólico.

Gorniak, H., Z. Analyt Chem 1975, 275 (3) 205.

El complejo formado entre el rutenio^{III} y este reactivo tiene una relación de 1:3 (1), puede extraerse con disolventes orgánicos y usarse para su determinación; el valor de ϵ a 490 nm (absorción máxima) es de 23.800 obedeciendo la ley de Beer de 0.05 a 2.4 $\mu\text{g/ml}$.

Procedimiento: La solución de la muestra (debe contener de 10 a 48 μg de rutenio). Se le añade alcohol etanólico mM - 1 (10 ml) y 5 ml de solución reguladora de pH 5.6 se agrega agua (hasta completar 20 ml) la solución se calienta en baño maría por 30 minutos, se enfría y se extrae con CHCl_3 (20 ml) durante 5 minutos. y se mide la absorbancia a 490 nm frente a un reactivo testigo. El - osmio, platino, níquel, cobalto y cobre interfieren seriamente.

F. POWELL.

4B2 Extracción con disolventes de algunos elementos de las series de transición con esteres del ac. ditiocarbámico.

Busev, A.I.; y Lowtun, N.P., Zh. analit. Kim., 1975, 30 (3), - -
451-458

Los etil esteres del ácido ditiocarbámico, hexahidrozapina - 1 -carboditióico y 3-5 difenil-2-pirazolina-1-carboditióico fueron estudiados para extraer los complejos de los haluros, cianuros y tiocianatos de los metales Cu, Ag, Au, Ti, Zr, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Re, Fe, Co, - Ni, Ru, Os, Pd, Pt, Rh e Ir. Estos complejos se extraen mejor - con el disolvente etilhexahidroazopina -1 carboditióato en CHCl₃

M. POLASEK.

4B17 Determinación por fluorescencia de Rayos X de metales nobles y no - ferrosos en polvos de productos tecnológicos.

Verkhorodov, P.a.; Modolodetskaya, N.E. y Konev, A.V., Zh. analit. Kim., 1975, 30 (3), 472-478.

Programa descrito para calcular las concentraciones (%) del Te (0.1 a 5), Ag (0.01 a 70), Pd (0.005 a 70), Rh (0.005 a 20), Ru (0.005 a 20) Ir (0.001 a 1), Au (0.001 a 1) Pt (0.1 a 3), Pb (0.03 a 3) y Se - (0.03 a 1). Después de los resultados medidos por la fluorescencia - de rayos X, el programa se aplicó a determinaciones simultáneas de -

los elementos mencionados en varios materiales industriales en donde el coeficiente de variación es menor al 5 % (17 resultados) .

M. POLASEK

4B111 Análisis por activación de neutrones de selenio, osmio y rutenio en - rocas, sedimentos y materiales biológicos por destilaciones sucesivas con tres reactivos fuertes del ácido fosfórico.

Terado, Kikuo; Matsumoto, Ken; y Kiba, Toshiyasu., BullChem. Soc. Japan., 1975, 48 (9), 2567-2571.

La disolución de la muestra y la separación y determinación de estos tres elementos, esta basada en el procedimiento descrito previamente (Analit. Abstr., 1975, 29 3B136). el selenio es determinado a 136 - ó 24.6, Os a 129.4 y el rutenio a 215; Kev.

Con un rango de recuperación de las cantidades existentes de 80-85, 90-95, y 90-95% respectivamente.

E. ASPRAY.

4B160 Concentración extractiva de los elementos del grupo del platino y -
su determinación por espectrofotometría de absorción atómica.

Vasil'eva, A.A.; Yudelevick, I.G; Gindin L.M.; Lambina, T.V.; —
Talanta 1975, 22 (9), 745-749.

El platino, paladio, iridio, rodio y rutenio (Ag y Au) son separados del Cu, Ni, Fe, y Co en solución por el clorhidrato de octilanilina en tolueno, para su determinación por espectrofotometría de absorción atómica. (flama aire-acetileno para el Pd, Pt, Rh y Ru; Flama de N_2O acetileno para el Ir), con medición a 265.9nm para el Pt, 340.4 nm para el Pd, 343.5 nm para el Rh, 284.0 nm para el Ir, y 349.9 nm para el Ru. la absorción de los metales del grupo del platino excepto - para el Pd es afectada por otros metales del mismo grupo y por metales nobles. La adición del 1% de nitrato de La o Nd baja los límites de detección del Pt, Rh, Ir y Ru, y disminuye la interferencia - del Co, Cu, Ni, Fe, Bi, Zn y Na; el cloruro o sulfato de La o Nd tienen un comportamiento similar solamente para el Pt o Rh. Un - procedimiento es también descrito para la evaporación del extracto - calentando al estado de ignición al residuo, fundiéndolo con Na_2O_2 y disolviendo el producto en ácido clorhídrico (8 M) para su determinación por espectrofotometría de absorción atómica (ssa).

P.C. ROUSE

4B161 Determinación espectrofotométrica del rutenio con la 5,6 difenil-3-(2-piridil) - 1,2,4. triazina.

Kamra, L.C.; y Ayres. G.H., Analytica Chim. Acta, 1975, 78 - (2), 423-429.

El rutenio bivalente (producido por la reducción de estados de oxidación superior con el cloruro de hidroxil amonio) forma un complejo 1:2 (λ máxima = 485 nm, ϵ = 21,000) con el reactivo (I) en medio etanólico al 80%.

Procedimiento: Para la solución a examinar (2 ml), conteniendo de 5 a 3.5 μ g de Ru^{II} , añadir 2 ml de una solución al 1% de I en etanol al 95% y un ml de solución reguladora de acetatos de pH=5, diluir la mezcla a 10 ml con agua y calentar en baño María a 85°C x30 minutos, enfriar y ajustar nuevamente el volumen a 10 ml y medir la absorbancia a 485 nm en una celda de un centímetro. En este estado se obedece la ley de Beer. La tolerancia a la presencia de Na^+ , K^+ , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , F^- , SO_4^{2-} , y PO_4^{3-} , es elevada, pero; si hay interferencia con una gran cantidad de iones. Y los agentes enmascarantes no son siempre efectivos, siendo necesario separar al rutenio por destilación como RuO_4 (Cf. Embri y Aires, Analit Abstr. 1969, 17 3472)

W.C. JHONSON

- 6A10 Espectro de absorción, constantes de disociación y reactividad -
de iones inorgánicos. (Con la 4-amino 6-dihidroxi-2-mercapto pirimi-
dina .
Arreola, A. Quim. Analit., 1975, 29 (5), 277-280.

La influencia del pH en el espectro ultravioleta la constante de
disociación y reacciones de este reactivo con 41 iones inorgánicos,
han sido examinados, encontrándose que a un pH = 4, solamente -
el cobre, paladio y rutenio dan reacciones.

L. A. O'Neill.

- 6B221 Determinación por refractometría del rutenio en aleaciones.
Postnikova, I.S. Zav. Lab., 1975, 41 (11), 1322-1323.

Un método previamente descrito (Analit. Asbtr., 1974, 27, 85) se usó
para la determinación del rutenio con la tiourea. La muestra de la -
aleación (0.1 a 0.2 g) se fundió con NaOH (ag) y Na₂O₂ (3 a 5 g). Las
cenizas se lavaron con ac. oxálico. y se diluyó a 200 ml con agua, se
tomó una parte alícuota de esta solución y se hirvió, con una solución
de tiourea al 5% y 35 ml de HCl 4N durante dos minutos. Se --
enfrió y se midió la absorbancia a 620 nm. y finalmente se le com-
paró con una solución estandar que contenía 30 ppm de rutenio .

El método se ha usado para analizar aleaciones binarias de ruténio que contienen arriba del 80% de este elemento.

A. Burwood-Smith

ANALYTICAL ABSTRACTS

VOL.31 1976.

1B194 La ferrozina 3-(2piridil) -5,6 bis (4 sufofenil)1,2,4, triazina (sal diatódica) : reactivo para el rutenio (III) y osmio (VIII).

Kundra, S.K. Curr. Sci., 1975, 44 (15), 548-549.

Para la determinación de rutenio^{III}, la solución prueba se trata - con 7 ml de ferrozina 0.02 M y 5 ml de una solución reguladora de HCl-acetato de pH = 2.5, la mezcla se calienta en baño María por 3h, se enfría y se diluye a un volumen conocido, y después se mide la absorbancia a 480 nm, obedeciendo la ley de Beer a concentraciones mayores de 2.8 µg/ml de rutenio.

En la determinación de 1.4 µg/ml. la presencia de NO₂^o, SO₃²⁻, -- oxalatos, cobre^{II}, fierro^{II}, cobalto^{II}, cromo^{VI}, y osmio causaron, interferencias.

R.L. Jordan.

2B232 Estudio espectrofotográfico del sistema rutenio (III) ó rutenio (II) -2,2':6',2" terpiridil.

Las condiciones óptimas siguientes, y otros datos fueron establecidos para la determinación de Ru^{III} y Ru^{II} a concentraciones de - - 2 a 10 ppm y 1 a 5 ppm respectivamente.(Observándose un -

comportamiento conforme a la ley de Beer) y los valores de las absorbancias de 0.500 y 0.580, con una desviación estandar de - 0.001 y 0.002 en 10 análisis efectuados. La composición de los respectivos complejos fué de RuL_3^{2+} y RL_2^{2+} , donde el ligando es la 2',2',: 6,2" terpiridil.

(1) Determinación de Ru^{III} . A la solución prueba, se le añade 1 ml. de una solución del reactivo citado (al 0.5% en metanol), ajustando el pH a 3.5 con NaOH acuoso.

Se diluye a 10 ml y entonces se calienta en baño María a 85°C durante dos minutos, se enfría y se reajusta el volumen a 10 ml. y se mide la absorbancia a 690 nm. El complejo de color verde de Ru^{III} se reduce al complejo de color ambar de Ru^{II} ; pero puede hacerse más rápido por incremento del pH.

Determinación de Ru^{II} . A la solución que se va a examinar, añadir 1 ml. de la solución del reactivo y 1 ml de una solución reguladora de acetatos con pH 5.5, diluir a 10 ml y calentar en baño María a 95°C durante 45 min. se enfría y se reajusta el volumen a - 10 ml posteriormente se mide la absorbancia a 475 nm.

El complejo $Ru^{II}-I$ es infinitamente estable; pero puede ser oxidado al complejo $Ru^{III}-I$.

Cuando se encuentren presentes otros elementos de la tabla periódica, tales como el cobre, zinc, y oro es necesario la destilación -

del rutenio en forma de su óxido volátil RuO_4 .

W.C. Jhonson.

5B199 Complejación del rutenio (111) con la 4-amino-5-nitroso piridina 2,6-diol.

Sing, Ajal Kumar, *Annali Chim.*, 1975, 65 (1-2), 109-112

Con éste reactivo el rutenio forma un complejo de color rojo a una relación de 1:1 y a un pH = 2.7, la absorción máxima del complejo es a 500 nm. ($\epsilon = 24,000$), éste reactivo se puede usar para determinar cantidades de rutenio de alrededor de 3.5 pmm con una desviación estandar de 0.0048 pmm

Además se tabulan las tolerancias interferentes de más de 42 iones extraños, las fuentes más serias de estas interferencias son causadas por la presencia de SCN , V^{II} , Co , Rh , Pd^{III} , y la tiourea. - (este método también es utilizado para la determinación del cobalto).

R.L. Jordan.

5B205 Determinación espectrofotométrica del rutenio (111) con el maleato de proclorperazina } 2-cloro-10-[3-(4-metil piperazin-1-il) - -

propil] fenotiazina di (hidrógeno maleato) } .

Gowda, H. Sanke, *Analytica chim. Acta*, 1976, 83, 283-287.

Las soluciones a examinar deben de contener de 10 a 250 ppm del elemento rutenio, a las cuales se les agrega $H_2 SO_4$ hasta formar una solución final de 1.5 M en $H_2 SO_4$, entonces se le añaden 5 ml de maleato de proclorperazina al 2% en HCl 0.01M, diluir a 25 ml con agua, y después de una hora medir la absorbancia a 530 nm ($\epsilon = 6733$) contra un reactivo testigo obedeciendo la ley de Beer. Los límites de tolerancia para metales que generalmente acompañan al rutenio tales como el Os^{VIII}, Au, Pd, Ag, Ce^{IV}, Fe, V^V, que interfieren seriamente deben ser separados previamente.

W.C. Jhonson.

5B214 Titulación espectrofotométrica del rutenio y paladio con el EDTA y CDTA. usando algunos ácidos azocolorantes como indicadores.

Khalifa, H. *Zanalyt. chem.*, 1976, 279.

A las soluciones de paladio o rutenio se tratan con 1 al 5 ml de una solución al 10% de arsenazo I después se añaden cantidades de EDTA o CDTA dependiendo de la naturaleza de los reactivos, y se mide la absorbancia a una longitud de onda adecuada a los reactivos.

M.J. Saxby.

- 6B190 Determinación del rutenio (III) con el clorhidrato de tioridazina -
Gowda, H. S. Curr. Sci., 45 (6), 218-219.

Este compuesto se ha usado para determinar cantidades de rutenio (III) de 2 a 200 μg , en 25 ml de solución de H_2SO_4 0.7M; después de 10 minutos se mezclan los reactivos y se mide la absorbancia a 640 nm. El color es estable durante 30 minutos, en cantidades inferiores a 4 pmm el rutenio se puede determinar en presencia de 1000 pmm de Zn, Mg, Ca, Sr, Ba, F, Cl, Br, SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , oxalatos o acetatos y de 100 p.p.m. de Ni, Co, Cu, V, o edta, — Otros metales del grupo del platino así como el Au^{III} , V^{V} , Ce^{IV} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ y I, interfieren en la determinación, mientras que el HNO_3 oxida a los reactivos.

B. Harris.

- 6B192 Nuevas reacciones catalíticas, quimicoluminiscetes del luminol en -
presencia de compuestos de rutenio (y determinación de rutenio).

Lukuvskaya, A. V. Zh. Analit. Khim., 1976, 31 (4), 751-756.

Los compuestos de rutenio catalizan la oxidación del luminol por el agua oxigenada o el KIO_4 ; la reacción es acompañada por luminescencia (la que se mide espectrofotométricamente) con una relación lineal a la concentración del rutenio.

Las condiciones óptimas para la determinación de cantidades inferiores a 0.3 ng de RuCl_4 son: pH = 11.2 a 11.7 el luminol a una concentración 0.2M, la del H_2O_2 2 mM y la del edta 0.1mM. -

El Pd, Pt, Rh, Co, Cu, Ni, y Fe no interfieren en estas determinación.

Las condiciones óptimas para la determinación de Ru^{VI} y Ru^{VII} también se dan a conocer, así como los iones que interfieren en su determinación.

El KIO_4 se usó para determinar cantidades inferiores a 0.02 p.p.m. de soluciones industriales de rutenio.

M. Polasek.

ANALYTICAL ABSTRACTS

VOL. 32 1977

2B182 Determinación espectrofotométrica del rutenio con el clorhidrato de dietazina.

Gowda, H. S. *Talanta*, 1976, 23 (7), 552.

Acidificar una alícuota de la muestra que contenga de 25 a 360 μ g de rutenio con H_2SO_4 , y añadir 5 ml de una solución acuosa al 2% del clorhidrato de dietazina. Diluir la solución con H_2O a 25 ml, medir la absorbancia a 515 nm y calcular la concentración por interpolación de una gráfica estándar. Obedece la ley de Beer en el intervalo de 2 a 9 mg/l de rutenio. El coeficiente de variación es de 0.45% para 4mg/l (en 6 determinaciones).

El Os^{VIII} , Pd^{II} , Au^{III} , Ag , Ce^{IV} , y el V^V causan serias interferencias cuando se encuentran presentes.

A.S. Wilson.

2B183 Determinación espectrofotométrica del rutenio (III) con el reactivo - piridina-2-aldoxima (picolinaldoxima) en medio acuoso.

Manku, G.S. *Curr. Sci.*, 1976, 45 (7), 256.

La solución a examinar se hierve durante 5 minutos con una solu-

ción acuosa del reactivo al 0.05%; y se diluye a 25 ml con agua, - posteriormente se determina la absorbancia a 420-430 nm empleando el agua como reactivo testigo.

En la determinación de 50 μ g de rutenio se puede tolerar la presencia de 15 μ g de Mg y Rh^{III}, 30 μ g de Ir^{IV}, 20 μ g de Os^{IV}, 2 μ g de Pt, 50 μ g de Au^{III}, 200 μ g de Fe^{III}, 100 μ g de Co y 70 μ g de Ni.

El plomo y la plata se pueden precipitar en medio ácido (HCl).

El paladio se puede precipitar con el reactivo y puede ser separado por centrifugación.

B. Harris.

2B184 Extracción y determinación espectrofotométrica del rutenio con el acetacetato de etil α -isonitroso. (etil 2-hidroxiimino- β -oxobutirato).

Patil, M.R. Talanta, 1976, 23 (7), 550-551

A una parte alícuota de la solución a examinar, se le añade un mililitro de solución acuosa al 5% del reactivo, se ajusta el pH a un valor de 4-6. Hervir durante 15 min., enfriar y añadir 5 ml de - LiCl 10M. Extraer con alcohol bencílico, separar las fases y me-

dir la absorbancia a 470 nm. obedece la ley de Beer en el rango de 0.1 a 18 mg/l de rutenio la desviación estandar es de 0.5 mg/lit (en 10 determinaciones).

La presencia de Fe^{II} , Fe^{III} , y Cr^{III} no interfieren.

Los IO_3^- y BrO_3^- si interfieren y pueden ser separados por adición de I^- e hirviendolos.

Pueden estar presentes 100 μg de Mg^{II} o Pd^{II} , Pt^{IV} , Rh^{III} , Ir^{IV} , y 500 μg de Co^{II} pueden estar presentes en la determinación, si la absorbancia es medida a 540 nm.

A.S. Willson.

3B189 Extracción y determinación espectrofotométrica del rutenio y osmio con la tiobenzolhidrazida.

Shome, S. C. Talanta, 1976, 23 (8), 603-605.

El rutenio forma complejos de color rosa con el reactivo indicado, en caliente y en medio ácido (HCl 4.5M). Este complejo puede ser extraído con CHCl_3 el cual tiene una absorbancia máxima a 520 nm. De manera similar el osmio forma un complejo con el reactivo a un pH = 2.3 y muestra una absorción máxima a 385 nm. Los colores de ambos complejos son estables por más de 24 horas y -

pueden ser usados para la determinación de rutenio y osmio en presencia de varios iones comunmente asociados con los mismos, los dos metales se les determina espectrofotométricamente, cumpliendo con la ley de Beer en los intervalos 0.73 a 7.33 $\mu\text{g/ml}$ y 1.2 a - 12.4 $\mu\text{g/ml}$. Para el rutenio y 1.2 a 18.06 $\mu\text{g/ml}$ para el osmio, a 385, 480 y 490 nm respectivamente.

F.R. Basford.

3B205 Determinación de rutenio y platino en aleaciones por medio de la -
espectrofotometría diferencial.

Marczenko, Zygmunt. *Chemia Analit.*, 1976, 21 (4), 845-852

La muestra ya pulverizada (25 mg) se funde con Na_2O_2 y NaOH en un crisol de níquel, el fundido se disuelve en HCl , y el rutenio se separa por destilación en forma de RuO_4 , el separado de rutenio - se determina espectrofotométricamente con la 1,4-difeniltiosemicarbazida, mientras que el platino se determina espectrofotométricamente por el método del SnCl_2 ; la interferencia producida por el níquel del crisol es superada por el uso de la técnica diferencial, con medida de sus absorbancia a 403 y 705 nm. La precisión y exactitud es similar a la de los métodos gravimétricos.

T.G. Alliston.

4B181 Complejos de rutenio y osmio con la 6-amino-2 mercapto-5nitroso-pirimidina-4-01.

Kushwaha, V.J. Chin. chem Soc., Taipei, 1976, 23 (1), 43-45.

Este compuesto forma complejos de color rojo con el rutenio y -- amarillo pardo con el osmio^{VIII}. Las condiciones analíticas óptimas son a un pH de 2.8 a 4.8 y el reactivo a una concentración de 20 M para el rutenio y para el osmio Un pH de 3 a 5 y la concentración del reactivo a 5M. Las absorbancias de los complejos son de 530 y 440 nm respectivamente, tienen comportamiento de acuerdo a la ley de Beer en concentraciones mayores de 2.7 µg/ml para el rutenio y de 31.5 µg/ml para el osmio.

El paladio^{II}, mercurio^{II}, y NO_2^- , no interfieren en la determinación del rutenio.

Se reportan además otras tolerancias de muchas especies.

J.P. Arnold.

4B182 Determinación potenciométrica de rutenio en complejos dinitrogenados.

Sahu, D.K. Fertilizer Technol., 1975, 12 (4), 344-346.

Para la determinación de rutenio en complejos del tipo $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{N}_2] \text{X}_2$ (donde la X= Br, I, BF_4 , ó VO_3). La solución a exami-

nar se le colocan electrodos de platino y de calomel, se conectan a un potenciómetro se agregan unas gotas de CeSO_4 para oxidar al — rutenio a rutenio^{VIII}. Posteriormente el Ce^{IV} fue titulado potenciometricamente con Fe^{2+} . El error relativo es de 0.005%

R. L. J.

ANALYTICAL ABSTRACTS

VOL. 33 1977

1B149 Determinación espectrofotométrica de rutenio (III) con el clorhidrato de prometazina.

Gownda, H.S. Chem., Set, A. 1976, 14 (8), 630-631.

Se han determinado condiciones óptimas para la determinación de rutenio^{III} por espectrofotometría de sus respectivos complejos, con este reactivo en medio ácido (HCl ó H₂SO₄). La sensibilidad es de 16 ng/cm² cuando el medio ácido es en HCl 3M y de 24 ng/cm² si el medio ácido es con H₂SO₄ 1.5 M. Se cumple con la ley de Beer en el intervalo de 0.4 a 4.4 ppm y 0.5 a 11.16 ppm en HCl ó H₂SO₄ respectivamente. Se reportan además la tolerancia de 9 cationes y 9 aniones.

B. H.

1B150 Determinación espectrofotométrica de Ru (III) con el clorhidrato de trifluoperazina.

Gowda, H. S. Indian J. Chem., Set, A, 1976 14 (8), 631-632.

Las condiciones óptimas para la determinación de rutenio (III) por

espectrofotometría de sus complejos que se forman con este reactivo en medio ácido. La tiourea, $S_2O_3^{2-}$, Pd^{II} , Ag , V^V , y Ce^{IV} — interfieren en la determinación. Además se enlistan las tolerancias a 12 cationes y 8 aniones.

B.H.

2D22 Determinación de rutenio en materiales biológicos por espectrofotometría de absorción atómica.

Megarrity, R.G. Analysis (London), 1977, 102-(1211), 95-98.

A 0.5 g de la muestra finamente molidos, se le añaden 0.06 g de KNO_3 y 0.02 g de KOH en 2 ml de agua, secar a $100^\circ C - 350^\circ C$ por un tiempo de 16 horas, calentar el residuo con 6 ml de HNO_3 4M — en baño maría, diluir y tomar una parte alícuota 5ml para la determinación de rutenio por espectrometría de absorción atómica a 349 nm, con uso de un atomizador de vara protegido con una solución estandar de cloruro de rutenio^{II}. De las especies examinadas solamente el uranio interfirió seriamente. En concentraciones inferiores a 5 µg de rutenio por gramo de materia seca se pudo realizar el análisis.

R. Waspe.

3B174 Determinación de trazas de elementos en meteoritos y materiales lunares por análisis radioquímico de activación de neutrones.

Sundberg. L.L. Anal. Chim. Acta, 1977, 89 (1), 127-140.

El oro, cadmio, galio, germanio, iridio, níquel, rutenio, uranio, y zinc fueron determinados por irradiación de la muestra (50 a - 500 mg) en ampollitas de sílice envuelta por una hoja delgada de aluminio durante uno o dos días, con un flujo térmico de neutrones de 1×10^{14} n/cm²s. Los elementos fueron separados por extracción con disolventes, y precipitados por intercambio de ión. Empleando rayos X o γ como analizadores, los límites de manifestación — para concentraciones de 100 ng de muestra son de 1 ppm para el níquel, 1ppb para el galio, uranio o zinc, 10 ppm para el rutenio, 100 ppm para el cadmio, germanio, indio, o iridio y 0.001 ppb para el oro.

W.C.D.

4B162 Determinación espectrofotométrica del rutenio con el clorhidrato de cloropromazina.

Gowda, H. S. Mikrochim. Acta, 1977, 1 (3-4), 211-217.

El clorhidrato de cloropromazina reacciona con el rutenio a 27°C

en H_2SO_4 ó HCl para dar un complejo de color rojizo, la absorbancia de éste compuesto se mide a 530 nm, el color es estable durante 55 minutos y tiene un comportamiento de acuerdo a la ley de Beer en el intervalo de concentración de 0.4 a 12 ppm en H_2SO_4 y de 0.2 a 4.8 ppm en HCl .

Los iones que interfieren a concentraciones inferiores a 10 ppm son los I^- , Fe^{III} , Pd^{II} , Ag , Os^{VIII} y Au^{III} . Los cationes no pueden ser enmascarados.

T.H. Newmwn.

5B17 Determinación rápida y precisa de metales nobles en residuos de productos metálicos por medio de espectrofotometría de absorción atómica.

Wall, G. Nstl. Inst. Metall., Repub. S. Afr. Rep., No. 1837, 1976, Pp15.

Todos los detalles de los procedimientos para la disolución de la muestra por fusión con Na_2O_2 se dan a conocer con amplitud.

La parte fundida se trata con HCl y H_2O y la solución resultante se analiza por espectrofotometría de absorción atómica, en flama

de aire acetileno a 265.9, 244.8, 242.8, 343.5, 349.9 y 264 nm, respectivamente.

El análisis de tres muestras por éste procedimiento tarda 4 días, mientras que con los métodos clásicos se tarda dos semanas.

B.H.

ANALYTICAL ABSTRACTS

VOL. 34 1 9 7 8.

1B217 Determinación espectrofotométrica de rutenio por fotólisis de nitroso-complejos.

Nikol'skin, A.B. Zh. Anal. Khim., 1977, 32 (5), 1999-1003.

El método involucra la foto descomposición de complejos tales como $K_2RuNOCl_5$ (I) o $K_2RuNOBr_5$ (II), a las formas complejas-ácido-acuosas de Ru^{III} , en medio ácido o neutro. Los acuoso-hidroxi-complejos pueden ser determinados espectrofotométricamente mediante el uso de reactivos adecuados. Para determinar a 0.1 - 0.35 μg -I o II, la solución a examinar se prepara en HCl 6M y se irradia durante 15 minutos con una lámpara de mercurio, se toman 2 ml y se calientan con 0.5 ml de una solución acuosa de tiourea al 10% a una temperatura de 50°C durante 10 minutos. La absorbancia del complejo Ru-tiourea es medida a 650 nm ($\epsilon = 2650$). El coeficiente de variación en 10 resultados fue de 0.7%, cuando se determinaron soluciones de I o II a concentraciones de 0.1 - 0.2M.

Si la fotólisis de I o II es llevada sin dimetil sulfoxido, los complejos coloreados de Ru^{II} se forman; éstos complejos pueden ser utilizados para la determinación directa del rutenio.

M.P.

2B121 Determinación espectrofométrica de rutenio usando al pentil 4, 6 dihidroxi-5-nitrosocotinato.

Reeves, R.R. Mikrochim. Acta 1977, I (5-6), 489-493

Este reactivo forma un complejo de color púrpura cuando se calienta en una solución acuosa a un pH = 4.5 durante 1 hora a 85°C. -

El cobalto, fierro y paladio interfieren; pero sus complejos se forman rápidamente a temperatura ambiente y pueden extraerse con isobutil-metil cetona.

Se ha desarrollado un procedimiento similar para la determinación del osmio (Anal. Abstr. 1977, 33, 4B171).

D. B. A .

3B169 Extracción y determinación espectrofotométrica de rutenio (III) en presencia de paladio (II), platino (II), rodio (III), e iridio (III) por uso de la 2-hidroxi-iminoacetofenona.

Savostina, V.M. Zh. Anal. Kim., 1977, 32 (8), 1574-1577.

El reactivo citado forma complejos con el rutenio (III) en medio acuoso a un pH = 4.5-9. La mezcla debe ser calentada a 98°C

durante 5 minutos. Este complejo puede ser extraído con el 3-metilbutanol, exhibe una absorción máxima a 535 nm, y tiene un comportamiento apegado a la ley de Beer en el intervalo de concentración de 0.5 a 7 $\mu\text{g/ml}$ de rutenio. Los complejos Rh-reactivo e Ir-reactivo se forman después del calentamiento de la mezcla a 9°C durante 30 y 90 minutos respectivamente.

La extracción del rutenio, rodio e iridio se basa en la diferencia de reactividad que tienen estos metales con este reactivo.

El coeficiente de variación en ocho determinaciones fué de 8.8%

M.P.

- 4B179 Determinación espectrofotométrico de rutenio con la hidroxiliminoacetil acetona.

Yeole, V.V. Z. Anal. Chim., 1977, 286 (3-4), 251.

Este reactivo forma un complejo de color púrpura con el rutenio (estable durante \pm 36 h) con una absorbancia máxima a 530 nm, y con un comportamiento de acuerdo a la ley de Beer en el intervalo de concentración de 10 a 12 μ g de rutenio por 10 ml, el promedio de la absorbancia es de 0.225 con una desviación estándar de 0.006 . No hubo interferencia de Pd (50 μ g), Ru^{IV} (2.2 μ g), Rh (250 μ g), Os^{VIII} (100 μ g), Ir (128 μ g), Co^{II} (2.5 μ g), Ni (2.5 μ g), Au (200 μ g), Cr^{III} (1mg), Mn (1 mg), Hg (1mg), U^{VI} (200 μ g), 0.2 mg de oxalatos, citratos, tartratos, PO_4 , F, y Br^- .

J.K.C.

- 4B181 Determinación espectrofotométrica de rutenio con el clorhidrato de promazina.

Gowda, H.S. Indian J. Chem, Sect. A. 1977, 15 (5), 477-478.

La solución a examinar se mezcla con 7.5 ml de H_2SO_4 5 M y 4.5 ml de una solución al 0.2% del reactivo citado. La mezcla se di-

luye a 25 ml con H₂O, y después de 10 minutos se mide la absor**ban**cia a 515 nm y es comparada con la de una gráfica estandar. - La absor**ban**cia es invariable en el rango de temperatura de 5 a -- 70°C. Obedece la ley de Beer en el intervalo de concentración de 0.2 a 12 ppm de rutenio.

R. L. J.

5B31 Determinación espectrofotométrica de Fe (II), Co (II), Ru (III), e Ir (III) con la 2,4,6-triamino-5-nitrosopirimidina.

Singh, A. K. J. Indian Chem, Soc., 1976, 53 (7), 691-692

El reactivo nombrado (se disuelve en HCl 0.02M) puede ser usado para determinar fierro o cobalto en cantidades del orden de 0.6 a 2 p.p.m., para el rutenio a 4 p.p.m. y finalmente para el iridio de 5 a 30 p.p.m. con los siguientes rangos respectivos de pH 6.6 a 8, 4.6 a 6.5, 1.7 a 3.5 y 4.5 a 7.

La absor**ban**cia máxima correspondiente es de 640, 380, 510 y -- 375 nm.

Las propiedades de los complejos se muestran en forma tabular, -- así como la tolerancia a numerosos iones extraños.

P. L. J.

5B177 Extracción con disolventes y determinación espectrofotométrica del Ru (III) Rh (III), Pd (II) usando al 1- (2-piridilazo) fenantreno 2-ol.

Shome, S.C. Indian J. Chem. Sect. A., 1977, 15 (4), 367-369

Este reactivo forma complejos coloridos con los elementos citados cuando es usado en solución etanólica a una concentración de 0.01 M, en presencia de una solución reguladora de acetato de un pH = 4.7-6.1, para el rutenio, 4.0-8.0 para el paladio, y de 3.0-7.0 para el rodio.

Los complejos pueden ser extraídos con CHCl_3 , para medir su absorbancia a 615, 625, 665 nm respectivamente.

Los rangos analíticos correspondientes en PPM son de 0.8-3, 0.5-4 y 2-12. Las especies interferentes son enlistadas y se sugieren muchas medidas para evitarlas.

B.H.

5B178 Acción catalítica del rutenio en la oxidación de bromuros y yoduros por el percolorato.

Pichugina, G. V. Izv. Akad. Naukssr, Ser. Khim., 1977, (10), 2190-2193

Método descrito para la determinación de rutenio (III) ó (IV) por su

acción catalítica en la oxidación de los yoduros a yodo por el NaClO_4 .

La solución a examinar deberá contener de 5 a 50 ng de Ru^{III} ó de 10 a 100 ng de Ru^{IV} , ésta solución se trata con 5 ml de KI - 0.1M, 2.5 ml de NaClO_4 y 0.25 ml de HCl 0.1M, después la mezcla se diluye a 10 ml con H_2O y se mide la absorbancia a 570 nm. Este método se emplea para determinar oro o rutenio en rocas, el límite de detección es de 5

ANALYTICAL ABSTRACTS

VOL. 35 1 9 7 8.

2B169 Principales fuentes de error en la determinación del oro y los metales del grupo del platino.

Samad, A. A. *Analusis*, 1976, 6 (2), 70-74

La determinación de estos metales en forma particular la del iridio, osmio y rutenio fueron revisados desde el muestreo, disolución, -- separación, etc. así como otras muchas medidas concernientes a -- las fuentes de error.

S. M. M.

2B183 Manual de ensayo a la flama y determinación de metales nobles en materiales geológicos.

Haffy, H. U. S. Geol. Serv. Bull., No. 1443, 1977. Pp58.

Este manual describe las técnicas de ensayo a la flama y métodos para la determinación de plata, oro, iridio, osmio, paladio, platino, rodio, y rutenio en materiales geológicos, incluye fotografías y discusión del equipo empleado.

New. Publ. U.S. Geol. Surv.

3B165 Determinación espectrofotométrica de rutenio (III) con el reactivo clorhidrato de mepazina (Pecazina).

Gowda, H.S.J. Indian Chem. Soc., 1977, 54 (6), 603-606.

Para una solución que contenga de 8 a 320 μg de Ru^{III} se le añaden 5 ml de H_2SO_4 (ó 8.5 ml de HCl 6M) y 2 ml de solución acuosa de clorhidrato de pecazina al 0.2%. La solución se diluye a 25 ml. y después de 10 minutos (ó 25 minutos cuando se usa HCl), se mide la absorbancia a 515 nm frente a un reactivo blanco. El rango analítico más óptimo es de 1.2 a 12 p.p.m. de rutenio en H_2SO_4 (ó 1.0 a 6.2 ppm en HCl).

Los límites de tolerancia frente a especies extrañas es mayor en H_2SO_4 que en HCl ; las interferencias más serias son causadas principalmente por el Pd^{II} , Os^{VIII} , Ag y Au^{III} .

R. L. J .

3B166 Determinación volumétrica de rutenio.

Zavod. Lab., 1978, 44 (2), 148-149.

Calentar 0.5 a 0.2 g de la muestra con 0.3 a 1.0 g de Na_2O_2 y un poco de NaOH en un crisol de níquel cerrado durante una hora

a 670°C-700°C, enfriar y extraer la parte fundida con pequeñas - cantidades de H₂O o de HCl 6M, posteriormente se hierve para re- mover el cloro, de manera que la solución de rutenio tome la con- centración de 1 a 0.1M y la acidez de 3 a 6 M. Titular esta so- lución con quinol, tiourea o preferentemente con (NH₄)₂ SO₄·-FeSO₄, y determinar el punto final por amperometría con un electrodo indi- cador de platino o gráfico (+0.5 V vs. un electrodo saturado de -- calomel), por biamperometría con dos electrodos de platino (con una diferencia de potencial de 0.5 a 0.2 V), o por potenciometría con un electrodo indicador de platino. El Ce^{IV}, Ir^{IV}, Tl^{III} y V^V producen inter- ferencias.

A. S. W.

4B179 Extracción espectrofométrica y estudio de las reacciones del rutenio- (IV), osmio (IV) y osmio (VIII) con 2-mercaptobenzotiazol, 2-mercaptobenzoxazol y 2 mercaptobenzotiazol en soluciones regulares de acetatos.

Lomakina, L.N. Zh. Anal. Khim., 1978, 33 (3), 527-533.

Estos reactivos reducen al Os^{VIII} ó Os^{IV} a Os^{III} y al Ru^{IV} a Ru^{III}, formando complejos coloreados con estos metales trivalentes, en - H₂O-dimetilformamida a un pH de 3 a 6; la 2-mercaptobenzoxazol (I) fue seleccionada como el reactivo más apropiado para determinar

cantidades de 1 p.p.m. de Os y Ru en níquel, cobre y en concentrados de oro.

El complejo Os--I (tiene una relación 1:1) muestra una absorción máxima a 630 nm; la absorción máxima para el complejo de Ru--I (2:1) es de 460 nm.

La muestra (0.005 a 1g) se funde con Na_2O_2 y el fundido se disuelve en H_2O , ésta solución se trata con $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en H_2SO_4 después por destilación se logra separar al Os y Ru de los demás metales.

El coeficiente de variación en 3 resultados fue menor al 1.5% para cantidades de 0.02 a 0.003 y 0.002 a 1.4% de osmio.

M. P.

5B164 Determinación espectrofotométrica de rutenio y osmio.

Klimkovich, E. A. Zavod. Lab., 1978, 44 (5), 518-520

La muestra se descompone con una fusión oxidativa, y los metales son determinados espectrofotométricamente con la N-[α -(bencenosulfonilhidrazo) bencilideno] bencenosulfonamida (I), para la determinación de osmio, a una parte alícuota de la fusión alcalina (que

contenga entre 10 a 400 μg de Os) se le añade 10 veces esta cantidad y 10 ml de CHCl_3 , acidificar a un pH de 2-3 con HClO_4 y - diluir la fase acuosa a 25 ml con H_2O , agitando fuertemente durante 30 minutos, después se mide la absorbancia a 570 nm frente a un reactivo testigo.

Para la determinación del rutenio, se toma una parte alícuota del extracto de la fusión alcalina (que contenga entre 50-800 μg de Ru) y se añaden 10 ml de la solución (1), se ajusta el pH a un valor de 11-12 con HClO_4 y se diluye con H_2O a un volumen igual a 25 ml.

Se determina la absorbancia a 650 nm, contra un reactivo blanco, no hay interferencia de Rh, Ir, Co, Ni, o Fe, Ag o Pd.

A. S. W.

6B166 Determinación de oro, iridio, osmio, paladio, platino, y rutenio en metales de gran pureza por activación de neutrones.

Sammadi, A.A. Análisis, 1978, 6 (5), 191-192.

Las características nucleares de los elementos mencionados para la (n, γ) reacción fueron determinadas por irradiación de neutrones usando un detector Ge (Li).

La separación química involucra la disolución de la muestra en ácido, seguida de una destilación para separar al rutenio y osmio, así como resinas de intercambio iónico.

El método fué aplicado a aleaciones que tenían los siguientes elementos Ca, Al, Mg, Ti, Cu, Ni, y fierro como metales bases con éste procedimiento se pueden analizar de 4 a 6 muestras por día.

W. H.

6B169 Determinación de rutenio e iridio por espectrometría de absorción atómica sin flama.

Zelentsoda, Z. V. Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk SSR, 1978, (4), Ser. Khim. Nauk (2), 27-30.

La muestra se disuelve en un disolvente apropiado y se evapora casi a sequedad, al residuo se le agregan 10 ml de HCl 3M.

Extraer una parte alícuota de esta solución (que contengan de 2 a 20 Mg de rutenio ó 25 Mg de iridio) con clorhidrato de octilanilina en tolueno (2x5 ml), combinar los extractos y ponerlos en un volumen

adecuado para un atomizador de grafito, secar a 80°C, convertir a cenizas a 1280°C para el rutenio, 1280°C para el iridio y el atomizador a 2650°C, medir la absorbancia a 349.9 nm (Ru) y 263.7 (Ir), la concentración se obtiene a partir de una gráfica ya calibrada.

Los métodos se han aplicado a productos industriales del níquel.

A. S. W.

ANALYTICAL ABSTRACTS

VOL. 36 1 9 7 9

18144 Determinación quimicoluminiscencia del rutenio en cloro.

Lisetskaya, G.S. *Metody Anal. Kontiolya Proizvod. Khim. Prom-sti.*, 1977, (9), 49-51.

La acción catalítica del rutenio en la reacción quimicoluminiscencia que se realizó entre el luminol y el KIO_4 , fue utilizada para determinar al RuO_4 en 20 litros de cloro el cual fue absorbido en HCl (1:1), la solución se trató con H_2O_2 alcalina para descomponer sustancias que pudieran interferir.

El luminol y el KIO_4 se añadieron a la porción de la solución muestra, y la reacción se llevó a cabo en un plato fotográfico. El grado de luminiscencia se midió densitométricamente, y la concentración del rutenio se determinó por interpolación de una gráfica calibrada.

Chem. A. Abstr.

3H7 Determinación de rutenio por espectrometría de masas.

Prescott, S.R. *Anal. Chem.*, 1978, 50 (4), 562-564.

El rutenio depositado en una membrana empleada como filtro, se

disolvió en HCl 11M (que además contenía pequeñas cantidades de HNO₃ 18 M) a 50°C y se añadió 1, 1, 1, trifluoropentano - 2,4, diona, a continuación se calentó esta mezcla y se ajustó el pH a un valor de 6.

El complejo formado se extrae con tolueno para ser separado posteriormente por cromatografía de gas/líquido. Empleando al metano como gas acarreador y como reactivo en la espectrometría de masas.

G. P. C.

488 Cromatografía de iones inorgánicos en capa de acetato de celulosa.

Shimizu, T. Chromatographia, 1978, 11 (9), 517-520.

Los valores de los R_f para 58 iones inorgánicos se muestran diagramáticamente en capas de fosfato de celulosa, (whatman P-41) o en una mezcla de fosfato de celulosa y celulosa micro-cristalina (2:1), como fase móvil se emplearon al HCl 0.1 a 0.2 M y al NH₄ SCN en HCl 0.1 M.

Con este procedimiento se detectaron y separaron mezclas de Ru, - Ni, Mn, V, Ti, Pd, Te, Pb, Sr, y Nb.

M. B.

- 4B32 Sorción de cantidades trazas de rutenio, manganeso, y europio en hidroxido de fierro (III).

Music, S. Mikrochim. Acta, 1978, II (3-4), 303-308

Los efectos del pH en la sorción de cantidades trazas de Ru, Mn y Eu en precipitados de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ fueron estudiados por técnicas de radio-traza, durante la sorción se encontró que al incrementar el pH se obtiene un rendimiento mejor.

Los resultados indicaron que el precipitado puede ser usado para concentrar trazas de Ru, Mn, y Eu.

N. G.

- 4B33 Determinación espectrofotométrica de rutenio, osmio y platino con hidrazidas orgánicas.

Shome, S.C. Mikrochim. Acta., 1978, 11 (3-4), 343-357

Los reactivos que se examinaron fueron la I-tionaftohidrazida, (I) pirrole-2-tiocarboxihidrazida (II), 2-tiofurohidrazida (III), y tiofen-2-tiocarboxihidrazida (IV). Los procedimientos para la determinación de osmio, rutenio y platino con estos reactivos son descritos

en cada uno de los casos, además se discute también la determinación del rutenio VII con los reactivos II y IV.

Los rangos de pH, absorción máxima y de tolerancia a la presencia de otros metales son enlistadas.

R. L. J.

5B164 Determinación calórica del rutenio basada en una reacción química de auto-oscilación.

Tikhonovo, L.P. Zh. Anal. Khim., 1978, 33 (10), 1991-1994.

Los sulfatos de Ru^{III} y Ru^{IV} incrementan la frecuencia de la - - - absorbanza de la oscilación que ocurre en el sistema de reacción entre el Ce₂(SO₄)₃, 225 nM en ac. malónico, KBrO₃ 35 nM y el H₂SO₄ 0.5 M (la absorbanza se mide a 360 nm). El decremento en el período de oscilación tiene una relación lineal con respecto a la concentración de rutenio, en el intervalo de 7 a 330 ng/ml.

Se puede tolerar la presencia de los siguientes iones metálicos Pt, Rh, Ir, Pd, en cantidades de 50, 19, 10 y 0.5 µg respectivamente.

Para determinar cantidades de rutenio del orden de 0.7 a 5 µg, la solución a examinar se evapora casi a sequedad con H₂SO₄ 10M -

(1ml), y el residuo se trata con H₂O (5 ml), H₂SO₄ 1.5M (2.5 ml), KBrO₃ 0.33 M (1.5 ml) y Ce₂(SO₄)₃ 15 nM (1ml). El coeficiente de variación en tres resultados fue de 2.8% para una cantidad de 0.25 µg de rutenio.

M. P.

5B165 Determinación químico-espectrográfica de rutenio y osmio en pirrotita.

Lomakina, L.N. Zh Anal. Khim., 1978, 33 (10), 2068-2069.

El oro (19g) se fundió con Na₂O₂ (5g), y la parte fundida fue extraída con H₂O caliente (120 a 150 ml), posteriormente la solución se trató con K₂CrO₄ (5g) en H₂SO₄ al 50% (50 ml que se añaden gota a gota).

La mezcla se puso a hervir durante 30 min., a continuación se hizo una destilación para obtener al RuO₄ y al OsO₄, éstos se recibieron en tres matraces bola que contenían la 2-mercaptobenzoxazol en dimetilformamida, y el contenido se evaporó casi asequedad, la mezcla resultante fué analizada por espectrografía de arco; las líneas analíticas utilizadas fueron 305.9 y 290 nm para el osmio — mientras que para el rutenio fueron de 306.5 nm.

Los coeficientes de variación en 5 resultados fueron menores al 32% cuando se determinaron cantidades del orden de 0.1 a 0.4 p.p. m. de rutenio y de osmio.

M. P.

6B18 Determinación de metales nobles en cobre-níquel, oro y productos de sus procesos.

Danilova, F.I. Zh. Anal. Khim., 1978, 33 (1), 2191-2195.

El método involucra la preconcentración de Ru, Os, Pd, Pt, Ir, Rh, y Au en cantidades de μg de soluciones de SO_4^{2-} , que contenga cantidades superiores a 20 g/l de cobre y fierro.

Para lograr la concentración del rutenio y osmio, la solución se evapora casi a sequedad y el residuo se hierve con HCl 1M (50 a 100 ml) durante un minuto, a continuación la solución se trata con polvos de resina quelatante (100g) y la mezcla se hierve durante dos horas. Entonces se añade (75 mg) de polvo de carbón gráfico, la resina y el polvo de gráfico se filtran, el filtrado se humedece con Na_2SO_4 al 0.3%, se carboniza a 500°C durante 20 minutos, el Pd, Pt, Ir, Rh y Au son concentrados con este procedimiento; pero se añade HCl 1M antes, los tres residuos de la solución a examinar se hierven con agua regia durante una hora y la solución se

evapora casi a sequedad.

Este método se ha empleado para concentrar metales nobles del - cobre-níquel y oro por flotación de restos minerales, los concentrados fueron analizados por espectrografía.

El coeficiente de variación fué menor al 20%. Cuando se determinaron cantidades de 0.3 a 2.7 ppm de Pt, 0.5 a 7 ppm de Pd, 0.08 a 4 ppm de Rh, 0.006 a 0.009 pmm de Ir, 0.04 a 0.11 pmm de Ru y 1 a 0.2 pmm de Au.

M. P.

6B132 Separación de los metales del grupo de platino por extracción de sus sulfuros.

Pelipenko, A.T. Ukr. Khim. Zh., 1978, 44 (10), 1091-1096.

Las condiciones óptimas para la precipitación de los sulfuros de Pd, Os, Pt, Rh, Ru, e Ir, y de su extracción selectiva con metanol o pentanol se investigaron y los resultados son presentados, para la separación de mezclas de más de 3 metales del grupo del platino, se presenta un esquema generalizado.

Para Pd-Ru-Ir (a) y Pd-Pt-Rh (b). Las mezclas se acidulan a un pH = 1 y se extrae con una solución estandar de Na₂S en butanol.

añadiendo unas gotas de solución acuosa de Na_2S , y finalmente extraer con butanol haciendo la fase acuosa fuertemente alcalina, para (a) acidificar a un $\text{pH} = 2.3$ a 3 y extraer al rutenio con -- butanol.

M. J. W.

ANALYTICAL ABSTRACTS

VOL. 37 1979

- 1B20 Cromatografía en papel de metales nobles con mezclas de HCl/HNO₃ y con uso de soluciones cambiadoras de aniones como fase móvil.

Przyslakowski, S. *Chromatographia*, 1978, 11 (11), 647-652

En éste artículo se presenta un estudio del comportamiento cromatográfico de Au^{III}, Os^{IV}, Ir^{IV}, Pt^{IV}, Pd^{II}, Ru^{III}, Ir^{III}, Ag, y - - Cu^{II} en papel whatman No. 4 y como revelador químico soluciones de sales de aminas terciarias o de especies de alquil-amonio, en - xilenos o kerosinas. Se reportan los valores de los Rf.

I. G. H.

- 1B35 Estudio de los óxidos e hidróxidos volátiles del renio, tecnecio, - osmio, rutenio e iridio por cromatografía de gases (III) e investigación termocromatográfica.

Steffen, A. *Talanta*, 1978, 25 (11-12), 677-683.

Los compuestos fueron separados termocromatográficamente. Cada compuesto tiene una temperatura característica de depositación y

de esta manera los compuestos pueden ser caracterizados y separados de acuerdo a su posición y depositación en la columna.

Se proporciona la teoría matemática del método, así como las — entalpías, entropías de absorción de los compuestos citados, y — además se comparan con los resultados obtenidos con las isotermas obtenidas por la cromatografía de gases. Se logra la separación — con oxígeno como gas acarreador del renio de osmio, tecnecio, de iridio y rutenio.

A. G. C. M.

1B36 Cromatografía de papel de complejos ion-metal con la morfolina-4-carboditionato.

Kumar, R. Curr, Sci., 1978, 47 (12), 422-424.

Los complejos de la morfolina 4 carboditionato, se prepararon y se analizaron, para los elementos C,H y N por medida de la conductibilidad. También se examinaron por espectroscopia a 200 y 400 cm^{-1} .

La cromatografía de los complejos fue hecha en papel watnam No. 1, con propanol acuoso, butanol y mezclas de butanol acuoso con ac. acético o CHCl_3 , como disolventes reveladores.

Los valores de los Rf y los colores de los complejos de Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Ir, Pt, y Te se reportan así como la separación de mezclas ternarias y cuaternarias.

R. L. J.

1B39 Determinación de rutenio, osmio y oro por métodos espectrofotométricos.

Radusher, A.V. *Zavod. Lab.*, 1978, 44 (12), 1431-1458.

En este trabajo se presenta una revisión de la literatura química publicada en los años 1970-1975, sobre la determinación de los elementos mencionados, por métodos espectrofotométricos, cinéticos y fluorimétricos, así como los factores que afectan en la elección de alguno de los métodos, selección de reactivos, preparación de la muestra, rangos óptimos de los valores del pH, longitud de onda, concentración, y los principales elementos que interfieren en la determinación del osmio, rutenio y oro.

A. S. W.

1B117 Determinación espectrográfica de paladio, rodio y rutenio en uranio y separación por extracción.

Capdevila, P.C. An. Quim., 1978, 74 (5), 905-907.

La aplicación de varios agentes acomplejantes fueron estudiados, y el mejor resultado se obtuvo con el tributil fosfato en hexano, para extraer los metales en cantidades de p.p.m. en medio ácido (HNO_3).

La fase del exano se recibe en polvos de grafito y se analiza - - espectrofotométricamente, por destilación de arrastre con CuF_2 al 5% como acarreador.

J. C. F.

2B209 Prevención de la interferencia de iones extraños y formación de - complejos en la determinación de rutenio por espectrofotometría de absorción de masas.

El-Dfrawy, M.M. Magy, Kem. Foly., 1978, 84 (12), 569-572

Las interferencias de iones metálicos, NO_3^- , oxalatos, malonatos, edta, y Na 3-(difenilfosfinitil) benceno sulfonato, pueden ser evitadas por la adición de KCN 1M, HCl 10M y H_2SO_4 2M a la solución -

que se va a examinar.

La calibración de la gráfica para concentraciones de 30 μ g de rutenio en ausencia de especies extrañas y en su presencia juntamente con la mezcla de enmascarantes, son exhibidas en la flama de - - - aire-acetileno que se usa para la determinación por espectrofotometría de rayos X a 349 nm.

V. B.

2B217 Determinación de los metales del platino y oro por espectrofotometría óptica de emisión.

Kirkbright, G.F. Talanta, 1979, 28 (1), 41-45.

Las condiciones óptimas para la determinación del Pt, Pd, Rh, Ru, Ir, Os, y oro fueron establecidas, no hubo interferencias químicas de importancia entre los metales investigados, tampoco de los ácidos minerales.

S. A. B.

4B167 Determinación espectrofotométrica de rutenio (III) con la furilmonoxima.

Savostina, V.M. Zh. Anal. Khim., 1979, 34 (3), 607-609.

Este reactivo forma un complejo (2:1) con el rutenio (III) en medio acuoso, a un pH de 6 a 7 (ajustado mediante una solución reguladora de acetatos).

La mezcla reaccionante se calienta durante 10 minutos a una temperatura de 100°C. El complejo muestra una absorbancia máxima a 555 nm ($\epsilon = 18\ 000$) y cumple con la ley de Beer en el intervalo de 1 a 25 $\mu\text{g/ml}$ de Ru^{III} , no interfieren el Pd, Pt^{IV} ó Ir^{III} . El coeficiente de variación en 5 resultados fue de 7.8% y de 0.9% de rutenio en muestra industriales que contenían Pd, Rh, e Ir

M. P.

5B172 Determinación espectrofotométrica del rutenio con la Isonitrosobenzoil acetona (2 hidroxilimino-1-fenil butano- 1,3, diona).

El rutenio forma un complejo de color rojo-naranja con el reactivo citado y a un pH con un valor de 3.5 a 4.5, por calentamiento durante 3 minutos a una temperatura de 100°C.

El complejo se extrae con isobutil-metil cetona, y su absorbancia se mide a 470 nm ($\epsilon = 54\ 000$) obedece la ley de Beer. El Fe, - Pt, y Pd interfieren durante la determinación.

D. B. A .

ANALYTICAL ABSTRACTS

VOL. 38 1 9 8 0

2B193 Determinación cinética del rutenio.

Rysev, A.P. Zh Anal. Khim., 1979, 34 (6), 1132-1135

El método está basado en la catálisis por el rutenio en la oxidación de la tropolina por el KIO_4 en condiciones adecuadas, generalmente, el KIO_4 a una concentración de 2.7 mM, 1 a 6.5 mM y el HCl 80 mM, la reacción tiene una relación lineal con respecto a la concentración del rutenio en el rango de 2 a 100 pg/ml.

La presencia de Cu, Ni, Co, Se, y Te pueden ser toleradas. El método también se utilizó para determinar rutenio en Cu-Ni, las mezclas se descompusieron por medio de una fusión alcalina con Na_2O_2 separando al rutenio como el RuO_4 .

El coeficiente de variación en 6 resultados fue menor al 20%.

M. P.

3B139 Estimación cuantitativa de rutenio (II) mediante el uso de la morfolina-4-carboditioato como reactivo analítico (nuevo).

Kumar, R.J. Chim. Chem. Soc (Taipe), 1979, 26 (2), 83-84.

A una solución de morfolina-4- carboditioato de potasio, se le añadió una solución acuosa de rutenio (III), a un pH de 6 a 8.5, formándose un precipitado, el cual se lava con agua y se seca a una temperatura de 100 a 110°C, a continuación se pesó como - - $(C_5 HONS_2)_3 Ru$.

El error acumulado fue de 0.38% en 25 determinaciones de Ru^{III} .

El complejo es soluble en $CHCl_3$, acetona, dioxano, benceno, nitrobenzono, piridina y dimetil formamida.

El Mg, Ca, Ba, Sr, Be, Al, Th, Zr, NO_3^- , acetato, oxalato, SCN^- , tartratos y citratos no interfirieron en la determinación.

El EDTA y tartratos se utilizaron para enmascarar a los siguientes elementos Zn, Cd, Sn^{II} , Fe^{III} , In^{III} , Ga^{III} , entre otros.

El Hg^{II} , Ag^{II} , Cu^{II} , Pd^{II} , y B^{III} si causaron interferencias.

J. F. T. B.

4B181 Determinación luminiscencia de rutenio en productos de la industria del cloro.

Lukovskaya, N.M. U Kr, Khim. Zh. 1979, 45 (9), 886-888.

El método se basa en la acción catalítica de las sales de rutenio

y del rutenato en la oxidación del luminol con el KIO_4 en solución de KOH, aplicándose a la determinación de rutenio en la salmuera, electrolitos, soluciones de mercurio y gases del cloro.

G. S. S.

4B221 Determinación espectrofotométrica de rutenio (III) con la fenotiazina.

Keshavan, B. Indian. J. Chem., Sect. A, 1979, 17 (3), 315-317.

El rutenio (III) reacciona con la fenotiazina a un pH de 3 empleando una solución reguladora de acetatos, para formar un complejo 1:1 que tiene una absorción máxima a 500 nM ó 440 nM, cumpliendo con la de Beer en el intervalo de 3 ppm.

Se reportan tolerancias de otras especies así como interferencias y estabilidad de los complejos.

B. T. S.

5B215 Determinación de rutenio por espectrofotometría con la 3-(4 dimetil aminofenil)-3-hidroxi-1-feniltriazeno.

Purchit, D.N. Anal. Chem. 1979, 298 (2-3), 160

Las condiciones óptimas para la determinación son la medida de la absorbancia a un pH de 7.7 a 7.8, con éste reactivo el rutenio forma un complejo 1:1 que obedece la ley de Beer el intervalo de 2 a 400 μg de rutenio ($\epsilon = 2.5 \times 10^4$), el Zn, Cd, Hg, Mn, Cr y Al no causaron interferencias mientras que el Rh, Pd, Fe, Cu, Ni, Co, Ti, y V si causan gran interferencia.

W. D. D.

6B150 Determinación espectrofotométrica de rutenio con la monoxíma - 2-metil-1, 4-naftaquinona.

Kamini, M. Z. Anal. Chem, 1979, 29 (2), 128.

A la solución muestra que contiene 1.9 a 34 μg de Ru^{III} , se le añaden 1.4 ml de una solución etanólica, del reactivo citado, se ajusta el pH a un valor de 7.2 a 8.4 con acetato de sodio e hidróxido de sodio, y la mezcla se diluye con agua a un volumen de 10 ml, se calienta durante 90 minutos en baño maría, enfriar y añadir con agitación 10 ml de butanol. El complejo se separa por centrifugación, para quitar el agua, finalmente se mide la absorbancia a 470 nm., contra un reactivo blanco. El color es estable por un tiempo mayor a 48 horas.

Se dan los límites de tolerancia para 58 especies iónicas.

H. L. L. O.

ANALYTICAL ABSTRACTS

VOL. 39 1980

1B22 Extracción cromatográfica de metales nobles mediante el uso de mezclas de ácido clorhídrico y ácido nítrico como fases móviles.

Przeszlakowski, S. *Talanta*, 1979, 26 (12), 1125-1133.

El uso de líquidos cambiadores de iones se emplearon para separar a los metales del grupo del platino, oro palata y cobre, y los mejores resultados se obtuvieron con el uso de las mezclas de los ácidos ya mencionados como disolventes reveladores a concentraciones de 2 a 2.25 M para el HNO_3 y de 2.25 a 4.5 M para el HCl .

Se encontró que los valores de los R_f se incrementan al aumentar la concentración del HNO_3 , en el orden siguiente Au, Os, Ir, Pt, Pd, Ru, Rh, e Ir.

Los metales se determinaron en los eluatos por medio de la espectrofotometría de absorción atómica.

D. W. H.

1B164 Determinación de osmio y rutenio en aleaciones de Rutenio-platino por destilación espectrofotométrica selectiva.

Marzenko, Zygmunt. Chem. Anal. 1979, 24 (5), 867-875.

Primeramente se hizo la separación del rutenio y osmio por destilación selectiva como RuO_4 y OsO_4 .

El osmio se óxido con agua oxigenada o con HNO_3 en H_2SO_4 , bajo estas condiciones el rutenio no se oxida. Después de que el osmio se destiló se procede con la oxidación del rutenio, empleando al -- KMnO_4 en H_2SO_4 y posteriormente se destila como RuO_4 .

El osmio se determino espectrofotográficamente a 560 nm después de haber reaccionado con la 1,5 difenilcarbazida.

El rutenio por su parte se hace reaccionar con la 1,4 difeniltiosemicarbazida y se determina espectrofotométricamente.

El método se ha empleado para determinar al rutenio en aleaciones con platino y al osmio en cantidades trazas que se encuentran como una contaminación.

B. K .

4B166 Concentración de los metales del platino por sorción y determinación por espectrofotometría de absorción atómica.

Kolomina, Z. N. Zh. Anal. Khim., 1980, 35 (1), 92-96.

El método involucra la preconcentración de Ir, Rh, Ru, Pt, Pd, - con precipitación con el CuS y por uso de la tioacetamida y la - - 2-mercaptobenzotiazol.

La concentración debe quedar libre de la presencia del níquel, - - fierro y cobalto.

La solución se disuelve en una solución mezcla de HNO_3 -- H_2SO_4 -- HCl (2:1:1), evaporar con HCl y de esta manera convertir a los -- metales en sus respectivos cloruros, el residuo se disuelve en una solución de HCl 1M.

La solución se aspira en una flama de acetileno para ser determinada por espectrofotometría de absorción atómica. El coeficiente de - variación en 10 resultados fué menor al 70.02% en la determinación de Pt, Rh, Ru, e Ir y para el Pd de 12%.

M. P.

ANALYTICAL ABSTRACTS

VOL. 40 1981

1B167 Características de la extracción de rutenio (III) por aminas primarias.

Las condiciones óptimas para la extracción de rutenio (III) en medio ácido (HCl) de soluciones de dodecil amina en CCl_4 - alcohol isoamílico (9:1) han sido estudiadas, a temperatura ambiente.

M. R. M.

2B183 Determinación espectrofotométrica de hexaciano complejos de rutenio (II).

Badik, V.S. *Vestn. I' viv. Politekhn. Inst.*, 1979, 130, 50-52

La solución de $\text{Ru}(\text{CN})_6^{4-}$ se volvió coloreada cuando se le añadió Fe^{III} , obedeciendo la ley de Beer en el intervalo de 5 a 3 μg de Ru, exhibiendo una absorbancia máxima a 549 nm.

Chem. Abstr.

3B170 Determinación espectrofotométrica de rutenio y osmio con la - -
1-benzoil-3-tolil-2-selenourea.

Shome. S. C. J. Indian Chem. Soc., 1980, 57 (1), 69-72.

A un volumen conocido de una solución de rutenio se le añade HCl hasta formar una concentración 3 M con éste, a continuación se le adicionan 2 ml de reactivo, formándose un precipitado de color café-rojizo, al que se le mide la absorbancia a 460 nm. - cumpliendo con la ley de Beer en el rango de 0.65 a 9.81 $\mu\text{g/ml}$ de rutenio.

Las interferencias de metales base, pueden ser eliminadas por la adición de edta y tartatos.

S. A. B.

4B195 Estudio entre el rutenio (IV) y la quinolina-8-tiol por titulación --
amperométrica.

Bessarabova, I.M. Zh Anal. Khim., 1980, 35 (8), 1644-1646.

Para determinar cantidades inferiores a 2 $\mu\text{g/ml}$ de Ru^{IV} , el Ru^{IV} se titula con una solución de quinolin-8-tiol (el cual reduce al Ru^{IV} a Ru^{III}) en medio ácido-acuoso. Con uso de un electrodo giratorio de platino, operado a 0.5 V y un electrodo de mercurio- HgI_2 .

La reducción del Ru^{IV} se puede hacer en presencia de otros metales tales como el Ni^{II} , Zn^{II} , Rh^{III} , Hg^{II} , Pd^{II} , Pt^{IV} , Ir^{IV} , Se^{IV} , Te^{IV} .

El Cu y Au sí presentan interferencias.

M. P.

5B203 Micro-determinación de los metales del platino con pirimidinatioles.

Dos sustituyentes de la pirimidina se usaron para determinar Ru^{III} , Rh^{III} , y Pt^{IV} en un rango de p.p.m.

El reactivo se añade a la solución de los metales, se ajusta el pH al valor apropiado, se calienta la mezcla durante 20-75 minutos, - posteriormente se mide la absorbancia en etanol al 15% contra un reactivo blanco.

Los rangos de pH y concentraciones de iones interferentes se proporcionan.

I. G. H.

5B205 Extracción líquido-líquido y determinación de rutenio (III) con el - acetato de isonitroetilbenzoi. (acetato de benzoi-hidroxiimino).

Jagdale, M.H. Mikrochim. Acta, 1980, 1 (5-6), 353-360.

La solución a examinar se mezcla con 2 ml del reactivo nombrado al 1%, se ajusta el valor del pH a 5 y la mezcla se calienta durante 10 minutos en baño maría, enfriar y agregar con agitación 10 - ml de isobutil-metil cetona. A continuación se mide la absorbancia a 500 nm.

El color es estable en un mínimo de 24 horas. Se reportan las -- tolerancias de varios iones.

H. L. L.

ANALYTICAL ABSTRACTS

VOL. 41 1 9 8 1 .

1B162 Determinación espectrofotométrica de rutenio y osmio.

Marczenkio, Z. *Talanta*, 1980, 25 (12), 1087-1089.

Las condiciones para la preparación de soluciones de RuO_4 y OsO_4 , empleadas en la fusión alcalina ($\text{NaHO}-\text{Na}_2\text{O}_2$ (5:1) de estos metales o de compuestos de Ru^{IV} han sido estudiadas, principalmente - por el empleo de espectrofotometría diferencial, para la determinación de rutenio en RuO_2 , PbRuO_3 y $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, así como la determinación de rutenio y osmio en combinación.

Los otros metales del platino solamente interfieren cuando se encuentran presentes en una relación 1:1 con respecto al Os y Ru.

La absorbancia se mide a 465 para el rutenio y a 340 nm para el osmio.

La solución alcalina de RuO_4 (de concentración de 2 a 4 molar en NaHO) obedece la ley de Beer para concentraciones mayores a 50 $\mu\text{g/ml}$.

D. B. A.

3B225 Determinación cinética de rutenio en muestras industriales.

Rysev, A.P. Zh. Anal. Khim., 1981 36 (1), 26-29.

El método está basado en la catalisis del rutenio en la oxidación de la tropeolina 00 con el KIO_4 .

La tolerancia a cantidades (en p.p.m.) de otros metales relativos al rutenio son principalmente: Rh^{III} 500, Os, Ir, Cr^{VII} 1000, - Rh 50, Pt o Fe 4000, Pd 5000, Cr^{III} , Se^{VI} , ó Te^{VI} 10^6 , Fe^{III} -- 5×10^5 , Cu 5×10^6 , Co y Ni 1×10^7 . El método también ha sido empleado para determinar rutenio en cantidades inferiores a 0.1 - - p.p.m. en aleaciones estándar de cobre, el rutenio no debe estar - presente en forma de nitroso-complejos, la muestra se disuelve en H_2O_2 -HCl ó fundidos con Na_2O_2 a 650°C durante 30 minutos, con - disolución de la parte fundida en HCl diluido.

El coeficiente de variación fue inferior al 8.4% en 10 resultados - cuando se terminaron 1.5 a 170 p.p.m. de rutenio.

M. P.

3B226 Determinación de rutenio por espectrofotometría de absorción atómica en revestimientos de ánodos usados en celdas electrolíticas de - cloruros alcalinos.

Lab., Jinxi, Res. Inst. of Chem. Ind., China. Fen Hsi Hua Hsuen, 1981, 9 (1), 122-123.

4B183 Extracción de complejos de rutenio con la 1, 10-fenantrolina y tiosulfato.

Babaitseva, T.V. Zh Anal. Khim., 1981, 36 (3), 518-522.

El rutenio (III) o rutenio (IV) cuando se calienta a 90-100°C con la 1, 10-fenantrolina (I) en medio ácido acuoso (HCl .25 a 2 M) y cloruro de hidrazina al 6%, se forma un complejo de Ru -- I y por calentamiento con NH₄SCN 0.6 M, éste complejo se convierte en -- Ru^{III} ---I---SCN (1:2:2) el cual tiene una absorbancia máxima a -- 490 nm (ε = 900), cumpliendo con la ley de Beer para el intervalo de 0.2 a 10 μg/ml de rutenio.

Se puede tolerar la presencia de osmio no así para el paladio.

M. P.

4B184 Determinación cinética de rutenio (IV) por medio de la oxidación del ac. 4 (N-metil anilina) Bencensulfónico con el vanadato de amonio como indicador de la reacción.

Gusakova, N.N. Zh Anal. Khim., 1981 36 (2), 317-320.

El método está basado en la catálisis por el rutenio (IV) en la oxidación del ac. citado, por el NH_4VO_3 en solución ácida.

Las condiciones óptimas mínimas son H_2SO_4 2M, la del ac. 4 - (N-metil anilina) bencensulfónico 40 μM y 80 μM para el VO_3 .

Una vez realizada la reacción se determina la absorbancia a 490 nm. La reacción tiene un comportamiento lineal con respecto a la concentración del rutenio (IV).

Hay tolerancia para otros metales relacionados con el rutenio, como el Ni, Co, Pt, Pd, Rh, Mn, Sn.

El método se ha empleado para determinar al rutenio en quelatos - con la 3-amina, 3 carboxi ó hidroxil coumarina.

El coeficiente de variación en 5 resultados fue menor al 1.8% cuando se determinaron de 40 a 60 μg de rutenio.

M. P.

NOTA: En algunos extractos no vienen especificados los estados de oxidación de metales así como las cargas de iones ó cationes, por lo si se interesa y se presenta esta situación se sugiere escribir a la revista Analytical Abstracts.

Lista de los métodos principales para la determinación del Rutenio en la Revista ANALYTICAL ABSTRACTS desde el volumen (30) hasta el volumen (41).

<u>METODO No.</u>	<u>DETERMINACION ANALITICA</u>
1	Precipitación Inducida
2	Espectrográfca
3	Conductimétrica
4	Espectrofotométrica
5	Espectropolarimétrica
6	Espectrofotometría de absorción atómica
7	Complejometría
8	Espectrofotometría de rayos X
9	Activación de neutrones
10	Intercambio iónico
11	Cinética
12	Gravimétrica
13	Dilución isotópica
14	Radioquímica
15	Radiometría
16	Extracción por solventes
17	Cromatografía de intercambio iónico
18	Cromatografía en columna
19	Cromatografía en papel

<u>METODO No.</u>	<u>DETERMINACION ANALITICA</u>
20	Con el reactivo sulfonazo III
21	Ionización a la flama
22	Fluorescencia de rayos-X
23	Magnetocromatográfica
24	Electroforesis en papel
25	Espectroscopia de de emisión a la flama
26	Espectrometría de rayos gama
27	Precipitación fotoquímica
28	Potenciométrica
29	Titulación fotométrica
30	Cromatografía en capa fina
31	Fotometría a la flama
32	Radioactivación
33	Volumétrica
34	Colorimétrica
35	Iodométrica
36	Espectroquímica
37	Amperométrica
38	Determinación en el infra rojo
39	Coulométrica
40	Polarográfica
41	Espectrofotometría a la flama
42	Termométrica

<u>METODO No.</u>	<u>DETERMINACION ANALITICA</u>
43	Con el reactivo 8-hidroxiquinolina
44	Con el reactivo nitromazo
45	Precipitación selectiva
46	Activación de protones
47	Con el reactivo tributil fosfato
48	Activación de fotones
49	Micro-cristalográfica
50	Espectrometría de emisión atómica
51	Por flotación
52	Resonancia electrónica del espín
53	Espectrofotometría de masas
54	Espectrometría de emisión óptica
55	Por Sorción
56	Por ignición de yodo en la reacción con azidas
57	Ensayo a la flama
58	Método: Quimicoluminencia
59	Cromatografía en placa de estaño
60	Por concentración en papel impregnado de plata
61	Métodos catalíticos
62	Espectrometría U.V.

La numeración que aparece antes del método, es la que se encontrará posteriormente en las tablas de los índices cruzados, en lugar del nombre del método para facilitar así el uso de las Tablas.

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL. 39 1980.

METODO No.	4	6	14	17	18	22
	1B159	1B155	5B50	1B14	3B54	2B70
	1B164	1B156		1B22		
		1B178				
		3B17				
		4B166				

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL. 40 1981.

METODO No.	4	6	7	11	12	37	52
							1B109
2B183			2B183	2B182			
3B170							
		5B205				4B195	
5B203		5B209					
6B217		6B218			6B216		
6B219							
6B21							

ANALYTICAL ABSTRACTS VOL 41 1981.

METODO No.	4	6	11	16	17	25	38	52
	1B162	1B160	3B225	4B183	2B186	1B164	1B170	2B187
	4B183	3B226	4B184					

B I B L I O G R A F I A

Bargallo, M.
Tratado de Química Inorgánica Fundamental.
Ed. Porrúa, S.A.
México 1972.

Blucher, H. (Ed.).
Enciclopedia de la Química Industrial.
Ed. Tecnos.
N.Y. 1980

Brauer, G. Handbook of Preparative Inorganic Chemistry.
Ed. Reverté.
México 1975.

Cotton, F.A. & Wilkinson, G.
Química Inorgánica Avanzada.
Ed. Limusa-Wiley, S.A.
México 1973.

Considine, D.M. (Ed.)
Encyclopedia of Chemical & Process Technology.
Ed. Mc. Graw-Hill-Book-Company.
N.Y. 1974.

Duval Clement.
Traite Micro Analyse Minérale.
Ed. Presses Scientifiques Internationales.
Paris 1956.

Editorial Board.
Comprehensive Inorganic Chemistry.
Ed. Pergamon Press.
N.Y. 1973.

Flaschka & Bannard.
Chelates in Analytical Chemistry.
Volumenes IV y V
Ed. Marcel Dekkers, I.N.C.
N.Y. 1976.

B I B L I O G R A F I A

2

Furman, N.H. (Ed.).
Standar Methods of Chemical Analysis.
Vol. I
Ed. Robert, Hieger Publishing Company.
N.Y. 1975

Huheey, J. E.
Inorganic Chemistry
New York Harper & Row
N.Y. 1972.

Martha Windholz. Et. Al. (Ed.).
The Marck Inedax.
Ed. Marck & CO., INC.
Rahway, New Jersey. 1978.

International Critical Tables of Numerical Phisics, Chemistry
and Technology.
Ed. M. Graw-Hill-Book Company INC.
N.Y. 1933.

Kleinber, J:
Química Inorgánica.
Ed. Reverté,
Barcelona 1953

Kirk, E. & Othmer, F.E. (Eds.)
Encyclopedia of Chemical Tecnology.
Wiley Interscience Publication
N.Y. 1978.

Kolthff, E.
Treatise on Analytical Chemistry.
Vol IX.
Ed. Interscience Publishers
N.Y. 1962.

B I B L I O G R A F I A

3

- Morshein C.S. (Ed.)
Encyclopedia of the Chemical Elements.
Ed. Reinhol Publishing Carp.
N.Y. 1968.
- Partington, J.R.
Química Inorgánica.
Ed. Porrúa, S.A.
México 1972
- Pascal, P.
Nouveau Traite De Chimie Minérale.
Tomo XIX
Ed. Masson et Cie.
- Snell, D.F. & Ettore L.S.
Encyclopedia of Industrial Chemical Analysis
Vol XVII
Ed. John Wiley & Sons.
N.Y. 1973
- Snell, D.F.
Colorimetric Methods of Analysis
Ed. D. Van Nostrand Company INC.
N.Y. 1960
- Ullman, Fritz (Eds.)
Enciclopedia de la Química Industrial.
Vol. VIII
Ed. Gustavo Gili.
Barcelona 1973
- Wood, H. J.
Química General
Ed. Harla S.A.
México 1974

B I B L I O G R A F I A

4

Analytical Abstracts.

Desde el Volumen (30) al Volumen (41)

Correspondiente al período comprendido en los años de 1976 a 1981.