

С. І. Корольчук – кандидат хімічних наук, доцент кафедри аналітичної хімії та екотехнологій Волинського національного університету імені Лесі Українки;
Ж. О. Кормош – кандидат хімічних наук, професор, завідувач кафедри аналітичної хімії та екотехнологій Волинського національного університету імені Лесі Українки

Особливості поведінки іонів Рутенію у водних розчинах та форми існування хлоридних комплексів

Роботу виконано на кафедрі аналітичної хімії та екотехнологій ВНУ ім. Лесі Українки

Розглянуто різні форми існування хлоридних комплексів Рутенію у водних розчинах та подано спектральні характеристики деяких сполук Рутенію.

Ключові слова: платинові метали, хлоридні комплекси Рутенію.

Корольчук С. И., Кормош Ж. А. Особенности поведения ионов Рутения в водных растворах и формы существования хлоридных комплексов. Рассмотрены разные формы существования хлоридных комплексов Рутения в водных растворах и представлены спектральные характеристики некоторых соединений Рутения.

Ключевые слова: платиновые металлы, хлоридные комплексы Рутения.

Korolchuk S. I., Kormosh Zh. O. Particularities of Ruthenium Ions in Aqueous Solutions and the Forms of the Existence of the Chloride Complexes. Various forms of the existence of the chloride complexes of ruthenium in aqueous solutions were discussed and the spectral characteristics of selected compounds were presented.

Key words: platinum metals, chloride complexes of Osmium.

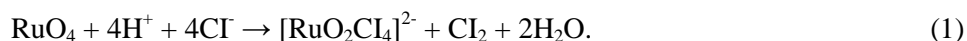
Постановка наукової проблеми та її значення. Форми існування іонів металів платинової групи в розчинах є особливо важливими для подальшого їх дослідження. Особливість поведінки іонів Рутенію полягає у специфічних умовах приготування та зберігання стандартних розчинів, оскільки в розчинах можливі одночасні проходження процесів – відновлення-окиснення, диспропорціювання, а за певних умов – можливість перебування в декількох формах у вигляді різних комплексів, продуктів гідролізу та ін. [1; 4]. Тому що всі методи розділення чи визначення металів платинової групи в основному ґрунтуються на хлоридних розчинах.

Мета нашого дослідження – показати можливість існування хлоридних комплексів Рутенію різних форм у водних розчинах.

Виклад основного матеріалу й обґрунтування результатів дослідження. Хлоридні комплекси Рутенію можна отримати способом пропускання оксиду рутенію (VIII) через розчин хлороводневої кислоти [18; 20]. Залежно від концентрації HCl і часу взаємодії утворюються хлоридні комплекси Рутенію різного складу.

Встановлено, що із збільшенням концентрації хлоридної кислоти зменшується ступінь окиснення Рутенію [4].

Ru (VIII) при концентрації 0,5–3,0 моль/л HCl відновлюється до шестивалентного стану [28] відповідно до рівняння:



Комплексна сполука $[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ стійка лише в присутності сильних окисників, тому що сама також проявляє властивості окисника [1]. Поряд із хлорокомплексом $[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]^{2-}$ у середовищі 0,5–3,0 моль/л HCl існує комплекс $[\text{RuO}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_2]$. У водних розчинах спостерігається реакція диспропорціювання для Ru (VI) на оксиди RuO_2 та RuO_4 [12].

У 3 моль/л розчині HCl, як і у випадку з Осмієм, утворюється біядерний комплекс $[\text{RuO}_2\text{Cl}_4]$ [10]. Встановлено, що димер $[\text{Ru}_2\text{O}_2\text{Cl}_4]$ при концентрації 2 моль/л HCl може переходити в мономер – $[\text{RuCl}_6]^{2-}$ [11].

Під впливом хлоридної кислоти комплекси Рутенію (VI) відновлюються до Рутенію (IV) і чим вища концентрація HCl, тим швидше відбувається відновлення до Ru (IV) [12].

Відомості про поведінку хлорокомплексів Рутенію (IV) не однозначні, це пов'язано, по-перше, з різними умовами проведення експериментальних досліджень; по-друге, невідомо чи досягається стан рівноваги в системах [23; 26].

В інтервалі кислотності 1–6 моль/л HCl [26] утворюються рівноважні комплекси $[(RuOH)_2(OH)_2Cl_6]^{2-}$ та $[(RuOH)_2Cl_8]^{2-}$. Як зазначають автори [3; 4], при $C_{HCl} = 3-5$ моль/л швидко відбувається аквація комплексу $[RuCl_6]^{2-}$ з утворенням форм $[Ru(H_2O)Cl_5]^-$, $[Ru(H_2O)_2Cl_4]^0$, $[Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$ при різних температурах. Проте вони миттєво іонізуються, утворюючи мономерні форми $[Ru(OH)Cl_5]^{2-}$ та $[Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$ з наступним переходом у димери $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ і $[Ru_2O_2Cl_8]^{4-}$. Як описано в [21], у розведених розчинах кислот переважають аніонні та катіонні комплекси Ru (IV). Оксохлоридний комплекс $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ домінує при кімнатній температурі, а під час нагрівання до температури 98 °C утворюється суміш різних форм комплексів Рутенію – $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$, $[RuCl_6]^{2-}$ та $[RuCl_6]^{3-}$, причому зі збільшенням часу нагрівання збільшується частка мономерних продуктів. Комплекси $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$, $[RuCl_6]^{2-}$ можуть гідролізувати далі, оскільки зі збільшенням температури зростає й ступінь гідролізу хлорокомплексів [21].

У розчині 4 моль/л HCl присутні комплекси складу $[Ru_2O(H_2O)_2Cl_8]^{2-}$ і $[Ru_2O_2(H_2O)_2Cl_6]^{2-}$, а при $C_{HCl} = 4-5$ моль/л – $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ та $[Ru_2O_2Cl_8]^{4-}$ [23]. Збільшення концентрації хлоридної кислоти до 6 моль/л викликає зміну і форми існування комплексів. У цьому інтервалі кислотності переважає димерна форма $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ [14]. Автори [3] зазначають, що іон $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ в 11 моль/л HCl піддається аквації з утворенням продуктів $[Ru_2O(H_2O)Cl_9]^{3-}$ та $[Ru_2O(H_2O)_2Cl_8]^{2-}$.

Проте комплексний іон $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ спостерігається і в розчині 2–6 моль/л HCl при концентрації металу $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л у нормальних умовах, проте рівновага в розчині може встановлюватися протягом декількох років. Утворений оксокомплекс переважає у 3–4 моль/л розчині HCl в присутності ліганду хлориду з концентрацією 3,8 моль/л. Змінюючи концентрації хлоридної кислоти та ліганду хлориду, можна створити умови, де переважатиме комплекс складу $[Ru_2O(H_2O)_2Cl_8]^{2-}$, а саме 1,7–3,4 моль/л розчин HCl, 2,5–3,8 моль/л розчин LiCl, 3,0–4,5 М розчин NaCl [3]. В 1 моль/л розчинах хлоридної та хлорної кислоти утворюються комплекси $\{[Ru_2(OH)_4Cl_2]^{2+}\}_m$ та $[Ru_2(OH)_4Cl_4]^0$, вміст яких регулюється концентрацією хлорид-іонів [7].

Спектральні характеристики для деяких сполук Рутенію наведено в таблиці 1.

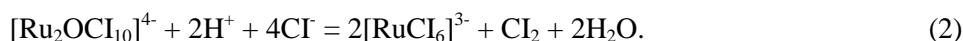
Таблиця 1

Спектральні характеристики деяких сполук Рутенію [8; 11; 14; 17]

Склад комплексу	C_{HCl} , моль/л	λ , нм	ϵ , л·моль ⁻¹ ·см ⁻¹
$[RuCl_6]^{3-}$	10–11	307, 317, 348, 388, 521	2300, 2300, 3000, 800, 43
$[Ru(H_2O)Cl_5]^{2-}$	2	332, 360, 390, 478	2086
$[Ru(OH)_2Cl_4]^{2-}$	–	252, 360–385, 460–480	1840, 8140, 4500
$[RuCl_6]^{2-}$	>3	487, 357	5230, 500
$[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$	6	370–395, 480	8900, 4500
$[Ru_2O_2(H_2O)_4Cl_4]$	0,1–0,25	450	5700
$[Ru_2O_2(H_2O)_2Cl_8]^{2-}$	2,3–3,9	255, 390–400, 470–475	1690, 6600, 5100

З часом комплекс $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ утворює в 0,1 М розчині HCl катіонний комплекс складу $\{[Ru_2(OH)_4(H_2O)_8]\}^{4+}$ фіолетового кольору, який поглинається при $\lambda_{max} = 560$ нм з $\epsilon = 1,60 \cdot 10^4$ [7]. Поява фіолетового забарвлення пояснюється зміною складу комплексів. У розчинах хлоридних комплексів Рутенію (IV) спостерігається така послідовність зміни забарвлення: червоне → жовте → фіолетове → жовте [16].

Звісно, не є винятком утворення й інших комплексних форм Ru (IV). Хоча варто зазначити, що під час переходу до вищих хлорокомплексів відбувається утворення аніонного комплексу $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$ [7], а здатність деполімеризуватися зростає зі збільшенням концентрації хлороводневої кислоти й зменшується зі збільшенням концентрації металу. При 20 °C у концентрованій хлоридній кислоті проходить відновлення комплексу через сім днів, якщо концентрація Рутенію рівна 6 мг/л, а збільшення концентрації металу до 18 мг/л через 60 днів [3]:



Дією 2 моль/л розчину HCl на RuO₄ у відповідних умовах експерименту (півгодинне кип'ятіння на водяній бані в присутності спирту) можна отримати хлоридний комплекс Ru (III) – [RuCl₅H₂O]²⁻ [16].

Встановлено вплив концентрації HCl на склад рутенієвих комплексів. Так, в інтервалі концентрацій 6–12 моль/л HCl переважає аніонний комплекс [RuCl₆]³⁻, який здатний швидко переходити в аквакомплекс [RuCl₅H₂O]²⁻ [4]. Проте за даними [6; 15; 25; 26], він може домінувати в діапазоні концентрацій 2–6 моль/л HCl. При концентраціях, менших ніж 6 моль/л, утворюються комплекси [Ru(H₂O)₂Cl₄]⁻, [Ru(H₂O)₃Cl₃]⁻, а також [Ru(H₂O)₄Cl₂]⁺, який існує в цис- та трансформах [19].

Методом електронно-парамагнітного резонансу досліджувалися комплекси [Ru(H₂O)₂Cl₄]⁻, [Ru(H₂O)₃Cl₃]⁻, [Ru(H₂O)₄Cl₂]⁺, [Ru(H₂O)₅Cl]²⁺. Їх взаємне перетворення встановлюється дуже швидко в сильноокислих хлоридних середовищах, а при pH = 4 переважає стійкий комплекс [Ru(H₂O)₂Cl₄]⁻. У слабоокислих розчинах зменшується вміст парамагнітних комплексів Ru (III), оскільки утворюються асоціати нейтральних комплексів [13; 22].

Слід зазначити, що не можна чітко охарактеризувати стійкість хлоридних комплексів Ru (III), оскільки з цього приводу думки розходяться. Однак можна підтвердити швидкий процес аквації комплексів [RuCl₆]³⁻ і [RuH₂OCl₅]²⁻ навіть при кімнатній температурі й концентрації HCl меншій ніж 3 моль/л [3].

Хлоридні комплекси Ru (II) практично не використовують в аналітичних цілях, тому що вони легко окиснюються киснем повітря [27]. У праці [17] показано утворення комплексів Ru (II) у 4 моль/л HCl. У [28] зазначено існування катіонного комплексу [Ru(H₂O)₆]²⁺ при C_{HCl} < 0,2 моль/л, а при C_{HCl} = 0,1 моль/л існує ймовірність утворення [RuCl]⁺. При збільшенні концентрації хлоридної кислоти до 2 моль/л відбувається зміщення максимумів поглинання в довгохвильову область, а в діапазоні концентрацій 6–12 моль/л HCl можливе існування аніонних комплексів [RuCl₄]²⁻ і [RuCl₃]⁻.

Для аналітичних цілей лужні розчини Рутенію використовують значно менше. Відомо, що визначення стійкого іона RuO₄²⁻ у лужному розчині можна проводити завдяки його червоно-оранжевому забарвленню, а RuO₄⁻ – його зелено-жовтому забарвленню. Перутенати стійкі в лужному середовищі при pH ≈ 12, при більших значеннях pH відбувається відновлення до рутенатів металів, у слаболужних розчинах, навпаки, може відбуватись окиснення до RuO₄ [6].

У дослідженні [1] автори описали визначення Ru (VI) в 1–4 моль/л розчині NaOH. У працях [1; 6; 18; 20; 24] описано традиційний спосіб відгонки тетраоксиду рутенію (VIII) з наступним поглинанням лугом. Якщо проводити відновлення RuO₄ в лужних розчинах і окиснення рутенію (VI) та рутенію (IV), то в лужному середовищі може утворюватися суміш рутенатів та перутенатів, співвідношення яких залежатиме від концентрації луку [4]. У лужних розчинах можуть бути одночасно присутні Ru (VI), Ru (VII) та Ru (VIII).

Рутеній (IV) у лужних розчинах утворює нерозчинний оксид змінного складу RuO₂·xH₂O [9], а відомостей про сполуки з нижчими ступенями окиснення Рутенію в лужних областях немає.

Висновки. Отже, у дослідженні показано: утворення комплексів Рутенію при різних концентраціях хлоридної кислоти; утворення аквакомплексів Рутенію; наведено основні спектральні характеристики для визначення комплексів Рутенію в хлоридних розчинах.

Список використаної літератури

1. Автократова Т. Д. Аналитическая химия рутения / Т. Д. Автократова. – М. : Из-во Академии наук СССР, 1962. – 264 с.
2. Алимарин И. П. Спектрофотометрическое исследование акваации соли K₄[Ru₂OCl₁₀] / И. П. Алимарин, В. И. Шленская, З. А. Кураташвили // Журн. неорганической химии. – 1973. – Т. 18, № 2. – С. 477–483.
3. Аналитическая химия металлов платиновой группы / под ред. Ю. А. Золотов, Г. М. Варшал, В. М. Иванов. – М. : Едиториал УРСС, 2003. – 592 с.
4. Аналитическая химия платиновых металлов / С. И. Гинзбург, Н. А. Езерская, И. В. Прокофьева [и др.]. – М. : Наука, 1972. – 613 с.
5. Башилов А. В. Спектрофотометрическое определение рутения в растворах нитрозо- и сульфато-комплексов с использованием микроволнового излучения / А. В. Башилов, С. Ю. Ланская, Ю. А. Золотов // Журн. аналит. химии. – 2003. – Т. 58, № 9. – С. 948–954.
6. Бимиш Ф. Аналитическая химия благородных металлов / Ф. Бимиш. – М. : Мир, 1969. – Т. 2. – 400 с.

7. Большаков К. А. К вопросу о химическом состоянии рутения (IV) в солянокислых растворах / К. А. Большаков, Н. М. Сеницын, В. В. Борисов // Журн. неорган. химии. – 1972. – Т. 17, № 12. – С. 3293–3299.
8. Буслаева Т. М. Состояние платиновых металлов в солянокислых и хлоридных растворах рутений, осмий / Т. М. Буслаева, С. А. Симонова // Координац. химия. – 2000. – Т. 26, № 6. – С. 403–411.
9. Волков А. А. Титриметрическое определение осмия (VIII) и рутения (VI) при совместном присутствии с применением двух титрантов / А. А. Волков, В. С. Хаин // Журн. аналит. химии. – 1991. – Т. 46, № 3. – С. 566–570.
10. Дифференцированное амперометрическое титрование рутения (VI) в сочетании с осмием (VI), палладием (II) и серебром (I) / В. И. Супрунович, Н. Г. Федорова, Г. П. Межерауп [и др.] // Укр. хим. журн. – 1989. – Т. 55, № 7. – С. 732–736.
11. Езерская Н. А. Электрохимическое исследование димерного хлоридного смешанновалентного комплекса рутения (IV), (III) / Н. А. Езерская, М. В. Афанасьева // Журн. аналит. химии. – 1992. – Т. 37, № 10. – С. 2223–2228.
12. Звягинцева О. Е. Химия рутения / О. Е. Звягинцева, Н. И. Колбин, А. Н. Рябов. – М. : Наука, 1965. – 300 с.
13. Комозин П. Н. Спектры ЭПР комплексов с координацией $M^{III}S_6$ ($M(III) = Ru, Os$) / П. Н. Комозин // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 3. – С. 533–537.
14. Комплексообразование в процессе экстракции хлорокомплексов рутения оксидом три-*n*-октиламина / Т. М. Буслаева, И. В. Малынов, Н. А. Котенева, Н. М. Сеницын, В. В. Кравченко // Журн. неорган. химии. – 1990. – Т. 35, № 8. – С. 1978–1983.
15. Ланская С. Ю. Исследование кинетики комплексообразования рутения (IV) с нитрозо-Р-солью в микроволновом поле. Сравнение с термическим нагревом / С. Ю. Ланская, А. В. Башилов, Ю. А. Золотов // Вестн. МГУ. Сер. : Химия. – 2006. – Т. 47, № 3. – С. 182–186.
16. Ливингстон С. Химия рутения, родия, палладия, осмия, иридия, платины / С. Ливингстон. – М. : Мир, 1978. – 366 с.
17. Люминесцентное определение рутения с 1,10-фенантролином / С. П. Голованов, А. П. Головина, В. К. Рунов [и др.] // Журн. аналит. химии. – 1984. – Т. 39, № 9. – С. 1658–1664.
18. Руководство по химическому анализу платиновых металлов и золота / С. И. Гинзбург, К. А. Гладышевская, Н. А. Езерская [и др.]. – М. : Наука, 1965. – 159 с.
19. Рямова Л. М. Экстракция рутения (III) из солянокислых растворов азот- и серосодержащими экстрагентами : автореф. дис. ... канд. хим. наук : спец. 02.00.04 «Физическая химия» / Л. М. Рямова. – Уфа, 2007. – 22 с.
20. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы : справочник / под ред. И. И. Черняева. – М. : Наука, 1964. – 340 с.
21. Состояние рутения (IV) и рутения (III) в солянокислых растворах при микроволновом излучении / А. В. Башилов, Н. М. Кузьмин, А. А. Нестеров, В. К. Рунов // Журн. неорган. химии. – 2000. – Т. 45, № 4. – С. 743–751.
22. Строение и поведение комплексов Ru (III), Os (III) и Ir (IV) в растворах галогеноводородных кислот по данным ЭПР / П. Н. Комозин, Э. А. Бернгардт, В. К. Беляева, И. Н. Макаров // Журн. неорган. химии. – 1995. – Т. 40, № 3. – С. 496–500.
23. Тихонов И. Г. Спектрофотометрическое исследование продуктов восстановления оксида рутения (VIII) в растворах соляной кислоты / И. Г. Тихонов, В. А. Бодня, И. П. Алимарин // Вестн. МГУ. Сер. : Химия. – 1978. – Т. 19, № 4. – С. 463–466.
24. Худякова С. М. Метилтіопірондимеркаптатиди як аналітичні форми для концентрування та визначення Осмію : автореф. дис. на здобуття ступеня канд. хім. наук : спец. 02.00.02 «Аналітична хімія» / Худякова С. М. – Дніпропетровськ, 2006. – 20 с.
25. Шевчук И. А. Извлечение и концентрирование разнорядных комплексов некоторых платиновых металлов с органическими основаниями и водорастворимыми экстрагентами / И. А. Шевчук, Т. Н. Симонова, Е. С. Гонтьарь // Укр. хим. журн. – 2006. – Т. 72, № 9. – С. 29–33.
26. Шленская В. И. Хлоридные комплексы рутения (IV) в растворах / В. И. Шленская, А. А. Бирюков, В. М. Кадомцева // Журн. неорган. химии. – 1972. – Т. 17, № 4. – С. 1104–1110.
27. Bernhard P. Synthesis and properties of substituted ruthenium aqua complexes / P. Bernhard, H. Lenhmann, A. Luci // J. Chem. Soc. : Chem. Comm. – 1981. – Vol. 109. – P. 1216–1217.
28. Mercer E. E. Hexa-aquoruthenium (II) / E. E. Mercer, R. R. Buckley // Inorg. Chem. – 1965. – Vol. 4, № 12. – P. 1692–1695.

Статтю подано до редколегії
24.10.2011 р.