ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА АКАДЕМИИ НАУК СССР

А. А. ГОРЮНОВ

ОКИСЛЕНИЕ НЕКОТОРЫХ СОЕДИНЕНИЙ РУТЕНИЯ ПЕРИОДАТОМ КАЛИЯ, ОЗОНИРОВАННЫМ КИСЛОРОДОМ, СМЕСЯМИ СЕРНОЙ И ХЛОРНОЙ КИСЛОТ И ХЛОРАТОМ НАТРИЯ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук

Научный руководитель — доктор химических наук Р. Л. МЮЛЛЕР

МОСКВА 1961

Работа выполнена на кафедре неорганической химии Ленинградского Университета им. А. А. Жданова

Институт общей и неорганической химии им. Н. С. Курнакова Академии Наук СССР просит Вас и сотрудников Вашего учреждения, интересующихся темой диссертации, принять участие в заседании Ученого совета или прислать свои отзывы.

О дне и времени защиты за 10 дней будет опубликовано в газете «Вечерняя Москва».

Защита предполагается в сентябре-октябре 1981 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Отделения химических наук АН СССР.

Дата рассылки автореферата

Ученый секретарь ИОНХ АН СССР
канд. хим. наук *М. А. Глушкова*

Рутений принадлежит к 8-ой группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева и характеризуется способностью к проявлению всех восьми положительных степеней валентности, без пропусков. В состоянии наивысшей положительной валентности, 8 , рутений относительно легко образует с кислородом легко летучее соединение — четырехокись, RuO_4, которое позволяет легко отделять его от многих других элементов отгонкой. Перевод в восьмивалентное состояние может быть осуществлен как в щелочной, так и в кислой среде. К настоящему времени в литературе имеется уже довольно много описаний лабораторных методов выделения рутения отгонкой из растворов сложного состава, содержащих другие элементы, особенно элементы платиновой группы, в том числе и осмий. Старые методы основывались на использовании открытого еще Клаусом окисляющего действия газообразного хлора на рутенат калия в щелочной среде. Хлорный метод достаточно эффективен, но не свободен от затруднений в применении даже к лабораторным масштабам; в производственных же условиях он и вовсе неприемлем из-за необходимости проведения процесса в щелочной среде.

В кислой среде рутений может быть окислен до восьмивалентного состояния с помощью многих окислителей, окислительно-восстановительный потенциал которых превышает величину ~ 1.5в. К числу таких окислителей относятся, например, хромовый ангидрид, ионы хлората, бромата, перманганата, периодата, висмутата, персульфата, а также хлорная кислота, двуокись свинца, двухвалентное серебро, четырехвалентный церий и озон.

Относительно окислительной способности двуокиси свинца, двухвалентного серебра и озона по отношению к соединениям рутения в литературе сведений нет; из числа же остальных перечисленных окислителей, несмотря на довольно большой их выбор, более или менее широкое применение до

настоящего времени имел лишь бромат. Причина этого заключается в том, что подавляющее число окислителей обладает рядом существенных недостатков, главными из которых являются термическая нестойкость и летучесть. Первый из этих недостатков вызывает повышенный расход окислителя, второй приводит к загрязнению дистиллята посторонними элементами.

Этих недостатков не имеет периодат калия и соответствующая ему иодная кислота, которые в настоящее время завоевывают все большую популярность, как наиболее эффективные окислители для рутения. Эти окислители обладают очень высокой термической стойкостью, — при длительном кипячении водного раствора разлагаются очень медленно и не выделяют никаких газообразных продуктов восстановления или разложения. Окислительный потенциал их настолько высок, что уже при комнатной температуре и даже в нейтральной среде они быстро и количественно окисляют некомплексные формы рутения, а при повышенной температуре в азотнокислой и сернокислой средах — также и многие прочные комплексные соединения рутения. Поэтому диссертация посвящена изучению процессов окисления некоторых наиболее важных соединений рутения в первую очередь периодатом калия и одной кислотой.

Единственным принципиальным недостатком периодатов, как реактивов, является неизбежность загрязнения исходного раствора иодом в виде продукта их восстановления — иодатов, что ограничивает их применение сферой анализа. В этом отношении совершенно идеальным окислителем представляется озон, как реагент, не оставляющий после себя ни в исходном растворе, ни в дистилляте никаких нелетучих продуктов восстановления или разложения.

Не лишено интереса также детальное изучение окислительного действия на соединения рутения хлорной кислоты

Совершенно неисследованной до сих пор является кинетическая сторона процессов окисления и отгонки рутения в виде четырхокиси. Поэтому, на ряду с изучением чисто химической стороны процессов окисления соединений рутения, в диссертации уделяется большое внимание определению кинетических характеристик этих процессов, как имеющих помимо практического и большое научное значение.

Диссертация состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы (61 название) и содержит 113 страниц; в их числе 18 таблиц и 40 рисунков.

Первая глава посвящена изучению физического процесса удаления свободной четырехокиси рутения из водного раствора током воздуха.

Вторая глава посвящена кинетике отгонки рутения из солянокислых растворов при окислении периодатом калия.

Третья глава посвящена изучению скорости окисления водных растворов нитрата и гидроксотрихлорида рутения озоном.

Четвертая глава посвящена изучению скорости окисления нитрозопентахлорорутената аммония периодатом калия.

Пятая глава посвящена исследованию процесса окисления нитрозопентахлорорутената аммония смесями серной и хлорной кислот.

Шестая глава посвящена изучению процесса окисления гидроксотрихлорида рутения озоном, периодатом калия, броматом и хлоратом натрия в присутствии других платиновых металлов.

I. Скорость удаления четырехокиси рутения из водных растворов током воздуха

Изучение кинетики процесса удаления свободной четырехокиси рутения из растворов в 4н азотной кислоте производилось при помощи цельно-стеклянного прибора, состоявшего из цилиндрического перегонного сосуда, объемом около 50 мл, окруженного термостатирующей рубашкой, четырех приемников, заполненных 6н соляной кислотой для улавливания отогнанной четырехокиси рутения, и реометра, служившего для измерения и поддержания постоянства скорости тока воздуха через аппаратуру. Наблюдение за процессом отгонки велось при помощи радиоактивного индикатора рутения-103, уменьшение концентрации которого в перегонном сосуде во времени, пропорциональное уменьшению общей концентрации рутения, определялось периодическим измерением его скорости счета. Измерение скорости счета производилось при помощи торцового счетчика типа СИ-2Б в комплекте со счетной установкой типа Б-1. Объем исходного раствора в каждом опыте составлял 20 мл, абсолютное количество рутения — 80.4 мг при скорости счета радиорутения около 10000 имп/мин.

Построенные по полученным экспериментальным данным графики зависимости логарифма процентного уменьшения скорости счета радиорутения, $\log (A/A_0) \cdot 100$, от времени при различных температурах в области от 20 до 100° и скоростях

тока воздуха в области от 4 до 60 л/час показали, что все кинетические кривые в полулогарифмических координатах имеют строго прямолинейный ход, из чего следует, что процесс удаления четырехокиси рутения из водных растворов током воздуха является по отношению к концентрации рутения кинетической реакцией первого порядка. Вытекающие из наклона экспериментальных прямых к оси абсцисс значения полупериодов процесса колеблятся от ~ 160 минут при наименее благоприятных условиях (температура 20°, скорость тока воздуха 4 л/час), до долей минуты при наиболее благоприятных условиях протекания процесса (температура 100°, скорость тока воздуха 60 л/час). Порядок процесса по отношению к скорости тока воздуха тоже оказался близким к единице. Таким образом, скорость удаления свободной четырехокиси рутения из водных растворов током воздуха подчиняется уравнению:

$$W = k[RuO_4] \cdot v.$$

Найденная температурная зависимость константы скорости изучаемого процесса позволила вычислить его энергию активации. Она оказалась равной приблизительно 11 000 кал/моль. Близость этой величины к величине теплоты испарения воды позволяет высказать предположение о том, что процесс удаления четырехокиси рутения из водного раствора током воздуха лимитируется скоростью испарения воды. Для подтверждения справедливости этого положения желательна постановка дальнейших исследований с другими растворителями, теплота испарения которых отличается от теплоты испарения воды.

Четырехокись рутения является неполярным веществом и, поэтому, со стороны электролитов можно ожидать по отношению к ней высаливающего действия. Проделанные ориентировочные опыты показали, что нейтральные соли типа KCl, Na_2SO_4, $NaNO_3$, $Al(NO_3)_3$, действительно оказывают сильное высаливающее действие, т. е. облегчают удаление четырехокиси рутения из раствора током воздуха. Напротив, азотная и хлорная кислоты обладают заметным тормозящим действием, которое возрастает с увеличением концентрации этих кислот. Серная кислота до концентраций 4—6н производит довольно сильное высаливающее действие, которое с дальнейшим увеличением концентрации кислоты постепенно ослабевает и в очень концентрированных растворах переходит в тормозящее. Эти явления, без сомнения, представляют извест-

ный интерес, но требуют для своего объяснения дальнейшего систематического изучения.

II. Кинетика отгонки рутения из солянокислых растворов при окислении периодатом калия

Соляная кислота по отношению к таким сильным окислителям, как четырехокись рутения и периодат калия обладает восстановительными свойствами, которые возрастают с увеличением концентрации кислоты. Проделанные эксперименты показали, что в области концентраций HCl 0.5—2н скорость реакции имеет первый порядок относительно концентрации окислителя и четвертый порядок относительно концентрации соляной кислоты, т. е. подчиняется уравнениям:

$W_1 = k_1[KIO_4] \cdot [HCl]^4$ с энерг. активации $E = 25500$ кал/моль.
$W_2 = k_2[RuO_4] \cdot [HCl]^4$ „ „ ?

Исходя из этих зависимостей можно показать, что скорость торможения соляной кислотой реакции окисления некомплексных форм рутения до восьмивалентного состояния в указанной области концентраций соляной кислоты пропорциональна восьмой степени концентрации этой кислоты. В области низких концентраций соляной кислоты условия для окисления рутения более благоприятны. В этой области порядок реакции ее с окислителями резко уменьшается до 0.5 и ниже, и при концентрациях порядка 0.1—0.2н рутений может быть уже количественно окислен периодатом и отогнан в виде четырехокиси практически без всяких помех со стороны соляной кислоты.

III. Скорость окисления водных растворов нитрата и гидроксотрихлорида рутения озоном

Табличное значение нормального окислительно-восстановительного потенциала озона равно 2.07в, из чего следует, что он тоже должен обладать способностью к окислению низших валентных состояний рутения до наивысшего. Опыт подтверждает это, но только в отношении некомплексных соединений, типа нитрата и гидроксотрихлорида рутения. (Первое из этих соединений можно получить восстановлением четырехокиси рутения перекисью водорода в растворе азотной кислоты, второе — термическим разложением при 80—90° гидроксопентахлорорутениевой кислоты). Более прочные хлоро-

комплексы рутения, не говоря уже о нитрозосоединениях, озоном не окисляются.

Описываемые в третьей главе диссертации опыты являются первой попыткой изучения процесса окисления названных соединений рутения, первого — в азотнокислой, второго — в солянокислой среде, током озонированного кислорода и выяснения влияния на этот процесс кислотности среды и температуры.

Озонированный кислород приготовлялся при помощи обычного стеклянного лабораторного озонатора, состоявшего из серии последовательно соединенных трубок Бертло. В качестве источника высокого напряжения служил рентгеновский высоковольтный трансформатор на 10000в. Концентрация озона достигала 10% (весовых) и сохраняла постоянство в течение всей продолжительности опытов в пределах 0.5%. Опыты проводились в цельно-стеклянной аппаратуре, аналогичной описанной выше. Наблюдение за скоростью окисления осуществлялось при помощи радиоактивного индикатора рутения-106, вводившегося в изучаемое соединение в процессе его приготовления.

Опыты в азотнокислой среде проводились в области концентраций свободной кислоты от 1 до 12н и в области температур от 15 до 95°. Опыты в солянокислой среде проводились при одной температуре 58°, в области концентраций свободной соляной кислоты от 0 до 1н.

Полученные данные показали, что процесс окисления обоих названных выше соединений рутения озоном является реакцией нулевого порядка относительно концентрации рутения с очень низкими значениями констант скорости, лежащими в пределах от 0.06 до 1.5 мг Ru/мин. Такие низкие значения констант скорости вероятно объясняются очень низким коэффициэнтом использования газообразного озона, который в условиях описываемых опытов достигал всего лишь 5%. Нитрат рутения в азотнокислой среде количественно окисляется озоном почти во всех изученных областях концентраций азотной кислоты и температур. Помехи наблюдаются только в области наиболее высоких температур и концентраций азотной кислоты и вызываются медленным образованием в этих условиях прочных нитрозо-соединений. При высоких концентрациях азотной кислоты, но низких температурах (15°) наблюдается ступенчатое окисление нитрата рутения через промежуточное мало устойчивое шестивалентное состояние, обладающее ярким изумрудно-зеленым цветом. При достаточ-

но длительном пропускании через раствор озона это соединение тоже постепенно окисляется до четырехокиси и в виде этого последнего улетучивается.

Гидроксотрихлорид рутения в солянокислой среде количественно окисляется озоном только при концентрациях свободной соляной кислоты, не превышающих 0.1—0.15н. При более высоких концентрациях кислоты наблюдается сильное торможение процесса окисления, вызываемое не столько возрастанием скорости реакции озона с соляной кислотой, сколько образованием более прочных хлорокомплексов рутения, озоном не окисляющихся. При 1н концентрации свободной соляной кислоты окисление рутения озоном полностью прекращается.

IV. Скорость окисления нитрозопентахлорорутената аммония периодатом калия

Нитрозо-соли рутения, в том числе и нитрозопентахлорорутенат аммония, обладают повышенной устойчивостью и не поддаются в кислом, сернокислом или азотнокислом, растворе окислению ионами хлората или бромата. Применение других сильных окислителей, таких как хромовый ангидрид, перманганат калия, висмутат натрия, персульфат натрия или калия, тоже, большей частью, не позволяет достичь удовлетворительных результатов либо из-за наступления термического разложения окислителя при температурах, превышающих 50°, либо из-за малой скорости окисления. Лишь иодная кислота и ее соли позволяют при определенных условиях быстро и количественно окислять нитрозо-соли рутения до летучей четырехокиси и без помех отгонять последнюю из раствора с током воздуха.

Уравнение реакции может быть представлено в следующем виде:

$$(NH_4)_2[RuNOCl_5] + 14KIO_4 = RuO_4 + 2.5Cl_2 + 14HIO_3 + \\ + 2KNO_3 + 3H_2O + NO_2$$

Аппаратура и методика работы в этих опытах были аналогичны предыдущим. Синтез нитрозо-соли производился по методу Жоли нитрованием солянокислого раствора гидроксохлорорутениевой кислоты нитритом натрия с последующим осаждением продукта насыщенным раствором хлориского аммония. Радиоактивный индикатор вводился в соль перед ее синтезом. Скорость тока воздуха поддерживалась

во всех опытах равной 30 л/час, т. е. достаточно большой для того, чтобы не давать образующейся четырехокиси накапливаться в сфере реакции и вносить искажения в измерения.

Полученные результаты показали, что при комнатной температуре и концентрации азотной кислоты $\leqslant$3н периодат калия совершенно не окисляет нитрозопентахлорорутената аммония. По мере увеличения температуры и кислотности среды скорость окисления быстро возрастает и при температурах около 100° и концентрации азотной кислоты около 12н становится уже очень большой. Отвечающие этим последним скоростям полупериоды реакции достигают значений около 1 минуты.

Кинетические кривые у чистых препаратов нитрозо-соли имеют в полулогарифмических координатах прямолинейный ход, что свидетельствует, как и в случае отгонки свободной четырехокиси рутения из водного раствора током воздуха, о первом порядке реакции относительно концентрации рутения.

У недостаточно полно пронитрованных в процессе синтеза препаратов нитрозо-соли наблюдается криволинейный ход в начальной части кинетических кривых; он связан с присутствием в таких препаратах части атомов рутения в более легко окисляемой форме, чем в основной нитрозо-соли. Возможно, что здесь имеет место параллельное образование двуядерного нитрозо-соединения, в котором один из атомов рутения остается несвязанным с нитрозо-группой.

Порядок реакции относительно концентрации азотной кислоты в области концентраций от 3 до 5н найден равным 0.75, а в области концентраций, превышающих 7.5н — 3.0.

Энергия активации процесса окисления нитрозо-соли оказалась равной 20000 кал/моль, т. е. в два раза большей, чем энергия активации процесса удаления из водных растворов током воздуха свободной четырехокиси рутения.

Окисление нитрозопентахлорорутената аммония периодатом калия в сернокислой среде протекает также успешно, как и в азотнокислой среде.

Сравнение окислительного действия на нитрозопентахлорорутената различных сильных окислителей показывает, что в условиях высоких кислотности и температуры все они окисляют нитрозо-соль, но не все одинаково пригодны для успешного применения на практике из-за, главным образом, интенсивного термического разложения при температурах, превышающих 50°. Энергичнее всех окисляет нитрозопента-

хлорорутенат аммония висмутат натрия. В этом отношении он несколько превосходит периодат калия и иодную кислоту. Однако, термически он также нестоек, как и многие другие окислители, и при температурах выше 50° быстро разлагается.

V. Окисление нитрозопентахлорорутената аммония смесями серной и хлорной кислот

Хлорная кислота при температуре, близкой к температуре кипения (203°) обладает высоким окислительным потенциалом, достаточным для окисления прочных соединений рутения. Широкому распространению применения хлорной кислоты для окислительных целей долгое время мешало мнение о том, что методы с ее применением небезопасны в отношении взрывов. Многочисленными работами последнего времени по мокрому окислению органического вещества было показано, что такое мнение справедливо лишь в отношении концентрированных растворов (>72.5%) чистой хлорной кислоты и не отвечает фактам, наблюдаемым при применении смесей хлорной кислоты с азотной и, особенно, с серной кислотами. Такие смеси совершенно безопасны в применении к даже очень легко окисляемым органическим веществам. Все эти положения полностью подтверждаются и в процессе наших опытов по окислению нитрозопентахлорорутената аммония смесями серной и хлорной кислот.

Опыты проводились в приборе, аналогичном вышеописанному, и по той же методике, т. е. с применением радиоактивного индикатора.

Уравнение окислительной реакции может быть представлено в следующем виде:

$$(NH_4)_2[RuNCl_5] + 4HCl_4 = RuO_4 + 4.5Cl \div 2HNO_3 + NO_2 + \\ + 5H_2O.$$

При проведении опытов применялись смеси концентрированной серной кислоты (1.84) с 5н, 7н, 9н и 11н растворами хлорной кислоты в различных объемных соотношениях, а именно: 5 : 5, 4 : 6, 3 : 7, 2 : 8, 1 : 9 и 0 : 10 (чистая $HClO_4$). Смеси с бо́льшими относительными концентрациями серной кислоты, чем 5 : 5, не применялись по той причине, что их точки кипения лежат выше точки кипения ацеотропной смеси $HClO_4 \cdot H_2O$ (203°), и они не представляют никаких преимуществ по сравнению с равнообъемными смесями.

Опыты показали, что 5н раствор хлорной кислоты и его смеси с серной кислотой еще мало эффективны в отношении

окисления нитрозо-соли, хотя в случае равнообъемной смеси вскоре после начала закипания раствора уже создается достаточная для этого концентрация хлорной кислоты за счет частичного уноса с током воздуха ацеотропной смеси $HClO_4 \cdot H_2O$

У 7н раствора хлорной кислоты неэффективны только раствор чистой кислоты и его смесь с серной кислотой в объемном соотношении $H_2SO_4 : HClO_4 = 1 : 9$. Равнообъемная же и близкие к ней смеси кислот уже весьма эффективны. 9н и 11н растворы хлорной кислоты быстро окисляют нитрозо-соль уже и в чистом виде, без добавления серной кислоты, при чем на скорость окисления 11н раствором хлорной кислоты серная кислота почти совсем не оказывает влияния. Из этого обстоятельства можно сделать заключение, что необходимый для эффективного окисления нитрозопентахлорорутената аммония окислительный потенциал создается у кипящей ~11н хлорной кислоты и, что во всех рассмотренных ранее случаях окисление нитрозо-соли начиналось с момента достижения в смеси кислот именно этой эффективной концентрации хлорной кислоты.

Исходя из этого, а также из имеющихся в литературе полуколичественных соображений, окислительно-восстановительный потенциал 11н хлорной кислоты и, соответственно, нитрозопентахлорорутената аммония можно оценить в 1.6—1.7в.

Таким образом, чистая хлорная кислота с концентрацией около 11н (67.5%) и равнообъемные смеси концентрированной серной кислоты с ⩾7н растворами хлорной кислоты являются весьма эффективными окислителями для окисления рутения в нитрозо-солях до четырехокиси, и совершенно безопасны в обращении.

Некоторым недостатком хлорной кислоты является ее значительная летучесть в токе воздуха, приводящая к загрязнению дистиллята. В тех случаях, когда не мешает присутствие калия, хлорную кислоту можно осадить в виде малорастворимого перхлората калия, в других же случаях освободиться от нее труднее.

Очень важно отметить, что при взаимодействии нитрозопентахлорорутената аммония со смесями серной кислоты с 9н и 11н растворами хлорной кислоты наблюдается ступенчатое окисление нитрозо-соли, сопровождающееся образованием окрашенного в темный оранжево-коричневый цвет летучего соединения рутения, отличного от четырехокиси. Образование

этого соединения и конденсирование его на стенках обратного холодильника в виде густой маслообразной жидкости происходит несколько ранее закипания реакционной смеси, при достижения ею температуры порядка 170—180°.

Для изолирования этого летучего соединения был сконструирован специальный приборчик. Летучее соединение собиралось в ловушке, из которой стекало по отводной трубочке в маленький стаканчик. Качественное исследование некоторых свойств водных растворов этого соединения показывает, что оно представляет собой, по всей вероятности диоксотетрахлорорутениевую кислоту, $H_2RuO_2Cl_4$, описанную японским химиком Аоямой в 1921 г. и является производным шестивалентного рутения.

Свеже разбавленный раствор этого соединения имеет красивый желтый цвет, сохраняющий в течение получаса некорое постоянство окраски, а затем бледнеющий в результате гидролиза основного соединения. Его спектр поглощения характеризуется двумя пиками светопоглощения при длинах волн 380 и 465 ммк, а спектр продуктов гидролиза — отсутствием каких бы то ни было пиков.

VI. Окисление гидроксотрихлорида рутения озоном, периодатом калия, броматом и хлоратом натрия в присутствии других платиновых металлов

Общеизвестное утверждение о возможности количественного отделения рутения в кислой среде от остальных платиновых металлов отгонкой в виде четырехокиси — не совсем верно. В действительности более справедливо обратное, — гораздо легче разделить отгонкой рутений и осмий, или отделить осмий от остальных платиновых металлов отгонкой из азотнокислой среды, чем отделить рутений от суммы платины, палладия, родия и иридия. И, хотя выше приведенное утверждение в основе своей все-же справедливо, оно может считаться соответствующим действительности лишь со значительным числом оговорок в отношении состава среды и природы применяемых окислителей.

Из изложенного выше материала следует, что окисление чистых соединений рутения наиболее успешно протекает в сильно кислых азотнокислой и сернокислой средах. Однако, именно в этих средах и наблюдаются наибольшие помехи со стороны палладия и иридия. Оба эти элемента легко окисляются любым из перечисленных в заголовке окислителей до

четырехвалентных состояний, в которых они образуют нерастворимые гидратированные двуокиси. Эти двуокиси, будучи изоморфными с двуокисью рутения, выпадая в осадок, захватывают значительные количества этого элемента и мешают полноте его окисления до восьмивалентного состояния. Таким образом, азотнокислая и сернокислая среды являются совершенно непригодными для количественного отделения рутения в виде четырехокиси от суммы других платиновых металлов, если среди них содержатся палладий и иридий.

В этом отношении солянокислая среда, несмотря на восстановительные свойства соляной кислоты, оказывается более благоприятной, так как способствуя удержанию палладия и иридия в виде их хлорокомплексов, препятствует переходу их в высшие валентные состояния. При этом только необходимо удовлетворение трех взаимо-связанных между собою требований, а именно: чтобы окислитель обладал не слишком высоким окислительным потенциалом, рутений находился в легко окисляемой форме, а кислотность среды не превышала 0.1—0.15н.

Действительно, относительно невысокая величина окислительного потенциала окислителя при применении солянокислой среды необходима не только для замедления реакций взаимодействия его с палладием и иридием, но и с соляной кислотой. Этому требованию удовлетворяют такие окислители, как озон и хлорат натрия. Но применение этих окислителей выдвигает второе требование о переводе рутения в легко окисляемую ими форму. Такому требованию удовлетворяет из числа хлоридов лишь гидроксотрихлорид рутения, являющийся продуктом термического разложения при 80—90° более прочных хлорокомплексов рутения. Необходимость же перевода рутения в эту форму выдвигает третье требование о снижении кислотности среды до 0.1—0.15н для предотвращения обратного превращения гидроксотрихлорида рутения в более прочные хлорокомплексы.

Проделанные эксперименты показали, что при соблюдении указанных трех условий удастся осуществить практически количественное окисление рутения до восьмивалентного состояния в присутствии суммы платины, палладия, родия и иридия и отделить его от этих элементом отгонкой в токе воздуха в виде четырехокиси.

ВЫВОДЫ

В результате выполненной научно-исследовательской работы накоплен значительный экспериментальный материал, позволяющий судить о сравнительных достоинствах изученных окислителей и об условиях среды, допускающих использование метода отгонки рутения в виде четырехокиси для препаративных, аналитических и производственных целей.

Полученные результаты можно перечислить в виде следующих кратких положений:

1. Установлены закономерности, управляющие физическим процессом отгонки четырехокиси рутения из водных растворов в токе воздуха при различных условиях среды и определены константы этого процесса, допускающие его количественный расчет в применении к укрупненным масштабам.

2. Подробно изучены условия окисления некоторых соединений рутения в различных условиях среды периодатом калия, хлорной кислотой, озоном и хлоратом натрия.

3. Установлено, что периодат калия и хлорная кислота быстро и количественно окисляют не только хлорокомплексы рутения, но и значительно более прочные нитрозо-соединения рутения. Наиболее эффективно сильные окислительные свойства периодата калия проявляются в азотнокислой среде в области температур, близких к 100°, а хлорной кислоты — в сернокислой среде, в области температур близких к 200°.

4. Установлены количественные закономерности, управляющие процессом окисления нитрозопентахлорорутената аммония периодатом калия и иодной кислотой. Полученные данные создают основу для применения этого метода для аналитических целей.

5. Установлено, что окислительному действию озона поддаются лишь относительно простые, мало стойкие соединения, в которых рутений не находится в составе прочных анионных комплексов. К числу таких соединений относятся различные нитро- и нитратосоединения, образующиеся при восстановлении четырехокиси рутения в азотнокислой среде перекисью водорода, и гидроксотрихлорид рутения, образующийся при термическом разложении при 80—90° хлорокомплексов рутения.

6. Выяснено, что окисление гидроксотрихлорида рутения озоном в солянокислой среде возможно лишь при низких концентрациях свободной соляной кислоты, не превышающих 0,1—0,15 н. Примерно, в тех же условиях среды возможно применение для этой цели и хлората натрия.

7. Установлены количественные закономерности, управляющие окислением озоном нитро- и нитрато-соединений рутения в азотнокислой среде, и гидроксотрихлорида рутения в солянокислой среде, и влияние на скорость этого процесса температуры.

8. Выяснено влияние других платиновых металлов на процесс окисления гидроксотрихлорида рутения периодатом калия, озоном, и хлоратом натрия в нейтральной, азотнокислой, сернокислой и солянокислой средах. Установлено, что в этом случае наиболее благоприятной является слабо кислая солянокислая среда при условии применения относительно слабых окислителей, таких как озон и хлорат натрия.

9. Изучен процесс термического разложения хлорокомплексов рутения в присутствии других платиновых металлов и выяснены условия его проведения.

Основные положения диссертации изложены в следующих статьях:

1. Горюнов А. А., Мюллер Р. Л., Капустина Л. К. Скорость удаления четырехокиси рутения из водных растворов током воздуха, Вестн. ЛГУ, 1960, № 10, сер. физ. хим., вып. 2, 104—111.

2. Горюнов А. А. Скорость окисления водных растворов нитрата и гидроксотрихлорида рутения (4^+) озоном, Вестн. ЛГУ, 1961, № 4, сер. физ. хим., вып. 1, 105—115.

3. Горюнов А. А., Свешникова Л. Л. Скорость окисления нитрозопентахлорорутената аммония периодатом калия, Журн. Неорг. Химии, 6, 1961, № 6.

М-07334. 30-VI-61 г. Тип. ЛОЛГУ. Зак. 571—180. 1 п. л.