

Synthese von Ruthenium(III)-chlorid

Rutheniumtrichlorid ist eine gute Ausgangsverbindung zur Darstellung anderer Rutheniumverbindungen und -komplexe. Normalerweise wird es durch Reaktion von Ruthenium(VIII)-oxid mit Salzsäure hergestellt, was wegen der Gefahren von RuO_4 jedoch schwierig zu bewerkstelligen ist. Es lässt sich aber auch aus frisch gefälltem Rutheniumdioxid darstellen, welches leicht aus nahezu allen gängigen Rutheniumverbindungen und auch elementarem Ruthenium gewonnen werden kann.

Geräte:

Eisentiegel, Brenner, Tiegelzange, Glasstab, Bechergläser, Erlenmeyerkolben, Magnetheizrührer, Rührfisch, Filtrationszubehör

Chemikalien:

Ruthenium(IV)-oxid, wasserfrei (Xi)



(alternativ Rutheniumpulver)

Natriumhydroxid (C)



Kaliumchlorat (N, O, Xn)



(alternativ Kaliumnitrat)

Ethanol (94 %), vergällt (F)



Salzsäure (30 %) (C)



Wasser



Durchführung:

1 g Rutheniumdioxid wird mit 4 g Natriumhydroxid und 4 g Kaliumchlorat vermischt und in einem Eisentiegel erhitzt.¹ Anfangs entweicht unter leichtem Aufschäumen etwas Wasserdampf, woraufhin die Mischung schmilzt und eine dünnflüssige Suspension bildet. Unter weiterem kräftigen Erwärmen wird gut umhergeschwenkt, wobei die Schaumbildung erneut stark zunimmt. Dabei kann der schwarze Schaum 70 bis 110 ml Volumen einnehmen, sodass das Erhitzen ggf. kurzzeitig unterbrochen werden muss. Nach einigen Minuten fällt der Schaum in sich zusammen und man lässt abkühlen. Die erkaltete Masse wird mit 70 ml Wasser unter Umrühren mit einem Glasstab gelöst, die stark basische Ruthenat-Lösung in ein Vorratsgefäß überführt und dieses luftdicht verschlossen. Die Prozedur wird noch zweimal mit je 1 g RuO₂ wiederholt und alle Ruthenat-Lösungen vereinigt. Falls ein schwarzer Bodensatz vorhanden ist, wird abdekantiert, der Bodensatz noch zweimal mit je 50 ml Wasser resuspendiert, mit 10 ml Ethanol versetzt, um noch vorhandenes Ruthenat zu reduzieren, und filtriert. Das ungelöste Material besteht aus nicht umgesetztem Rutheniumdioxid (ca. 5-30 % der eingesetzten Menge) und wird wie beschrieben nochmals mit einer Chlorat-Hydroxid-Schmelze aufgeschlossen, sodass insgesamt 3 g Rutheniumdioxid quantitativ zu Ruthenat umgewandelt werden.

Zu den vereinigten Ruthenat-Lösungen werden unter Rühren 30 ml Ethanol gegeben, woraufhin sich die tiefrote Lösung sofort schwarz färbt und hydratisiertes Rutheniumdioxid ausfällt. Man lässt stehen, dekantiert den farblosen, klaren Überstand ab, filtriert die Suspension und wäscht sie mit dest. Wasser bis das Waschwasser nicht mehr basisch ist. Der Filterkuchen wird zwischen Filterpapier gut ausgepresst und an der Luft bei Raumtemperatur getrocknet.

Ausbeute: 2,82 g RuO₂ · x H₂O (x = ca. 2-4)

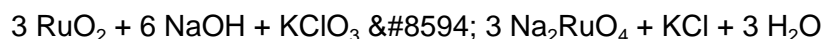
Das getrocknete hydratisierte Rutheniumdioxid wird in einen 100 ml-Erlenmeyerkolben überführt und mit 10 ml 30%iger Salzsäure übergossen.² Die Salzsäure wird unter Rühren vorsichtig bis zur Trockne abgeraucht, indem die Temperatur langsam auf bis zu 200 °C erhöht wird. Man lässt das schwarze, hygroskopische Produkt abkühlen und überführt es in ein luftdichtes Vorratsgefäß.

Ausbeute: 3,64 g schwarzes, metallisch glänzendes Rutheniumtrichlorid-Hydrat

Wegen der unklaren Hydratationsstufen des Ausgangsmaterials, Zwischenprodukts und Endprodukts (sowie dessen unklarer stöchiometrischer Zusammensetzung, s.u.) kann keine genaue prozentuale Ausbeute angegeben werden. Unter der Annahme von völlig wasserfreiem Ausgangsmaterial und reinem Ru(OH)Cl₃ als Produkt liegt die Ausbeute bei 72 %.

Erklärung:

Käufliches Rutheniumdioxid ist meist wasserfrei oder nur gering hydratisiert. Diese Handelsformen sind säureunlöslich (sog. „inaktives“ RuO₂) und müssen mit einer Oxidationsschmelze aufgeschlossen werden:



Neben Chloraten eignen sich auch Nitrate²

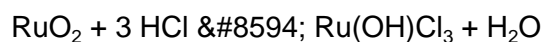
, wobei jedoch länger und kräftiger erhitzt werden muss. Feinverteiltes hydratisiertes RuO_2 lässt sich außerdem mit starken Oxidationsmitteln, z.B. Hypochlorit oder Persulfat, in basischer Lösung zum Ruthenat oxidieren, wobei die Oxidationsmittel jedoch leicht katalytisch zersetzt werden und deshalb in sehr großem Überschuss eingesetzt werden müssen. Auch elementares Ruthenium (Pulver oder Sücke) lässt sich auf diese Weise aufschließen, wobei besser Kaliumnitrat statt -chlorat verwendet wird. Das gelöste Ruthenat ist nur im stark basischen Milieu stabil, sonst tritt Disproportionierung zu Perruthenat und Rutheniumdioxid ein.³ Kohlendioxid aus der Luft neutralisiert überschüssige Lauge in der Lösung, sodass Luftzutritt bei längerer Lagerung vermieden werden muss. Andernfalls bilden sich schwarze Ablagerungen von RuO_2 an den Gefäßwänden, die jedoch mit 5%iger Hypochlorit-Lösung entfernt werden können.

Ruthenate sind starke Oxidationsmittel und reagieren mit vielen organischen Stoffen (auch Filterpapier!) unter sofortiger Reduktion zu RuO_2 , das in Anwesenheit von Wasser hydratisiert wird. Reaktion mit Ethanol als Reduktionsmittel:



Das gebildete Ethanal kann auch weiter zu Essigsäure oxidiert werden.

So gebildetes hydratisiertes Rutheniumdioxid ist sehr reaktiv („aktives“ RuO_2). Es löst sich in im Gegensatz zu käuflichem RuO_2 leicht in siedender, konzentrierter Salzsäure. Dabei entsteht vorwiegend ein 4-wertiges Hydroxychlorid:



Diese Verbindung macht den Hauptbestandteil von käuflichem „wasserlöslichen“ RuCl_3 aus.⁴ Daneben sind noch andere Oxy- und Hydroxychloride verschiedener Oxidationsstufen (vermutlich hauptsächlich Ru(III) und Ru(IV)) enthalten, so dass „ RuCl_3 “ nur eine vereinfachte Summenformel darstellt.⁵ Der Unterschied zu reinem RuCl_3 ist die gute Löslichkeit in Wasser und in einigen organischen Lösungsmitteln.

Die geringe Ausbeute liegt an Verlusten durch Anhaften an Filterpapier (kann durch Verbrennen und nochmaliges Aufschließen des zurückbleibenden RuO_2 recycelt werden) und ist auch damit zu erklären, dass das Ausgangsmaterial wahrscheinlich nicht völlig wasserfrei war. Wenn das Ausgangsmaterial zu 100 % aufgeschlossen wird, ist auch eine nahezu quantitative Ausbeute zu erwarten.

Der Nachteil dieser Darstellungsvariante liegt darin, dass beim Fällen des $\text{RuO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ Alkalispuren adsorbiert werden können, sodass das Produkt mit Alkalichlorid verunreinigt ist.

Entsorgung:

Das Rutheniumchlorid wird aufbewahrt oder zum Schwermetallabfall gegeben.

Bilder:



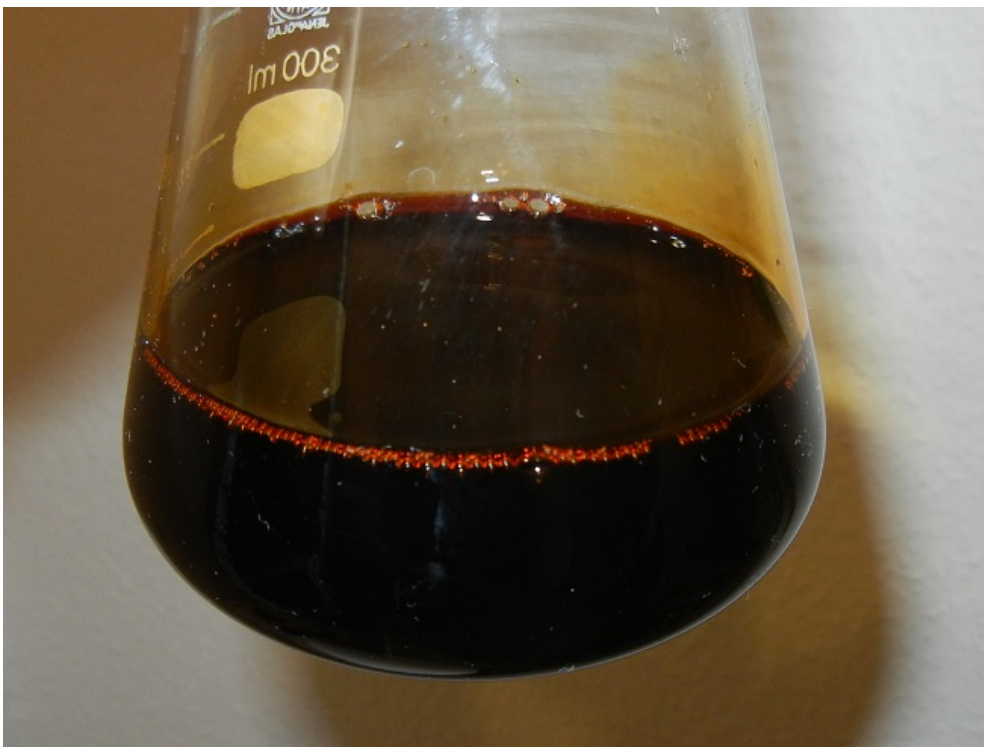
Die Edukte für den Oxidationsaufschluss



Aufschluss im Eisentiegel



erkaltete Mischung



Ruthenat-Lösung



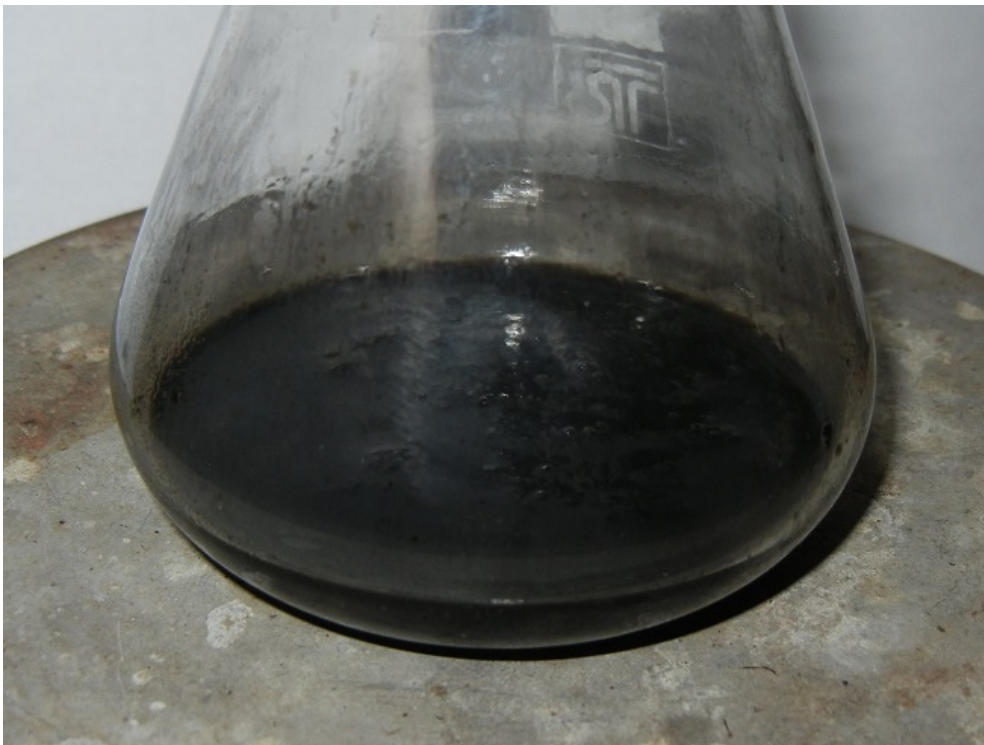
RuO₂-Suspension nach Fälln mit Ethanol



abfiltriertes hydratisiertes Rutheniumdioxid



getrocknetes $\text{RuO}_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$



Suspension von hydratisiertem Rutheniumdioxid in Salzsäure



Abrauchen



Rutheniumtrichlorid

Literatur:

[1] A. Haines (1988) Methods for Oxidation of Organic Compounds: Alcohols, Alcohol Derivatives, Alky Halides, Nitroalkanes, Alkyl Azides, Carbonyl Compounds Hydroxyarenes and Aminoarenes. Academic Press, S 62. ISBN 0-12-315502-9 (Google-Buchvorschau)

[2] A. Stalder (1953) Über die Reduktion von Alkalicarbonaten mit Wasserstoff (Dissertation). Juris-Verlag Zürich, S. 66-67 (

Volltext)

[3] E.A. Seddon & K.R. Seddon (1984) The Chemistry of Ruthenium. Elsevier, S. 73. ISBN 0-444-42375-3 (Google-Buchvorschau)

[4] H. Remy & A. Lührs (1929) Über Ruthenhydroxytrichlorid, Ruthentetrachlorid und Ruthentrichlorid. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft A/B, 62, 200-209.
<http://dx.doi.org/10.1002/cber.19290620128>

[5] S. Cotton (1997) Chemistry of Precious Metals. Springer, S. 3. ISBN 978-0-7514-0413-5 (Google-Buchvorschau)