

FLÜCHTIGKEIT VON RUTHENIUM BEIM ERWÄRMEN DER TROCKENRÜCKSTÄNDE EINIGER RUTHENIUMSALZE IN GEGENWART VON PHOSPHATEN UND VON SALPETERSÄURE

Z. HÖLGYE

Institut für Arbeitshygiene der Uranindustrie, Píbram

Eingegangen am 21. September 1971

Beim Erwärmen der Trockenrückstände von Gemischen wäßriger Lösungen einiger Rutheniumsalze mit Phosphaten und Salpetersäure auf Temperaturen oberhalb von 300°C kommt es zur Verflüchtigung von RuO₄, die von der Nitrat- und Phosphatkonzentration, ferner vom pH-Wert der Ausgangslösung und von der Glüh Temperatur abhängt. Oberhalb von pH 8 und unterhalb von 300°C wird keine Rutheniumverflüchtigung beobachtet.

Bei der Verfolgung der Flüchtigkeit von Mikro- und Milligrammengen von Ruthenium gelegentlich der Mineralisierung von biologischem Material mittels Salpetersäure haben wir mehrfach quantitative Rutheniumverflüchtigung beobachtet. Beim Kochen des biologischen Materials mit Salpetersäure werden lediglich 2–5% Ruthenium verflüchtigt, aber beim Erwärmen des aus solchen Gemisch zubereiteten Trockengutes oberhalb von 300°C verflüchtigt sich der verbleibende Hauptanteil des Rutheniums restlos. Bei Untersuchung dieser Erscheinung wurde festgestellt, daß die Rutheniumflüchtigkeit weitgehend durch die Anwesenheit von Nitraten und Phosphaten beeinflußt wird. Es ist bekannt, daß die flüchtige Rutheniumform RuO₄ ist, das durch Rutheniumoxydation aus niedrigeren Oxydationsstufen durch Einwirkung von sämtlichen starken Oxydationsmitteln in Lösungen geeigneter Zusammensetzung entsteht¹. Die spontane Bildung von RuO₄ bei Erwärmen auf 550°C von Trockenrückständen der Lösungen verschiedener Rutheniumverbindungen ggf. in Gegenwart verschiedener anorganischer Verbindungen ist bisher nicht beschrieben worden.

In dieser Arbeit haben wir uns mit der Bildung von RuO₄ beim Erwärmen der Trockenrückstände wäßriger Lösungen einiger Rutheniumsalze in Gegenwart von Phosphaten und von Salpetersäure befaßt. Dabei wurde der Einfluß des gegenseitigen Verhältnisses dieser Beimengungen, des pH-Wertes der Ausgangslösungen, anderer Anionen und der Temperatur auf die Bildung von RuO₄ verfolgt.

EXPERIMENTELLER TEIL

In 15 ml Porzellantiegel wurden einzelne Lösungen abgemessen und nach Einstellung des gewünschten Säuregrades und Ergänzung zu 10 ml wurde das Gemisch unter Infralampe zur Trockene abgedampft. Die Tiegel samt Trockenrückstand wurden nachher in ein Ende einer Röhre vom Durchmesser 50 mm und Länge 500 mm gestellt und das andere Ende der Röhre mit einigen hintereinander gestellten Waschflaschen mit 6M-NaOH und zuletzt mit Wasserstrahl-

pumpe verbunden. Die Mündung der Röhre wurde nach Einlegen des Tiegels mit einem Asbestring verschlossen, der mit einer kleinen Zentralbohrung zwecks Durchsaugen von Luft versehen war. Die Röhre wurde in einen Muffelofen eingelegt, die Temperatur in der Nähe des Tiegels wurde mittels eines Thermopaars gemessen. Das durch die durchgesaugte Luft mitgerissene RuO_4 wurde in der alkalischen Waschlösung aufgefangen.

Bei der Untersuchung der Rutheniumverflüchtigung wurden einerseits trägerfreies ^{106}Ru , andererseits Makromengen von inaktivem Ru als Nitrat, Chlorid und Nitrosylnitrat, durchweg mit ^{106}Ru markiert, verwendet. Die nachstehend angeführten Ergebnisse sind durchweg Mittelwerte von 4–7 Versuchen. Rutheniumnitrat wurde durch Absorption von RuO_4 in 4M-HNO_3 in Gegenwart² von H_2O_2 , Chloride durch Absorption von RuO_4 in 9M-HCl (s.¹), und das Nitrosylnitrat durch Reduktion von RuO_4 im Medium von mit Stickoxiden gesättigter Salpetersäure³ dargestellt. RuO_4 wurde aus Rutheniummetall durch alkalische Oxydationsschmelze und nachfolgende Oxydation des wäßrigen Auszuges mittels Peroxydisulfat zubereitet. Die Menge des abdestillierten Ru wurde radiometrisch durch Messen der Radioaktivität von ^{106}Ru in den Trockenrückständen vor und nach erfolgtem Glühen ermittelt.

ERGEBNISSE

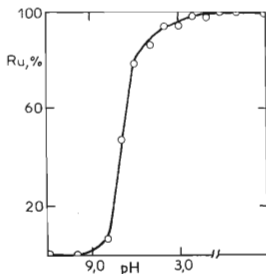
Beim Glühen der Trockenrückstände von trägerfreiem ^{106}Ru auf 500°C binnen 60 min in Gegenwart von Natriumchlorid, -nitrat und -sulfat, bzw. auch in Gegenwart von entsprechender freier Säure verflüchtigen sich 50–90% der Ausgangsaktivität. Bei ähnlichen Versuchen mit $50\ \mu\text{g}$ Ru wurde kein Rutheniumverlust im geglühten Rückstand beobachtet. Ebenfalls wurde kein Verlust beobachtet, wenn Trockenrückstände der Lösungen von trägerfreiem ^{106}Ru und Phosphat, ferner von trägerfreiem ^{106}Ru , Phosphat, Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure geglüht wurden. Dagegen verflüchtigt sich sämtliches Ru, wenn Trockenrückstände von trägerfreiem ^{106}Ru in Gegenwart von Phosphat und Salpetersäure oder von Mikrogrammengen Ruthenium unter ähnlichen Bedingungen geglüht werden. Trägerfreies ^{106}Ru und Mikrogrammengen Ruthenium verflüchtigen sich restlos auch beim Glühen der Trockenrückstände in Gegenwart von Natriumphosphat und -nitrat. Die Flüchtigleit

⊗

Abb. 1

Abhängigkeit der Rutheniumflüchtigkeit (% der Ausgangsmenge) vom pH-Wert bzw. von der Säurekonzentration der Ausgangslösung

Ausgangslösung: $0,05\text{M-Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\ \text{H}_2\text{O}$, $0,25\text{M-NaNO}_3$, $5 \cdot 10^{-5}\text{M-Ru}$ (Nitrat); 20 min Glühen bei 500°C .



hängt vom pH-Wert der Ausgangslösung ab (Abb. 1). Dergleiche Verlauf der Flüchtigkeit wurde auch für trägerfreies ^{106}Ru und $500\ \mu\text{g Ru}$ gefunden.

In Abb. 2 wird die Abhängigkeit der Rutheniumverflüchtigung von der Glüh-temperatur veranschaulicht. Unterhalb von 250°C wurde keine Flüchtigkeit beobachtet, während oberhalb von 400°C sämtliches Ruthenium abdestilliert. Der Verlauf der Verflüchtigung hängt von der Gesamtrutheniummenge in Grenzen trägerfreies ^{106}Ru – $500\ \mu\text{g Ru}$ nicht ab. In Abb. 2 wird auch die Abhängigkeit der Rutheniumverflüchtigung aus dem Mineralisat von 100 ml Harn von der Glüh-temperatur wiedergegeben. Der Harn wurde vorerst mit $10\ \text{ml}$ einer $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ Rutheniumnitratlösung versetzt. Der übereinstimmende Verlauf beider Kurven ist gut ersichtlich. Aus Abb. 3 ist zu ersehen, daß die zur 95–100% Rutheniumverflüchtigung benötigte Zeit mit ansteigender Temperatur sich wesentlich verkürzt, von 30 min bei 350°C auf 4 min bei 500°C . Dieselbe Abhängigkeit wurde auch für trägerfreies ^{106}Ru und für $500\ \mu\text{g Ru}$ beobachtet. Mit ansteigender Phosphatmenge nimmt auch die Menge des verflüchtigten Rutheniums zu, wie aus Abb. 4 zu ersehen ist. Aus dem übereinstimmenden Verlauf der mittleren Bereiche der Kurven 2–4 dieser Abbildung läßt sich auf konstantes Verhältnis PO_4/Ru zwischen der Phosphatkonzentration in der Ausgangslösung und der Menge des verflüchtigten Rutheniums schließen, das sich in Grenzen 13–17 unter den angeführten Versuchsbedingungen bewegt. In Abb. 5 ist die Abhängigkeit der Rutheniumflüchtigkeit von der Ausgangskonzentration der Salpetersäure wiedergegeben. Bei diesen Versuchen wurde Rutheniumchlorid benutzt. Es läßt sich annehmen, daß die zur Verflüchtigung einer be-

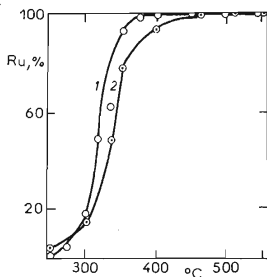


ABB. 2

Abhängigkeit der Rutheniumflüchtigkeit von der Glüh-temperatur

Ausgangslösung: $10,05\text{M-Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; 1M-HNO_3 ; $5 \cdot 10^{-5}\text{M-Ru}$ (Nitrat); 2 Harn mit Rutheniumzusatz. Durchweg 20 min ge-
glüht.

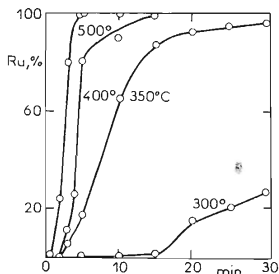


ABB. 3

Abhängigkeit der Rutheniumflüchtigkeit von der Glühdauer bei variiertem Temperatur

Ausgangslösung wie Abb. 2 (Kurve 1).

stimmten Rutheniummenge benötigte Salpetersäuremenge von der Konzentration der Chloridionen abhängt. Bei der Ausgangskonzentration von Salpetersäure 0,01 mol/l wurde mit 5–100 µg Ru keine Verflüchtigung beobachtet und der Trockenrückstand war gelb sowohl vor als auch nach erfolgtem Glühen.

Die Gegenwart von Sulfat- und Chloridionen in Ausgangslösung beeinflusst die Rutheniumflüchtigkeit. Der Einfluß beider Ionen wurde am Beispiel der Ausgangslösung von Zusammensetzung $5 \cdot 10^{-5} \text{M}$ Rutheniumnitrat; $0,05\text{M-Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$; $0,5\text{M-HNO}_3$ untersucht. Bis zur Konzentration 0,04M beeinflusst die Schwefelsäure die Rutheniumflüchtigkeit nicht, oberhalb dieser Konzentration nimmt die Flüchtigkeit ab, im Falle von $0,4\text{M-H}_2\text{SO}_4$ wurde keine Rutheniumverflüchtigung beobachtet. Im Falle der Chlorwasserstoffsäure wird eine Flüchtigkeitsverminderung erst oberhalb von $6,5\text{M-HCl}$ beobachtet, bei $7,8\text{M-HCl}$ wird die Verflüchtigung vollständig vermieden, der Rückstand ist gelb. Der Trockenrückstand nach Abdampfen der Lösungen von Natriumphosphat, Rutheniumsalz und Salpetersäure war durchweg braun bis braunschwarz, je nach der Rutheniummenge, nach erfolgtem Glühen bei vollständiger Rutheniumverflüchtigung war der Rückstand weiß. Der Trockenrückstand vor dem Glühen ist in Wasser unter Bildung von dunkelbrauner Lösung gut löslich. Nach Zusatz von konzentrierter Chlorwasserstoffsäure werden derartige Lösungen gelb. Auch beim Glühen der Trockenrückstände der Lösungen von Rutheniumnitrosylnitrat ($8 \cdot 10^{-6} - 8 \cdot 10^{-4} \text{M}$), Phosphat ($0,05\text{M-Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$) und Salpetersäure

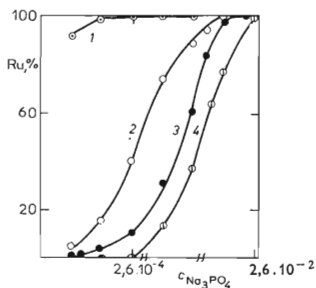


ABB. 4

Abhängigkeit der Rutheniumflüchtigkeit von der Phosphatkonzentration (mol/l) bei variiertem Rutheniumkonzentration

20 min Glühen bei 500°C , Ausgangslösung 1M-HNO_3 , Ru durchweg als Nitrat. Kurve 1 trägerfreies ^{106}Ru , $2 \cdot 5 \cdot 10^{-5}\text{M-Ru}$; 3 $2,5 \cdot 10^{-4}\text{M}$; 4 $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

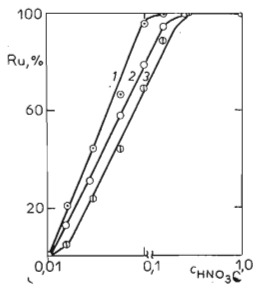


ABB. 5

Abhängigkeit der Rutheniumflüchtigkeit von der Salpetersäurekonzentration (mol/l) in der Ausgangslösung

20 min Glühen bei 500°C , Ausgangslösung: $0,05\text{M-Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$; c_{Ru} (Chlorid): 1 $5 \cdot 10^{-6}\text{M}$, 2 $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$, 3 $5 \cdot 10^{-4}\text{M}$.

(0,5M) läßt sich nach 20 min bei 500°C das Ruthenium vollständig verflüchtigen. Das beim Glühen entstehende RuO_4 kondensiert zum Teil am kälteren Ende der Röhre, zum Teil geht es bis in die alkalische Waschlösung über.

DISKUSSION

Wir setzen voraus, daß das RuO_4 beim Glühen des Trockenrückstandes wäßriger Lösung von Rutheniumsalzen, Phosphaten und Salpetersäure im Laufe der thermischen Zersetzung der beim Abdampfen entstandenen Rutheniumverbindung durch Oxydation gebildet wird. Es handelt sich wohl um eine Komplexverbindung von Ruthenium mit Phosphat- und Nitrationen. Beim Erwärmen auf Temperaturen oberhalb von 300°C übergehen die Phosphationen auf Pyrophosphationen und Nitrate bilden Stickoxide, die das Ruthenium oxydieren.

Zur Bildung des flüchtigen RuO_4 kommt es, wenn der pH-Wert der Ausgangslösung unterhalb von 7 liegt und wenn die Ionen HPO_4^{2-} bzw. H_2PO_4^- durch Erwärmen zu Pyrophosphationen dehydratisiert werden können. Zum Gegenteil wird kein RuO_4 oberhalb von pH 8 gebildet, wenn die Ausgangslösung lediglich PO_4^{3-} -Ionen enthält. Gemäß den früheren Literaturangaben werden die Verbindungen $\text{RuNO}(\text{OH})_3$, $\text{K}_3[\text{Ru}_2\text{H}_2(\text{HO}_2)_7] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2[\text{RuNO}(\text{NO}_2)\text{OH}]$ (s.¹) bzw. $\text{K}_2[\text{RuNOCl}_5]$ (s.⁴) in Umgebung von 350°C unter Freisetzung von Stickoxiden und unter Bildung von schwarzen Rutheniumoxiden zersetzt. Aus der Abhängigkeit der Rutheniumflüchtigkeit von der Glühtemperatur der Trockenrückstände ist zu ersehen, daß es eben bei dieser Temperatur zur vollständigen Rutheniumverflüchtigung in 20 min kommt. Bereits bei 320°C macht sich die Bildung von braunen Gasen bemerkbar. Gegenwart der Ionen Cl^- und SO_4^{2-} in der Ausgangslösung beeinflußt die Rutheniumflüchtigkeit. In Gegenwart von überschüssiger Chlorwasserstoffsäure werden im Komplex wahrscheinlich die Ionen NO_3^- durch Cl^- ersetzt. Gegenwart von H_2SO_4 hat die Zersetzung der Salpetersäure während des Abdampfens zur Folge.

Vom Gesichtspunkte der Radiationshygiene könnten die beschriebenen Ergebnisse bei Analysen des biologischen Materials auf Radioruthenium von Wichtigkeit sein. In den Kernzentren kommt es oft zur inneren Kontamination durch Radioruthenium. Da das biologische Material Phosphate enthält, sollte unserer Meinung nach zur Mineralisierung des biologischen Materials Salpetersäure nicht benutzt werden, wenn der Vorgang das Erwärmen der festen Phase auf Temperaturen oberhalb von 200°C erfordert.

LITERATUR

1. Zvjaginev O. E., Kolbin I. N., Avtokratova T. D., Gorjunov A. A.: *Chimija Rutenija*. Izd. Akad. Nauk, Moskau 1965.
2. Anderson J. S., McConnell J. D. M.: *J. Inorg. Nucl. Chem. J*, 371 (1955).
3. Martin F. S.: *Chem. Ind. (London) 1953*, 824.
4. Dobry A., Quang C. H.: *J. Chem. Phys.* 36, 296 (1939).

Übersetzt von Z. Veselská.