

УДК. 546.92

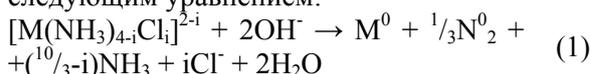
ТЕРМОЛИЗ АММИАКатов РУТЕНИЯ(II) И (III) В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ И В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

*Е.В. Фесик, *В.В. Гребнев, *Г.Д. Мальчиков

*Самарский государственный аэрокосмический
университет им. акад. С.П. Королева

Изучены реакции термического разложения хлоридов гексамминрутения(II) $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ и «рутениевой красной» - $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot 4H_2O$ в водном щелочном растворе при 190 °С (автоклава) и в твердой фазе. Предложен механизм восстановления иона рутения внутрисферным аммиаком до металлического состояния.

Авторы работ [1, 2] показали, что при повышенных (110 – 220 °С) температурах в водных щелочных растворах амино- и аминогалогенидных комплексов переходных, в том числе и платиновых, металлов протекает реакция необратимого внутрисферного восстановления, описываемая следующим уравнением:



где M = Pt, Pd, Rh, Ir, Ag, Cu и др.

В то же время в литературе отсутствует даже качественное описание процессов, протекающих в растворах комплексных аммиакатов рутения при повышенных температурах.

Цель настоящей работы – выявление закономерностей автоклавного (при 190 °С) и твердофазного термического разложения аммиакатов рутения(II) и (III).

Экспериментальная часть

Исходные комплексы $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ и $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot 4H_2O$ синтезировали по известным методикам [3, 4] из коммерческого препарата «рутение трихлорид раствор», ТУ 2625-068-00196533-2002 ($\omega(Ru) = 18.5 - 21.5\%$), квалификации «ч», производства ОАО «Красцветмет имени В.Н. Гулидова». В работе использовали также раствор гидрата аммиака ($\rho = 0.902$ г/мл), квалификации «х.ч», NH_4Cl («х.ч»), KOH («ч»).

Опыты проводили по методикам, описанным в [1, 2], во фторопластовых автоклавах. По истечении заданного времени термостатирования испытуемый раствор охлаждали, замораживали, затем нагревали в воздушной печи, отгоняя свободный аммиак в приемник с кислотой, после чего находили его содержание в растворе титриметрически.

Плотность твердых продуктов определяли

пикнометрическим методом.

Фазовый состав продуктов термического разложения устанавливали по данным рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН – 3 ($\lambda_{CuK\alpha} = 1.54 \text{ \AA}$, $U_a = 20$ кВ, $I_a = 20$ мА, $v_{сч.} = 2^\circ/\text{мин}$).

Зарядовое состояние элементов на поверхности определяли методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) на приборе LAS – 3000 («Riber»).

Твердофазное разложение соединения $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot 4H_2O$ («рутениевой красной») изучали методом термогравиметрии на приборе «Derivatograph - C» (Венгрия).

Результаты и их обсуждение

В табл. 1 и 2 приведены экспериментально найденные количества рутения и аммиака после проведения автоклавного термического разложения хлоридов гексаммин-рутения(II) и «рутениевой красной». Массу осадка (чернь) определяли взвешиванием. Выход твердого продукта указан без учета налета на стенках автоклава.

Данные табл. 1 и 2 показывают, что практически весь рутений находится в осадке.

Известно [5], что плотность рутения зависит от способа его получения и колеблется от 8.0 – 12.6 г/см³. Полученные нами значения плотности продуктов автоклавного термического разложения (черных порошков) варьируются в пределах от 11.6 до 12.8 г/см³, что, согласно литературным данным [5 – 7], соответствует плотности металлического рутения. (для сравнения: плотность $RuO_2 = 6.97$ г/см³).

Приведенные в табл. 3 результаты РФА продуктов автоклавного термического разложения $[Ru(NH_3)_6]Cl_2$ и $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot 4H_2O$ свидетельствуют о том, что они представлены единственной фазой – металлическим рутением.

Таблица 1. Результаты определения содержания Ru и NH₃ в растворах [Ru(NH₃)₆]Cl₂ после нагревания в течение 150 мин при t = 190° С. Масса навески соли [Ru(NH₃)₆]Cl₂ = 100 мг (исходное содержание Ru = 36.86 мг, NH₃ = 37.2 мг).

№ опыта	NH ₃		Ru	
	Экспериментальное значение, мг	% от теории (31.1 мг*)	Экспериментальное значение, мг	% от теории (36.86 мг*)
1	29.8	90.0	31.4	85.3
2	32.3	97.6	28.7	78.0
3	27.2	82.2	29.5	80.2
Среднее значение	29.8 ± 2.5	89.9 ± 7.2	29.9 ± 1.4	81.2 ± 3.6

*Теоретические значения массы свободного аммиака и рутения рассчитаны по уравнению

$$3[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2 + 6\text{KOH} \rightarrow 3\text{Ru}^0 + \text{N}_2\uparrow + 16\text{NH}_3\uparrow + 6\text{KCl} + 6\text{H}_2\text{O} \quad (2)$$

Таблица 2. Результаты определения содержания NH₃ и Ru в растворах [Ru₃O₂(NH₃)₁₄]Cl₆ · 4H₂O в течение 150 мин при t = 190° С. Масса навески «рутениевой красной» = 100 мг (исходное содержание Ru = 35.5 мг, NH₃ = 27.7 мг).

№ опыта	NH ₃		Ru	
	Экспериментальное значение, мг	% от теории (21.12 мг*)	Экспериментальное значение, мг	% от теории (35.5 мг*)
1	19.6	92.6	33.9	95.4
2	20.0	94.8	34.6	97.4
3	18.7	88.5	32.5	91.5
4	21.0	99.4	33.2	93.5
5	21.0	99.2	33.5	94.5
Среднее значение	20.1 ± 1.0	94.9 ± 5.1	33.5 ± 1.0	94.6 ± 2.9

*Теоретические значения массы свободного аммиака и рутения, рассчитанные по уравнению

$$3[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6 + 18\text{KOH} \rightarrow 9\text{Ru}^0 + 5\text{N}_2\uparrow + 32\text{NH}_3\uparrow + 18\text{KCl} + 24\text{H}_2\text{O} \quad (3)$$

Аналогичный вывод сделан нами на основании РЭС – спектра продукта автоклавного термолитического аммиачного комплекса [Ru₃O₂(NH₃)₁₄]Cl₆ · 4H₂O, из которого следует, что рутений в полученном осадке находится в зарядовом состоянии нуль (E_{св} Ru3d_{5/2} = =280.2 эВ) [9].

Данные табл. 1 и 2 по определению массы свободного аммиака в растворе после проведения автоклавных экспериментов

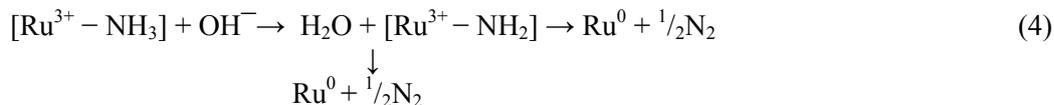
доказывают, что восстановителем иона рутения является азот внутрисферного аммиака, причем он окисляется до молекулярного азота по уравнениям реакций (2) и (3), соответственно. По нашему мнению, разности (37.2 – 29.8) = 7.5 мг в случае [Ru(NH₃)₆]Cl₂ и (27.7 – 20.1) = 7.6 мг для [Ru₃O₂(NH₃)₁₄]Cl₆ · 4H₂O соответствуют массе аммиака, окислившегося до азота в процессе восстановления иона – комплексообразователя.

Таблица 3. Рентгенографические характеристики продуктов автоклавного термолитического [Ru(NH₃)₆]Cl₂ и [Ru₃O₂(NH₃)₁₄]Cl₆ · 4H₂O (черный порошок) и металлического рутения

Продукт автоклавного термолитического [Ru(NH ₃) ₆]Cl ₂ (черный порошок)			Продукт автоклавного термолитического [Ru ₃ O ₂ (NH ₃) ₁₄]Cl ₆ · 4H ₂ O (черный порошок)			Металлический рутений [8]	
2θ, град	d/n, Å	I, %	2θ, град	d/n, Å	I, %	d/n, Å	I, %
48.7	2.348	45	48.7	2.348	43	2.343	41
53.7	2.143	38	53.8	2.139	40	2.142	37
56.3	2.052	100	56.2	2.055	100	2.056	100
75.8	1.576	25	75.6	1.579	21	1.581	25
91.7	1.349	20	-	-	-	1.353	23
105.4	1.217	21	105.4	1.217	21	1.219	24

Такой вывод согласуется с хорошо известными из монографии Ю.Н.Кукушкина [10] амидореакциями координированных аминов в комплексах платиновых металлов.

Не исключено, что образование металлического рутения обусловлено непосредственным восстановлением иона рутения внутрисферной амидогруппой по схеме:



Нами рассматривался и другой механизм разложения исследуемых соединений, который предполагает восстановление аммиачного комплекса рутения внешнесферным аммиаком, выделяющимся в результате щелочного гидролиза аммиакатов, тем более, что, согласно предварительным опытам, он находился в растворенном состоянии. Однако этот механизм был отвергнут, поскольку синтеза разнообразных аммиачных комплексов большинства

металлов платиновой группы проводятся в избытке аммиака и при нагревании до 100° С, но образования металла не наблюдается.

Термическое разложение в твердой фазе изучали методом термогравиметрии на воздухе на примере «рутениевой красной» (рис. 1).

Исследования показали, что для процесса разложения можно предположить, по крайней мере, три стадии (таблица 4).

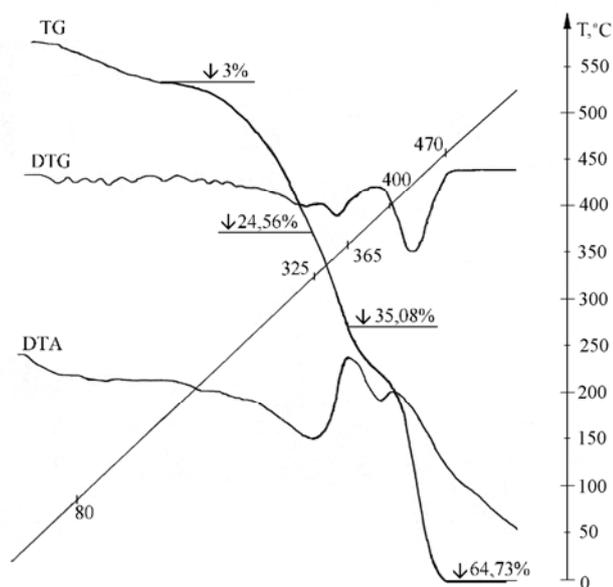


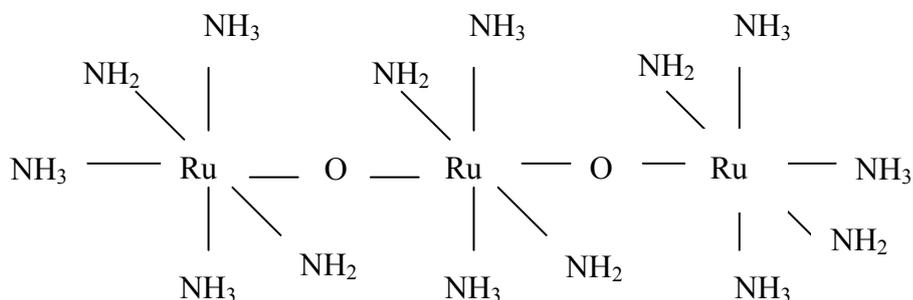
Рис. 1. Термогравиграмма соединения $[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Таблица 4. Последовательные стадии термического разложения соединения $[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

№	DTA, t°С, «-»эндо -, «+»экзо - эффект	TG, Δm% (эксп.)	TG, Δm% (теор.)	Процессы, продукты реакции
1	80	3	2.79	$[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow [\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6 + 4\text{H}_2\text{O}\uparrow$ (I)
2	325 «-»	24.56	25.51	$[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_{14}]\text{Cl}_6 \rightarrow [\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_8(\text{NH}_2)_6] + 6\text{HCl}\uparrow$ (II)
3	365 «+»	35.08	35.01	$[\text{Ru}_3\text{O}_2(\text{NH}_3)_8(\text{NH}_2)_6] \rightarrow [\text{Ru}_3(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)_6(\mu\text{-NH}_2)_4] + 2\text{H}_2\text{O}\uparrow$ (III)
	400 «-»			$[\text{Ru}_3(\text{NH}_3)_4(\text{NH}_2)_6(\mu\text{-NH}_2)_4] \rightarrow 3\text{Ru}^0 + \frac{5}{3}\text{N}_2\uparrow + \frac{10}{3}\text{NH}_3\uparrow$ (IV)
	470 «+»	64.73	64.68	

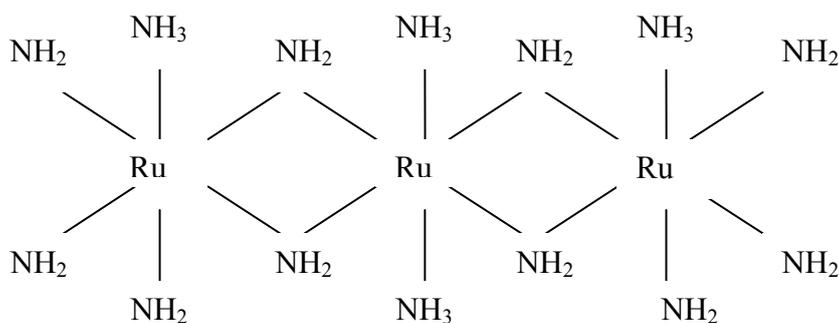
Первой стадией разложения является ступенчатое отщепление кристаллизационной воды в области 80 – 120 °С (потеря массы 3%, теор. 2.8%) (стадия I). На второй стадии (II), в области 300 – 330°С, по-видимому, происхо-

дит выделение в газовую фазу шести молекул хлористого водорода и образование промежуточного соединения с шестью амидогруппами (потеря массы 24.6%, теор. 25.5. %) следующего предполагаемого строения:



При температурах 365°С и 400°С на ДТА – кривой (рис. 1) наблюдается два пика: четковыраженный (экзо-) и сглаженный (эндозэффект). Вероятно, наблюдаемые эффекты обусловлены разрывом кислородных мостиков,

удалением двух молекул воды и образованием еще четырех амидогрупп в составе комплекса, предполагаемое строение которого приведено ниже:



И, наконец, экзоэффект при температуре 470 °С связан с восстановлением рутения амидогруппой до металла. Общая потеря массы $\Delta m = 64.73\%$, (теор. 64.68%) соответствует содержанию рутения в исследуемом комплексе.

Наши предположения о вероятном трехъядерном строении комплекса с четырьмя мостиковыми амидогруппами, образующегося на III – й стадии термического разложения «рутениевой красной», хорошо согласуются с литературными данными, полученными для близких по составу комплексов рутения. Так, авторы [11], изучая ИК спектры промежуточных продуктов твердофазного термолиза нитрозокомплекса состава $[Ru(NO)(NH_3)_5]Cl_3 \cdot H_2O$ в атмосфере гелия, предложили для одного из промежуточных продуктов полимерное строение с мостиковыми $\mu-Cl$ и $\mu-NH_2$ группами. Доказано существование мостиковых амидогрупп между атомами рутения в

соединении «рутениевая черная» - $[(NH_3)_4Ru(NH_2)_2Ru(NH_3)_4]Cl_4 \cdot 4H_2O$ [12].

Таким образом, можно заключить, что комплекс состава $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot 4H_2O$ подвергается термическому разложению в твердой фазе по реакции, описываемой уравнением вида:



аналогичному приведенным выше уравнениям (2, 3) для автоклавного термолиза.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Коваленко, А. В. Разложение амминокомплексов платины (II) в щелочных растворах при 170-200°C / А. В. Коваленко, А. В. Вершков, Г. Д. Мальчиков // Коорд. химия. – 1987. – Т. 13, № 4. – С. 554–557.
2. Поведение водных растворов галогеноаминовых комплексов благородных металлов в автоклавных условиях / Г. Д. Мальчиков [и др.] // Производство и эксплуатация изделий из благородных металлов. – Екатеринбург, 1997. – С. 125–133.
3. Lever, F. M. Amminecomplexes of ruthenium / F. M. Lever, A. R. Powell // J. Chem. Soc.(A). – 1969. – Vol. 91, № 10. – P. 1477–1485.
4. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы / Под ред. И. И. Черняева. – М. : Наука, 1964. – 339 с.
5. Звягинцев, О. Е. Химия рутения / О. Е. Звягинцев. – М. : Наука, 1965. – 300 с.
6. Seddon, E. A. The Chemistry of Ruthenium / E. A. Seddon, K. R. Seddon. – Amsterdam-Oxford : Elsevier Sci., 1984. – 1337 p.
7. Greenwood, N. N. Chemistry of the elements / N. N. Greenwood, A. Earnshaw. – Oxford : Elsevier, 1997. – 1343 p.
8. JCPDS. Inorganic substances. International Center for Diffraction Data., 1997.
9. Нефедов, В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений / В. И. Нефедов. – М. : Химия, 1984. – 256 с.
10. Кукушкин, Ю. Н. Реакционная способность координационных соединений / Ю. Н. Кукушкин. – Л. : Химия, 1987. – 288 с.
11. Исследование процесса нитрозирования гексаамминокомплекса рутения(II) / М. А. Ильин [и др.] // Журн. неорган. химии – 2007. – Т. 52, № 1. – С. 67–75.
12. Crystal and molecular structure of "ruthenium black"-di- μ -amido-bis[tetraammineruthenium(III) chloride tetrahydrate / M. T. Flood [et al.] // Inorg. Chem. – 1973. – Vol. 12, № 9. – P. 2153–2156.