酸素橋により連結されたニトラトニトロシルルテニウム 複核錯体の水溶液中での化学的挙動

石山稔雄, 松村 隆

大阪府立放射線中央研究所

堺市新家町704

1971年6月1日 受理

酸素橋により連結されたニトラトニトロシルルテニウム複核錯体の硝酸ナトリウムを含む中性水溶液中での化学的挙動を調べた。このような複核錯体は有機溶媒抽出による核燃料再処理過程においてもつくられるであろうといわれており、簡単のために以前から (Ru-O-Ru) nitrate と呼ばれている。実験の結果つぎのようなことが明らかとなった。(Ru-O-Ru) nitrate が分解すると一部分は沈殿するが、他の一部分については Ru に配位している NO^+ が空気酸化されて NO_2^- または NO_3^- に変わり、酸素橋が切断されて1分子の水が配位したルテニル錯体となる。その組成については元素分析、分子量、赤外線吸収スペクトルおよびモル伝導度の測定から、 $[\text{RuO}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]^-$ で示される陰イオン錯体であることが明らかとなった。

1. 緒 言

ルテニウムは核燃料再処理廃液中に多量含まれており、その除染はきわめて困難であるとされている。その理由はルテニウムの水溶液中での化学的挙動がきわめて複雑であるからである。従来から報告されている放射性廃水中のルテニウム化合物の化学的形態にはつぎの4つがあげられる¹⁾。(1) RuNO ニトラト錯体、(2) RuNO ニトロ錯体、(3) 錯体を形成していない RuNO^{3+} イオン、(4) (Ru-O-Ru) nitrate 複核錯体。Fletcher ら²⁾ は酸素橋により連結されたニトラトニトロシルルテニウム複核錯体は四塩化炭素中において四酸化ルテニウムと一酸化窒素とが反応することにより得られ、そしてまたこのような複核錯体は有機溶媒抽出による核燃料再処理過程で、 RuO_4 と NO との反応によってもつくられるであろうということを報告している。この複核錯体は簡単のために (Ru-O-Ru) nitrate と呼ばれており、その組成式および化学式はそれぞれ $\text{Ru}_2\text{N}_6\text{O}_{15}$ および $[\text{RuO}_2(\text{NO})_2\text{NO}_3]_2\text{O}$ で与えられている³⁾。この (Ru-O-Ru) nitrate はきわめて不安定で、その水溶液は弱酸性を呈し、また強酸性溶液中では次式のような反応により分解して、ニトロシルルテニウムイオン、硝酸および亜硝酸となり、酸素が発生することが Fletcher ら³⁾ により報告されている。

$$[\text{RuO}_2(\text{NO})_2\text{NO}_3]_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{RuNO}^{3+} + x\text{HNO}_3 + y\text{HNO}_2 + z\text{O}_2$$
 一般に硝酸々性の廃水を中和した場合、廃水中には多量の硝酸ナトリウムが含まれる。このように硝酸ナトリウムを多量含む中性水溶液中での (Ru-O-Ru) nitrate の分解生成物の単離と確認はま

だなされていない。前報^{4), 5)}では ^{106}Ru で標識化した (Ru-O-Ru) nitrate は中性水溶液中において Cl 型陰イオン交換体にきわめて効果的に吸着されることを報告した。この場合には (Ru-O-Ru) nitrate が分解して一種の陰イオン錯体が形成されているのではないかと推測した。本報ではこのような硝酸ナトリウムを含む中性水溶液中での (Ru-O-Ru) nitrate の化学的挙動を明らかにするために、その分解生成物として1つの新しいアコルテニル錯体を単離し、元素分析、分子量、赤外線吸収スペクトルおよびモル伝導度の測定によりその化学的性質を調べた結果を報告する。

2. 実験方法

2.1 試 薬

三塩化ルテニウム、 $\text{RuCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (三津和化学 K K 製特級試薬) はそのまま使用した。四塩化炭素は甲田⁶⁾ が報告した方法に従って精製したものを使用した。市販のメタノールについてはマグネシウム粉末とヨウ素で十分乾燥した。また硝酸ナトリウムは和光純薬 K K 製特級試薬をそのまま使用した。

2.2 (Ru-O-Ru) nitrate の水溶液中での分解生成物の単離方法ならびにその分析結果

四酸化ルテニウムの四塩化炭素溶液は Shiloh ら⁷⁾ により報告された方法により調製した。(Ru-O-Ru) nitrate の橙褐色粉末は Fletcher ら²⁾ が報告した方法に従い合成した。この化合物は元素分析から Fletcher らにより報告されたものと同じく $\text{Ru}_2\text{N}_6\text{O}_{15}$ の組成をもつ化合物であることが確認された。このようにして

調製した1 gの(Ru-O-Ru) nitrateの粉末を約100 mlの蒸留水に溶かし、室温で数時間放置してから不溶物をロ別する。ロ液は弱酸性を呈する。このロ液にあらかじめ炭酸ガスを除いた0.1Nの水酸化ナトリウム標準溶液を滴下してpH=6.0に調整した。生じた灰褐色の沈殿をロ別し、得られた中性ロ液に約2 gの硝酸ナトリウムを加えて湯浴上で蒸発乾固する。得られた淡赤褐色の残さに少量のメタノールを加えて(Ru-O-Ru) nitrateの分解生成物を抽出する。この操作を数回繰り返して過剰の硝酸ナトリウムを除き再結晶する。赤褐色の結晶が得られた。このような(Ru-O-Ru) nitrateの分解生成物の単離方法をTable 1にと

Table 1 Schematic diagram of the isolation procedure of a decomposition product from (Ru-O-Ru) nitrate aqueous solution

りまとめた。このようにして単離された新化合物の収率は出発物質の四酸化ルテニウムを基準にして18.3%であった。この新化合物は四塩化炭素、ベンゼン、エーテルおよびジオキサンには溶けないが、水、メタノール、エタノール、アセトンおよび酢酸には可溶である。この化合物中に含まれているルテニウムは向田ら⁸⁾が報告した方法により定量された。また結晶水については前報⁹⁾と同様に示差熱分析によりその有無を確認し、熱天秤による重量減少量からそれを定量した。分子量については、まず新化合物を110°Cにて約24時間

加熱後吸引乾燥して無水物を精製した。このような操作を加えても化合物の構造は不変であることが赤外線吸収スペクトルから確認された。このようにして得られた無水物をメタノールに溶かし、柴山科学器械KK製蒸気浸透圧計を用いて分子量を測定した。

実測値: Ru, 27.45; H, 1.14; N, 11.73; H₂O, 4.73%; 分子量 380。Na[RuO₂(NO₂)(NO₃)₂H₂O]·H₂Oとしての計算値: Ru, 27.90; H, 1.10; N, 11.60; H₂O, 4.97%; 分子量, 362。

2.3 赤外線吸収スペクトル

得られた新化合物の赤外線吸収スペクトルを日本分光KK製IR-S型赤外線分光光度計を用い、KBr錠剤法により測定した。またこの化合物に含まれている配位水を確認するため、前もって110°Cで約24時間加熱した試料について測定を行なった。一方、pH≤8.5の微アルカリ性に調整した重水に試料を溶かし、室温で数日間放置して重水置換した試料についても同様に測定を行なった。

2.4 モル伝導度

モル伝導度の測定には柳本製作所製MY-7型電気伝導度測定装置を用いた。測定試料を25mlの伝導度測定用水に溶かし、液温を25°Cに調整して10⁻²~10⁻³ mol/lの濃度範囲で数回測定を行なった。

3. 実験結果および考察

3.1 新化合物の化学組成

元素分析の結果から(Ru-O-Ru) nitrateの中性水溶液中での分解生成物について、Ru:H:Nの比は1:4:3であることがわかった。また分子量測定の結果、この化合物は単核錯体であった。また熱分析の結果から1分子の結晶水が含まれていることがわかった。

3.2 赤外線吸収スペクトル

得られた新化合物の赤外線吸収スペクトルをFig. 1 (Curve I)に示す。これによると3440と1640cm⁻¹において配位水の伸縮振動および変角振動に由来する吸収帯がそれぞれ認められた。また1525と1510および1292と1265cm⁻¹にみられる吸収帯の位置および形が[Pd(NO₃)₂ bipy]^{10), 11)}およびcis-UO₂(NO₃)₂·3H₂O^{12), 13)}におけるNO₃の伸縮振動による吸収帯のそれと類似していることから、これら4つの吸収帯はRuに配位したNO₃の伸縮振動によるものと考えられる。また1425, 1395および1335cm⁻¹にみられる吸収帯はい

Fig. 1 Infrared absorption spectra.

Curve I: $\text{Na}[\text{RuO}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$,Curve II: $\text{Na}[\text{RuO}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)_2\text{D}_2\text{O}]$

ずれも配位した NO_2 の伸縮振動に由来するものであり、 835cm^{-1} にみられる吸収帯は NO_2 の変角振動に由来するものと考えられる。また $\text{O}=\text{Ru}=\text{O}$ の伸縮振動に由来する吸収が 845cm^{-1} において認められた。このような $\text{O}=\text{M}=\text{O}$ による吸収は $\text{Cs}_2[\text{OsO}_2(\text{CN})_4]$ では 830cm^{-1} に、 $\text{K}_2[\text{OsO}_2(\text{OH})_4]$ では 790cm^{-1} においてそれぞれ確認されている¹⁴⁾。また本研究において単離された新化合物には RuNO に基づく吸収が認められていない。一方、 $\text{Ru}_2\text{N}_6\text{O}_{15}$ で表わされる $(\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru})$ nitrate では、Fletcher¹⁵⁾ が報告しているように RuNO に基づく吸収が 1976cm^{-1} および 968cm^{-1} において認められているが、 Ru に配位した NO_2 に基づく吸収は認められていない。また NO_3 に基づく強い吸収が 1543 および 1276cm^{-1} において認められている。この事実から元の複核錯体、 $[\text{RuO}_2(\text{NO})_2\text{NO}_3]_2\text{O}$ において、 Ru に配位している NO は中性水溶液中で錯体が分解するさいに空気酸化されて NO_2 または NO_3 に変わったものと考えられる。Meyer ら^{16), 17)} は $[\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{NO})\text{Cl}]^{2+} + \text{OH}^- \rightarrow [\text{Ru}(\text{bipy})_2(\text{NO}_2)\text{Cl}]$ の反応においても同様な現象がおこることを確認している。

重水で置換した化合物 (Fig. 1, Curve II) では Curve I において観測されている 3440 および 1640cm^{-1} の吸収が消失して 2540 および 1255cm^{-1} にそれぞれ新しい強い吸収が出現している。この事実から、本化合物の Ru には水が配位していることが確認された。

3.3 新化合物のモル伝導度

新化合物のモル伝導度を測定した結果、その平均値は $123.4\text{ohm}^{-1}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ であった。この値から $(\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru})$ nitrate の中性水溶液中での分解により得られた新化合物は 1 : 1 型電解質であることが明らかとな

った。

3.4 Ru の酸化数

四塩化炭素中において RuO_4 と NO ガスとの反応により形成される複核錯体が Fletcher ら³⁾ がさきに報告しているように $[\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NO})_2\text{NO}_3]_2\text{O}$ で表わされる構造をとっているとすればこの複核錯体の分解反応により Ru は 4 価から 6 価に酸化されたことになる。Brown ら¹⁾ はさきに RuNO ニトラト錯体は空気存在下で光化学反応をおこして部分的に酸化され、 $(\text{Ru}-\text{O}-\text{Ru})$ V-nitrate ができることを報告している。したがって $[\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NO})_2\text{NO}_3]_2\text{O}$ が空気存在する水溶液中において分解する場合においても同様に、 Ru が空気と光による酸化作用で 4 価から 6 価に酸化されるのではないかと推測される。このように RuO_4 と NO ガスが反応して形成される複核錯体、 $[\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NO})_2\text{NO}_3]_2\text{O}$ が NO_3 を含む中性水溶液中で分解して $[\text{Ru}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NO}_2)(\text{NO}_3)_2\text{H}_2\text{O}]^-$ で示されるルテニル錯陰イオンとなるという事実は Griffith¹⁴⁾ が報告している NO_2 を含む中性水溶液中での OsO_4 と NO ガスとの反応、 $6\text{NO}_2 + 2\text{OsO}_4 + 4\text{NO} + \text{H}_2\text{O} = 2[\text{Os}^{\text{VI}}\text{O}_2(\text{NO}_3)(\text{NO}_2)_3]^{2-} + 2\text{OH}^- + \text{N}_2\text{O}$ 、においてオスミル錯陰イオンができるという事実と類似している。

以上の結果、酸素橋により連結されたニトラトニトロシルルテニウム複核錯体の硝酸ナトリウムを含む中性水溶液中での化学的挙動は下記のようにまとめることができる。

本研究の一部は日本化学会第24年会、錯体化学部門において口頭発表した。

文 献

- 1) P.G.M. Brown, J.M. Fletcher, C.J. Hardy, J. Kennedy, D. Scargill, A. G. Wain, and J.L. Woodhead: AEC-R, **17**, 118 (1958)
- 2) J.M. Fletcher, I.L. Jenkins, F.M. Lever, F. S. Martin, A.R. Powell, and R. Todd: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **1**, 378 (1955)
- 3) F.S. Martin, J.M. Fletcher, P.G.M. Brown, and B.M. Gatehouse: *J. Chem. Soc.*, **1959**, 76
- 4) T. Ishiyama, T. Matsumura, and T. Mamu-

- ro: *Ann. Rep. Rad. Ctr. Osaka*, **6**, 33(1965)
- 5) 石山稔雄: *Radioisotopes*, **17**, 581 (1968)
 - 6) 甲田善生: 名古屋工業技術試験所報告, 第15巻 第5号 p.155 (1966)
 - 7) M. Shiloh, M. Givon, and K.S. Spiegler: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 103 (1963)
 - 8) 向田政男, 奥野久輝, 石森達二郎: 日本化学雑誌, 第86巻, 第6号, p.598 (1965)
 - 9) T. Ishiyama: *Ann. Rep. Rad. Ctr. Osaka*, **8**, 40 (1967)
 - 10) B.M. Gatehouse: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 75 (1958)
 - 11) B.M. Gatehouse, S.E. Livingstone, and R.S. Nyholm: *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4222
 - 12) L.H. Jone: *J. Chem. Phys.*, **23**, 2105 (1955)
 - 13) B. M. Gatehouse, and A. E. Comyns: *J. Chem. Soc.*, **1958**, 3965
 - 14) W.P. Griffith: *J. Chem. Soc.*, **1962**, 3248
 - 15) J.M. Fletcher: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **8**, 277 (1958)
 - 16) T.J. Meyer, J.B. Godwin, and N. Winterton: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **14**, 872(1970)
 - 17) J.B. Godwin, and T.J. Meyer: *Inorg. Chem.*, **10**, 471 (1971)

Abstract

The Chemical Behavior of Binuclear Oxygen-Bridged Nitratonitrosylruthenium Complex in an Aqueous Environment

Toshio ISHIYAMA and Takashi MATSUMURA

Radiation Center of Osaka Prefecture, Shinke-cho, Sakai, Osaka

The chemical behavior of binuclear oxygen-bridged nitratonitrosylruthenium complex was studied in neutral aqueous solution containing sodium nitrate. This binuclear complex has been referred to for convenience as (Ru-O-Ru) nitrate, and is formed in reactor fuel-reprocessing through solvent extraction. Following facts have been found.

- (1) Nitrosyl groups of the original binuclear complex change to nitro or nitrate group by air-oxidation.
- (2) A charge-negative mononuclear aquo-ruthenyl complex with nitro and nitrate groups is formed, presumably due to the decomposition and air-oxidation of (Ru-O-Ru) nitrate.

(Received June 1, 1971)