

На правах рукописи

А. КУРБАНОВ

**Окислительно-восстановительные
свойства некоторых ацидонитрозосоединений рутения**

(Автореферат диссертации, представленной
на соискание ученой степени кандидата
химических наук).

Научный руководитель —
доктор химических наук,
профессор О. Е. ЗВЯГИНЦЕВ

Москва — 1959 г.

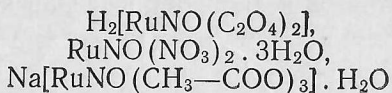
Химия рутения привлекает к себе внимание химиков с двух сторон: 1) В последние десятилетия, с разработкой месторождений сульфидных медно-никелевых руд, мировая добыча рутения значительно возросла. Благодаря этому рутений стал доступен для промышленного использования, в первую очередь, как катализатор. Так, например, А. А. Баландиным и его сотрудниками найден путь технического применения рутения, как гидрирующего катализатора, который позволяет получить из целлюлозы, гемицеллюлоз и крахмала многоатомные спирты (в частности, глицерин) или их моноангидриды.

2) Образовавшиеся в результате ядерных реакций радиорутений, находясь в различных степенях окисления, создает большие трудности при экстракции урана и плутония. Естественно, что в центре внимания химии процесса экстракции продуктов деления урана должны быть те элементы, которые труднее всего отделить от интересующих нас материалов. Так как радиорутений относится именно к таким продуктам деления, то изучение его химии и, в частности ацидонитрозосоединений является весьма важной и нужной задачей.

Кроме того, валентное состояние рутения в его ацидонитрозосоединениях до сих пор экспериментально не изучено и вопрос об этом был предметом дискуссии. Некоторые авторы, считая диамагнетизм признаком трехвалентности рутения в его нитрозосоединениях, отрицают существование диамагнитных нитрозокомплексов, содержащих рутений с четными валентностями.

Цель настоящей работы состояла в исследовании ступенчатого восстановления и окисления рутения в нитрозокомплексах и получение экспериментальных данных о валентном состоянии в них рутения. Результаты исследования способствуют решению вопросов, связанных с выделением рутения из растворов ядерного горючего и с получением рутения в чистом виде.

Нами проведено электролитическое восстановление рутения в следующих ацидонитрозосоединениях:



описанных ранее в работе О. Е. Звягинцева и С. М. Старостина. Ввиду того, что растворы исследуемых веществ при стоянии частично окисляются кислородом воздуха, на что указывает изменение разности потенциалов во времени, пользовались свежеприготовленными 0,01-н растворами в 0,05-н серной кислоте.

Методом исследования избрали метод электролитического восстановления, так как он позволяет вести процесс не вводя в раствор никаких посторонних веществ.

Опыты по электролитическому восстановлению проводились следующим образом:

В качестве электролизера, который одновременно служил сосудом для измерения потенциала раствора, использовался стакан на 100 см³, который плотно закрывался резиновой пластинкой, имеющей 6 отверстий: два — для проводов, подводимых к платиновому катоду и аноду, два — для каломельного и платинового электродов, одно — для трубки, подводящей к поверхности раствора инертный газ и последнее, шестое — для мешалки; через него же выходил инертный газ из стакана. Инертным газом служил технический азот, содержащий от 0,6 до 0,8% кислорода. Катод и анод сделаны из платиновой жести; расстояние между ними равно 25 мм.

Электролиз вели при сильном перемешивании раствора при комнатной температуре. Применялась сила тока 7,5 мА; катодная плотность тока 1,95 мА/см² (установлено в предварительных опытах). Попытки вести восстановление с диафрагмой не привели к положительным результатам, так как в результате перезарядки (анод заряжается отрицательно, а диафрагма — положительно) на ней оседал металлический рутений и последующее измерение потенциала затруднялось. Поэтому все опыты проводились без диафрагмы.

Для опыта брали 50 мл 0,01-н свежеприготовленного раствора в 0,05-н серной кислоте и подвергали электролизу. Через определенный промежуток времени ток выключался, мешалка останавливалась и, спустя 3 минуты, в течение которых достигалось постоянство потенциала, производилось измерение разности потенциалов в цепи: Pt (раствор рутениевой соли) KCl насыщ Hg₂Cl₂ насыщ./Hg.

Разности потенциалов измерялись при помощи потенциометра типа ППТВ-I (потенциометр постоянного тока, высокоомный-I), в качестве нуля — инструмента использовался гальванометр с чувствительностью $1,94 \cdot 10^{-7}$ ампер.

* *
*

Результаты электролитического восстановления рутения из нитрозооксалатов, нитратов и ацетатов показали возможности ступенчатого восстановления рутения и получения металлического рутения в виде порошка.

Таблица I

Процентный состав трихлоронитрозорутениевой кислоты

Элементы	Навеска в г	Найдено	Найдено в %	Среднее в %	Рассчитано на $H[RuNOCl_3] \cdot 2H_2O$
Рутений	0,0785 0,0732	0,0293 г 0,0276 г	37,3 37,71	37,5	36,82
Азот	0,00639	0,295 мл при 737 мм и 23°	5,16	5,16	5,1
Хлор	0,0500 0,0501	0,0816 г 0,0836 г	40,07 41,26	40,67	38,73
Вода	0,0800 0,0742	13,95 мл при 748,7 мм и 21,5° 14,3 мл при 736,2 мм и 17°	12,41 13,7	13,06	13,11

Состав комплексной кислоты соответствует формуле — $H[RuNOCl_3] \cdot 2H_2O$. Она подтверждается тем, что при действии на раствор трихлоронитрозорутениевой кислоты азотнокислым серебром выпадает красно-бурый осадок серебряной соли, который растворяется при действии соляной кислоты, образуя красно-коричневый раствор исходной кислоты. Она реагирует с магнием, бурно выделяя водород. Магнитная восприимчивость $\chi_2 = 0,203 \cdot 10^{-6}$, вещество диамагнитно.

Не занимаясь особо изучением химических и физико-химических свойств этой кислоты и ее производных, мы приступили к реакциям восстановления.

Восстановление велось водородом в момент выделения, получающимся при действии цинка на разбавленный раствор соляной кислоты. Методика восстановления очень проста: 200—300 мг трихлоронитрозорутениевой кислоты растворялось в 50 мл воды, раствор подкислялся 0,5 мл соляной кислоты (уд. веса 1,19) и затем вносился очень маленькими порциями цинк (99,99%) в виде стружек. Когда замедлялось выделение водорода, раствор снова подкислялся таким же количеством соляной кислоты и вносилась новая порция цинка. Эта операция повторялась 3—4 раза, при этом большая часть рутения восстанавливалась до металла.

Об окончании процесса можно судить по изменению цвета раствора. После первой операции появляется зеленовато-коричневая

окраска, которая постепенно усиливается и в конце опыта раствор приобретает темно-коричневый цвет с зеленоватым оттенком. Раствор отфильтровывался и оставлялся в присутствии цинка на 1,5—2 суток, в течение которых выпадал коричневый осадок, а раствор обесцвечивался. Осадок отфильтровывался, тщательно промывался водой, для того чтобы избавиться от следов хлористого цинка, и высушивался при 110°. Выход продукта по рутению составлял 5—10% в зависимости от скорости восстановления.

Анализ осадка проводился следующим образом: рутений, ввиду невозможности полностью осадить ронгалитом, определялся прямым разложением навески в токе углекислого газа и восстановлением до металла в токе водорода по Джилхристу. Азот определялся по методу Дюма. Хлор — по методике Тредвелла. Вода определялась весовым методом; навеска вещества прокаливалась в трубке при 200°, выделившаяся вода отгонялась умеренным током сухого воздуха в U-образные трубки, наполненные хлоратом магния. Количество воды определялось по разности весов трубок. Имея ввиду, что водород аминогруппы также дает воду, вся вода, найденная при анализе, была пересчитана на водород.

Данные анализа продукта восстановления трихлоронитрозорутениевой кислоты приведены в таблице 2.

Таблица 2.

Процентный состав продукта восстановления

Элементы	Навеска в г	Найдено	Найдено в %	Среднее в %	Рассчитано на $RuNH_3Cl \cdot H_2O$	Рассчитано на $RuNH_2Cl \cdot H_2O$
Рутений	0,0519	0,0305 г	58,80			
	0,0364	0,0214 г	58,79	58,8	58,92	59,27
Азот	0,00716	0,541 мл при 720 мм и 27°	8,15			
	0,00604	0,450 мл при 736 мм и 22°	8,35	8,25	8,06	8,20
Хлор	0,0258	0,0253 г	24,2			
	0,0233	0,0200 г	21,2	22,7	20,70	20,19
Водород	0,0475	0,0106 г	2,36			
	0,0304	0,0063 г	2,30	2,33	2,89	2,35

Отношение рутения к остальным составляющим элементам следующее:

$$\text{Ru} : \text{N} : \text{Cl} : \text{H} = \frac{58,8}{101} : \frac{8,25}{14} : \frac{22,7}{35,5} : \frac{2,33}{1} = \\ = 0,583 : 0,589 : 0,639 : 2,33 = 1 : 1 : 1 : 4.$$

Таким образом, на основании атомных отношений рутения и других составляющих элементов, составу продукта восстановления следует приписать формулу — $\text{RuNH}_2\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$, хотя она, как будет видно в дальнейшем, противоречит представлению о валентном состоянии рутения в нем.

С целью выяснения валентного состояния рутения в исходном трихлоронитрозорутениевой кислоте и в продукте его восстановления, нами проведено электролитическое восстановление нитрозохлорида и аминохлорида, согласно вышеописанной методике.

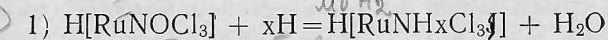
На кривой электровосстановления трихлоронитрозорутениевой кислоты, как и у других ацидонитрозосоединений рутения, наблюдается 3 скачка потенциала, конечным продуктом которого является металлический рутений. Следовательно, первый скачок потенциала соответствует восстановлению нитрозильной группы, второй — восстановлению рутения от Ru^{II} до Ru^{I} и третий — восстановлению Ru^{I} до металла.

Потенциометрическая кривая электровосстановления рутений-аминохлорида аналогична третьему скачку потенциала на кривой электровосстановления исходного нитрозотрихлорида, отвечающему восстановлению одновалентного рутения до металла. Первый скачок потенциала, характерный для нитрозосоединений, а также второй эффект, соответствующий восстановлению рутения от Ru^{II} до Ru^{I} , отсутствуют. Начальные и конечные точки скачков потенциала, соответствующие восстановлению Ru^{I} до металла на кривых обеих веществ совпадают.

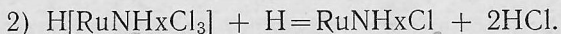
Возникает сомнение, не происходит ли также изменения валентности рутения при восстановлении нитрозогруппы.

Для выяснения этого обстоятельства проводилось электролитическое восстановление 0,002 м раствора нитропруссид натрия — $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Сила тока поддерживалась равной 3,75 мА, соответствующая катодная плотность тока равна 0,975 мА/см². Характер изменения потенциалов совпадает с первым скачком потенциала, характерным для нитрозосоединений рутения. В обоих случаях этот эффект наблюдается в интервале 200 мВ. Это является лишним доказательством того, что первый скачок потенциала соответствует только восстановлению нитрозильной группы и на восстановление нитрозильной группы другие процессы не налагаются.

На основании изложенного, протекающие процессы восстановления трихлоронитрозорутениевой кислоты водородом в момент выделения, можно представить в виде следующих уравнений:



По этой реакции восстанавливается только нитрозильная группа до аминогруппы, она соответствует первому скачку потенциала.



Этому процессу соответствует второй скачок потенциала на кривой электролитического восстановления нитрозосоединений, где рутений восстанавливается от Ru^{II} до Ru^I .

При восстановлении водородом в момент выделения, получающимся при действии цинка на разбавленный раствор соляной кислоты, образовавшееся соединение после полного удаления соляной кислоты выпадает в виде коричневого порошка. В процессе электролитического восстановления, при наличии кислой среды, получающееся подобно рутенийаминохлориду соединение не выпадает, идет дальнейшее восстановление.

Таким образом, из трех наблюдаемых скачков потенциала первый относится к восстановлению нитрозильной группы.

Как уже упоминалось, состав продукта восстановления точно не установлен. В виду нерастворимости вещества ни в воде, ни в органических растворителях, вода не могла быть определена более точным методом, например, методом Фишера; она определялась весовым методом, который показал наличие четырех атомов водорода. Поэтому мы приписываем промежуточному соединению следующую формулу — $\text{Ru}(\text{NH}_2\text{Cl}) \cdot \text{H}_2\text{O}$, хотя она не соответствует валентному состоянию в нем рутения. Как показали опыты электролитического восстановления, в продукте восстановления рутений одновалентен. Парамагнитность вещества говорит о нечетной валентности в нем рутения. Следовательно, состав продукта восстановления соответствует формуле — $\text{Ru}(\text{NH}_3\text{Cl}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. Она согласуется также с данными анализа. Но качественными реакциями не удалось установить наличие аммиака, например, по запаху, действию на лакмусовую бумагу. Реактив Неслера не дает положительного результата, так как раствор соли имеет темно-коричневый цвет.

Следует отметить, что ввиду весьма низких выходов, качественные опыты проводились с очень малым количеством вещества.

Хотя сейчас мы не можем с уверенностью утверждать наличие аммиака или амидогруппы, главная цель — установление возможности восстановления нитрозильной группы — достигнута: NO восстанавливается до NH_x , этому переходу соответствует первый ска-

чок потенциала на кривых электролитического восстановления исходных ацидонитрозосоединений.

Суммируя вышеизложенное, можно отметить, что нитрозильная группа в условиях наших опытов восстанавливается до аминогруппы и, следовательно, связь рутения с нитрозильной группой в нитрозосоединениях осуществляется через азот.

* *
*

Дальнейшим этапом исследования являлось подтверждение полученных выводов о валентном состоянии рутения в нитрозосоединениях путем изучения ступенчатого окисления нитрозооксалата, нитрата и ацетата методом потенциометрического титрования перманганатом калия.

Ячейкой для проведения реакции окисления и измерения потенциала раствора служил стакан на 100 см³ плотно закрытый резиновой пластинкой, имеющей отверстия для введения платинового и каломельного электродов, а также для введения инертного газа, мешалки и реагента. Инертным газом служил азот, который пропускался не в раствор, а лишь над его поверхностью.

Опыты проводились в термостате при 60°. Для опыта бралось 20 мл свежеприготовленного 0,01-н раствора исследуемого вещества, подкисленного 0,1 мл концентрированной серной кислоты и так как потенциал раствора изменяется пропорционально температуре, раствор выдерживался 15 минут для установления постоянства потенциала. После этого к раствору добавлялся определенный объем 0,05-н перманганата калия при постоянном перемешивании. Так как реакция протекает во времени, после прибавления окислителя, раствор выдерживался 15 минут и затем измерялась разность потенциалов.

На кривой окисления диоксалатонитрозорутениевой кислоты видны пять скачков потенциала, четыре из которых относятся к окислению рутения. Следует подчеркнуть, что четвертый скачок потенциала сопровождается выделением четырехоксида рутения. С целью обнаружения четырехоксида внутренняя сторона резиновой пластины, закрывающей ячейку, была обернута фильтровальной бумагой. Образование черного налета указывало на окончание процесса окисления рутения, следовательно, четыре из пяти наблюдаемых скачков потенциала относятся к окислению рутения от Ru^{II} до Ru^{VIII} .

Пятый, последний скачок потенциала отвечает окислению оксалат-иона. Природа этого эффекта доказана потенциометрическим титрованием щавелевой кислоты при тех же условиях. Разность потенциалов окисления щавелевой кислоты равна 1,1 вольтам, а разность потенциалов окисления оксалат-иона, полученная при титровании диоксалатонитрозорутениевой кислоты равна в среднем

1,05 вольтам. Это является доказательством того, что оксалат-ион окисляется последним.

Для выяснения природы скачков потенциала на кривых ацидонитрозосоединений рутения и выяснения поведения нитрозильной группы в условиях наших опытов, нами проведены контрольные опыты окислительного титрования с такими веществами, в которых рутений обладает постоянной и устойчивой валентностью, а именно: гексахлорорутената калия — $K_2[RuCl_6]$ и нитрозопентахлорорутената калия — $K_2[RuNOCl_5]$.

При окислении гексахлорорутената калия, где рутений четырехвалентен, наблюдается только 2 скачка потенциала, а при окислении нитрозопентахлорорутената, где рутений трехвалентен, 3 скачка потенциала. Имея ввиду неустойчивость пяти — и семивалентных состояний можно считать, что первый скачок потенциала на кривой гексахлорорутената соответствует окислению рутения от Ru^{IV} до Ru^{VI} , второй — Ru^{VI} до Ru^{VIII} и соответственно, первый скачок потенциала на кривой нитрозопентахлорида относится к окислению рутения от Ru^{III} до Ru^{IV} , второй — Ru^{IV} до Ru^{VI} и третий — Ru^{VI} до Ru^{VIII} . Конечным продуктом окисления обоих веществ является четырехокись. Эффекта, показывающего изменение нитрозильной группы в процессе окисления нитрозопентахлорида, не наблюдалось.

При окислительном титровании рутенийнитрозодинитрата и рутенийнитрозотриацетата натрия также наблюдалось 4 скачка потенциала, соответствующие окислению рутения от Ru^{II} до Ru^{VIII} , конечным продуктом которых является четырехокись рутения.

На основании этих данных можно с уверенностью сказать, что 4 скачка потенциала, наблюдавшиеся при окислении комплексных нитрозосоединений рутения, относятся к окислению рутения. Повидимому, нитрозильная группа в условиях наших опытов не окисляется, если окисление имеет место, то, вероятно, оно налагается на кривую окисления рутения. Следовательно, первый из четырех наблюдаемых скачков потенциала соответствует окислению рутения от Ru^{II} до Ru^{III} , второй — Ru^{III} до Ru^{IV} , третий — Ru^{IV} до Ru^{VI} и четвертый — Ru^{VI} до Ru^{VIII} .

Таким образом, вывод о двухвалентности рутения в исходных ацидонитрозосоединениях подтверждается и опытами окислительного потенциометрического титрования.

На основании измеренных разностей потенциалов, мы не пытались рассчитать потенциалы отдельных систем и сравнить с известными потенциалами, например, потенциалом системы Ru^{III}/Ru^{IV} , измеренным Грубе и Фромм, или со значениями, рассчитанными Латимером, так как полученные в наших опытах данные являются лишь качественными, а не количественными.

ВЫВОДЫ

1. Опытами электролитического восстановления ацидонитрозосоединений рутения установлена возможность ступенчатого восстановления рутения до металла. При этом рутений осаждается в виде порошка.

2. На кривых изменения потенциала при восстановлении наблюдается 3 скачка потенциала, первый из которых отвечает восстановлению нитрозильной группы, второй — восстановлению рутения от Ru^{II} до Ru^{I} и последний — Ru^{I} до металла.

3. Степень окисления рутения в исходных ацидонитрозосоединениях равна 2.

4. Синтезирована комплексная трихлоронитрозорутениевая кислота — $\text{H}[\text{RuNOCl}_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, где валентность рутения равна 2.

5. Разработана методика проведения реакции Зинина для восстановления NO — группы в нитрозосоединениях рутения.

6. Получено новое соединение рутения — рутенийаминохлорид, пока подробно не изученный, в котором валентное состояние рутения равно 1.

7. Связь рутения с нитрозильной группой в нитрозокомплексах рутения осуществляется через азот.

8. Изучено ступенчатое окисление рутения в его ацидонитрозосоединениях перманганатом калия. Конечным продуктом окисления является четырехокись рутения.

9. На кривых окислительного потенциометрического титрования диоксалатонитрозорутениевой кислоты — $\text{H}_2[\text{RuNO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]$, рутенийнитрозонитрата — $\text{RuNO}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и рутенийнитрозотриацетата натрия — $\text{Na}[\text{RuNO}(\text{CH}_3\text{—COO})_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ наблюдается 4 скачка потенциалов, соответствующие окислению рутения: первый — от Ru^{II} до Ru^{III} , второй — Ru^{III} до Ru^{IV} , третий — Ru^{IV} до Ru^{VI} и четвертый — Ru^{VI} до Ru^{VIII} .

10. Исследования окислительного титрования подтвердили двухвалентность рутения в исходных нитрозосоединениях.

11. Опытами ступенчатого восстановления и окисления рутения в его ацидонитрозосоединениях, нами установлены следующие степени окисления рутения: I, II, III, IV, VI и VIII.

Основное содержание диссертации изложено в следующих работах:

1) О. Е. Звягинцев, А. Курбанов. Ж. Неорг. химии, 3, вып. 10, 2305 (1958 г.).

2) О. Е. Звягинцев, А. Курбанов. Ж. Неорг. химии, **3**, вып. 12, 2662 (1958 г.).

3) О. Е. Звягинцев, А. Курбанов. Ж. Неорг. химии, **3**, вып. 10, 2424 (1958 г.).

4) О. Е. Звягинцев, В. Д. Никольский, С. М. Старостин, А. Курбанов, В. С. Шмидт — «К химии радиорутения», Доклады Советской делегации на Второй международной конференции ООН по применению атомной энергии в мирных целях (доклад № 2143).