

MANUSCRIT DE LA 1ère THESE

50376

1967

33

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITE DE LILLE

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Guy NOWOGROCKI

Ingénieur E.N.S.C.L.

Licencié ès-Sciences

SUR LE COMPORTEMENT EN SOLUTION AQUEUSE

DES VALENCES SUPERIEURES DU RUTHENIUM.

[2de thèse : Polarographie par impulsions.]

Lille, 10 juillet 1967



SCD LILLE 1



D 030 272793 6

usage 34 dactyl

Le comportement chimique du ruthénium a été très étudié entre 1880 et 1930 : les principaux composés furent isolés dès cette époque et les grandes lignes de la chimie de cet élément ont été dégagées. Son manque d'intérêt pratique (quelques rares utilisations comme catalyseurs ou comme durcisseur d'alliages) et son prix élevé ont probablement contribué à limiter les recherches à son sujet.

Depuis une vingtaine d'années un fait nouveau est intervenu : la fission de l'uranium dans les réacteurs nucléaires produit des quantités notables des isotopes radioactifs  $^{103}\text{Ru}$  et  $^{106}\text{Ru}$  toujours très difficiles à séparer des autres produits de fission : ceci a causé un regain d'intérêt pour l'étude du ruthénium comme en témoigne le nombre des publications récentes.

Le ruthénium forme très facilement des complexes mais ne présente que très peu de combinaisons simples. Parmi celles-ci nous nous sommes intéressés aux composés des valences supérieures et plus précisément au comportement en solution des ions ruthénate  $\text{RuO}_4^{--}$  (valence VI), perruthénate  $\text{RuO}_4^-$  (valence VII) et du tétroxyde de ruthénium  $\text{RuO}_4$  (valence VIII).

Bien qu'isolées depuis longtemps, ces formes sont relativement mal connues et les données bibliographiques sur leurs réactions sont souvent contradictoires.

Ceci tient d'abord au fait que ces composés, très réactifs, sont hydrolysables. En conséquence, la préparation des solutions de départ "pures" (c'est-à-dire ne contenant le ruthénium qu'à un seul état d'oxydation) est assez difficile. L'importance de ces phénomènes d'hydrolyse a été réduite en utilisant des solutions plus concentrées que celles employées généralement.



Au cours des réactions, les solutions obtenues sont le plus souvent des mélanges de deux des formes considérées. Les méthodes analytiques courantes ne permettent pas la détermination de la composition de tels mélanges et il a rapidement paru indispensable de mettre au point un dosage suffisamment précis et rapide de ces solutions. Cette méthode analytique a permis de préciser les domaines d'existence des différentes espèces en solution en fonction du pH, d'étudier leur filiation et leur dégradation. La formation de composés particulièrement peu solubles du ruthénium a été envisagée par l'étude des ruthénates et perruthénates de cations métalliques. Les propriétés du cation, et notamment son pouvoir oxydant ou réducteur et le produit de solubilité de l'hydroxyde correspondant, jouent un rôle prépondérant en favorisant les passages entre les divers états d'oxydation du ruthénium.

Après un bref rappel sur la chimie du ruthénium et bien que les différentes parties du travail soient étroitement imbriquées, il nous a paru logique de rassembler les résultats et les conclusions de notre étude dans les chapitres suivants :

CHAPITRE I : MISE AU POINT D'UNE METHODE D'ANALYSE DU RUTHENIUM.

- Préparation des solutions de ruthénium VIII, VII et VI.
- Méthodes analytiques.
- Techniques instrumentales.

CHAPITRE II : REDUCTION DU PERRUTHENATE EN MILIEU BASIQUE - CINETIQUE.

CHAPITRE III : ACIDIFICATION DU RUTHENATE ET DU PERRUTHENATE.

- Etude des réactions.
- $\text{Ru}_2\text{O}_5$ , aq.
- Potentiels d'oxydo-réduction en fonction du pH.

CHAPITRE IV : ACTION DES CATIONS METALLIQUES.

- Alcalino-terreux.
- Argent (I)
- Fer (II) et Cobalt (II)
- Plomb (II)
- Cuivre (II)
- Nickel (II), Zinc (II), Cadmium (II), Mercure (II).
- Fer (III) et Aluminium (III).
- Chrome (III), Manganèse (II), Mercure (I).



### RAPPEL SUCCINT SUR LA CHIMIE DU RUTHENIUM.

Le ruthénium étant un élément peu usuel, nous avons jugé bon de rappeler brièvement les grandes lignes de sa chimie.

Le ruthénium se place dans la seconde triade de la classification périodique des éléments, juste au-dessus de l'osmium avec lequel il présente de nombreuses analogies.

La propriété la plus remarquable est l'existence de la série complète des états d'oxydation de (0) à (VIII).

- Les valences (0) et (I) se rencontrent seulement dans des composés carbonylés.

- La valence (II) est plus fréquente : complexes avec  $(CO)^0$ ,  $(NO)^0$ ,  $(CN)^-$ ,  $(SO_3)^{--}$ , ammines...

- La valence (III) est la plus stable : en dehors des sels simples  $RuX_3$ , elle figure dans de très nombreux complexes halogénés, cyanures, oxalates, et surtout ammines.

- La valence (IV) se trouve dans les combinaisons simples  $RuO_2$ ,  $RuS_2$ ,  $RuCl_4$  et aussi dans des complexes halogénés. Pour les complexes nitrosés, particulièrement stables, la question n'est pas parfaitement tranchée : certains auteurs les considèrent comme des dérivés de  $(NO)^-$  et du ruthénium IV, d'autres les voient comme des dérivés de  $(NO)^0$  et du ruthénium III.

- La valence (V) n'est définitivement admise que dans le fluorure  $RuF_5$  et les complexes fluorés  $(KRuF_6)$ ...

- La valence (VI) existe dans l'anion  $\text{RuO}_4^{--}$  (ruthénate) et dans quelques complexes.
  - La valence (VII) n'existe que dans l'anion  $\text{RuO}_4^-$  (perruthénate).
  - Enfin la valence (VIII) est représentée par le tétr oxyde  $\text{RuO}_4$ .
- Le nombre des combinaisons simples est donc très réduit.

Nous nous intéresserons ici uniquement au comportement des trois valences supérieures en solution.

#### RUTHENATES.

Sont connus, les ruthénates de potassium, de sodium (solubles) et de baryum (insoluble). Les solutions sont rouge-orangé intense mais ne sont stables qu'en milieu très basique. La dilution ou l'acidification les décomposent avec formation d'un précipité noir. Les alcools et beaucoup de corps organiques les réduisent. L'acide chlorhydrique conduit à des chlorosels, l'ammoniaque à des dérivés amminés complexes. Le chlore, les hypochlorites les oxydent en perruthénate.

#### PERRUTHENATES.

Seuls ont été isolés les sels de potassium et de sodium, tous deux solubles. Les solutions ne sont pas très stables et se décomposent lentement. Elles sont réduites par un excès de base avec dégagement d'oxygène :



Elles peuvent être oxydées en  $\text{RuO}_4$  par les hypochlorites, les persulfates, le chlore. La dilution et l'acidification les dismutent.

TETROXYDE DE RUTHENIUM.

C'est un solide jaune ou orangé, (P.F. 26°C), se sublimant facilement dès 7°C, à forte odeur caractéristique (voisine de celle de l'ozone). Très instable il se décompose à la chaleur, à la lumière et à l'humidité et ne peut être conservé que sec, en tube scellé et à l'obscurité.

Il est soluble dans l'eau (environ 20 g/l. à 20°C) qui le décompose lentement en laissant précipiter un composé noir décrit comme  $\text{Ru}_2\text{O}_5$  aq. ou comme  $\text{RuO}_2$ , aq. Il est soluble et stable dans le tétrachlorure de carbone sec. Le facteur de partage entre l'eau et le tétrachlorure de carbone est de l'ordre de 60.

Sa réactivité est très grande et il est réduit très facilement par un grand nombre de composés : acides halogénés, composés organiques, etc... En particulier, il se réduit en solution basique avec dégagement d'oxygène :



Solide, en solution ou sous forme vapeur, il est très corrosif pour la peau et exerce une action nocive sur les yeux et les voies respiratoires.



## CHAPITRE I

### MISE AU POINT D'UNE METHODE D'ANALYSE

#### DU RUTHENIUM

L'étude du ruthénium aux états d'oxydation VI, VII et VIII a nécessité la préparation de solutions ne contenant le ruthénium qu'à une seule valence : ceci est rendu difficile par l'instabilité des composés considérés.

D'autre part, étant donné le prix élevé du ruthénium, il a fallu mettre au point une méthode de récupération et de purification.

Les dosages du ruthénium sont en général longs et difficiles à mettre en oeuvre. Les études envisagées exigeaient une méthode rapide, précise et donnant, outre le ruthénium total en solution, sa répartition entre les différentes valences présentes : ceci a été réalisé par un dosage spectrophotométrique.

Les coefficients d'absorption moléculaires assez élevés (de l'ordre de 2000) et le domaine de concentration choisi (de 1 à  $5 \cdot 10^{-2}$  M/l.) ont rendu nécessaire l'utilisation de cellules de 0,1 mm ou 0,2 mm de trajet optique : cette technique s'est avérée intéressante à plus d'un titre.

## PREPARATION DES SOLUTIONS DE RUTHENIUM

### DE VALENCE DETERMINEE.

Le tétroxyde  $\text{RuO}_4$ , aisément sublimable, peut être préparé avec un grand degré de pureté : c'est donc, tout naturellement, notre produit de base pour toutes les synthèses ultérieures.

### PREPARATION DU TETROXYDE.

Les publications anciennes ou récentes proposent un certain nombre de méthodes.

- Grillage du métal à  $1000^\circ\text{C}$  sous courant d'oxygène (1). Le rendement de cette réaction n'est pas très élevé.

- En solution basique, le chlore et les hypochlorites oxydent les composés inférieurs d'abord en ruthénate puis en perruthénate et enfin en tétroxyde (2). L'inconvénient majeur des méthodes basées sur ces réactions est l'obtention d'un tétroxyde souillé de chlore ou de composés chlorés.

- En solution acide, on a proposé comme oxydants le bromate de sodium (3), le chlorate de sodium (4), l'acide perchlorique concentré, le permanganate de potassium (5), le bismuthate de sodium (6), l'anhydride chromique, le periodate de potassium .....

Après oxydation, le tétroxyde est entraîné par la vapeur d'eau ou par un courant gazeux et recueilli dans un piège à condensation.

Notre produit de départ étant le métal en poudre, il nous a fallu modifier quelque peu les méthodes courantes pour les adapter à nos conditions.

Le métal est très difficile à dissoudre car il résiste particulièrement bien aux acides. La méthode d'attaque adoptée est celle préconisée par VAN DER WIEL (7).

Le ruthénium finement divisé est mis en suspension dans la soude concentrée (4N) et oxydé à chaud par le persulfate de potassium : on obtient ainsi une solution rouge où le ruthénium est sous forme ruthénate ou per-ruthénate.

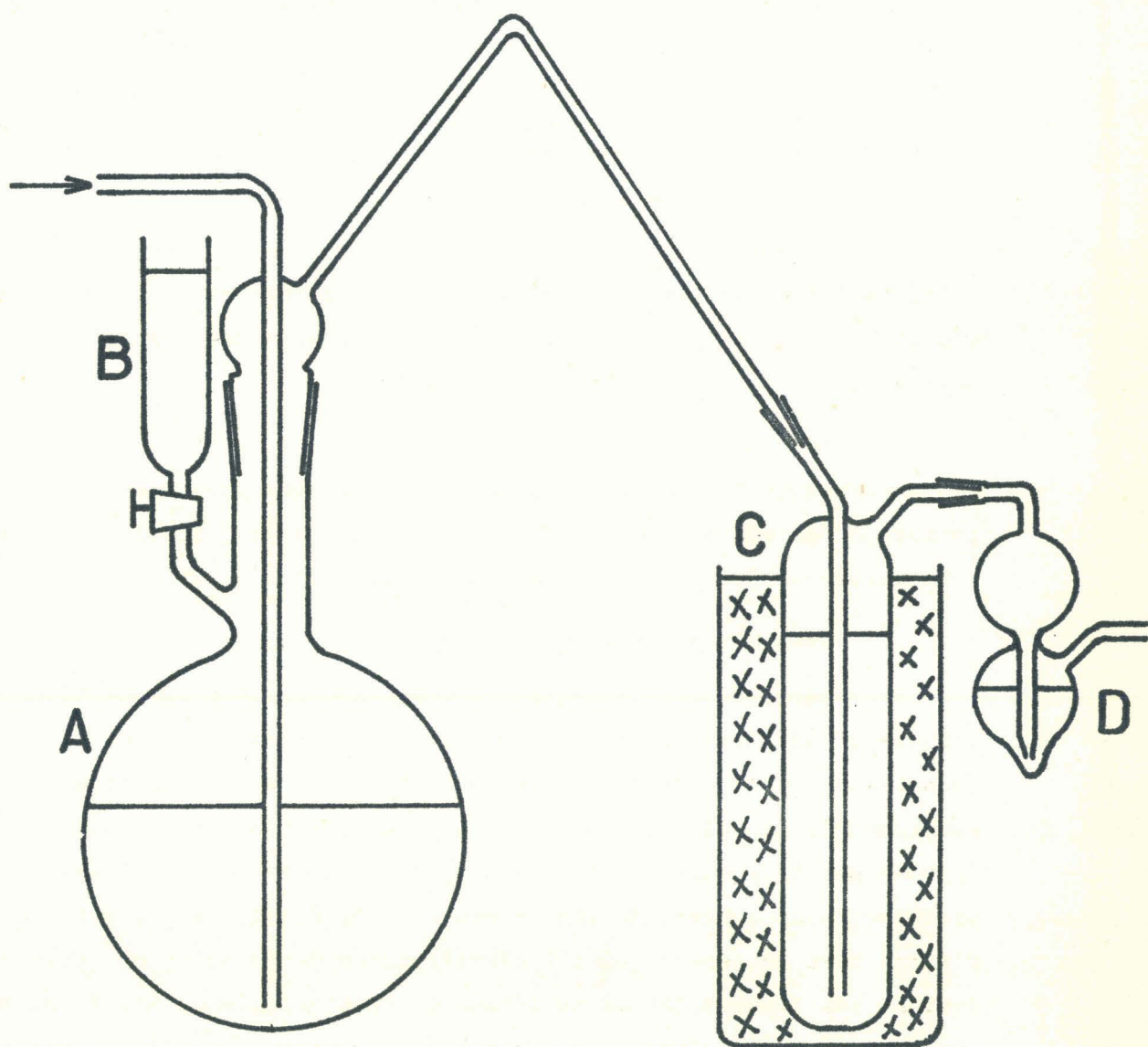
Par ailleurs, le tétr oxyde pur est délicat à manipuler et ne peut se conserver qu'en tube scellé. Ses solutions aqueuses, instables se décomposent lentement. Nous avons donc préféré préparer des solutions dans le tétrachlorure de carbone beaucoup plus stables et d'emploi plus commode.

Nous avons opéré comme suit :

La solution d'attaque du métal est placée dans le ballon A de l'appareil de distillation (figure 1), additionnée d'un excès de persulfate de potassium solide et d'une petite quantité de sels manganeux. L'appareil étant monté, la solution est acidifiée lentement par de l'acide phosphorique (ajouté par la tubulure latérale B) jusqu'à obtention d'une suspension noir-verdâtre. Sous courant de gaz (azote ou oxygène) le ballon est chauffé, d'abord très lentement jusqu'à clarification de la solution, puis à l'ébullition. Les vapeurs jaunes du tétr oxyde sont entraînées par le courant gazeux et la vapeur d'eau jusqu'au piège à condensation (C) contenant le tétrachlorure de carbone et refroidi par la glace.

Quelques remarques s'imposent sur la conduite de la manipulation :

- Tout l'appareillage doit être en verre et monté avec des rodages ; en effet, le tétr oxyde attaque rapidement le caoutchouc et le polyéthylène.



BUS  
LILLE

Figure 1 - Appareil de distillation du tétr oxyde de ruthénium.

- Le persulfate de potassium est un oxydant puissant à chaud et s'est toujours montré très efficace. Il ne faut jamais employer de persulfate d'ammonium : lors de l'addition de l'oxydant à la solution basique, il pourrait se produire un dégagement d'ammoniac qui réagirait violemment avec les vapeurs de tétr oxyde distillées ultérieurement.

- L'acide phosphorique est employé de préférence à l'acide sulfurique ou à l'acide perchlorique car, lors des essais, il a semblé donner une distillation plus complète (sans qu'il soit possible de formuler une explication simple).

- L'addition de sel manganoux se traduit par une efficacité accrue de l'oxydation. Il s'agit fort probablement d'un effet catalytique :  $Mn^{2+}$  est oxydé par le persulfate en permanganate qui est un oxydant rapide alors que le persulfate seul agit assez lentement à froid (l'utilisation directe du permanganate comme oxydant ne permet pas de suivre aussi commodément les réactions). De plus, ces sels manganoux servent d'indicateur de fin de réaction : quand tout le ruthénium a quitté le ballon la solution résiduelle devient violette par formation de permanganate libre.

- Le courant gazeux sert surtout de fluide entraîneur et permet de régulariser le débit à travers le piège à condensation. En fin de réaction, il sert aussi à éviter les absorptions lors du refroidissement du ballon.

- Le compte bulle (D) placé à la sortie du piège à condensation contient de la soude et sert à arrêter les petites quantités de tétr oxyde entraînées par le courant gazeux.

- Sur toutes les parties de l'appareillage qui s'échauffent (c'est-à-dire toutes les tubulures jusqu'au piège) il y a décomposition partielle de  $RuO_4$  en oxydes inférieurs avec formation d'une pellicule noire. Ceci n'est pas trop gênant, car après dissolution de ce dépôt, il est possible de recycler le ruthénium engagé. Nous n'avons pas cherché à augmenter le rendement mais surtout à obtenir un tétr oxyde très pur.

La solution de  $\text{RuO}_4$  dans le tétrachlorure de carbone est lavée à l'eau, déshydratée sur perchlorate de magnésium anhydre, filtrée et conservée sur perchlorate de magnésium en flacon sombre.

De telles solutions sont stables plusieurs mois et ne présentent que peu de décomposition, même aux concentrations relativement élevées utilisées (jusqu'à 40 g./l. soit 0,24 moles par litre de  $\text{RuO}_4$ ).

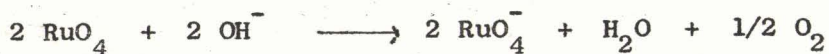
#### PREPARATION DES SOLUTIONS DE PERRUTHENATE.

La forme la plus accessible du ruthénium à l'état d'oxydation (+7) est le sel de potassium  $\text{KRuO}_4$ .

Le perruthénate de potassium a été isolé depuis très longtemps (8, 9). Il est préparé soit par oxydation de ruthénate par le chlore ou par l'hypochlorite de sodium (6, 10), soit par réduction du tétroxyde par la potasse. C'est naturellement cette dernière méthode qui permet d'obtenir le perruthénate le plus pur.

Le mode opératoire adopté est le suivant :

Une quantité connue de tétroxyde en solution dans le tétrachlorure de carbone est chauffée sous réfrigérant à reflux avec une solution de potasse en léger excès par rapport à la quantité théorique pour la réaction :



Quand tout le ruthénium est passé en phase aqueuse, celle-ci est décantée, concentrée et filtrée chaude (en raison de produits d'hydrolyse insolubles). Le filtrat est alors refroidi lentement et il précipite des petits cristaux noirs brillants de perruthénate de potassium. Ces cristaux filtrés, lavés avec un peu d'eau froide, séchés sous vide sont conservés en dessiccateur. Bien secs, ils se conservent indéfiniment mais l'humidité et le gaz carbonique les décomposent lentement.

Il est impossible de préparer des solutions stables de perruthénate car il se produit toujours une hydrolyse qui abaisse rapidement le titre. Nous avons donc toujours utilisé des solutions fraîches obtenues en dissolvant juste avant l'emploi une quantité connue de perruthénate de potassium solide. Ce sel, soluble dans l'eau à environ 10 g/l. à 20°C, ne se dissout que lentement. Dans les expériences où une concentration plus forte est nécessaire, la solution est obtenue par addition de perchlorate de sodium : le perchlorate de potassium, peu soluble, est enlevé par filtration. Le perruthénate de sodium est beaucoup plus soluble et n'a pu être préparé par cristallisation directe.

#### PREPARATION DES SOLUTIONS DE RUTHENATE.

Les ruthénates alcalins, très hydrolysables, ne peuvent exister qu'en milieu très basique (pH supérieur à 12). Pratiquement, les solutions ne sont stables qu'en présence d'un excès de base, ce qui rend une cristallisation très délicate car ils sont très solubles.

Les solutions de ruthénate peuvent s'obtenir par des méthodes diverses :

- Attaque du métal en milieu 4 N en soude par le persulfate de potassium (7).

- Attaque du métal, dans un creuset d'argent, par la potasse fondue en présence d'un oxydant :  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}_2$ ,  $\text{BaO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$ ... (5, 11).

Tous ces procédés conduisent à des solutions très basiques et très riches en sels étrangers.

- Réduction du tétr oxyde par des solutions concentrées de base : cette méthode procure un ruthénate très pur, exempt de sels étrangers, mais encore très basique.

- Déplacement d'un ruthénate insoluble par un sel de sodium :  
c'est le seul procédé commode pour obtenir une solution avec le minimum de soude en excès.

Ces considérations nous amènent à envisager deux modes de préparation suivant le milieu où l'on désire opérer :

a) Si l'excès de base n'est pas gênant, une quantité connue de tétr oxyde de ruthénium en solution dans le tétrachlorure de carbone est attaquée par la soude 4 N en quantité 8 à 10 fois supérieure aux proportions stoechiométriques de la réaction :



La soude en excès permet la parfaite conservation sans hydrolyse de la solution et assure d'autre part une vitesse suffisante à la réduction.

Juste avant usage il est possible de neutraliser en partie l'excès de base, mais une acidification trop importante conduit à un mélange ruthénate - perruthénate.

b) Si au contraire l'excès de base doit être minimal, le ruthénate de baryum ( $\text{BaRuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) (12) très insoluble et relativement facile à préparer pur en prenant certaines précautions, peut servir de matière première.

Il est impossible d'attaquer directement le tétr oxyde de ruthénium par une solution de baryte : la faible solubilité de celle-ci rend la vitesse de réduction très faible et le ruthénate ne se forme que très lentement.

Il est préférable d'opérer en deux temps : d'abord réduction du tétr oxyde par un excès de soude décarbonatée concentrée comme en (a) puis précipitation par la baryte. Le précipité rouge vermillon lavé plusieurs fois par décantation avec de l'eau chaude, filtré, est séché sous vide.

Deux précautions importantes sont à respecter lors de cette manipulation :

- Eviter la formation de carbonate de baryum, ceci impose de travailler avec de la soude décarbonatée, de n'utiliser que de l'eau fraîchement

bouillie et autant que possible à l'abri de l'atmosphère.

- Eviter la présence de baryte résiduelle d'où la nécessité de lavage abondant du précipité à l'eau chaude.

Pour obtenir une solution de ruthénate, un poids connu de ruthénate de baryum additionné d'une petite quantité de soude (nécessaire dans tous les cas) est attaqué par un excès de sulfate de sodium. Le sulfate de baryum est éliminé par filtration.

Là encore, la solution doit être préparée juste avant l'emploi.

Les deux méthodes fournissent des solutions de force ionique assez élevée.

#### RECUPERATION DU RUTHENIUM.

Le prix assez élevé (environ 20 F le gramme de métal) implique l'obligation de récupérer le ruthénium. Cette récupération est facilitée en raison des deux propriétés suivantes :

- La plupart des composés du ruthénium sont transformés en ruthénate par attaque prolongée à l'ébullition par le persulfate en milieu très basique (supérieur à 4 N en soude).

- La préparation du tétroxyde par distillation assure une bonne purification.

Seuls les composés volatils, ou susceptibles de donner des produits volatils lors de la préparation du tétroxyde peuvent se révéler gênants : c'est le cas en particulier des halogénures, qui, dans le traitement, sont oxydés en halogènes qui distillent avec le tétroxyde et sont également solubles dans le tétrachlorure de carbone ; il est donc nécessaire de les éliminer avant cette étape.

Le mode opératoire suivant a été retenu :

Les solutions de lavage et de récupération (même les composés solides) sont attaquées à l'ébullition par la soude concentrée et le persulfate de potassium. La solution de ruthénate obtenue est filtrée pour éliminer les résidus insolubles puis réduite à chaud par l'alcool éthylique : il précipite un composé noir décrit comme étant  $\text{Ru}_2\text{O}_5$ , aq. (12) ou un hydroxyde de ruthénium IV ou un hydroxyde de ruthénium III.....

Ce précipité isolé, lavé abondamment et réattaqué par le persulfate et la soude donne une solution débarrassée de la plupart des composés gênants et qui peut alors subir la distillation.

Ce traitement permet de recycler au moins 95 % du ruthénium engagé.

## METHODES ANALYTIQUES

Les éléments bibliographiques concernant la chimie analytique du ruthénium sont répertoriés dans l'ouvrage de T.D. AVTOKRATOVA (13). Parmi toutes les méthodes de dosage citées, les plus importantes sont les méthodes spectrophotométriques : le ruthénium donne en effet un grand nombre de complexes très stables avec certains réactifs organiques comme la thiourée, l'acide rubéanique, les thiocarbazides etc.... Ces dosages requièrent néanmoins l'observation de conditions sévères quant au pH et à l'état d'oxydation du ruthénium. Une autre classe de dosages spectrophotométriques utilise l'absorption des ions ruthénate et perruthénate (14, 15, 6, 10, 16). Les données souvent contradictoires des méthodes proposées par ces auteurs et nos besoins particuliers pour les études envisagées nous ont amené à mettre au point un dosage spectrophotométrique mieux adapté à nos exigences.

Les réactions que nous étudions conduisent à des solutions ne contenant que rarement une valence unique du ruthénium : il s'agira, en général, de mélanges ruthénate - perruthénate ou perruthénate - tétr oxyde. Au cours des expériences, il nous faut connaître en plus de la quantité totale en solution, la répartition du ruthénium entre ces divers états d'oxydation.

## ETUDE DES MELANGES RUTHENATE - PERRUTHENATE.

La figure 2 représente les spectres d'absorption entre 350 et 550 m $\mu$  de mélanges ruthénate - perruthénate préparés de façon à ce que la concentration totale  $[\text{RuO}_4^{--}] + [\text{RuO}_4^-]$  soit constante. Ces mélanges ont été préparés par des méthodes différentes pour s'assurer une bonne reproductibilité des phénomènes :

- réduction partielle de solution de perruthénate en milieu basique.
- oxydation partielle d'une solution de ruthénate par l'hypochlorite de sodium en milieu N en soude.

Le spectre d'absorption du ruthénate (courbe 1) présente un maximum large à 465 m $\mu$  et un point d'inflexion presque horizontal à 385 m $\mu$ . Le spectre d'absorption du perruthénate (courbe 2) est caractérisé par un maximum assez étroit à 385 m $\mu$ . L'existence d'un point isobestique à 414 m $\mu$  confirme qu'il n'existe pas de forme intermédiaire stable entre  $\text{RuO}_4^-$  et  $\text{RuO}_4^{--}$ .

Les positions des maximums d'absorption correspondent bien à celles citées dans les publications antérieures (6, 10, 14, 15, 16) mais les valeurs relatives des absorptions diffèrent sensiblement (14). L'examen des courbes données par ces auteurs laisse supposer que le "ruthénate" utilisé contenait en fait des proportions non négligeables de perruthénate (présence d'un maximum net à 385 m $\mu$ ).

Les valeurs des coefficients moléculaires d'absorption  $\epsilon$  sont calculées en mesurant l'absorption de solutions déterminées obtenues par différentes méthodes.

- attaque d'un poids connu de métal par la méthode de VAN DER WIEL
- dissolution d'une quantité connue de perruthénate de potassium cristallisé.

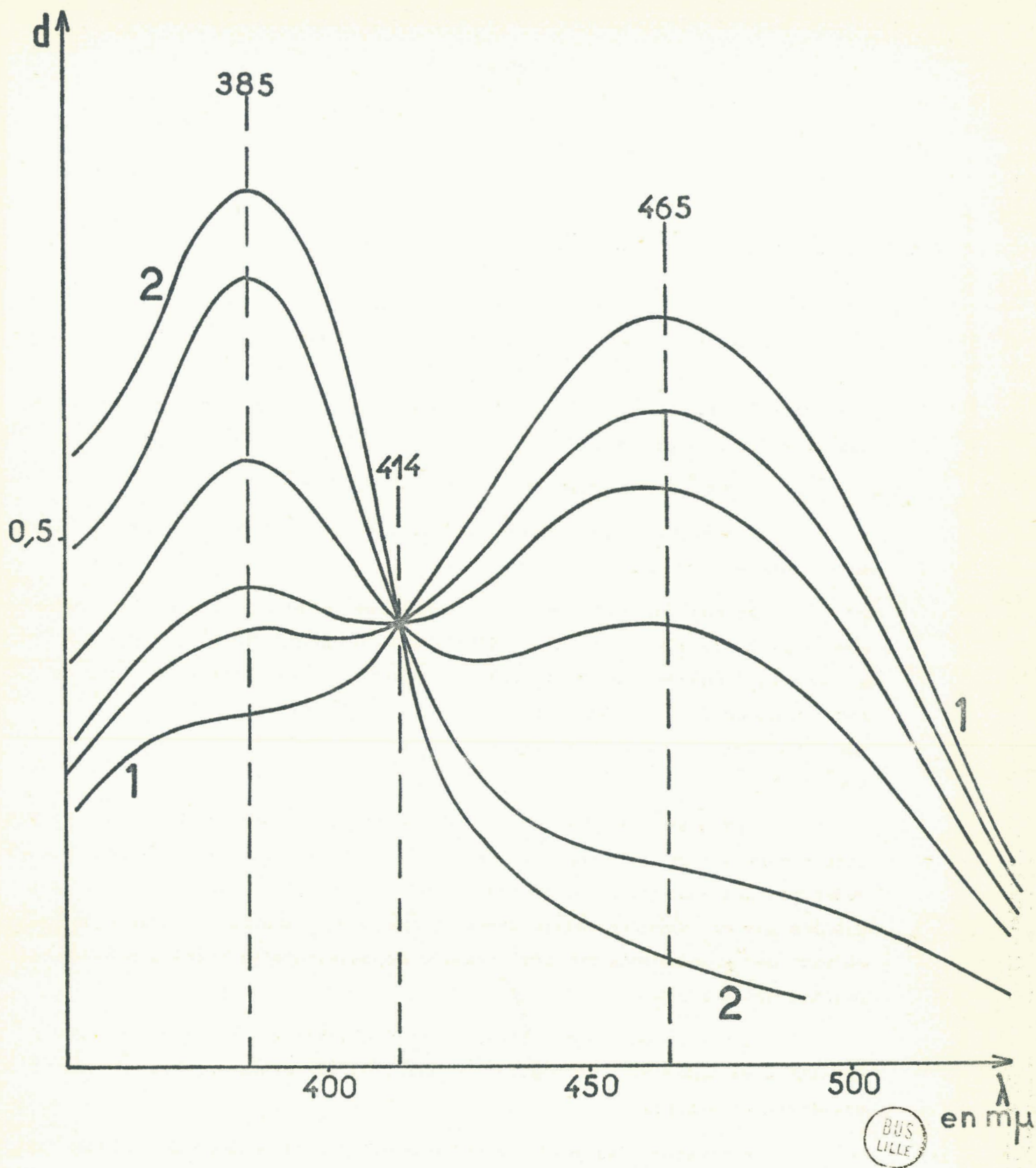


Figure 2 - Spectres d'absorption des mélanges ruthénate-perruthénate.

- déplacement d'un poids connu de ruthénate de baryum.

Après mesure des densités optiques, les solutions sont vérifiées par dosage suivant la méthode de GILCHRIST (17) c'est-à-dire par passage aux complexes chlorés du ruthénium IV et dosage gravimétrique sous forme d'oxyde  $\text{RuO}_2$ .

Les coefficients d'absorption moléculaires trouvés sont :

	: $\xi$ (385 m $\mu$ )	: $\xi$ (414 m $\mu$ )	: $\xi$ (465 m $\mu$ )
	: -----	: -----	: -----
$\text{RuO}_4^-$	: 2 275	: 1 155	: 275
	:	:	:
$\text{RuO}_4^{--}$	: 905	: 1 155	: 1 960
	:	:	:

Pour les perruthénates, ces valeurs sont voisines de celles données par les publications antérieures (15, 10, 16) mais pour les ruthénates elles diffèrent sensiblement (14, 15, 16). Ces divergences peuvent être dues à deux causes :

Tout d'abord la présence de perruthénate dans le ruthénate diminue l'absorption à 465 m $\mu$  et augmente celle à 385 m $\mu$  (14).

De plus, ces coefficients ne sont pas des valeurs absolues. En effet, ils sont théoriquement définis à une longueur d'onde précise mais tous les appareils ne permettent qu'une mesure sur une certaine "bande" de longueurs d'onde. Ces coefficients dépendent donc de la construction du spectrophotomètre, du système monochromateur et surtout de la largeur de fente. Les valeurs que nous donnons ne sont donc rigoureusement valables que dans nos conditions de mesure et sur un appareil identique (25).

La loi de BEER a été vérifiée sur des solutions de ruthénate et de perruthénate dans le domaine des concentrations utilisées par la suite (entre  $5.10^{-3}$  et  $5.10^{-2}$  M/l.) et pour les longueurs d'onde 385 m $\mu$  et 465 m $\mu$ . Les droites obtenues passent bien par l'origine.

Ruthénate et perruthénate absorbant aux mêmes longueurs d'onde avec des coefficients différents, il a paru intéressant d'introduire le rapport  $\alpha$  défini par :  $\alpha = \frac{\xi(465 \text{ m}\mu)}{\xi(385 \text{ m}\mu)}$

Pour le perruthénate, nous trouvons  $\alpha = 0,121$ . LARSEN et ROSS (10) proposent 0,125, CONNICK et HURLEY (15) : 0,124.

Pour le ruthénate, nous trouvons  $\alpha = 2,16$  alors que LARSEN et ROSS donnent  $\alpha = 2,05$  et CONNICK et HURLEY  $\alpha = 1,77$ . Pour MARSHALL et RICKARD (14), le rapport varie entre 1,75 et 1,98 mais la forme des courbes d'absorption de ces derniers, indique nettement la présence de perruthénate (maximum net à 385 m $\mu$ ).

Pour un mélange, si C est la concentration totale en ruthénium et x la fraction molaire du ruthénate, nous avons :

$$[\text{RuO}_4^{--}] = C \cdot x$$

$$[\text{RuO}_4^-] = C (1-x)$$

Appelons :

$\xi_1$  = coefficient d'absorption moléculaire du ruthénate à 385 m $\mu$ .

$\xi_2$  =  $\xi$  (ruthénate) à 465 m $\mu$

$\xi'_1$  =  $\xi$  (perruthénate à 385 m $\mu$

$\xi'_2$  =  $\xi$  (perruthénate) à 465 m $\mu$

Les densités optiques étant additives, on doit avoir pour un mélange :

$$d(385 \text{ m}\mu) = \xi_1 C x l + \xi'_1 C (1-x) l = [\xi_1 x + \xi'_1 (1-x)] C l$$

$$d(465 \text{ m}\mu) = \xi_2 C x l + \xi'_2 C (1-x) l = [\xi_2 x + \xi'_2 (1-x)] C l$$

Il est alors possible de définir des coefficients d'absorption moléculaires apparents c'est-à-dire des coefficients correspondant à une mole au total d'un mélange ruthénate - perruthénate où la fraction molaire de ruthénate est x.

$$\xi_{\text{app.}} (385 \text{ m}\mu) = \xi_1 x + \xi'_1 (1-x)$$

$$\xi_{\text{app.}} (465 \text{ m}\mu) = \xi_2 x + \xi'_2 (1-x)$$

Les variations des coefficients apparents doivent être représentés par des droites en fonction de  $x$ .

$$\text{La valeur de } \alpha \text{ devient : } \alpha = \frac{\xi_2 x + \xi'_2 (1-x)}{\xi_1 x + \xi'_1 (1-x)}$$

Sa variation pour  $0 < x < 1$  doit être représentée par un fragment d'hyperbole. Sur la figure 3 sont portées, d'une part les variations théoriques des coefficients d'absorption moléculaires apparents à 385 m $\mu$  et à 465 m $\mu$ , d'autre part la variation théorique du rapport  $\alpha$  en fonction de la composition du mélange ruthénate - perruthénate.

A titre d'exemple les valeurs relatives au réseau de courbes de la figure 2 sont reportées sur le diagramme de la figure 3 et les points résultants sont en bon accord (à moins de 1 % près) avec les courbes théoriques ce qui justifie l'hypothèse de l'additivité des densités optiques.

Les valeurs extrêmes de  $\alpha$  nous servent de critère de pureté pour les solutions de ruthénate et de perruthénate utilisées.

#### DOSAGES SPECTROPHOTOMETRIQUES DU RUTHENIUM.

L'étude ci-dessus suggère quatre possibilités pour le dosage du ruthénium en solution :

##### a) Dosage sous forme de ruthénate à 465 m $\mu$ .

C'est la méthode préconisée par MARSHALL et RICKARD (14).

Ces auteurs préparent leurs solutions par fusion des composés du ruthénium avec du nitrate de potassium et de la potasse en creuset d'or, puis dilution en milieu 2 M en potasse. Ils trouvent des déviations assez importantes par rapport à la loi de Beer dues à la présence de perruthénate.

C'est là l'inconvénient majeur de cette méthode à une seule longueur d'onde : il n'y a aucun contrôle possible de la "pureté" de la solution, c'est-à-dire de l'unicité de valence du ruthénium.

CONNICK et HURLEY (15) ajoutent à la solution un excès important d'eau oxygénée qui réduit les perruthénates en ruthénates. Nous pensons qu'il est néanmoins préférable de contrôler la composition de l'échantillon par une deuxième mesure à  $385 \text{ m}\mu$  et par calcul du rapport  $\alpha$ .

Un autre facteur défavorable dans ce dosage est la réduction facile des ruthénates si le milieu n'est pas suffisamment basique ou en présence d'impuretés (poussières, graisses....).

b) Dosage sous forme perruthénate à  $385 \text{ m}\mu$ .

C'est la méthode recommandée par STONER (6) et par LARSEN et ROSS (10). Le premier opère par distillation du tétroxyde dans la potasse 2 M et mesure de la densité optique à  $385 \text{ m}\mu$  après 30 minutes. Là encore, il n'y a aucun contrôle de la "pureté" de la solution de perruthénate et une certaine réduction peut se produire (surtout à la concentration en base annoncée).

LARSEN et ROSS recueillent le tétroxyde dans une solution 1 M en soude et 0,05 M en hypochlorite de sodium : dans ces conditions il est beaucoup plus probable que le ruthénium reste réellement à la valence VII.

En fait, il existe trois causes d'erreurs importantes dans cette méthode : si l'excès d'oxydant est trop important, il peut y avoir formation de tétroxyde dont le coefficient d'absorption à  $385 \text{ m}\mu$  est beaucoup plus faible et qui, de plus, est volatil. Si l'oxydant est en défaut, il peut apparaître plus ou moins rapidement du ruthénate de coefficient plus faible donc, là encore, dosage par défaut. Enfin, l'hypochlorite commence à absorber en-dessous de  $400 \text{ m}\mu$  et sa présence peut affecter la précision des dosages.

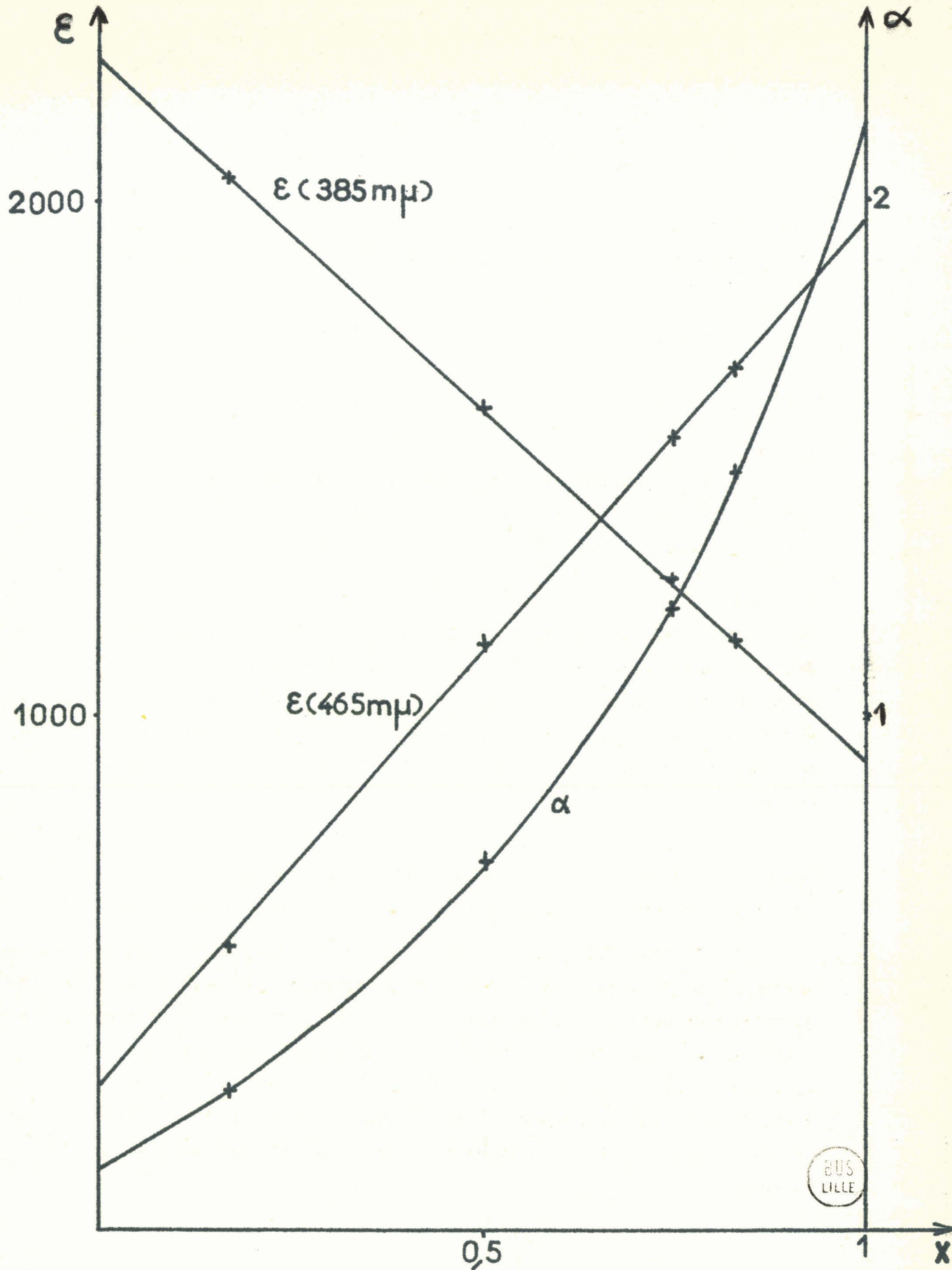


Figure 3 - Variation des  $\epsilon$  apparents et de  $\alpha$  en fonction fraction molaire du ruthénate.

c) Dosage sous forme de mélange au point isobestique à 414 m $\mu$ .

WOODHEAD et FLETCHER (16) considèrent cette méthode comme plus sûre et plus précise : en ce point  $\xi(\text{RuO}_4^-) = \xi(\text{RuO}_4^{--})$  ; en conséquence, quelle que soit la composition du mélange, la densité optique sera proportionnelle à la quantité totale de ruthénium en solution. Les mélanges sont réalisés très simplement en distillant le tétroxyde dans la soude 4 N ou en oxydant par le persulfate des solutions de ruthénate. L'attaque de VAN DER WIEL donne en général des mélanges convenant à ce dosage.

L'avantage essentiel est la grande stabilité des mélanges : une légère oxydation ou une légère réduction n'influent pas sur ce dosage comme avec les deux méthodes précédentes.

Mais à notre avis, il n'est pas possible d'atteindre une grande précision par suite de la forte pente des courbes d'absorption en ce point (figure 2).

d) Dosage sous forme de mélange à deux longueurs d'onde.

C'est la méthode la mieux adaptée à nos besoins car elle donne à la fois la concentration totale du ruthénium et sa répartition entre les états d'oxydation VI et VII.

La densité optique de la solution à doser mesurée à 465 m $\mu$  et à 385 m $\mu$  permet de calculer le rapport  $\alpha = \frac{d(465 \text{ m}\mu)}{d(385 \text{ m}\mu)}$  : cette valeur de  $\alpha$  reportée sur la courbe de la figure 3 donne la fraction molaire du ruthénate dans le mélange. De plus, à cette valeur de  $\alpha$  correspondent des coefficients d'absorption moléculaires apparents  $\xi(465 \text{ m}\mu)_{\text{app.}}$  et  $\xi(385 \text{ m}\mu)_{\text{app.}}$  permettant de déterminer la concentration totale du ruthénium en solution.

Il est possible d'utiliser seulement les formules des équations des courbes  $\xi(465 \text{ m}\mu)$ ,  $\xi(385 \text{ m}\mu)$  et  $\alpha$ .

$$x = \frac{2275 \alpha - 275}{1370 \alpha + 1685}$$

$$\xi(465 \text{ m}\mu)_{\text{app.}} = \frac{4\,210 \alpha \cdot 10^3}{1\,370 \alpha + 1\,685}$$

$$\xi(385 \text{ m}\mu)_{\text{app.}} = \frac{4\,210 \cdot 10^3}{1\,370 \alpha + 1\,685}$$

Cette méthode présente de nombreux avantages sur les trois procédés exposés précédemment :

- Grande liberté sur le milieu à partir de pH 9 jusqu'à une concentration 10 N en soude.
- Stabilité des mélanges ruthénate - perruthénate ; il n'est plus nécessaire, comme dans les procédés a et b de se préoccuper de l'état d'oxydation du ruthénium. On évite de plus les erreurs dues à des réductions ou des oxydations intempestives.
- Les mesures se font au sommet des courbes d'absorption, c'est-à-dire sur des parties à tangente horizontale : les légères imprécisions relatives à la longueur d'onde ont beaucoup moins d'importance que dans la méthode de mesure au point isobestique.
- Le calcul de la concentration se fait avec un coefficient supérieur ou égal à 1 380 (celui correspondant à  $\alpha = 1$ ) c'est-à-dire que la précision sera relativement bonne.
- Enfin pour nos études, c'est la seule méthode qui permette de connaître la fraction molaire du ruthénate dans les mélanges.

#### CAS PARTICULIER DU TETROXYDE DE RUTHENIUM.

De par ses propriétés, le tétroxyde ne se prête guère aux dosages précis.

- La forte tension de vapeur de ses solutions provoque des pertes par volatilisation et par conséquent des erreurs par défaut.

- Il est facilement décomposable : ses solutions aqueuses peu stables font rapidement apparaître un fin précipité noir : là encore, on aura un dosage par défaut.

- La présence de corps solides (précipités) d'impuretés et même les parois des récipients accélèrent sa décomposition : en particulier, on ne peut le laisser longtemps dans les cellules de spectrophotométrie car les fenêtres se recouvrent d'un dépôt noir très fin.

En conséquence, les mesures de densité optique que nous avons pu effectuer sur les solutions de tétr oxyde ou sur des mélanges le contenant ne sont qu'approximatives et ne permettent de donner qu'un ordre de grandeur de sa concentration.

Son coefficient d'absorption moléculaire a été déterminé comme suit : une solution aqueuse est préparée par agitation avec une solution de tétr oxyde dans le tétrachlorure de carbone. La densité optique est mesurée immédiatement sur une partie aliquote. En même temps la solution aqueuse est rendue basique (environ 2 N en soude) et la concentration en ruthénium mesurée sur le mélange ruthénate perruthénate formé. Si les opérations sont effectuées assez rapidement, les pertes par volatilisation doivent être très réduites.

La moyenne d'une dizaine de mesures ainsi effectuées donne :

$$\xi(385 \text{ m}\mu) = 925$$

Cette valeur est en bon accord avec celle donnée par CONNICK et HURLEY (15) :  $\xi = 930$ .

Le tétr oxyde présente un pic d'absorption vers 315 m $\mu$  de coefficient plus élevé. Les mesures à cette longueur d'onde nécessitent l'emploi d'une lampe à hydrogène. Malheureusement, sur la plupart des spectrophotomètres, il est impossible de laisser les deux sources (lampe à tungstène

et lampe à hydrogène) allumées en même temps et il est assez malaisé de suivre une manipulation en passant constamment de l'une à l'autre source. Il n'a donc pas été possible de mettre au point une méthode simple permettant de déterminer la fraction molaire de  $\text{RuO}_4$  dans les mélanges perruthénate - tétroxyde. Dans les expériences où cette valeur était nécessaire nous avons eu recours à une détermination graphique approchée.

## TECHNIQUES INSTRUMENTALES.

### MESURES ELECTRIQUES

Nous n'avons utilisé que des méthodes classiques :

- Les mesures de pH ont été effectuées sur un pH mètre RADIOMETER 22 avec une électrode de verre et une électrode de référence au calomel (KCl saturé). Pour obtenir des valeurs du pH plus précises, nous avons tracé une courbe d'étalonnage avec une série de solutions tampons (pH 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13).

- Les mesures de potentiel sont réalisées à courant nul avec une électrode de platine et une électrode de référence au calomel. L'appareil utilisé est un potentiomètre TACUSSEL T S 6 avec dilatation d'échelle.

- Les mesures de conductimétrie ont été effectuées avec une cellule à électrodes de platine sur un conductimètre W T W (Pont de Kolrausch à 1000 Hertz). Nous n'avons fait que très peu de mesures conductimétriques car les solutions que l'on peut préparer sont en général à force ionique assez élevée. D'autre part, cette méthode ne nous a apporté que très peu de renseignements sur les réactions.

### MESURES SPECTROPHOTOMETRIQUES.

C'est la méthode la plus fructueuse pour le type d'études réalisée.

- Les mesures point par point ont été effectuées sur un Spectralux SAFAS. C'est un appareil monofaisceau à monochromateur réseau. La mesure

consiste à comparer les intensités lumineuses, par l'intermédiaire d'un photomultiplicateur, d'un faisceau qui a traversé soit une solution témoin soit la solution à doser - c'est donc une mesure électrique.

- Les spectres d'absorption ont été tracés sur un appareil enregistreur Graphispectral JOUAN. C'est un appareil double faisceau à monochromateur prisme. La comparaison des deux faisceaux se fait ici automatiquement et l'appareil compense le faisceau le plus intense par un système de persiennes neutres. C'est donc, en fait, une méthode de zéro que réalise le spectrophotomètre.

- Une technique particulière est à signaler : c'est l'utilisation d'une cellule de faible trajet optique : 0,1 mm ou 0,2 mm suivant les expériences.

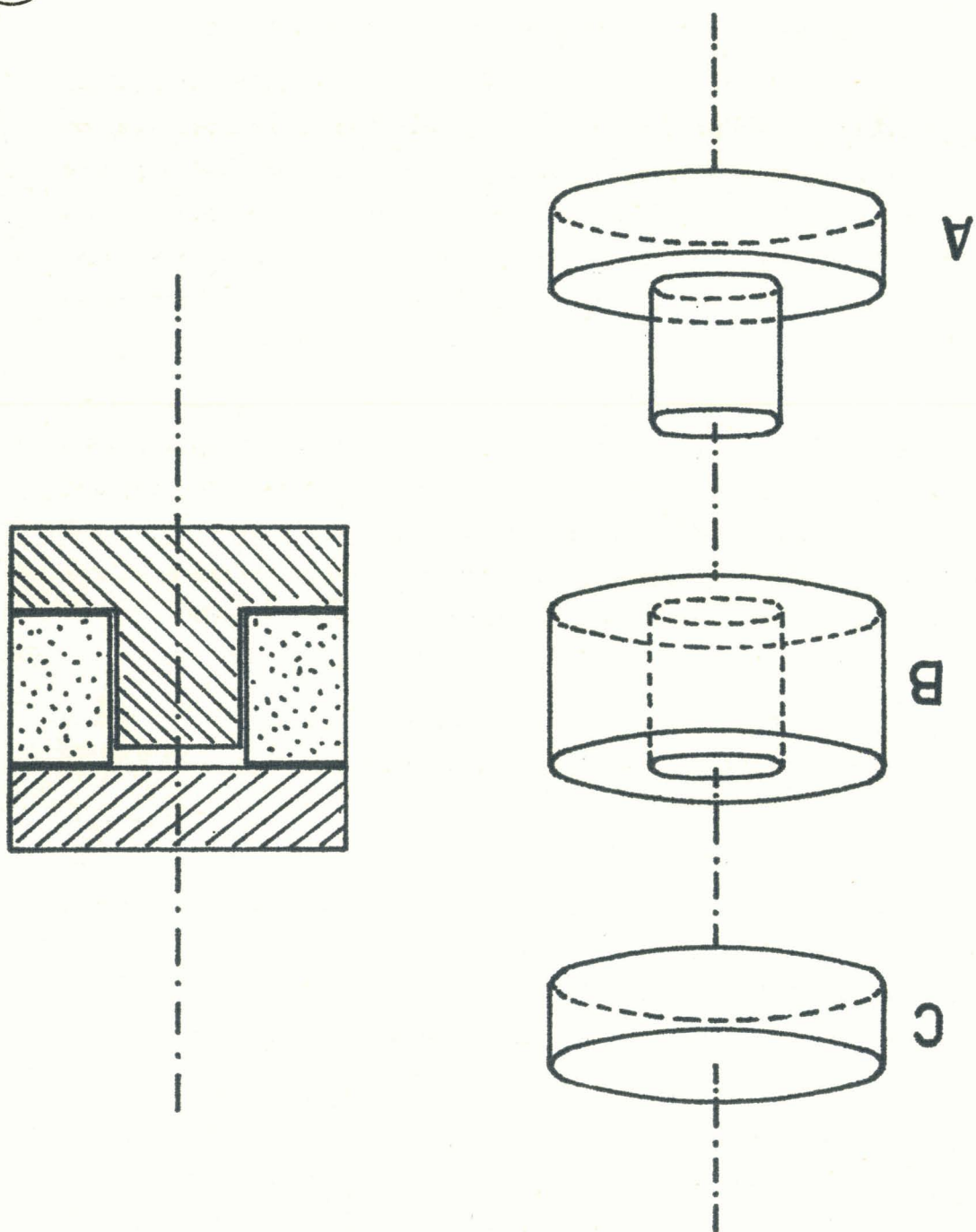
Etant donné les propriétés oxydantes des composés du ruthénium VI, VII et VIII, il est impossible d'employer les cellules à épaisseur variable courantes : en effet, dans celles-ci, la solution est en contact avec des parties métalliques qui réduisent les composés étudiés. Notre choix s'est donc porté sur les cellules "Vince" des Etablissements JOBIN-YVON, constituées comme suit (figure 4) :

La partie A en quartz optique est un galet surmonté d'un cylindre en relief d'une hauteur de 10 mm. Sur ce cylindre, peuvent s'emboîter des anneaux en verre B d'épaisseur  $(10 + e)$  mm. Enfin un galet C en quartz optique s'applique sur la face supérieure de B. La solution à doser se place dans l'espace de  $e$  mm compris entre la face supérieure du cylindre de A et la face inférieure du galet C. Un jeu d'anneaux B permet de réaliser les trajets optiques 0,1 mm, 0,2 mm, 0,5 mm, 1 mm....

Un système de serrage maintient les divers éléments en place et assure une épaisseur régulière de la solution.

Dans cette cellule la solution n'est en contact qu'avec du quartz et du verre : il n'y aura donc pas de réduction à craindre.

Figure 4 - Cellules de spectrophotométrie "VINCA"



3MS

Les avantages de cette technique sont nombreux :

- L'usage de ces faibles épaisseurs permet l'utilisation de solutions concentrées (de  $5.10^{-3}$  à  $5.10^{-2}$  M/l. en ruthénium). Ceci est rendu nécessaire par la sensibilité des composés étudiés : l'hydrolyse, par exemple, sera proportionnellement beaucoup moins importante sur une solution  $10^{-2}$  M que sur une solution  $10^{-4}$  M. D'autre part, à ces concentrations, il est beaucoup plus commode de préparer les réactifs. L'étude de l'acidification a pu être faite avec des acides 0,2 N donc aisément dosables et peu susceptibles de se détitrer.

- Les mesures sont réalisées avec un très petit volume de solution (1 goutte pour la cellule de 0,1 mm de trajet optique ; 2 gouttes pour celle de 0,2 mm). Si le volume réactant de départ est assez élevé ( $50\text{ cm}^3$  ou plus) il est possible de doser la solution après chaque addition de réactif, c'est-à-dire de suivre une réaction sans modifier sensiblement le volume total.

Pour les cas où un grand nombre de prélèvements était nécessaire au cours d'une expérience, une courbe de correction a été établie pour compenser les pertes de solution.

- Dans la mesure où le prélèvement n'est que d'une ou deux gouttes de solution, il devient possible de suivre les réactions avec précipitation.

Le mode opératoire suivant est employé : après chaque addition de réactif, la solution est agitée pendant 5 minutes puis laissée à décanter pendant dix minutes. Avec un fin compte-gouttes, on prélève délicatement dans la solution surnageante le volume nécessaire qui est déposé sur la cellule, on vérifie alors que des grains de précipité n'ont pas été entraînés.

Ces opérations ne sont évidemment pas applicables aux cas de précipités colloïdaux (exemple : perruthénate plus sel de plomb II à force ionique faible) ou des précipités décantant très mal.

MESURES CRISTALLOGRAPHIQUES.

Nous n'avons pas cherché, à établir les systèmes cristallins des composés que nous préparons. Néanmoins, en vue d'identification, les diagrammes de poudre des phases solides rencontrées (précipités) sont établis par la méthode de DEBYE-SCHERRER. La chambre utilisée est une chambre à focalisation NONIUS montée sur un générateur SIEMENS Krystalloflex IV.

## CHAPITRE II

### REDUCTION DU PERRUTHENATE EN MILIEU BASIQUE.

#### ETUDE CINETIQUE.

En milieu très basique (supérieur à N/2 en soude environ), les ions perruthénates ne sont plus stables et se réduisent en donnant des ions ruthénates et un dégagement d'oxygène. La réaction globale s'écrit :



Cette réduction n'est pas instantanée et il s'ensuit un mélange ruthénate - perruthénate dont la composition est en relation directe avec la concentration en soude et avec le temps.

LARSEN et ROSS (10) donnent un tableau des proportions de ruthénate et de perruthénate en fonction du temps pour différentes concentrations en soude mais n'ont pas tenté de relier leurs résultats à une expression mathématique.

Nous avons voulu établir la loi cinétique à laquelle obéit cette réduction. L'usage des cellules de faible trajet optique permet d'éviter tous les inconvénients qui apparaissent lors de la "trempe" des réactions : les mesures sont faites ici directement sur le mélange réagissant.

#### A - Mode opératoire.

Pour l'étude de la réaction de réduction, il est nécessaire de préparer les ions perruthénates au sein même de la solution de soude car la dissolution du perruthénate de potassium cristallisé est lente et s'accompagne toujours d'une certaine hydrolyse : ces inconvénients ajoutent des réactions supplémentaires aux phénomènes de réduction.

La méthode utilisée consiste en l'extraction quantitative du tétr oxyde de ruthénium de sa solution dans le tétrachlorure de carbone.



le perruthénate peut alors réagir avec les ions hydroxydes.

En admettant que la concentration du tétr oxyde en solution aqueuse reste toujours très faible (ce qui est le cas aux concentrations utilisées) la valeur de la densité optique à 414 m $\mu$  (longueur d'onde du point isobestique ruthénate - perruthénate) est approximativement proportionnelle à la concentration totale du ruthénium. Une mesure à cette longueur d'onde permet donc de suivre l'avancement de l'extraction et d'évaluer le temps nécessaire au passage de tout le ruthénium en phase aqueuse.

Il est impossible de définir une loi cinétique de l'extraction : le paramètre le plus important, la surface de contact des deux phases, ne peut être évalué car il dépend de l'agitation, des tensions superficielles, etc....

Quand l'extraction est terminée, nous n'avons plus en solution aqueuse qu'un mélange ruthénate - perruthénate en présence d'un excès de soude ; la seule réaction qui se produit à ce moment est la réduction dont on veut connaître la vitesse.

Les mesures des densités optiques à  $465 \text{ m}\mu$  et  $385 \text{ m}\mu$  donnent aisément les proportions de ruthénium VI et VII en solution à l'aide de la courbe  $\alpha$  en fonction des fractions molaires (figure 3).

Nous opérons donc de la manière suivante :

Une même quantité de tétroxyde en solution dans le tétrachlorure de carbone ( $1,75 \cdot 10^{-3}$  moles) est agitée avec  $50 \text{ cm}^3$  de soude à diverses concentrations ; des prises d'essai de une goutte sont prélevées de la solution aqueuse à des temps réguliers et leurs densités optiques mesurées à  $385 \text{ m}\mu$  ,  $414 \text{ m}\mu$  ,  $465 \text{ m}\mu$  en cellule de  $0,1 \text{ mm}$  d'épaisseur.

#### B - Résultats et interprétation.

Les densités optiques aux trois longueurs d'onde sont portées en fonction du temps pour des concentrations de soude comprises entre  $0,5 \text{ N}$  et  $4 \text{ N}$  et pour une concentration totale en ruthénium égale à  $3,5 \cdot 10^{-2}$  atome g./litre.

Nous avons représenté, à titre d'exemple, les courbes obtenues pour les concentrations  $0,5 \text{ N}$ ,  $1,5 \text{ N}$  et  $4 \text{ N}$ .

- Pour une concentration de soude  $0,5 \text{ N}$  (figure 5) l'extraction est assez longue (un peu plus d'une heure) et la solution évolue ensuite très lentement. Après  $1 \text{ h. } 30 \text{ minutes}$ , la proportion de ruthénate est d'environ  $3,5 \%$ . Après  $4 \text{ heures}$  de contact elle n'est encore que de  $17 \%$ .

- Pour une concentration de soude  $1,5 \text{ N}$  (figure 6) l'extraction est terminée après  $20 \text{ minutes}$  d'agitation : à ce moment,  $14 \%$  du perruthénate est réduit. En deux heures la réduction atteint  $71 \%$ .

- Pour une concentration  $4 \text{ N}$  en soude (figure 7), l'extraction est totale en  $10 \text{ minutes}$  mais déjà  $64 \%$  du perruthénate est réduit à ce moment. La réduction progresse très rapidement et après  $1 \text{ heure } 30 \text{ minutes}$ ,  $99 \%$  du ruthénium se trouve sous forme de ruthénate.

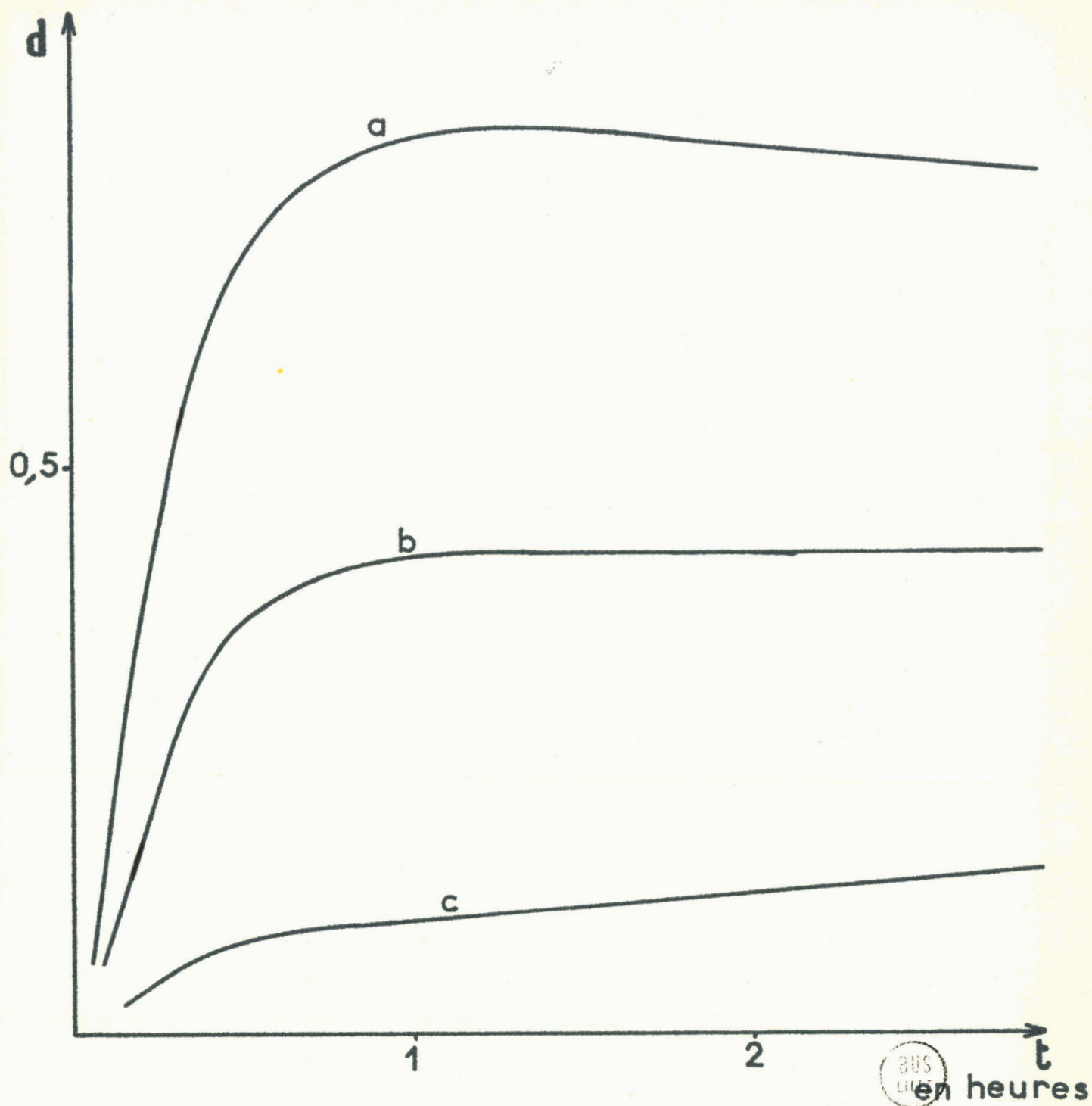


Figure 5 - Réduction du perruthénate en milieu 0,5 N en soude  
 a : 385 mμ ; b : 414 mμ ; c : 465 mμ .

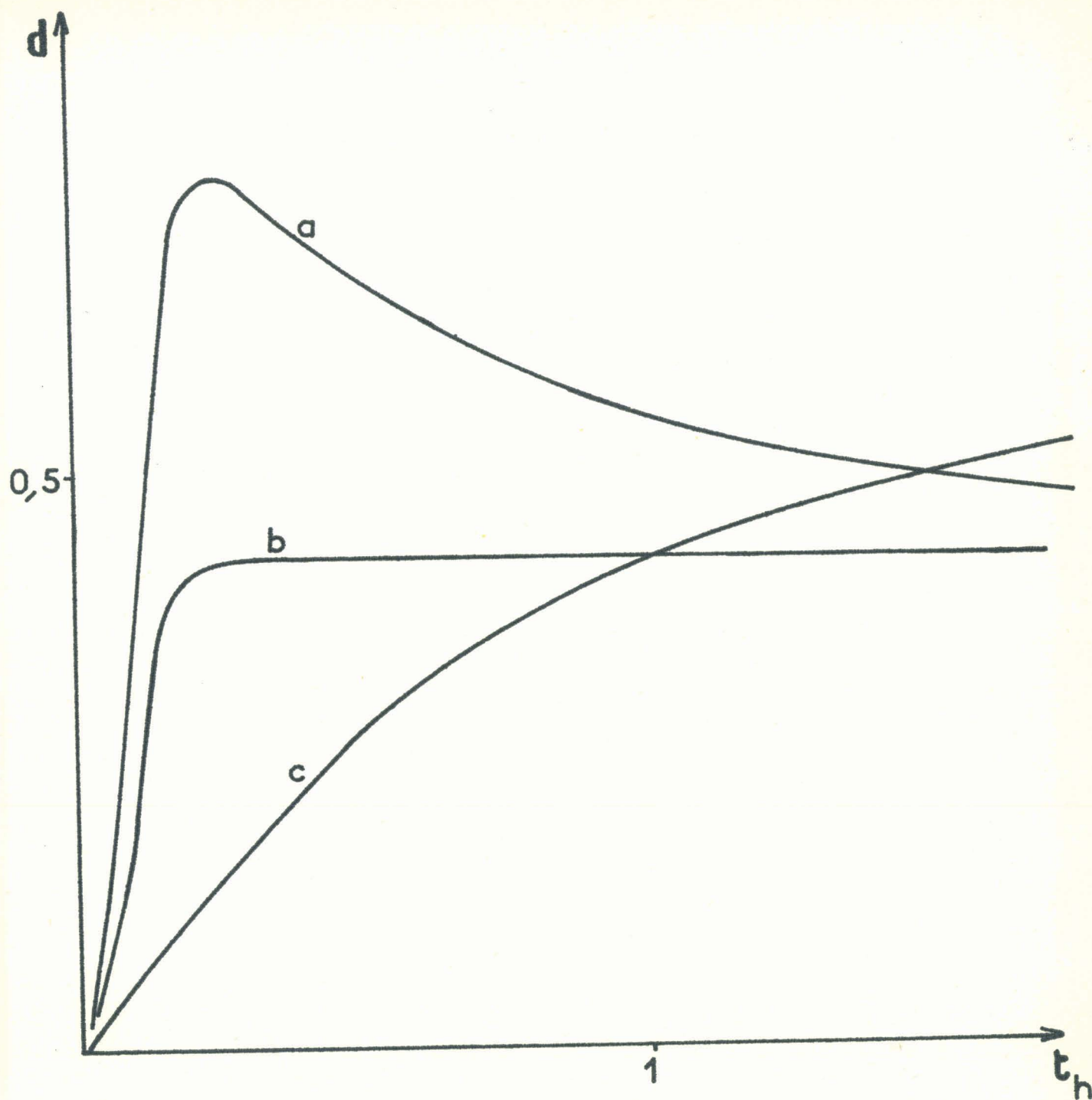


Figure 6 - Réduction du perruthénate en milieu 1,5 N en soude

a : 385 m $\mu$  ; b : 414 m $\mu$  ; c : 465 m $\mu$  .

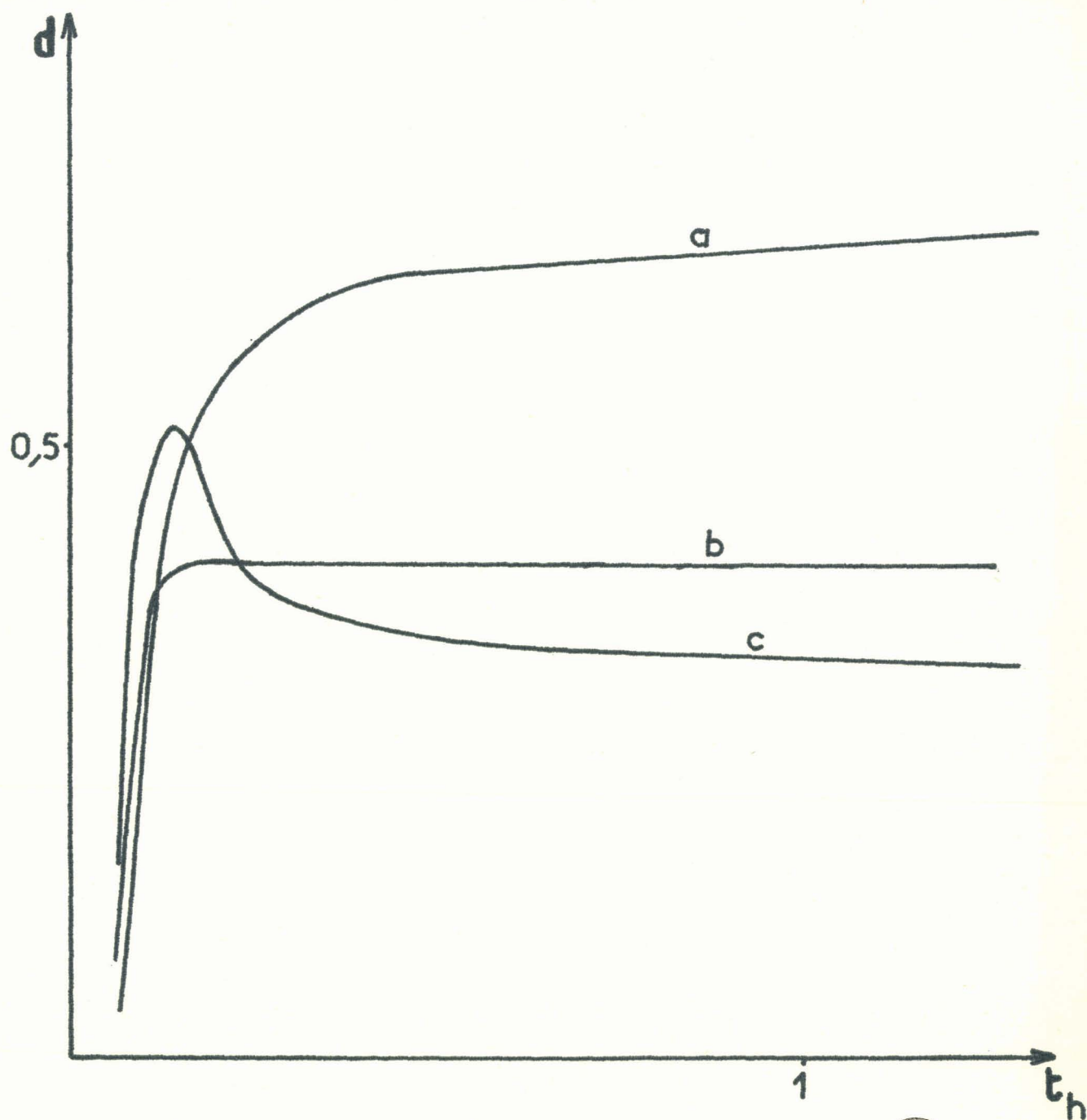


Figure 7 - Réduction du perruthénate en milieu 4 N en soude

a : 465 m $\mu$  ; b : 414 m $\mu$  ; c : 385 m $\mu$  .

Pour atteindre la cinétique de la réduction, ces courbes sont transformées à l'aide du rapport  $\alpha$  en un réseau de courbes donnant la fraction molaire du ruthénate dans le mélange réagissant en fonction du temps pour les diverses concentrations de soude (figure 8). Ces courbes n'ont naturellement été représentées qu'après extraction complète du ruthénium de la phase organique, ce qui explique qu'elles ne passent pas par l'origine. D'autre part, l'extraction n'est pas tout à fait régulière, fort probablement à cause de l'agitation qui n'a pu être maintenue rigoureusement constante : c'est pourquoi les courbes ne sont pas très régulièrement espacées.

Dans une première étape, nous ne considérons que l'ordre de la réaction par rapport au perruthénate

$$V = - \frac{d[\text{RuO}_4^-]}{dt} = k [\text{RuO}_4^-]^n$$

Cette expression est licite pour une expérience donnée car dans tous les essais, la soude est en grand excès par rapport à la quantité théoriquement nécessaire à la réaction stoechiométrique et sa concentration peut donc être considérée comme constante au cours de la réaction. Un calcul complet montre que la correction due à la consommation de soude est négligeable en première approximation pour une concentration supérieure à 2 N.

Si  $n$  est égal à 1, l'expression intégrée devient :

$$\text{Log} [\text{RuO}_4^-]_0 - \text{Log} [\text{RuO}_4^-] = k \cdot t$$

et l'équation  $\text{log} [\text{RuO}_4^-] = f(t)$  doit être représentée par une droite ; on constate aisément que ce n'est pas le cas.

Si  $n$  est égal à 2, l'expression intégrée devient :

$$\frac{1}{[\text{RuO}_4^-]} - \frac{1}{[\text{RuO}_4^-]_0} = k \cdot t$$

et c'est la courbe  $\frac{1}{[\text{RuO}_4^-]} = f(t)$  qui doit être une droite ; on vérifie

que c'est effectivement ce qui se produit (figure 9) : la réaction est donc de l'ordre 2 par rapport au perruthénate.

L'ordre par rapport à  $\text{OH}^-$  se détermine alors en posant

$$k = K [\text{OH}^-]^m$$

ou

$$\log k = \log K + m \log [\text{OH}^-]$$

La valeur de  $k$ , mesurée sur la figure 9, permet de déduire  $m = 3$ .

L'équation cinétique s'écrit donc :

$$V = - \frac{d[\text{RuO}_4^-]}{dt} = K [\text{RuO}_4^-]^2 [\text{OH}^-]^3$$

ou si la soude est en grand excès, comme dans nos expériences :

$$\frac{1}{[\text{RuO}_4^-]} - \frac{1}{[\text{RuO}_4^-]_0} = K [\text{OH}^-]^3 t$$

Si les concentrations sont exprimées en moles par litre et le temps en heures la constante de vitesse  $K$  prend la valeur :

$$K \approx 19 \cdot 10^4 \cdot \text{M}^{-4} \cdot \text{h}^{-1} \quad (\text{litres}^4 \cdot \text{Moles}^{-4} \cdot \text{heures}^{-1})$$

Cette valeur de  $K$  n'est qu'approchée car les temps, dans nos expériences, sont difficiles à déterminer avec précision par suite de la durée de remplissage des cellules et de la durée des mesures.

L'équation cinétique obtenue suggère que le mécanisme de la réaction n'est pas simple car les ordres de réactions ne correspondent pas aux coefficients stoechiométriques : il faut considérer pour l'expliquer, une ou plusieurs étapes intermédiaires dont l'une, plus lente, imposerait sa cinétique à la réaction globale.

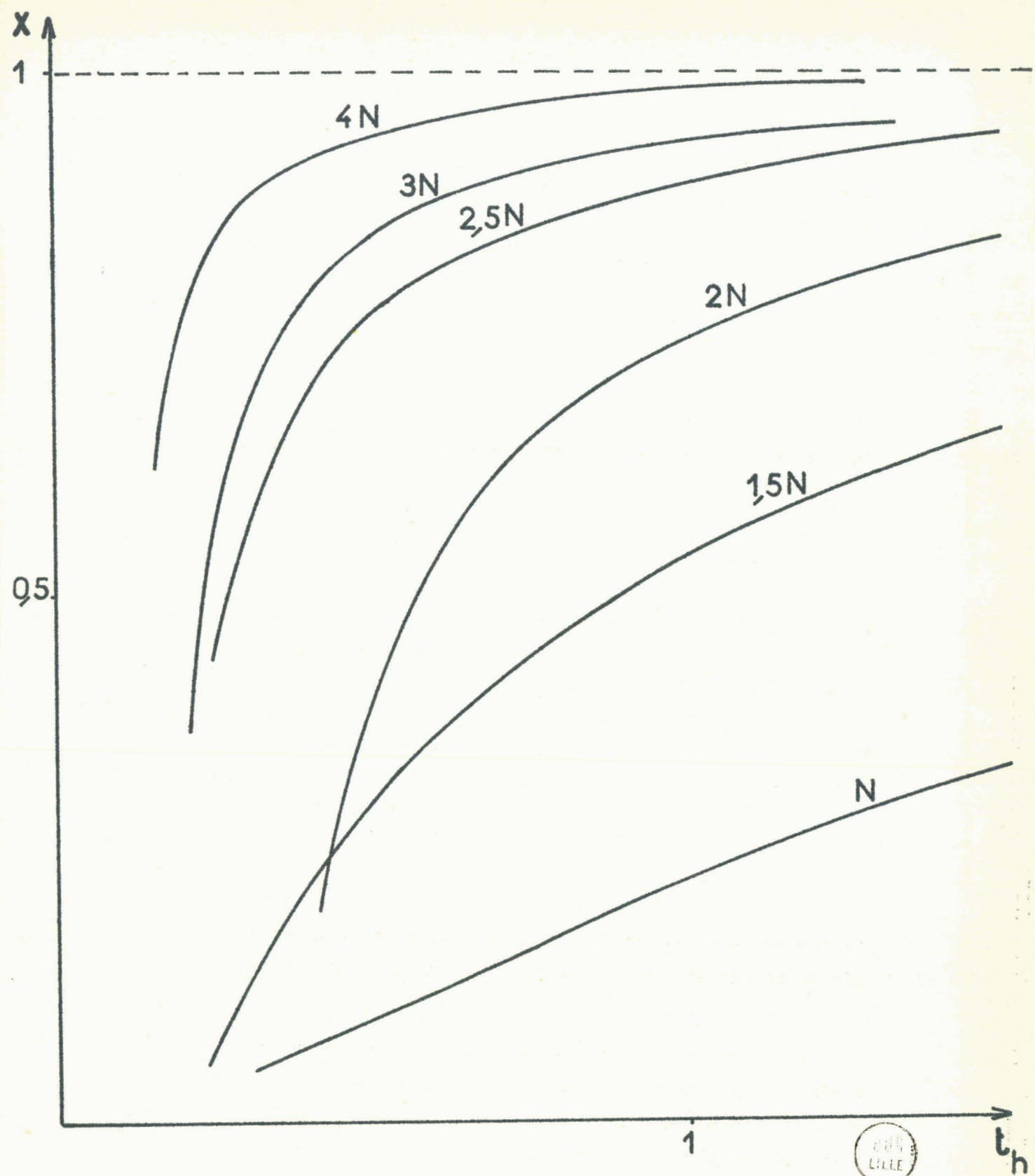


Figure 8 - Fraction molaire du ruthénate au cours de la réduction du perruthénate.

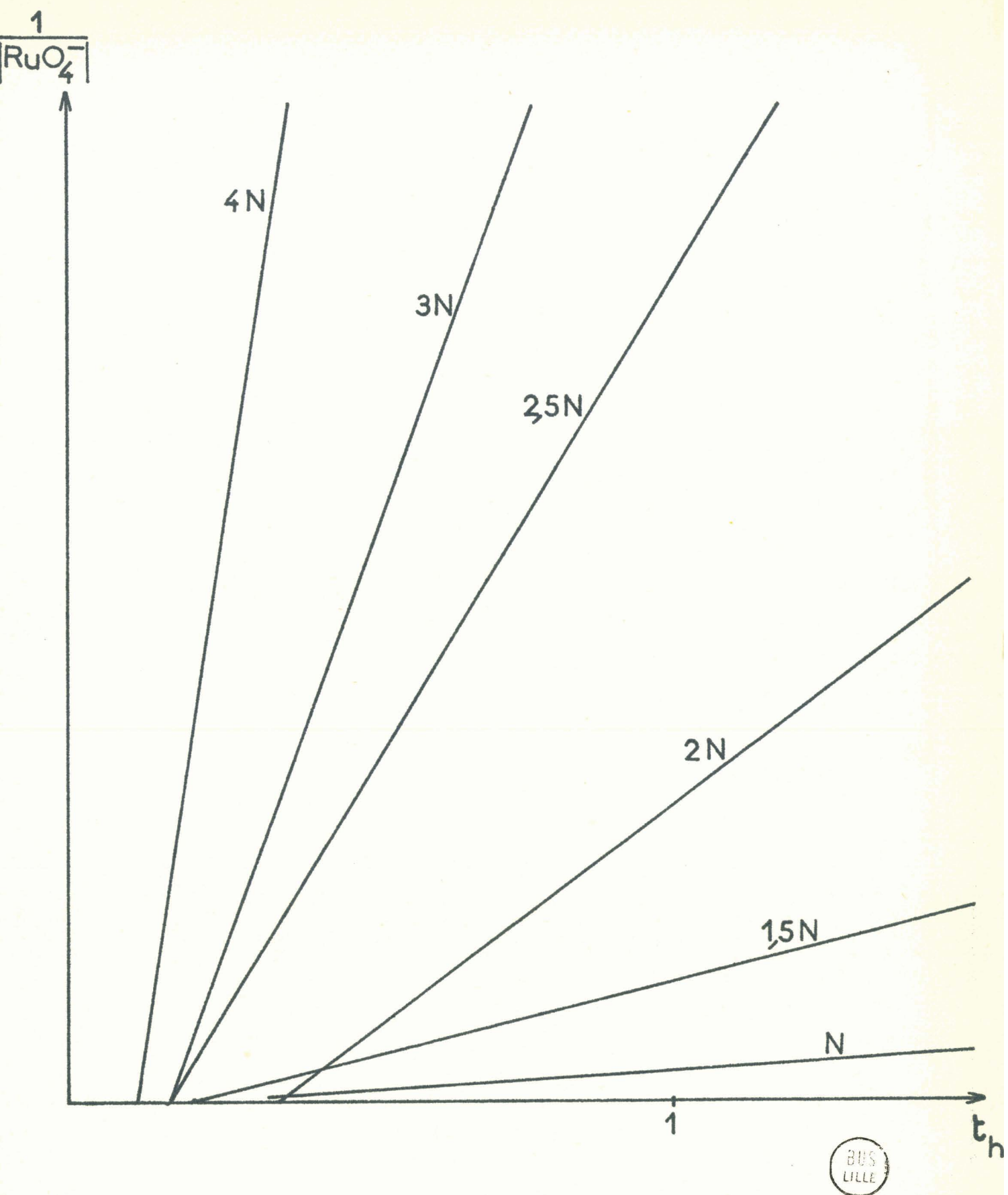
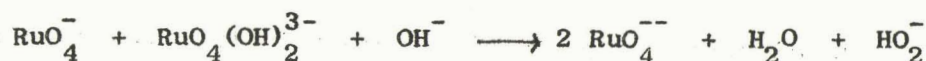


Figure 9 - Détermination de l'ordre de la réaction par rapport au perruthénate.

CARRINGTON et SYMONS (18) proposent un mécanisme en trois étapes :



où l'étape 2 impose sa vitesse à la réaction globale.

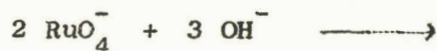
Ceci n'est pas tout à fait satisfaisant car :

- Si la première étape est rapide, il devrait être possible de mettre en évidence le produit obtenu, ce qui n'est pas le cas.

- L'eau oxygénée produite dans la deuxième étape devrait réagir sur le perruthénate et modifier les vitesses des réactions.

- La troisième réaction n'est pas équilibrée et suppose une réduction d'un composé inconnu.

Il est préférable de considérer une étape intermédiaire consistant en l'addition de trois ions hydroxyles à deux ions perruthénates (étape lente).



le produit de la réaction serait un ion dérivé des formes  $\text{RuO}_5^{3-}$  ou  $\text{RuO}_6^{5-}$ .

Ces composés du ruthénium VII ne peuvent être que très instables et leur décomposition rapide en milieu aqueux donnerait du ruthénate avec dégagement d'oxygène.

La cinétique mesurée serait alors celle de l'étape la plus lente ; l'existence du composé intermédiaire ne pourrait perturber les mesures car sa concentration en solution serait toujours très faible.

Cette hypothèse est étayée par le fait que, pour l'osmium (le plus proche homologue chimique du ruthénium), SCHOLDER et SCHATZ (19) ont réussi à préparer les composés  $K_3OsO_5$ ,  $Na_3OsC_5$  et  $Ba_5(OsO_6)_2$ . Ces sels de l'osmium VII sont obtenus par voie sèche et sont hydrolysables.

La cinétique proposée n'est plus valable, aux concentrations utilisées, pour la potasse. Des essais qualitatifs ont montré que les réactions semblent plus lentes et plus complexes dans ce cas. En particulier, il apparaît intermédiairement un précipité qui empêche la détermination de la cinétique. Il n'a pas été possible jusqu'ici d'isoler ce composé mais les irrégularités observées dans les vitesses des réactions pourraient être dues à une solubilité plus faible du sel intermédiaire potassique.

Cette loi cinétique permet de comprendre l'impossibilité de préparer des solutions de ruthénates sans excès de soude, par réduction du tétr oxyde. En effet, dans les conditions stoechiométriques, la réaction devient d'ordre 5 et par suite très lente.

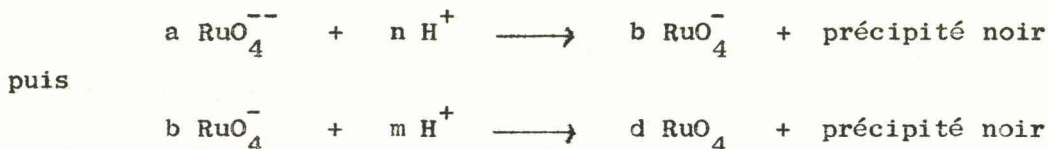
## CHAPITRE III

### ACIDIFICATION DU RUTHENATE ET DU PERRUTHENATE

#### EQUILIBRES EN FONCTION DU pH.

L'addition d'un acide à une solution rouge de ruthénate provoque l'apparition d'un précipité noir tandis que la solution vire au brun puis au vert par formation de perruthénate. Si l'addition d'acide est poursuivie, la solution s'éclaircit jusqu'au jaune, couleur des solutions de tétr oxyde de ruthénium.

Schématiquement on peut écrire :

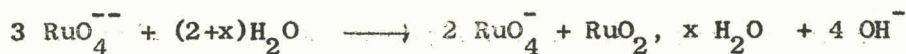


Nous avons affaire à deux réactions consécutives de dismutation. Nous nous sommes d'abord attachés à la détermination des coefficients des réactions et à l'identification du composé solide formé.

Ces réactions étant, au moins partiellement, réversibles, il a paru intéressant de connaître les domaines de stabilité des différents composés étudiés, c'est-à-dire d'établir le diagramme des potentiels d'oxydo-réduction en fonction du pH.

## ETUDE DES REACTIONS

La seule publication récente sur l'acidification du ruthénate est celle de CONNICK et HURLEY (15) qui donnent l'équation :



Pour ces auteurs, le précipité formé lors de la réaction est un dioxyde de ruthénium plus ou moins hydraté : les preuves qu'ils avancent à l'appui de cette hypothèse nous paraissent néanmoins peu concluantes. Ils se basent sur le fait que le précipité calciné à 700° présente le spectre de rayons X de  $\text{RuO}_2$  mais négligent toutes les décompositions ayant pu avoir lieu bien avant cette température.

De plus, ces auteurs travaillent à des concentrations très faibles (de l'ordre de  $10^{-5}$  moles par litre) et effectuent l'acidification par le phosphate monopotassique ; ils se trouvent donc dans l'impossibilité de faire un bilan sur les ions hydrogène ajoutés. Ils signalent que les densités optiques des solutions décroissent lentement et expliquent ce fait par une "réduction" par l'eau et une acidification par le gaz carbonique atmosphérique ; il est évident qu'aux concentrations utilisées, des facteurs de cette importance auront un rôle considérable. En outre, ils se sont limités à un domaine de pH très étroit de 10,31 à 10,90.

Leurs expériences ont été reprises à des concentrations plus élevées (environ  $4 \cdot 10^{-2}$  moles par litre) et les réactions ont été suivies par spectrophotométrie, pHmétrie, potentiométrie et conductimétrie avec des solutions concentrées ce qui présente un certain nombre d'avantages.

- L'acidification peut être effectuée avec des acides aisément dosables (de l'ordre de 0,2 N) donc permet un bilan exact des ions  $H^+$  engagés.

- La réaction peut être suivie commodément par spectrophotométrie grâce à l'emploi d'une cellule de 0,1 mm d'épaisseur en utilisant une goutte de solution pour chaque mesure.

- Les réactions parasites (réduction lente par l'eau, acidification par le gaz carbonique atmosphérique.....) deviennent négligeables, les densités optiques des solutions sont stables et les dosages effectués prennent une signification qui permet de suivre l'avancement des réactions.

Les acidifications sont réalisées par l'acide perchlorique bien que l'acide sulfurique et l'acide nitrique donnent les mêmes résultats. L'acide phosphorique produit des réactions identiques, mais le bilan des ions  $H^+$  devient impossible car le pH fait intervenir une, deux ou trois acidités. L'acide chlorhydrique donne d'abord les mêmes réactions mais agit par la suite sur les produits finaux en donnant des chlorocomplexes.

#### A - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE.

La composition de départ de la solution de ruthénate (en présence d'un excès de soude) est vérifiée par mesure des densités optiques à 465 m $\mu$  et 385 m $\mu$ . Le rapport  $\alpha = 2,14$  indique que 99,5 % du ruthénium est bien sous forme ruthénate.

Après chaque addition d'acide, une goutte est prélevée de la solution décantée et le spectre d'absorption est tracé de 350 m $\mu$  à 550 m $\mu$ . Il faut naturellement veiller à ce que des grains de précipité ne soient pas entraînés dans la cellule, ce qui fausserait évidemment les résultats. L'ensemble des spectres obtenus est représenté sur la figure 10 après avoir effectué les corrections de dilution.

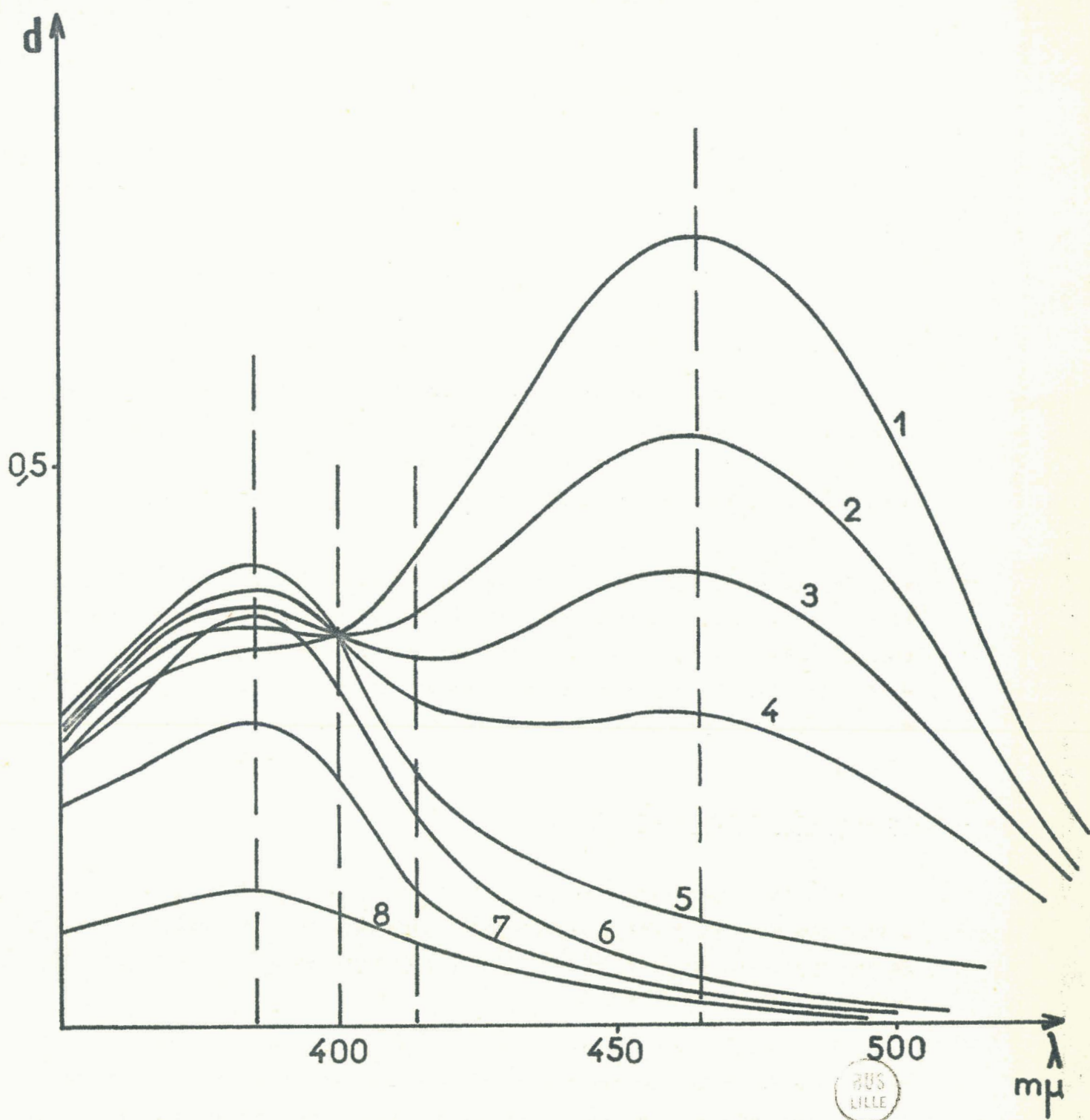


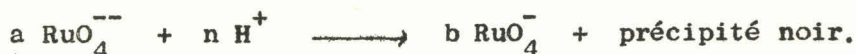
Figure 10 - Variation du spectre d'absorption au cours de l'acidification du ruthénate.

Les courbes 1 à 5 montrent une décroissance de l'absorption à 465 m $\mu$  (disparition du ruthénate) et une augmentation de la densité optique à 385 m $\mu$  (apparition de perruthénate). La présence d'un point isobestique à 400 m $\mu$  exclut l'existence d'autres ions en solution. Le spectre d'absorption n° 5 est pratiquement celui d'une solution de perruthénate pure.

Une acidification ultérieure (courbe 5 à 8) montre un abaissement de la densité optique à 385 m $\mu$  par disparition du perruthénate. Le spectre n° 8 est identique à celui d'une solution de tétr oxyde de ruthénium.

L'existence du point isobestique à 400 m $\mu$  nous permet déjà la détermination approximative de l'un des coefficients de la première réaction.

En effet, pour la réaction :



si C et C' sont les concentrations respectives de  $\text{RuO}_4^{--}$  et  $\text{RuO}_4^-$  à un instant donné, celles-ci vont devenir, après addition de  $\text{H}^+$  :

$$C - \Delta C \quad \text{et} \quad C' + \Delta C' = C' + \frac{b}{a} \Delta C$$

La densité optique reste constante au point isobestique, à 400 m $\mu$ , d'où :

$$\begin{aligned} C \cdot \xi(\text{RuO}_4^{--}) \cdot 1 + C' \cdot \xi(\text{RuO}_4^-) \cdot 1 \\ = (C - \Delta C) \xi(\text{RuO}_4^{--}) \cdot 1 + (C' + \frac{b}{a} \Delta C) \cdot \xi(\text{RuO}_4^-) \cdot 1 \end{aligned}$$

soit en simplifiant :

$$\xi(\text{RuO}_4^{--}) = \frac{b}{a} \xi(\text{RuO}_4^-)$$

Or, à cette longueur d'onde, d'après la figure 3 :

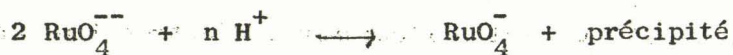
$$\xi(\text{RuO}_4^{--}) \simeq 960$$

$$\xi(\text{RuO}_4^-) \simeq 1920$$

donc

$$\frac{b}{a} = \frac{1}{2}$$

La première réaction donne donc une mole de perruthénate pour deux moles de ruthénate ayant réagi.



Cette détermination bien qu'approximative, s'oppose déjà à l'équation de CONNICK et HURLEY.

Pour vérifier ce point et pour évaluer la répartition du ruthénium entre les différentes espèces, les densités optiques à 385 m $\mu$ , 414 m $\mu$  et 465 m $\mu$  ont été tracées en fonction de la quantité d'acide ajouté (figure 11). Les valeurs sont naturellement corrigées pour tenir compte de la dilution.

Le premier stade de l'acidification (A - B) consiste en la neutralisation de la soude en excès. De B à C, la première réaction, (destruction du ruthénate) se produit. En C il s'agit d'une solution de perruthénate pure et une évaluation approximative sur la courbe à 414 m $\mu$  montre qu'il reste en solution en ce point la moitié du ruthénium de départ. De C à D, c'est le perruthénate qui se détruit à son tour avec formation de tétroxyde qui reste seul à partir de D. Les transitions entre les différentes étapes sont progressives et les courbes présentent des arrondis : il se produit au cours de l'addition des concentrations locales élevées d'acide qui déplacent fortement les réactions.

Dans la zone A - C, notre méthode de dosage permet de calculer les quantités de ruthénate et de perruthénate en solution (ainsi, bien entendu, que le ruthénium total) en fonction de l'acide ajouté (figure 12).

On vérifie bien qu'au point C, la moitié environ (50,5 %) du ruthénium initial se retrouve en solution sous forme de perruthénate. L'équation donnée par CONNICK et HURLEY imposerait la présence en solution de

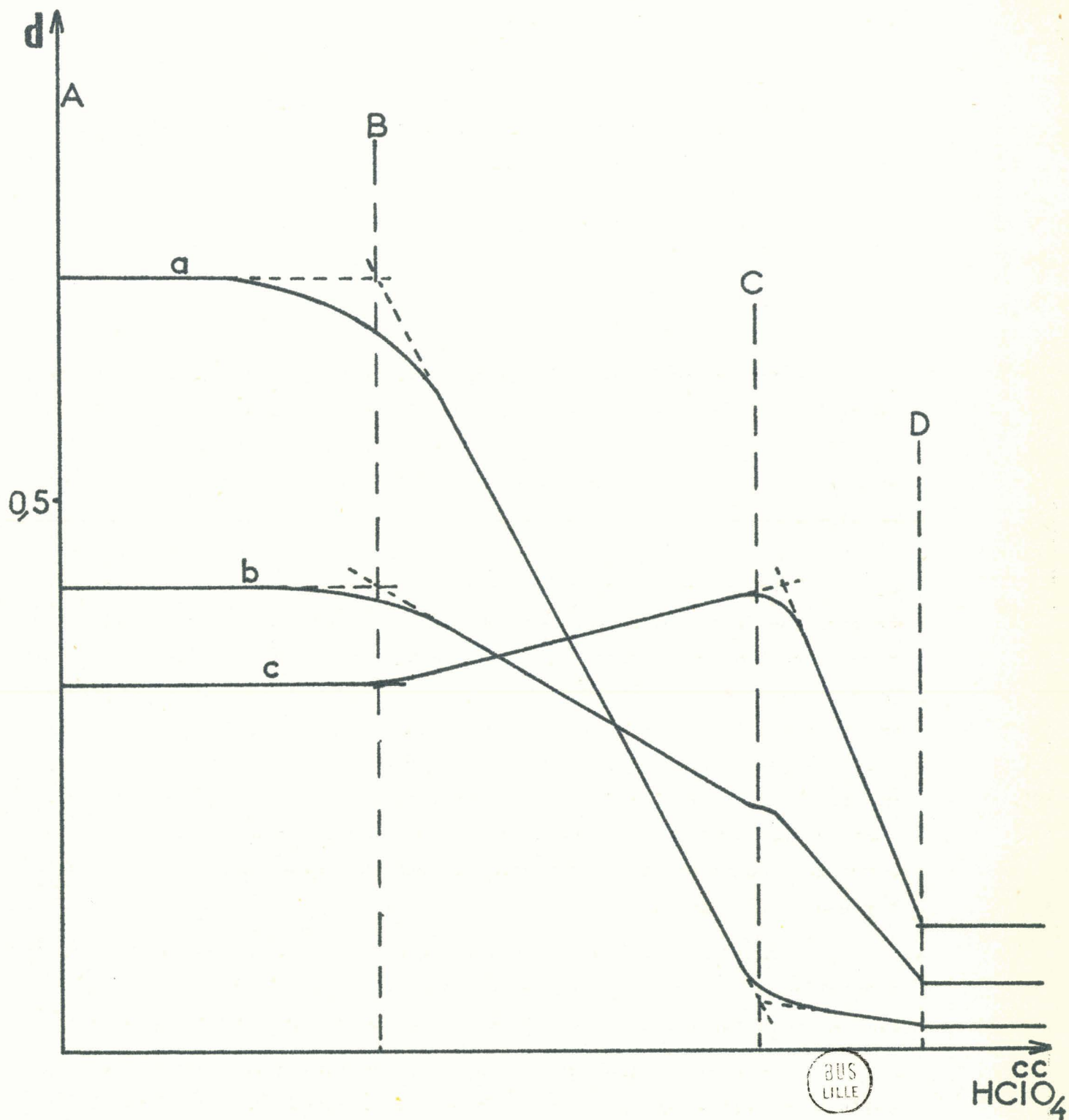


Figure 11 - Acidification du ruthénate

a : 465  $\text{m}\mu$ ; b : 414  $\text{m}\mu$ ; c : 385  $\text{m}\mu$  .

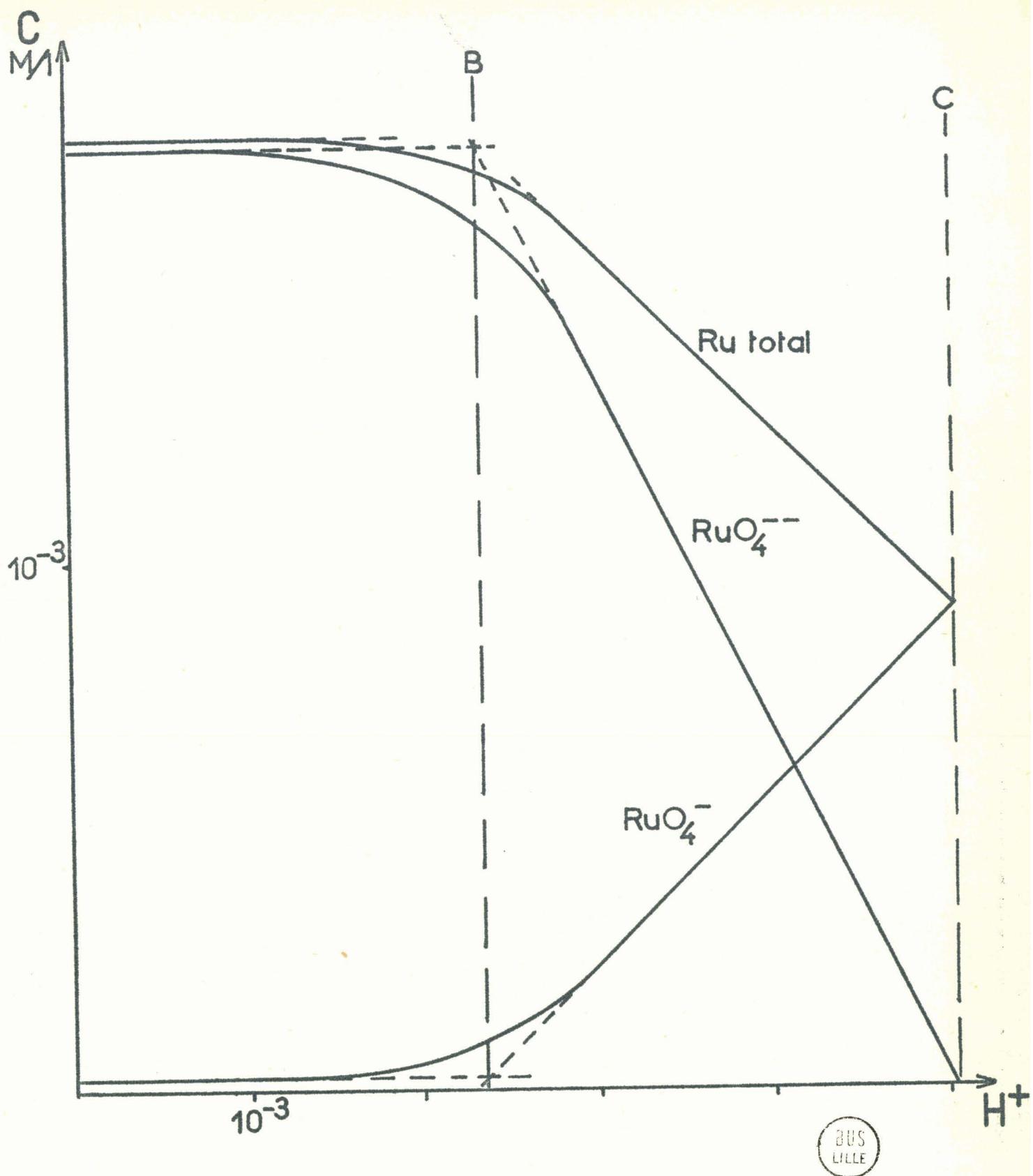
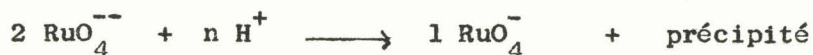


Figure 12 - Concentrations des diverses espèces en solution.

66,6 % du ruthénium initial. Sans ambiguïté possible, la première réaction est :



De plus, dans la zone B - C, les pentes des courbes permettent de déterminer les autres coefficients de la réaction :

$$\frac{\Delta \text{Ru (solution)}}{\Delta \text{H}^+ \text{ (ajouté)}} = - \frac{1}{3}$$

$$\frac{\Delta \text{Ruthénate}}{\Delta \text{H}^+ \text{ (ajouté)}} = - \frac{2}{3}$$

$$\frac{\Delta \text{Perruthénate}}{\Delta \text{H}^+ \text{ (ajouté)}} = + \frac{1}{3}$$



L'équilibre ionique impose que le précipité soit un oxyde ou un hydroxyde de ruthénium.

L'équilibre d'oxydo-réduction doit lui aussi intervenir car il n'y a addition ni d'oxydant, ni de réducteur ; la moitié du ruthénium passe de l'état d'oxydation 6 (ruthénate) à l'état d'oxydation 7 (perruthénate) : ceci implique que l'autre moitié du ruthénium doit apparaître à l'état d'oxydation 5 dans le précipité.



Le précipité doit donc être un oxyde ou un hydroxyde du ruthénium pentavalent plus ou moins hydraté et la première réaction s'écrit :



Pour étudier la seconde réaction, l'expérience précédente ne nous donne pas suffisamment de points significatifs. De plus, nous ne disposons pas dans la zone C D de méthode de dosage précise permettant de déterminer la composition de la solution.

Une expérience a été refaite en partant d'une solution de perruthénate préparée par dissolution de cristaux de  $\text{KRuO}_4$ .

La figure 13 représente les variations des densités optiques à 385 m $\mu$ , 414 m $\mu$  et 465 m $\mu$  dans ce cas. Seule la mesure à 385 m $\mu$  correspond à un maximum d'absorption les mesures aux deux autres longueurs d'ondes ne servent qu'à confirmer la position du point final D. En D, tout le ruthénium est sous forme tétroxyde et un dosage approché à 385 m $\mu$  donne une valeur de sa concentration légèrement inférieure aux deux tiers de la concentration de départ en C. Donc :



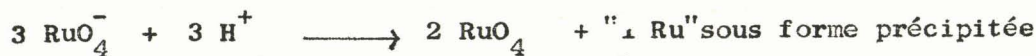
De plus, entre C et D, on peut établir les rapports approximatifs :

$$\frac{\Delta \text{Ru (solution)}}{\Delta \text{H}^+ \text{ (ajoutés)}} = - \frac{1}{3}$$

$$\frac{\Delta \text{Perruthénate}}{\Delta \text{H}^+ \text{ (ajoutés)}} = - 1$$

$$\frac{\Delta \text{Tétroxyde}}{\Delta \text{H}^+ \text{ (ajoutés)}} = + \frac{2}{3}$$

L'équilibre électrique :



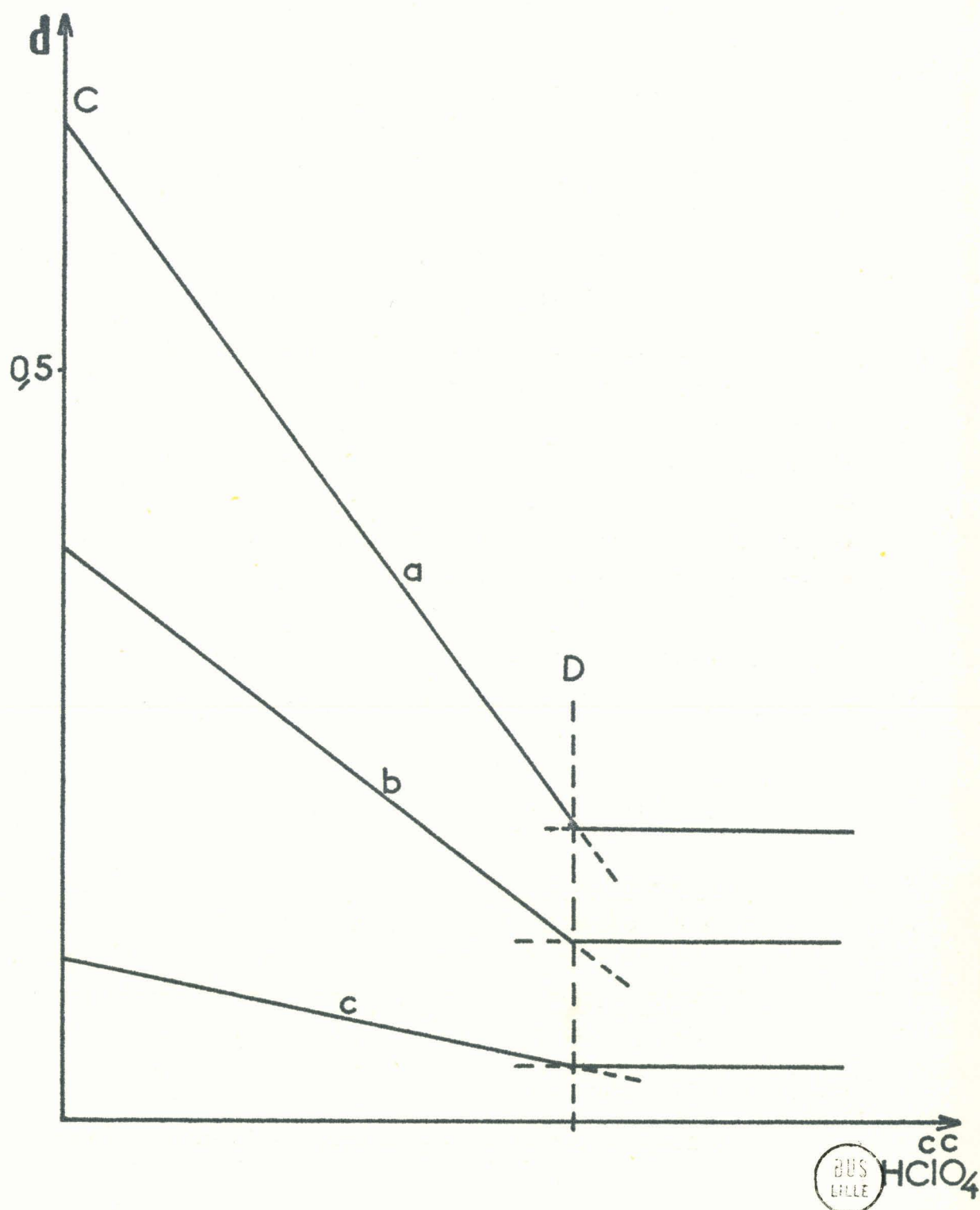


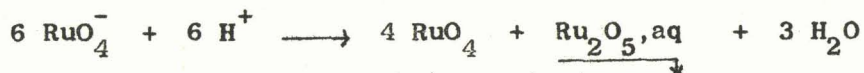
Figure 13 - Acidification du perruthénate

a : 385 m $\mu$ ; b : 414 m $\mu$ ; c : 385 m $\mu$ .

et l'équilibre d'oxydo-réduction :



impliquent, là encore, la formation d'un oxyde ou d'un hydroxyde du ruthénium pentavalent. La seconde réaction s'écrit donc :



Les déterminations sur cette réaction sont un peu moins précises que sur la première :

- Le tétroxyde se vaporise et son dosage est presque toujours par défaut. Il faut réduire le temps d'expérimentation pour limiter les pertes par volatilisation.

- Le tétroxyde peu stable en solution aqueuse, se dégrade probablement en oxydes inférieurs. Cette réaction, comme toutes celles faisant intervenir l'oxydo-réduction de l'eau, est lente mais catalysée par les corps très divisés.

- Le tétroxyde semble réagir lentement sur le précipité : une solution acidifiée jusqu'au point D et abandonnée en flacon bouché pendant 12 heures devient incolore par disparition du tétroxyde. Le précipité change de structure et devient inattaquable par la soude. En même temps, on observe un léger dégagement gazeux qui est fort probablement de l'oxygène.

#### B - ETUDE pH METRIQUE - POTENTIOMETRIQUE ET CONDUCTIMETRIQUE.

Les réactions précédentes peuvent aussi être suivies par des méthodes électriques. Une difficulté apparaît pour la mise en oeuvre de la conductimétrie : les méthodes de préparation des ruthénates donnent toutes des solutions à force ionique assez élevée et par suite impropres aux mesures conductimétriques. Il nous a fallu préparer une solution contenant

un excès de soude très faible et un minimum de sels étrangers dissous. Ceci n'a pu être réalisé qu'au détriment de la "pureté". Le tétr oxyde de ruthénium est attaqué par un gros excès de potasse ; la solution de ruthénate obtenue est neutralisée partiellement par l'acide perchlorique ; le perchlorate de potassium, peu soluble, est alors éliminé par filtration. La solution de ruthénate obtenue n'est pas tout à fait "pure" et contient 4 à 5 % de perruthénate mais la force ionique est devenue suffisamment faible pour autoriser l'emploi de la conductimétrie.

La figure 14 représente les variations de pH (a) et de la conductivité (b) de la solution en fonction de l'acide ajouté. La variation du potentiel n'a pas été portée pour sauvegarder la clarté de la figure mais son allure est absolument identique à celle de la courbe de pH.

Ces courbes présentent certains points singuliers comme les courbes de spectrophotométrie : le point B n'est pas déterminé sur la courbe de pH mais la courbe de conductimétrie présente un point anguleux marquant la fin de la neutralisation des ions hydroxydes libres. La fin de la première réaction (C) est indiquée par une chute importante du pH (point équivalent vers pH 8,6) la courbe conductimétrique ne présentant qu'un faible décalage. La deuxième réaction se termine par un autre saut de pH (vers pH 4,5) et une augmentation brutale de la conductivité due à la présence d'acide libre (D).

L'ensemble des courbes fait donc apparaître trois points singuliers, les mêmes que ceux déterminés par spectrophotométrie, ce qui confirme les conclusions émises quant aux réactions d'acidification.

Les quantités d'acide ajoutés entre B et C et entre C et D peuvent être reliées par leur rapport

$$\gamma = \frac{H^+ \text{ ajouté sur B C}}{H^+ \text{ ajouté sur C D}}$$

D'après les équations théoriques, ce rapport devrait être égal à 3. La valeur réelle de  $\gamma$  a été trouvée, en moyenne, égale à 2,95 pour les concentrations étudiées : inférieures ou égales à  $4.10^{-2}$  moles par litre.

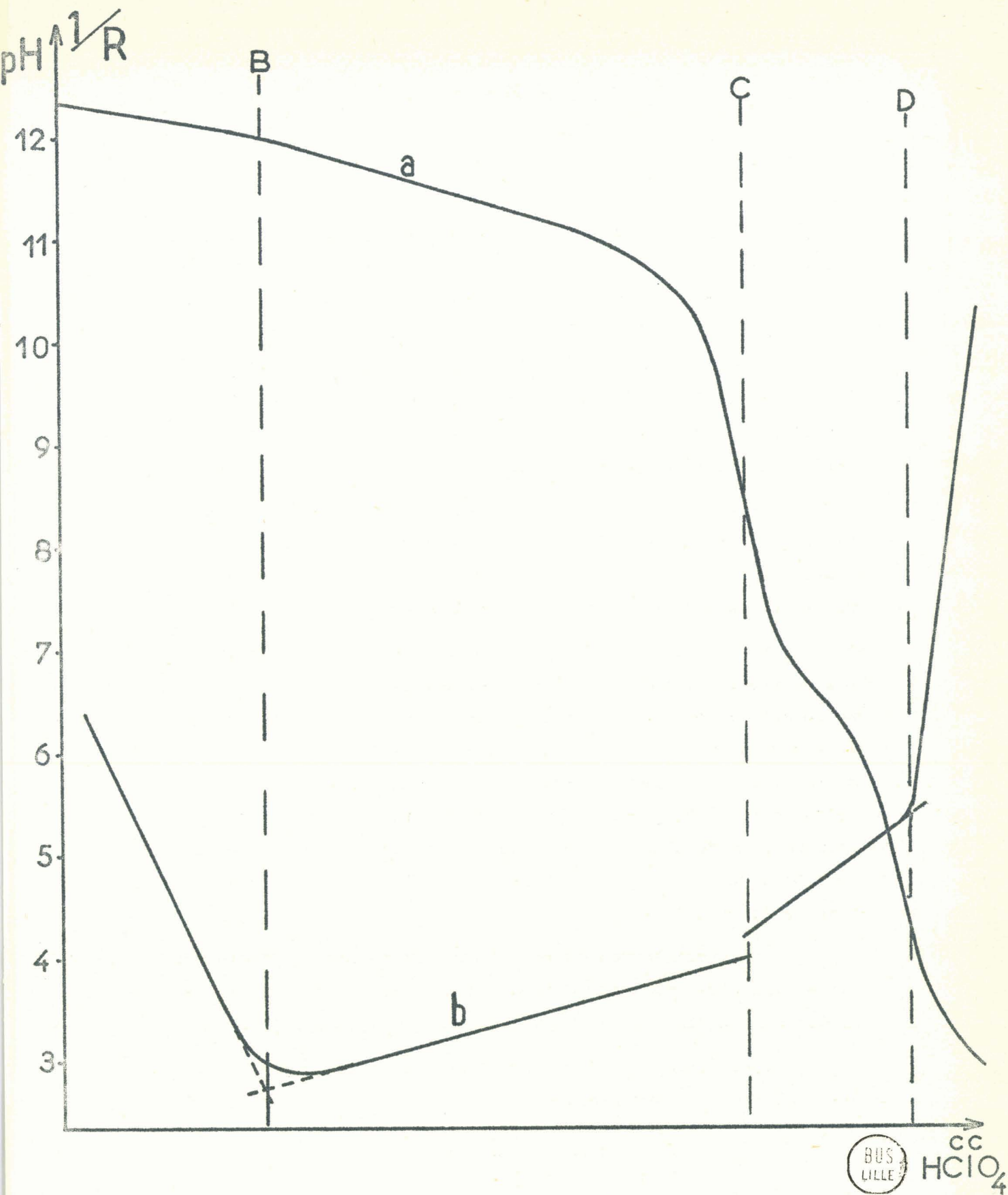


Figure 14 - Variation du pH (a) et de la conductivité (b) de la solution au cours de l'acidification.

## L'HEMIPENTOXYDE DE RUTHENIUM.

L'existence d'un tel composé, souvent postulée, n'a jamais été prouvée d'une manière irréfutable.

GUEBELY et HAISSINSKY (20) dans leurs études sur l'oxydation anodique du ruthénium III en milieu sulfate ont observé entre les stades Ru IV et Ru VI la présence d'un dépôt noir sur l'électrode et en concluent l'existence d'un hémipentoxyde sans toutefois pouvoir l'isoler.

WEHNER et HINDMAN (21) préparent des solutions de perchlorate de ruthénium IV par réduction cathodique du tétr oxyde en solution dans l'acide perchlorique. Ils signalent que dans certaines conditions d'acidité et de potentiel, il apparaît un précipité noir plus ou moins colloïdal.

Lors du tracé du polarogramme du tétr oxyde en solution sulfurique, nous avons observé une vague de réduction nette jusqu'à l'état d'oxydation (+ VI). Ensuite apparaît une zone où les mesures sont pratiquement impossibles : simultanément apparaît sur la cathode un dépôt noir volumineux. Si la tension est augmentée au-delà de ce stade, on aboutit à l'état d'oxydation (+ IV), le précipité disparaît et les mesures d'intensité redeviennent stables. Il semble donc bien exister entre les valences 6 et 4 un composé intermédiaire insoluble. Les difficultés de mesure ont empêché jusqu'ici une étude quantitative mais il semble bien que nous ayons affaire à des composés du ruthénium V.

Enfin, les réactions d'acidification indiquent sans ambiguïté que le précipité produit contient le ruthénium à la valence 5 et qu'il ne peut être que sous forme oxyde ou hydroxyde. Nous le désignerons donc par la formule  $\text{Ru}_2\text{O}_5, \text{aq.}$

Le problème de l'isolement et de la purification de ce composé s'est avéré très difficile de par ses propriétés.

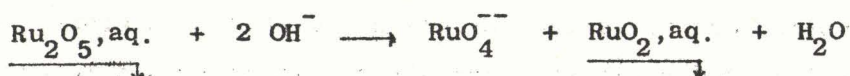
- Il devient facilement colloïdal. C'est dire qu'il est impossible de le laver car il traverse alors les filtres et sédimente très mal, même par centrifugation. Il faut donc le manipuler en solution à force ionique élevée et on l'obtient toujours souillé de sels.

- Il réagit lentement avec le tétr oxyde (et peut-être aussi avec l'eau). Abandonné en contact avec une solution aqueuse de  $\text{RuO}_4$  il se transforme en  $\text{RuO}_2$  hydraté. Les manipulations devront donc être rapides.

Le mode de préparation le plus efficace trouvé jusqu'ici est le suivant :

Une solution de ruthénate en milieu sulfate de sodium est acidifiée jusqu'à pH 3 par l'acide sulfurique. Le tétr oxyde est extrait par plusieurs lavages au tétrachlorure de carbone. Le précipité est alors lavé par décantation en plusieurs fois par une solution de sulfate de sodium et filtré.

Son dosage peut être réalisé en utilisant sa propriété la plus remarquable : c'est la dismutation en milieu basique. La solution devient rouge par formation de ruthénate en laissant un précipité qui présente alors les caractéristiques de  $\text{RuO}_2, 2 \text{H}_2\text{O}$  :



Cette réaction débute à pH supérieur à 12 environ.

Le dosage se fait donc en deux étapes :

- Attaque par la soude concentrée et dosage du ruthénate produit.
- Attaque par la soude et le persulfate et dosage du ruthénium

total.

Dans le meilleur échantillon, la première mesure était égale à 45 % de la seconde ; c'est-à-dire que 90 % du ruthénium était sous forme  $\text{Ru}_2\text{O}_5, \text{aq.}$  Nous n'avons pu, par cette méthode de préparation obtenir de résultats meilleurs par suite de l'instabilité de ce composé.

Outre sa dismutation en milieu basique, ses autres propriétés n'ont pu être évaluées que qualitativement :

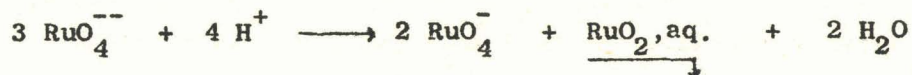
- Il est inattaquable par les acides sulfurique et perchlorique mais l'acide chlorhydrique le réduit lentement en donnant des chlorocomplexes du ruthénium IV.

- Son état d'hydratation n'a pu être déterminé par suite de la présence, dans tous les échantillons, de sels divers.

- Une calcination au-dessus de  $230^\circ\text{C}$  le transforme en  $\text{RuO}_2$  et il devient alors inattaquable par les bases.

La possibilité pour le ruthénium (V) de se dismuter en milieu basique permet de comprendre certaines anomalies observées lors de l'acidification de solutions concentrées de ruthénate.

Pour une solution 0,1 M, la précipitation commence vers pH 12,5 mais à la fin de la première réaction la concentration en perruthénate est plus élevée que prévu (55 % de la concentration initiale au lieu de 50 %). Comme la précipitation débute à pH plus élevé,  $\text{Ru}_2\text{O}_5, \text{aq.}$  n'est plus stable et il précipite alors le dioxyde selon la réaction de CONNICK et HURLEY.



Cette réaction aura lieu jusqu'à ce que l'abaissement de pH autorise la formation de  $\text{Ru}_2\text{O}_5, \text{aq.}$  et l'on retrouvera alors la réaction normale

C'est un phénomène identique qui peut se produire lors de la neutralisation de la soude en excès, au point d'arrivée des gouttes d'acide dans la solution et qui explique que l'on ne trouve pas les rapports exacts (50,5 % au lieu de 50 % de perruthénate au point C ;  $\chi = 2,95$  au lieu de 3...)

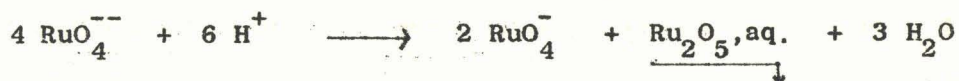


## POTENTIELS D'OXYDO-REDUCTION EN FONCTION DU pH

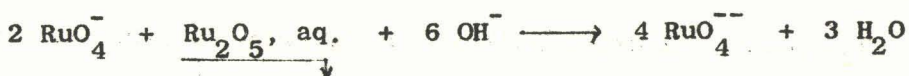
Les réactions de dismutation du ruthénate et du perruthénate sont en fait des réactions réversibles. Une addition de soude à une suspension de  $\text{Ru}_2\text{O}_5$  dans une solution de tétr oxyde régénère d'abord du perruthénate puis du ruthénate.

Ces réactions sont donc des équilibres.

En réalité, ce n'est pas tout à fait exact non plus : si la réaction dans le sens acidification procède bien suivant l'équation donnée :



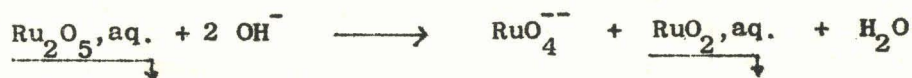
La réaction inverse :



n'est pas unique : il faut considérer également la réduction du perruthénate par les ions hydroxyles (irréversible)

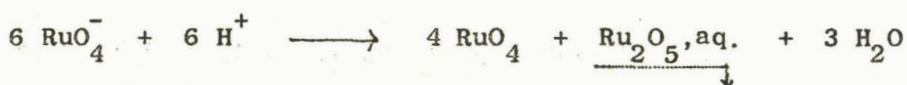


et la dismutation du ruthénium (V) en milieu basique (irréversible)



La conséquence de ces diverses réactions d'alcalinisation se traduit par l'impossibilité de revenir au point de départ. Une solution de ruthénate acidifiée jusque pH 9 (aux environs du point C) puis réadditionnée de soude ne redonne pas la solution initiale : il reste toujours un peu de ruthénium précipité sous forme de dioxyde ( $\text{RuO}_2$  aq.)

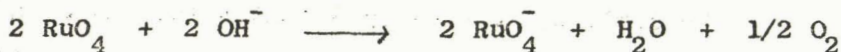
De même pour la seconde équation,



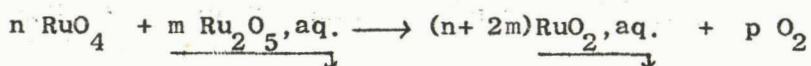
en dehors de la réaction inverse normale



entrent aussi en jeu la réduction du tétr oxyde par les ions hydroxydes (irréversible),



et la décomposition du tétr oxyde et de l'hémipent oxyde (irréversible)

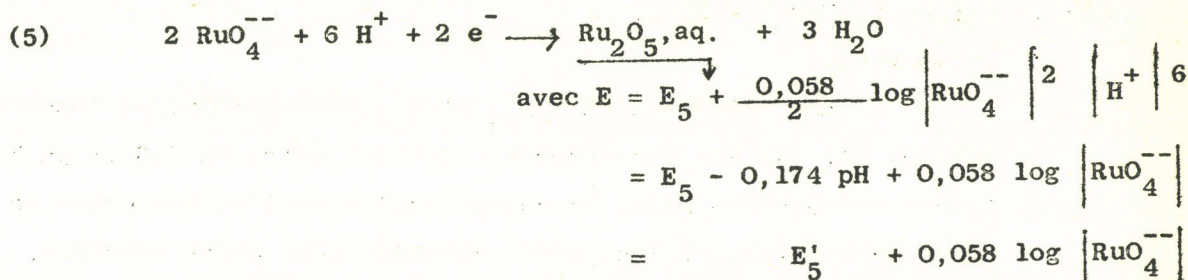
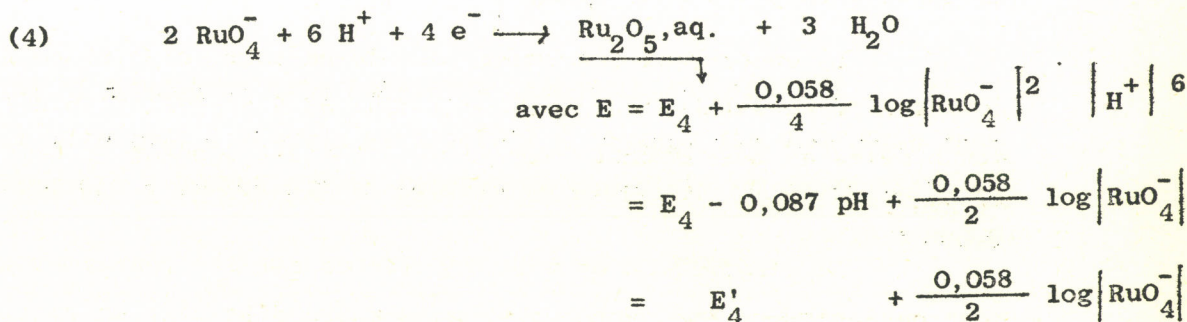
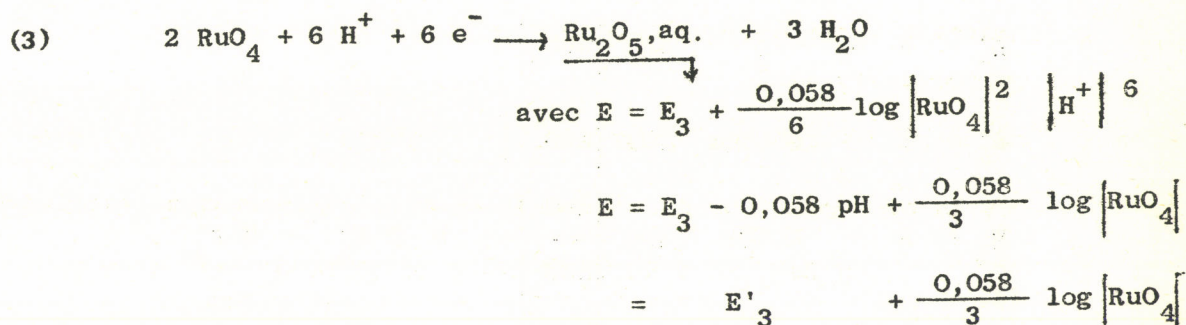
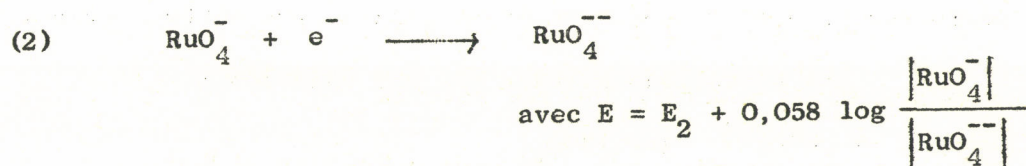
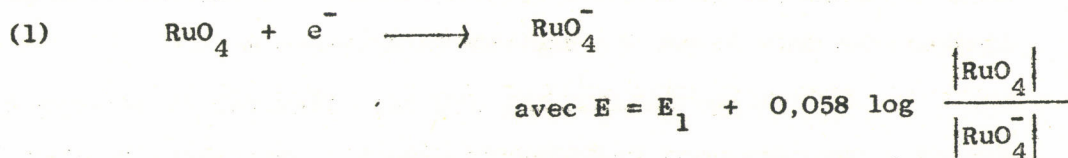


auxquels il faut ajouter les pertes de tétr oxyde par volatilisation et par décomposition par l'eau.

Là encore, il est impossible de revenir au point de départ : une solution de perruthénate acidifiée jusque pH 5 et réalcalinisée jusqu'à pH 9 donne moins de perruthénate que prévu et laisse déposer un précipité de dioxyde.

Il s'agit donc de faux équilibres car les réactions inverses ne sont pas uniques. Nous avons néanmoins tenté d'établir un diagramme des potentiels d'oxydo-réduction en fonction du pH à partir de ces réactions de dismutation.

Suivant le pH, les différentes réactions d'oxydo-réduction possibles sont :



$E'_3$ ,  $E'_4$  et  $E'_5$  désignant des potentiels d'oxydo-réduction dépendant du pH.

Les réaction d'acidification ont été reprises en mesurant simultanément sur une même expérience le pH, le potentiel et les densités optiques à plusieurs longueurs d'onde (pour pouvoir calculer les concentrations respectives de chacune des espèces en solution ).

Les concentrations ont été calculées par la méthode à deux longueurs d'onde pour les mélanges ruthénate - perruthénate. Pour les mélanges perruthénate - tétr oxyde nous avons utilisé une méthode graphique approchée.

Les potentiels suivant ont été calculés :

$$E'_3 = E - \frac{0,058}{3} \log \left| \text{RuO}_4 \right|$$

$$E'_4 = E - \frac{0,058}{2} \log \left| \text{RuO}_4^- \right|$$

$$E'_5 = E - 0,058 \log \left| \text{RuO}_4^{--} \right|$$

$$E_1 = E - 0,058 \log \frac{\left| \text{RuO}_4 \right|}{\left| \text{RuO}_4^- \right|} = 3 E'_3 - 2 E'_4$$

$$E_2 = E - 0,058 \log \frac{\left| \text{RuO}_4^- \right|}{\left| \text{RuO}_4^{--} \right|} = 2 E'_4 - E'_5$$

Les valeurs obtenues, corrigées pour compenser la force ionique, sont exprimées par rapport à l'électrode normale à hydrogène (le potentiel de l'électrode de référence au calomel au KCl saturé a été pris égal à 0,246 V.).

#### ACIDIFICATION DU PERRUTHENATE.

Les valeurs de  $E_1$ ,  $E'_3$  et  $E'_4$  sont portées en fonction du pH (figure 15). Seules les mesures comprises entre pH 5,5 et pH 7,5 ont un sens. En dehors de cette zone, la concentration de l'un des corps en solution devient très faible et les points calculés sont alors imprécis.

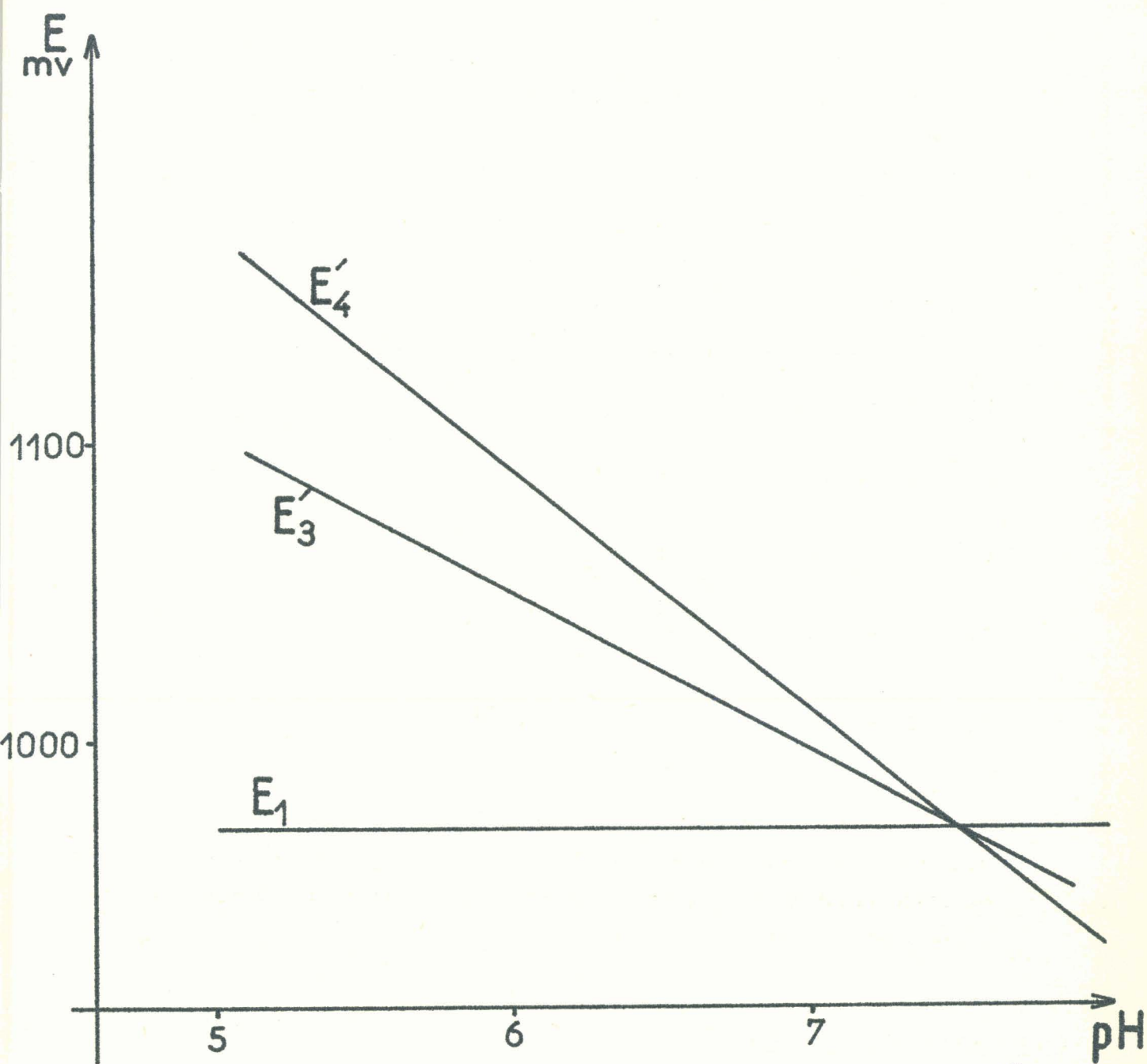


Figure 15 - Potentiels d'oxydo-réduction  $E_1$ ,  $E_3'$  et  $E_4'$  en fonction du pH.

$E_1$  est indépendant du pH comme le prévoit la réaction d'oxydo-réduction et sa valeur est trouvée égale à  $0,97 \text{ V} \pm 0,02 \text{ V}$ . SILVERMAN et LEVY (22) par des mesures polarographiques à la microélectrode de platine avaient donné  $1,00 \text{ V} \pm 0,02 \text{ V}$ .

Les points expérimentaux pour  $E'_3$  et  $E'_4$  s'alignent bien, mais les pentes trouvées sont faibles par rapport aux valeurs théoriques :

pente de  $E'_3$  :  $- 0,053 \text{ V/unité pH} \pm 0,003$  au lieu de  $- 0,058$

pente de  $E'_4$  :  $- 0,080 \text{ V/unité pH} \pm 0,005$  au lieu de  $- 0,087$

#### ACIDIFICATION DU RUTHENATE.

Les valeurs de  $E_2$ ,  $E'_4$  et  $E'_5$  sont portées en fonction du pH sur la figure 16. La seule zone où les points ont une précision acceptable est comprise entre pH 10 et pH 12.

$E_2$ , comme le prévoit la réaction d'oxydo-réduction, est pratiquement indépendant du pH et sa valeur est trouvée égale à  $0,58 \pm 0,02 \text{ V}$ . Cette valeur est en bon accord avec celles trouvées par SILVERMAN et LEVY (22) par mesures polarographiques et par CONNICK et HURLEY (15) par mesure potentiométrique.

Les pentes trouvées pour  $E'_4$  et  $E'_5$  sont ici encore trop faibles par rapport aux pentes théoriques :

pente de  $E'_4$  :  $- 0,081 \text{ V/unité pH} \pm 0,005$  au lieu de  $- 0,087$

pente de  $E'_5$  :  $- 0,161 \text{ V/unité pH} \pm 0,008$  au lieu de  $- 0,174$

Il est à remarquer que, bien qu'inférieures aux pentes théoriques les pentes trouvées sont bien homogènes entre elles :

$$3 \cdot \text{pente } E'_3 = 2 \cdot \text{pente } E'_4 = \text{pente } E'_5$$

De plus, si on porte ces potentiels sur un même diagramme (figure 17) on voit que les potentiels  $E'_4$  se raccordent bien pour les deux réactions.

Les raisons pouvant expliquer les divergences entre les valeurs réelles et les valeurs théoriques sont nombreuses :

- Les dosages ne peuvent être faits avec précision, surtout quand la concentration de l'une des formes devient petite par rapport à l'autre.
- Les corrections de force ionique ne sont qu'approximatives car on ignore les valeurs exactes des rayons ioniques de  $\text{RuO}_4^{--}$  et  $\text{RuO}_4^-$ .
- Les réactions de dismutation étudiées ne sont pas de vrais équilibres car les réactions inverses ne sont pas uniques et il est impossible de revenir exactement au point de départ.
- Nous avons porté sur la figure 17 le potentiel d'oxydation de l'eau. Or toutes les espèces considérées sont en fait plus oxydantes que l'eau, et se trouvent donc dans un état métastable en solution aqueuse et ne doivent d'exister qu'au fait que les réactions redox de l'eau sont très lentes. Celles-ci peuvent néanmoins perturber quelque peu les mesures potentiométriques. Ce dernier point explique l'hydrolyse lente en solution du tétroxyde, du perruthénate et du ruthénate sans excès de soude ( $\text{pH} < 12$ ).

Ce diagramme permet le calcul de la composition à l'équilibre de solutions à un pH quelconque.

Pour les ruthénates :

$$E = E_2 + 0,058 \log \frac{|\text{RuO}_4^-|}{|\text{RuO}_4^{--}|}$$

$$E = E'_5 + 0,058 \log |\text{RuO}_4^{--}|$$

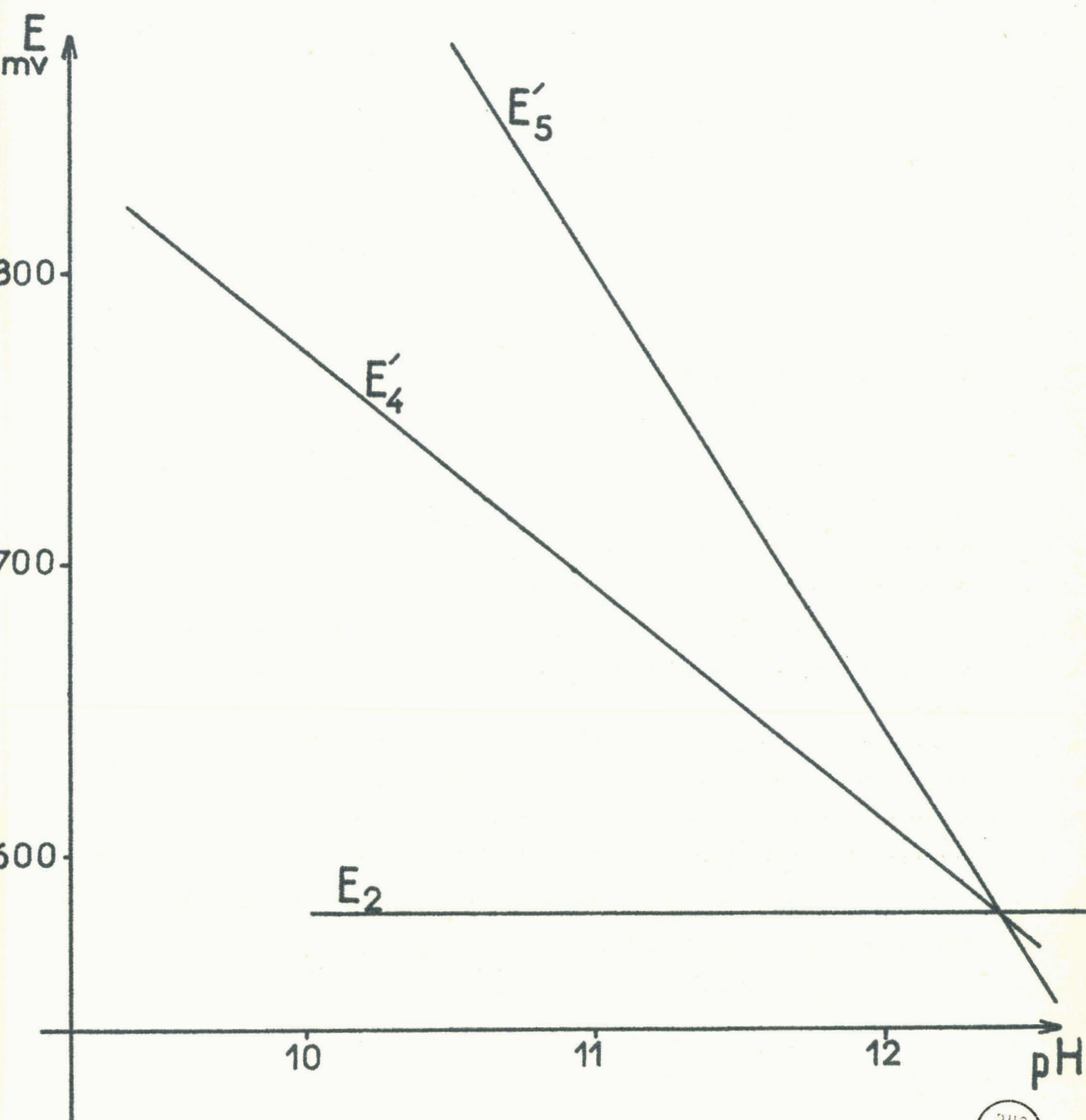


Figure 16 - Potentiels d'oxydo-réduction  $E_2$ ,  $E'_4$  et  $E'_5$  en fonction du pH.

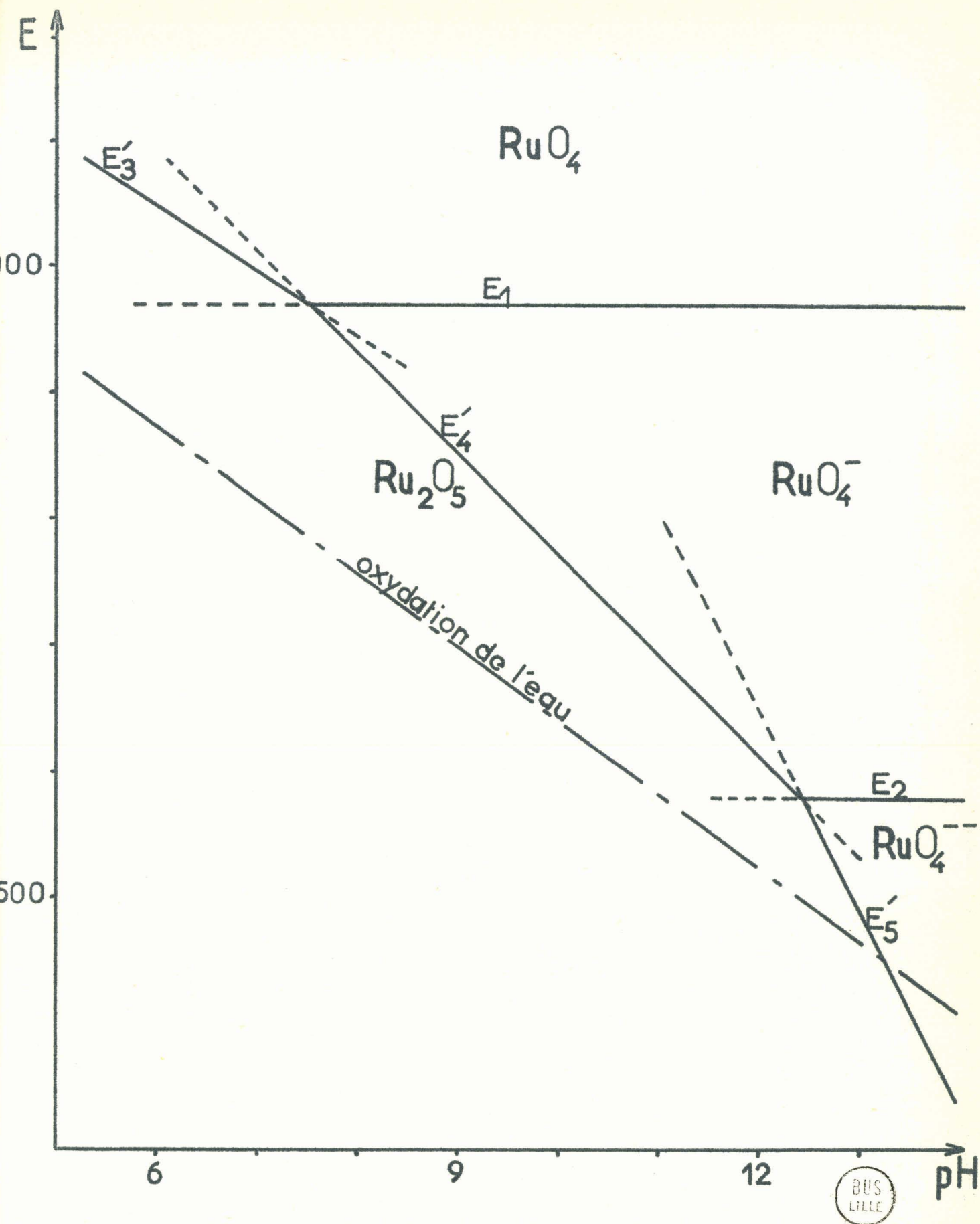


Figure 17 - Diagramme potentiels rédox - pH pour les valences supérieures du ruthénium.

$$\text{Donc } E'_5 - E_2 = 0,058 \log \frac{|\text{RuO}_4^-|}{|\text{RuO}_4^{--}|^2} = 0,058 \log K_1$$

$K_1$  représente (aux ions  $\text{H}^+$  près) la constante d'équilibre de la dismutation des ruthénates et est aisément calculable à partir du diagramme à tous les pH.

Si la solution de ruthénate à concentration  $C_0$  est acidifiée jusqu'à un certain pH, les concentrations en  $\text{RuO}_4^{--}$  et  $\text{RuO}_4^-$  deviendront respectivement  $C'_0$  et  $C_1$  et sont reliées par :

$$C_0 = C'_0 + 2 C_1$$

$$\frac{C_1}{(C'_0)^2} = K_1$$

d'où la détermination des compositions à l'équilibre.

De même pour les perruthénates :

$$E = E_1 + 0,058 \log \frac{|\text{RuO}_4|}{|\text{RuO}_4^-|}$$

$$E = E'_4 + \frac{0,058}{2} \log |\text{RuO}_4^-|$$

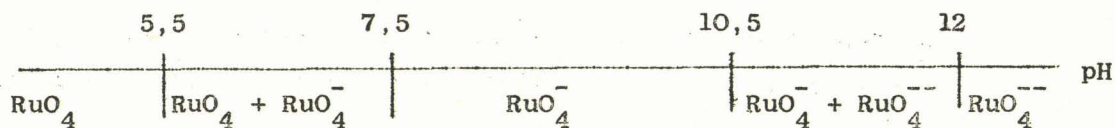
D'où

$$2 E'_4 - 2 E_1 = 0,058 \log \frac{|\text{RuO}_4|^2}{|\text{RuO}_4^-|^3} = 0,058 \log K_2$$

$K_2$  représentant (aux ions  $\text{H}^+$  près) la constante d'équilibre de la dismutation des perruthénates.

On peut ainsi définir les domaines de prédominance des diverses formes suivant le pH.

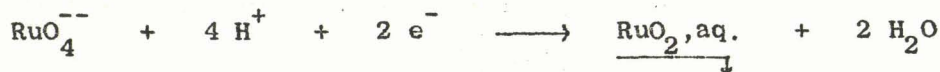
Pour une concentration de l'ordre de  $10^{-2}$  M/l.



Ces domaines sont définis à l'équilibre. En fait, la faible vitesse des réactions de réduction peut élargir la zone d'existence d'un composé : par exemple, le perruthénate existe et n'évolue pratiquement pas jusqu'à pH 13.

#### REMARQUES.

- Nous n'avons pas tenté d'établir le potentiel de la réaction :



car pour l'atteindre, il faudrait partir de solutions beaucoup plus concentrées et opérer avec des cellules de spectrophotométrie de trajet optique inférieur à 0,1 mm.

- Les équilibres de dismutation peuvent être exprimés de manière plus générale par :



et



car tous les composés susceptibles de fixer assez fortement les ions  $\text{OH}^-$  réagiront de la même manière que les ions  $\text{H}^+$  et déplaceront les équilibres vers la droite. Nous verrons dans le chapitre suivant que ce sera le cas des ions métalliques à hydroxydes très insolubles.

- Il existe une autre dismutation possible :



dont on peut calculer la constante d'équilibre  $K_3$ .

$$E = E_1 + 0,058 \log \frac{|\text{RuO}_4|}{|\text{RuO}_4^-|}$$

$$E = E_2 + 0,058 \log \frac{|\text{RuO}_4^-|}{|\text{RuO}_4^{--}|}$$

$$E_2 - E_1 = 0,058 \log \frac{|\text{RuO}_4| |\text{RuO}_4^{--}|}{|\text{RuO}_4^-|^2} = 0,058 \log K_3$$

$E_2$  et  $E_1$  étant constants en fonction du pH, la constante  $K_3$  a une valeur bien déterminée  $K_3 \simeq 1,9 \cdot 10^{-7}$  c'est-à-dire qu'une solution "pure" de perruthénate contient environ 0,04 % de ruthénate et 0,04 % de tétr oxyde. Cette dismutation est donc pratiquement négligeable dans les conditions normales.

Il est néanmoins possible de déplacer cet équilibre.

- en précipitant le ruthénate sous forme de sel insoluble ; c'est ce qui se produit avec un certain nombre de cations métalliques.

- en volatilisant le tétr oxyde : une ébullition prolongée transforme peu à peu les solutions de perruthénate en ruthénate avec dégagement de  $\text{RuO}_4$ .



## CHAPITRE IV

REACTIONS DES SOLUTIONS DE RUTHENATE ET DE PERRUTHENATE ALCALINS

AVEC LES CATIONS METALLIQUES



Les données bibliographiques sur l'existence des ruthénates et perruthénates non alcalins sont anciennes et peu détaillées (12, 23).

Il nous a paru intéressant d'étudier les réactions des solutions de ruthénate et de perruthénate alcalins avec divers cations métalliques, d'isoler certains sels et d'expliquer la non existence d'autres.

En dehors des deux anions "purs", un type de solution a aussi retenu notre attention : c'est la solution métastable du perruthénate en présence de petites quantités de soude ; cette solution ne se réduit que très lentement seule mais la présence d'ions métalliques peut en modifier l'évolution.

Pour tous les cations, le plan de l'étude a donc été :

- Réactions avec une solution de perruthénate "pure"
- Réactions avec une solution de perruthénate additionnée de soude.
- Réactions avec une solution de ruthénate.

Les réactions sont suivies par spectrophotométrie des solutions (après décantation dans les cas où il y avait précipitation).

Nous nous sommes très rapidement rendu compte qu'un grand nombre de facteurs différenciaient les actions des différents cations :

- Le pH de précipitation des hydroxydes correspondants.
- L'acidité des solutions des cations métalliques.
- La solubilité des ruthénates produits
- La possibilité de former des sels basiques
- L'existence d'états d'oxydation supérieurs

Les modes de réaction nous ont conduit à différencier les cations étudiés en huit catégories distinctes :

- Alcalino-terreux
- Argent (I)
- Fer (II) et Cobalt (II)
- Plomb II
- Cuivre II
- Nickel II, Zinc II, Cadmium II, Mercure II.
- Fer III et Aluminium III.
- Chrome III, Manganèse II, Mercure I.

Le comportement des ions ammonium et de l'ammoniaque n'a pas été examiné car les produits des réactions ne sont plus des ruthénates ou des perruthénates, mais des complexes aminés à structure très différente (24).

## A - ALCALINO-TERREUX.

Les alcalino-terreux sont les plus "basiques" des cations étudiés : leur comportement ressemblera dans ses grandes lignes à celui des alcalins. Leurs hydroxydes ont un produit de solubilité relativement faible mais de nombreux sels sont insolubles.

### ACTION SUR UNE SOLUTION DE PERRUTHENATE PURE.

L'addition de nitrate de magnésium, de calcium, de strontium ou de baryum même en excès, à une solution de perruthénate ne produit aucune variation des densités optiques. Ceci peut être dû, soit à une absence de réaction, soit à l'existence des perruthénates solubles. Pour trancher entre ces deux hypothèses, une solution de tétr oxyde de ruthénium dans le tétrachlorure de carbone est laissée en contact avec les hydroxydes (suspensions de chaux ou de magnésie fraîchement préparées ou solutions saturées de strontiane ou de baryte). Dans tous les cas, la solution aqueuse se colore et son spectre d'absorption devient celui des perruthénates. Pour la magnésie et la chaux, cette réaction est extrêmement lente du fait de la concentration très faible des  $\text{OH}^-$  libres. Pour la strontiane ou la baryte, la réaction est relativement rapide car les hydroxydes sont suffisamment solubles pour assurer une concentration en  $\text{OH}^-$  assez élevée. D'ailleurs la réduction peut se continuer jusqu'aux ruthénates.

Les perruthénates alcalino-terreux existent donc et sont solubles.

Les essais tentés pour isoler les sels cristallisés (en particulier le perruthénate de baryum) n'ont pas abouti car il est impossible de préparer des solutions très concentrées. En effet, à froid et a fortiori, à l'ébullition on observe la dismutation



#### ACTION SUR UNE SOLUTION DE PERRUTHENATE ADDITIONNEE DE SOUDE.

Là encore, l'addition d'ions  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Sr}^{++}$ ,  $\text{Ba}^{++}$  ne produit pas de variation des densités optiques des solutions. Tout au plus, si la concentration de soude est assez élevée, peut-on observer une légère réduction en ruthénate.

#### ACTION SUR UNE SOLUTION DE RUTHENATE.

Il nous faut différencier l'action des quatre cations.

Pour le magnésium : La solution n'évolue pas au début de l'addition ce qui tend à prouver que le ruthénate de magnésium est soluble (au moins aux concentrations étudiées, de l'ordre de  $2.10^{-2}$  moles/litre).

Si un excès de  $\text{Mg}^{++}$  est ajouté, on observe l'apparition en solution de perruthénate et la présence d'un précipité noir, ce qui traduit une acidification. Ceci s'explique si l'on considère que le produit de solubilité de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  est  $10^{-11}$  : quand la concentration en  $\text{Mg}^{++}$  devient suffisante, la magnésie précipite ce qui consomme des ions  $\text{OH}^-$  et déplace l'équilibre de dismutation du ruthénate.

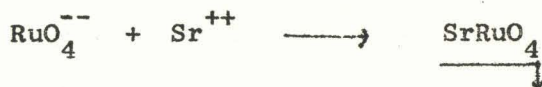
Pour le calcium : La solution n'évolue pas, même pour un grand excès de  $\text{Ca}^{++}$  ; le ruthénate de calcium est lui aussi soluble.

L'absence d'acidification est logique : le produit de solubilité de  $\text{Ca(OH)}_2$  est égal à  $10^{-5,3}$  et il faudrait un excès considérable d'ions  $\text{Ca}^{++}$  pour arriver jusqu'à la précipitation de la chaux.

Pour le strontium : Les densités optiques de la solution décroissent avec l'addition des ions  $\text{Sr}^{++}$ , le spectre d'absorption restant celui du ruthénate. Simultanément, il apparaît un précipité rouge vif. La réaction est totale pour un rapport :

$$\frac{\text{Sr}^{++} \text{ ajouté}}{\text{RuO}_4^{--} \text{ départ}} = 1 \quad (\text{figure 18})$$

Nous sommes en présence de la réaction simple



Le ruthénate de strontium existe et est insoluble.

Pour évaluer la solubilité de  $\text{SrRuO}_4$  nous l'avons comparé aux autres sels insolubles de strontium.

- L'addition d'ions  $\text{Sr}^{++}$  à un mélange équimoléculaire de ruthénate et de sulfate provoque d'abord la précipitation de  $\text{SrRuO}_4$ . Le produit de solubilité de celui-ci est donc inférieur au produit de solubilité de  $\text{SrSO}_4$  ( $10^{-8,5}$ ).

- L'addition d'ions  $\text{Sr}^{++}$  à un mélange équimoléculaire de ruthénate et de carbonate provoque d'abord la précipitation de  $\text{SrCO}_3$ . Le produit de solubilité de  $\text{SrRuO}_4$  est supérieur à celui du carbonate de strontium ( $10^{-8,6}$ ).

$$10^{-8,6} < |\text{Sr}^{++}| |\text{RuO}_4^{--}| < 10^{-6,5}$$

Pour donner une valeur plus précise de ce produit, nous avons utilisé la méthode suivante :

Posons

$$\left| \text{RuO}_4^{--} \right| \left| \text{Sr}^{++} \right| = s$$

$$\left| \text{CO}_3^{--} \right| \left| \text{Sr}^{++} \right| = s_0$$

et considérons une solution saturée à la fois en ruthénate et en carbonate de strontium. S'il n'existe pas de sels doubles,

$$\left| \text{Sr}^{++} \right| = \frac{s}{\left| \text{RuO}_4^{--} \right|} = \frac{s_0}{\left| \text{CO}_3^{--} \right|}$$

Comme il nous faut faire des bilans sur le strontium, le carbonate et le ruthénate en solution et précipités, il vaut mieux raisonner sur des quantités (en moles ou en ions grammes) plutôt que sur des concentrations.

Nous désignerons par :

QS (X) la quantité en solution de l'espèce X

QP (X) la quantité précipitée de l'espèce X

QT (X) la quantité totale de X = QS (X) + QP (X)

Par suite :

$$\frac{s}{s_0} = \frac{\left| \text{RuO}_4^{--} \right|}{\left| \text{CO}_3^{--} \right|} = \frac{\text{QS}(\text{RuO}_4^{--})}{\text{QS}(\text{CO}_3^{--})}$$

D'autre part :

$$\text{QT} \left| \text{Sr}^{++} \right| = \text{QP}(\text{SrRuO}_4) + \text{QP}(\text{SrCO}_3) + \text{QS}(\text{Sr}^{++})$$

Les produits de solubilité étant très faibles, QS (Sr<sup>++</sup>) sera en général négligeable.

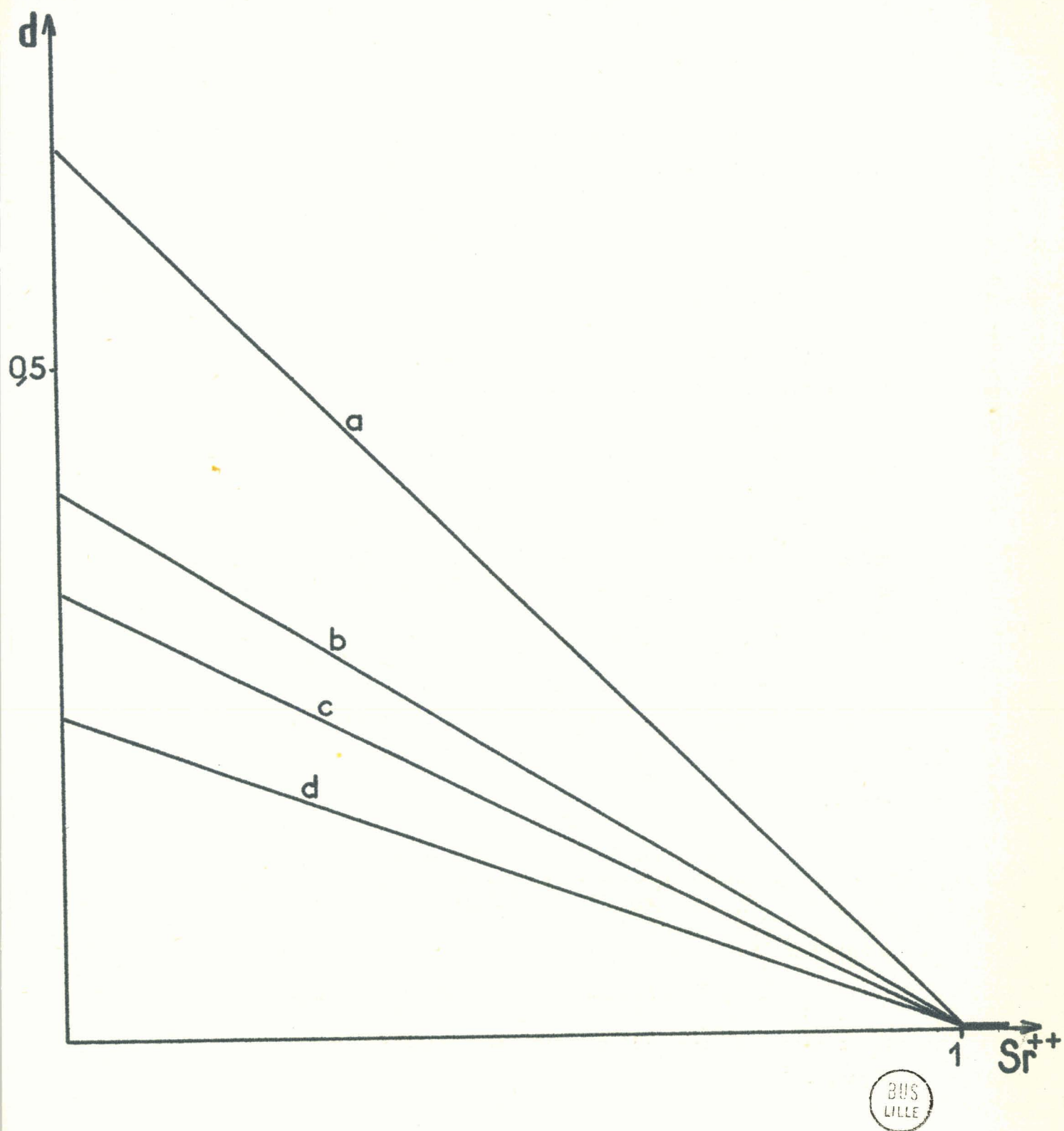


Figure 18 - Addition de  $Sr^{++}$  au ruthénate  
 a = 465 m $\mu$ ; b : 414 m $\mu$ ; c : 385 m $\mu$ ; d : 350 m $\mu$  .

$$QP(SrRuO_4) = QT(RuO_4^{--}) - QS(RuO_4^{--})$$

$$\begin{aligned} QP(SrCO_3) &= QT(Sr^{++}) - QP(SrRuO_4) \\ &= QT(Sr^{++}) - [QP(RuO_4^{--}) - QS(RuO_4^{--})] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} QS(CO_3^{--}) &= QT(CO_3^{--}) - QP(SrCO_3) \\ &= QT(CO_3^{--}) - QT(Sr^{++}) + QT(RuO_4^{--}) - QS(RuO_4^{--}) \\ &= QS(RuO_4^{--}) \cdot \frac{s_0}{s} \end{aligned}$$

Donc :

$$QS(RuO_4^{--}) \cdot (1 + \frac{s_0}{s}) = QT(CO_3^{--}) - QT(Sr^{++}) + QT(RuO_4^{--})$$

L'expérience est menée comme suit :

Une quantité quelconque de ruthénate de strontium est mise en suspension dans l'eau. Une solution de carbonate de sodium de concentration connue est ajoutée petit à petit. Un dosage spectrophotométrique permet de suivre la quantité de ruthénate libérée en solution à l'équilibre. La solution n'évoluait plus après agitation pendant 12 heures.  $QT(Sr^{++})$  et  $QT(RuO_4^{--})$  restent constants et l'équation devient

$$QS(RuO_4^{--}) = QT(CO_3^{--}) \cdot \frac{s}{s_0 + s} + \text{constante}$$

En portant sur un graphique, la quantité de ruthénate en solution en fonction de la quantité de carbonate ajoutée, on doit donc obtenir une droite de pente  $\frac{s}{s_0 + s}$  (du moins tant qu'il reste du ruthénate de strontium précipité).

C'est effectivement ce que donne l'expérience (figure 19).  
 $s = 2,9 s_0$   $s \simeq 10^{-8,1}$

Cette méthode n'est valable que si les produits de solubilité sont très faibles, ce qui permet de négliger l'un des termes  $QS(Sr^{++})$  dans le cas présent.

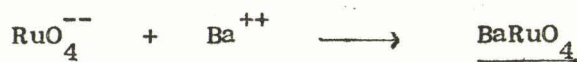
Pour avoir une précision acceptable, il faut, de plus, que  $s$  soit peu différent de  $s_0$ , c'est-à-dire que le déplacement doit être fait par formation d'un sel de solubilité voisine.

Cette méthode devient difficilement praticable dans le cas de sels de formules différentes (AC et  $BC_2$  par exemple) car les calculs font alors intervenir les puissances des quantités et deviennent très complexes.

Pour le baryum : les phénomènes sont essentiellement les mêmes. La précipitation est totale pour :

$$\frac{Ba^{++} \text{ ajouté}}{RuO_4^{--} \text{ départ}} = 1$$

donc :



Une étude identique à celle effectuée pour le strontium montre que le produit de solubilité de  $BaRuO_4$  est compris entre celui du sulfate de baryum et celui du carbonate de baryum.

$$10^{-9,7} < |Ba^{++}| |RuO_4^{--}| < 10^{-8,3}$$

Le déplacement d'une suspension de  $BaRuO_4$  par une solution de sulfate de sodium permet de calculer une valeur plus précise.

$$s = 5 \cdot |Ba^{++}| |SO_4^{--}| \quad \text{soit} \quad s \simeq 10^{-9,1}$$

Les ruthénates de baryum et de strontium se présentent sous la forme de poudres microcristallines rouge vif. Ils sont stables s'ils sont convenablement séchés. Humides, ils ne se conservent pas et noircissent, probablement par l'action du gaz carbonique atmosphérique.

Par réduction lente du tétr oxyde en présence de baryte ou de strontiane, on observe parfois la formation de monocristaux des ruthénates correspondants sous forme de fines aiguilles prismatiques rouges (environ 0,05 mm x 0,05 mm x 3 mm).

Les tableaux I et II donnent les distances interréticulaires et les intensités relatives des raies du cliché DEBYE-SCHERRER du ruthénate de strontium et du ruthénate de baryum.

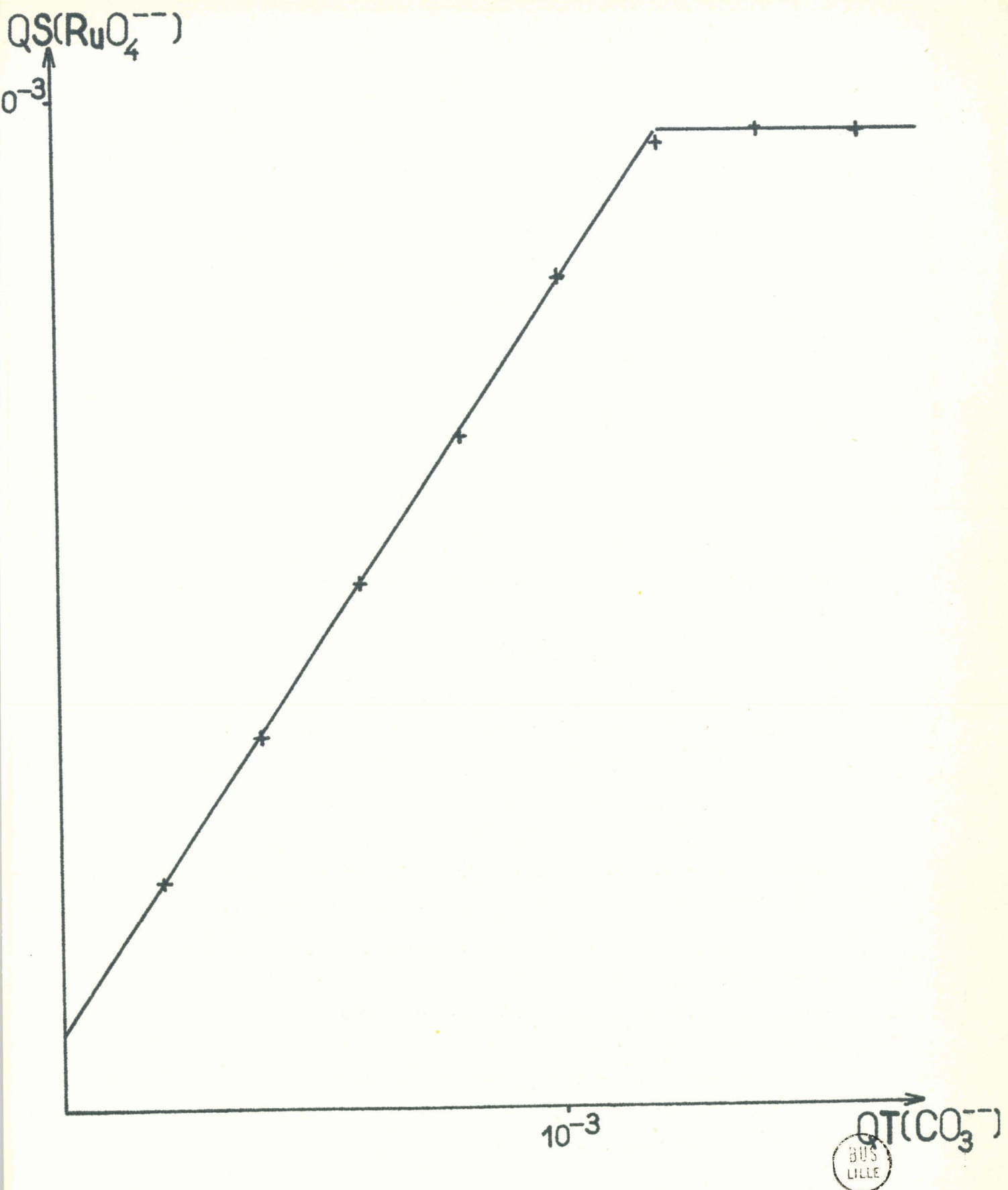


Figure 19 - Déplacement du ruthénate de strontium par le carbonate de sodium.

Tableau I : Diagramme de diffraction X du ruthénate de strontium

4 $\theta$	:	I	:	$1/d^2 \text{ \AA}^2 \cdot 10^4$
30,75	:	ff	:	301
35,30	:	f	:	397
42,30	:	FF	:	568
46,20	:	ff	:	676
47,00	:	ff	:	699
54,30	:	ff	:	928
58,43	:	FF	:	1073
61,80	:	F	:	1196
74,65	:	ff	:	1726
75,45	:	mF	:	1762
78,35	:	f	:	1894
78,85	:	mF	:	1918
83,20	:	ff	:	2125
86,10	:	F	:	2269

4 $\theta$	:	I	:	$1/d^2 \text{ \AA}^2 \cdot 10^4$
94,35	:	mF	:	2699
99,05	:	mF	:	2957
101,70	:	mf	:	3107
103,25	:	f	:	3196
107,90	:	F	:	3468
110,00	:	mF	:	3594
115,00	:	F	:	3899
121,50	:	mf	:	4310
126,25	:	mf	:	4618
128,75	:	mf	:	4783
137,20	:	f	:	5352
144,40	:	mf	:	5851
150,65	:	f	:	6293
153,40	:	f	:	6488



Les systèmes cristallins ne peuvent être déduits directement des clichés de poudre mais une étude radiocristallographique complète sur les monocristaux devrait permettre d'élucider la structure de ces composés.

En conclusion : pour les alcalino-terreux,

- Les perruthénates existent et sont solubles.
- Les ruthénates existent :  $\text{MgRuO}_4$  et  $\text{CaRuO}_4$  solubles  
 $\text{SrRuO}_4$  et  $\text{BaRuO}_4$  insolubles.



## B - ARGENT (I)

Les sels d'argent(I) ne sont pas excessivement acides. Le produit de solubilité  $[\text{Ag}^+][\text{OH}^-]$  est égal à 7,6.

### ACTION SUR UNE SOLUTION DE PERRUTHENATE PURE.

Dès l'addition, un précipité noir se forme et il apparaît dans la solution du tétr oxyde de ruthénium à l'odeur caractéristique. Les densités optiques de la solution à 385 m $\mu$ , 414 m $\mu$  et 465 m $\mu$  sont portées en fonction des ions  $\text{Ag}^+$  ajoutés sur la figure 20.

- Le point final de la réaction se situe au rapport

$$\frac{\text{Ag}^+ \text{ ajouté}}{\text{RuO}_4^- \text{ départ}} = 1.$$

- Le spectre d'absorption de la solution en fin de réaction est celui du tétr oxyde pur et un dosage donne :

$$[\text{RuO}_4] \text{ final} \neq 1/2 [\text{RuO}_4^-] \text{ initial}$$

- L'analyse du précipité montre qu'il contient deux fois plus d'argent que de ruthénium.

La seule réaction compatible avec ces faits expérimentaux est une dismutation du perruthénate en tétr oxyde et ruthénate d'argent.



Le perruthénate d'argent ne peut donc exister en présence d'eau et se dismute instantanément (ce qui n'exclut pas qu'il puisse être éventuellement préparé par voie sèche).

ACTION SUR UNE SOLUTION DE PERRUTHENATE ADDITIONNEE DE SOUDE.

La réaction procède maintenant en deux étapes. La figure 21 représente les variations des densités optiques d'une solution contenant au départ  $1,5 \cdot 10^{-3}$  ions-grammes de  $\text{RuO}_4^-$  et  $10^{-3}$  moles de soude en fonction de l'addition de nitrate d'argent.

De A à B, le spectre d'absorption reste celui du perruthénate et il y a précipitation d'un composé noir sans formation de tétr oxyde.

De B à C, on est en présence d'un mélange de perruthénate-tétr oxyde, ce dernier restant seul à partir de C.

En B, il reste  $0,5 \cdot 10^{-3}$  ions-grammes de  $\text{RuO}_4^-$ . De B à C,  $0,25$  ions-grammes de  $\text{Ag}^+$  sont consommés et il reste en C  $0,25 \cdot 10^{-3}$  moles de tétr oxyde en solution : l'étape B C est absolument identique à la réaction effectuée en absence de soude. En conséquence toute celle-ci ( $10^{-3}$  moles) doit avoir réagi durant l'étape A B avec  $10^{-3}$  moles de perruthénate et  $2 \cdot 10^{-3}$  ions-grammes de  $\text{Ag}^+$ .

C'est-à-dire que :

$$\frac{\text{Ag}^+ \text{ consommé}}{\text{RuO}_4^- \text{ consommé}} = 2 \qquad \frac{\text{Ag}^+ \text{ consommé}}{\text{OH}^- \text{ consommé}} = 2$$

Le précipité noir recueilli sur A B est le même que le précipité formé lors de la réaction sans soude (2 argent pour 1 ruthénium).

Les réactions sont donc :

Sur A B



sur B C (c'est-à-dire sans soude libre).



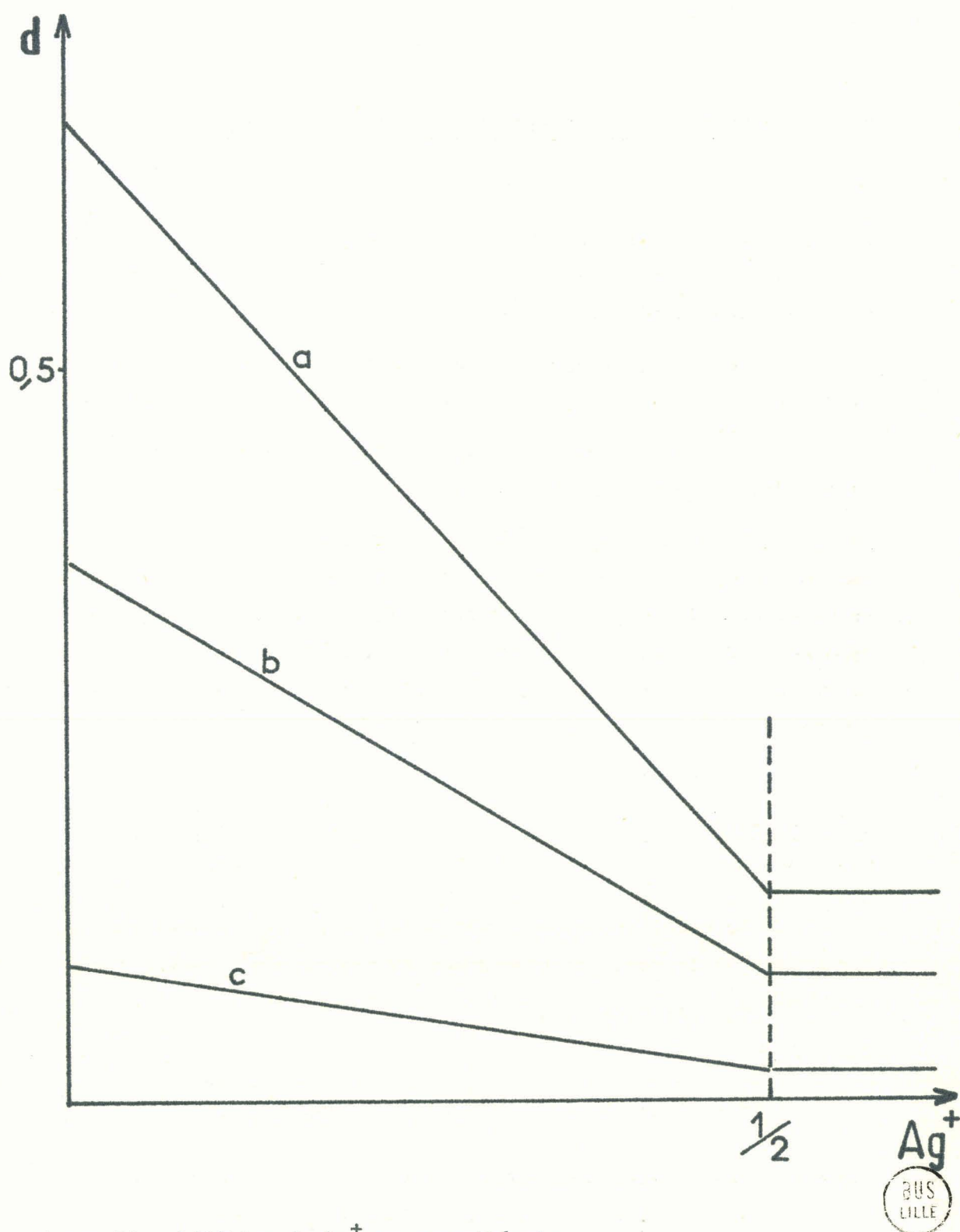


Figure 20 - Addition de  $\text{Ag}^+$  au perruthénate

$a : 385 \text{ m}\mu$ ;  $b : 414 \text{ m}\mu$ ;  $c : 465 \text{ m}\mu$ .

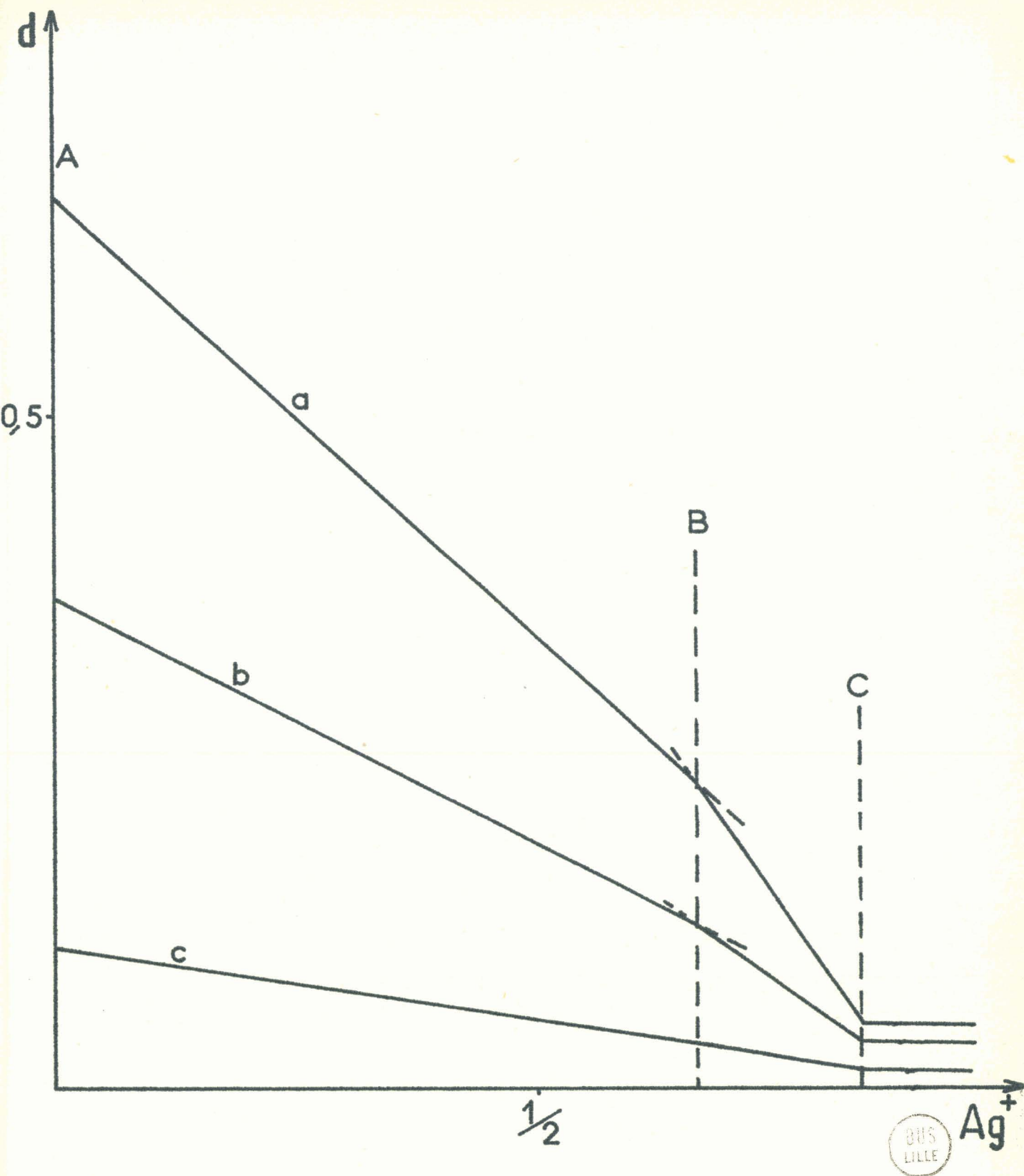


Figure 21 - Addition de  $\text{Ag}^+$  au perruthénate en présence de soude.  
 $a : 385 \text{ m}\mu$  ;  $b : 414 \text{ m}\mu$  ;  $c : 465 \text{ m}\mu$  .

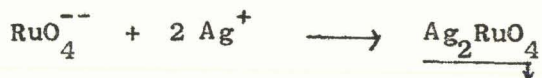
La présence d'ions  $\text{Ag}^+$  rend la réaction de réduction du perruthénate par la soude quantitative et rapide. Bien qu'il soit impossible de le mettre en évidence, il n'est pas exclu qu'il y ait formation intermédiaire de  $\text{AgO}$ .

#### ACTION SUR LES SOLUTIONS DE RUTHÉNATE.

La solution laisse précipiter le même composé noir et le spectre d'absorption reste constamment celui du ruthénate.

La variation des densités optiques en fonction de l'argent ajouté montre que la réaction est totale pour :

$$\frac{\text{Ag}^+ \text{ ajouté}}{\text{RuO}_4^{--} \text{ départ}} = 2 \quad \text{d'où la réaction simple}$$



Le ruthénate d'argent est stable dans un domaine de pH assez étendu, il est détruit par les acides dilués (en donnant  $\text{RuO}_4$  et  $\text{Ru}_2\text{O}_5, \text{aq.}$ ) et par les bases concentrées (en donnant  $\text{Ag}_2\text{O}$  et  $\text{RuO}_4^{--}$ ).

L'expérience étant réalisée à pH 12 et la concentration initiale de ruthénate étant  $2,30 \cdot 10^{-2}$  moles/litre, il est possible d'évaluer une limite supérieure du produit de solubilité.

$$|\text{Ag}^+| |\text{OH}^-| = 10^{-7,6}$$

$\text{Ag}_2\text{O}$  ne précipite pas, donc :

$$|\text{Ag}^+| \ll 10^{-5,6}$$

ce qui entraîne

$$|\text{Ag}^+|^2 |\text{RuO}_4^{--}| \ll 10^{-13}$$

Par manque de composés à produit de solubilité assez voisin et de formule semblable, il n'a pas été possible de calculer une valeur plus précise.

Les raies du cliché de poudre sont diffuses et difficiles à pointer avec précision : ceci traduit une cristallisation imparfaite.

En conclusion : pour l'argent (I)

- Le perruthénate n'existe pas : il y a dismutation immédiate en ruthénate et tétr oxyde.
- La réduction du perruthénate par  $\text{OH}^-$  devient rapide sans oxydation de l'ion  $\text{Ag}^+$ .
- Le ruthénate existe et est très insoluble.

### C - COBALT (II) ET FER (II).

Les sels de Fer (II) et de Cobalt (II) sont légèrement plus acides ; les produits de solubilité des hydroxydes sont de l'ordre de  $10^{-15}$ . Les solutions de ces sels doivent être légèrement acidifiées pour pouvoir se conserver.

L'autre différence importante avec les cations précédents est l'existence d'états d'oxydation supérieurs stables qui jouent un grand rôle dans les réactions.

#### ACTION SUR UNE SOLUTION DE PERRUTHENATE.

Les réactions sont les mêmes pour les deux cations.

Dans un premier stade il précipite un composé noir avec formation de  $\text{RuO}_4$ . Ensuite,  $\text{RuO}_4$  se détruit peu à peu.

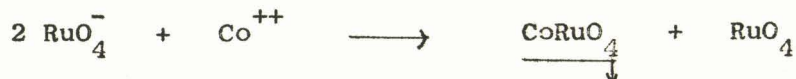
Les variations des densités optiques en fonction de l'addition de cobalt (figure 22) montrent le terme de la première étape pour un rapport :

$$\frac{\text{Co}^{++} \text{ ajouté}}{\text{RuO}_4^- \text{ initial}} = \frac{1}{2}$$

Il reste en ce moment  $\text{RuO}_4$  seul en solution et en quantité moitié de celle de  $\text{RuO}_4^-$  initial.

Le précipité contient un atome de cobalt pour un de ruthénium.

La réaction s'écrit donc :



Dans la deuxième étape,  $\text{RuO}_4$  précédemment formé est réduit par l'ion  $\text{Co}^{++}$ . Cette réaction n'a pu être étudiée quantitativement par suite de l'instabilité de  $\text{RuO}_4$  en solution aqueuse.

Donc, comme pour l'argent, les ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Co}^{2+}$  dismutent instantanément les perruthénates en ruthénate et tétr oxyde  $\text{RuO}_4$ .

#### ACTION SUR UNE SOLUTION DE PERRUTHENATE ADDITIONNEE DE SOUDE.

Le principe de la réaction est identique pour les deux cations mais les résultats diffèrent légèrement.

##### Pour le Fer (II)

Les variations des densités optiques en fonction de l'addition de sels ferreux sont représentées sur la figure 23.

Une différence importante dans l'allure des courbes se manifeste par rapport à l'expérience de l'argent (I) (figure 21). C'est l'apparition dans la première étape A B de ruthénate en solution (augmentation de  $d$  à 465  $\text{m}\mu$ , le ruthénium total en solution restant pratiquement constant ( $d$  414  $\text{m}\mu$ ). Le ruthénate disparaît durant l'étape suivante (B C). L'étape C D est identique à une addition de sel ferreux à une solution de perruthénate sans soude.

Pour une solution de départ contenant  $1,5 \cdot 10^{-3}$  moles de perruthénate et  $0,9 \cdot 10^{-3}$  moles de soude, les bilans sur les différentes formes

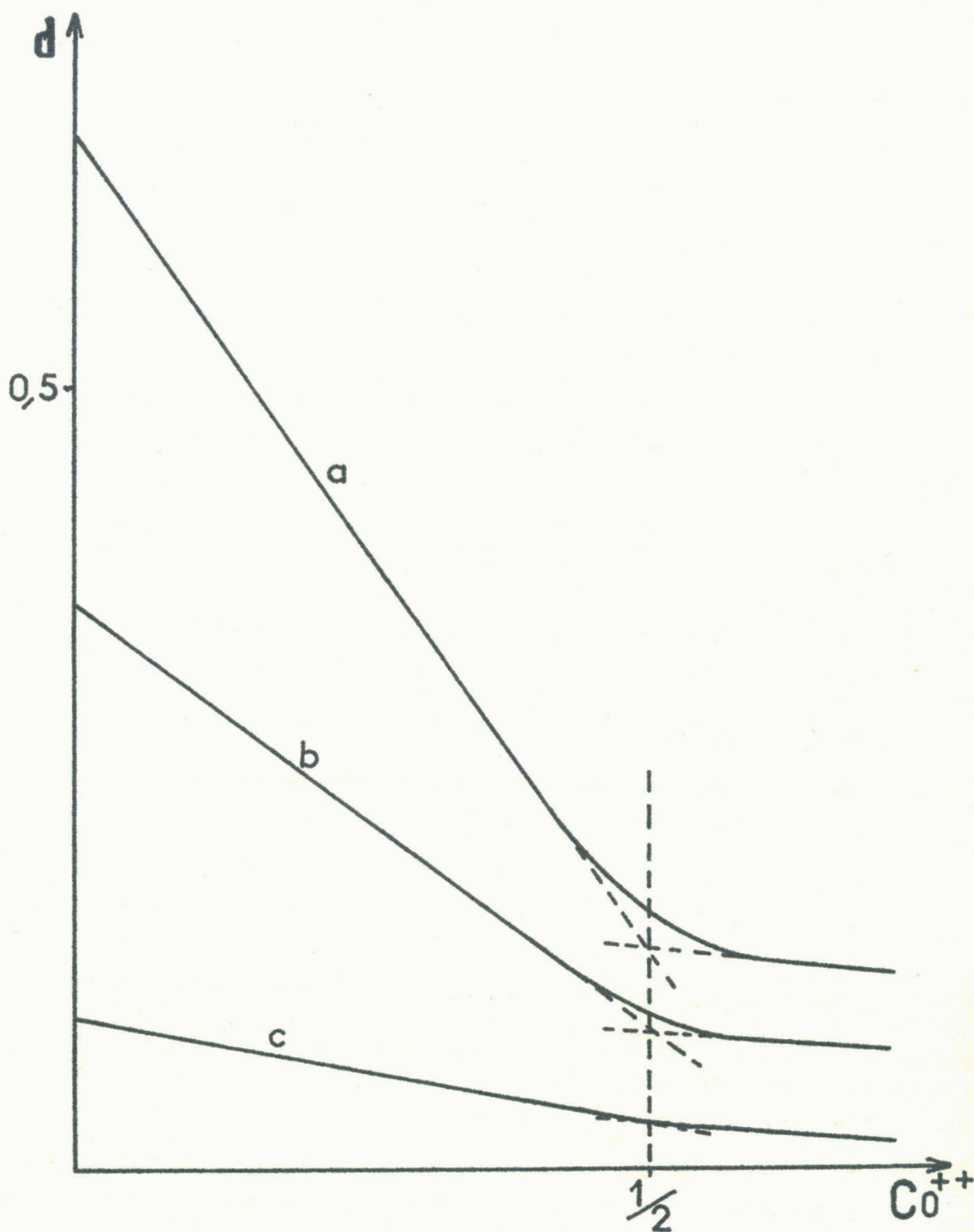


Figure 22 - Addition de  $\text{Co}^{++}$  au perruthénate  
 a : 385  $\text{m}\mu$ ; b : 414  $\text{m}\mu$ ; c : 465  $\text{m}\mu$ .

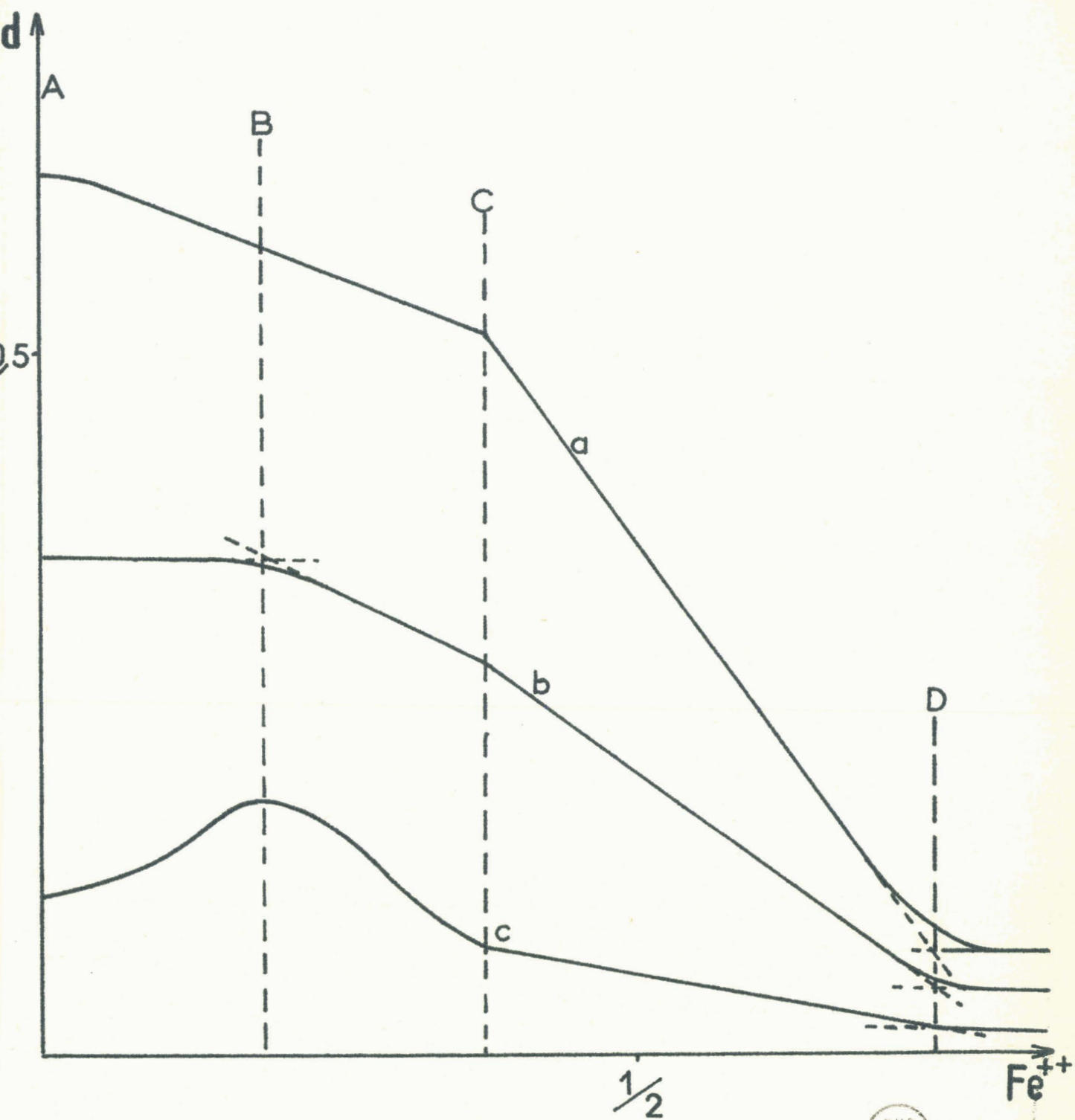


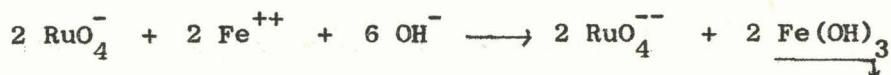
Figure 23 - Addition de  $\text{Fe}^{2+}$  au perruthénate en présence de soude.  
 a : 385 m $\mu$ ; b : 414 m $\mu$ ; c : 465 m $\mu$ .

sont évaluées dans le tableau suivant pour les points caractéristiques.

	A	B	C	D
$\text{RuO}_4^-$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	0
$\text{RuO}_4^{--}$	0	$0,3 \cdot 10^{-3}$	0	0
$\text{RuO}_4$	0	0	0	$0,6 \cdot 10^{-3}$
$\text{Fe}^{2+}$ ajouté	0	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,6 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$

Les réactions permettant d'équilibrer ces bilans s'écrivent :

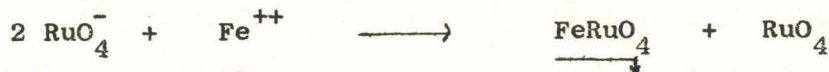
sur A B



sur B C



sur C D



après D

Réduction de  $\text{RuO}_4$  produit par les ions ferreux.

Aux environs du point B, les réactions de réduction et de précipitation deviennent compétitives et les courbes présentent un arrondi plutôt qu'une cassure nette.

Pour le Cobalt II.

Les variations des densités optiques sont portées sur la figure 24.

Les deux premières étapes sont ici beaucoup moins nettes que dans le cas du fer ferreux : on observe néanmoins l'apparition du ruthénate en

solution (augmentation de la densité optique à 465 m $\mu$ ) mais la précipitation commence plus tôt ainsi que le montre la décroissance de la densité optique à 414 m $\mu$ . L'étape C D est toujours semblable à une réaction en absence de soude.

Les bilans sur les différents ions donnent (la solution de départ contenant 10<sup>-3</sup> moles de soude).

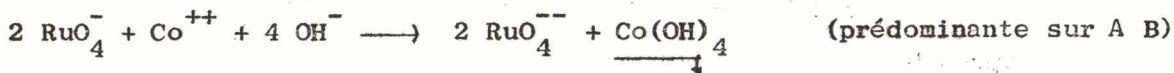
	A	C	D
RuO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	1,5 . 10 <sup>-3</sup>	1 . 10 <sup>-3</sup>	0
RuO <sub>4</sub>	0	0	0,5 . 10 <sup>-3</sup>
Co <sup>++</sup> ajouté	0	1,5 . 10 <sup>-3</sup>	2,5 . 10 <sup>-3</sup>

Par analogie avec le cas précédent, nous écrivons :

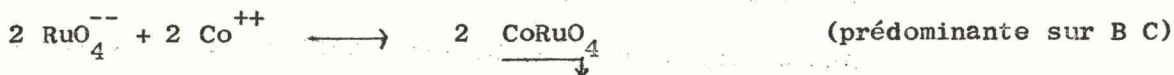
Sur A C



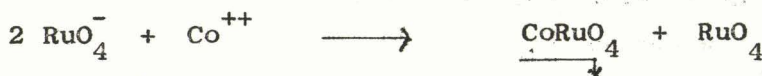
représentant la somme des deux réactions compétitives.



et



Sur C D



Après D :

Réduction de RuO<sub>4</sub> formé par Co<sup>++</sup>.

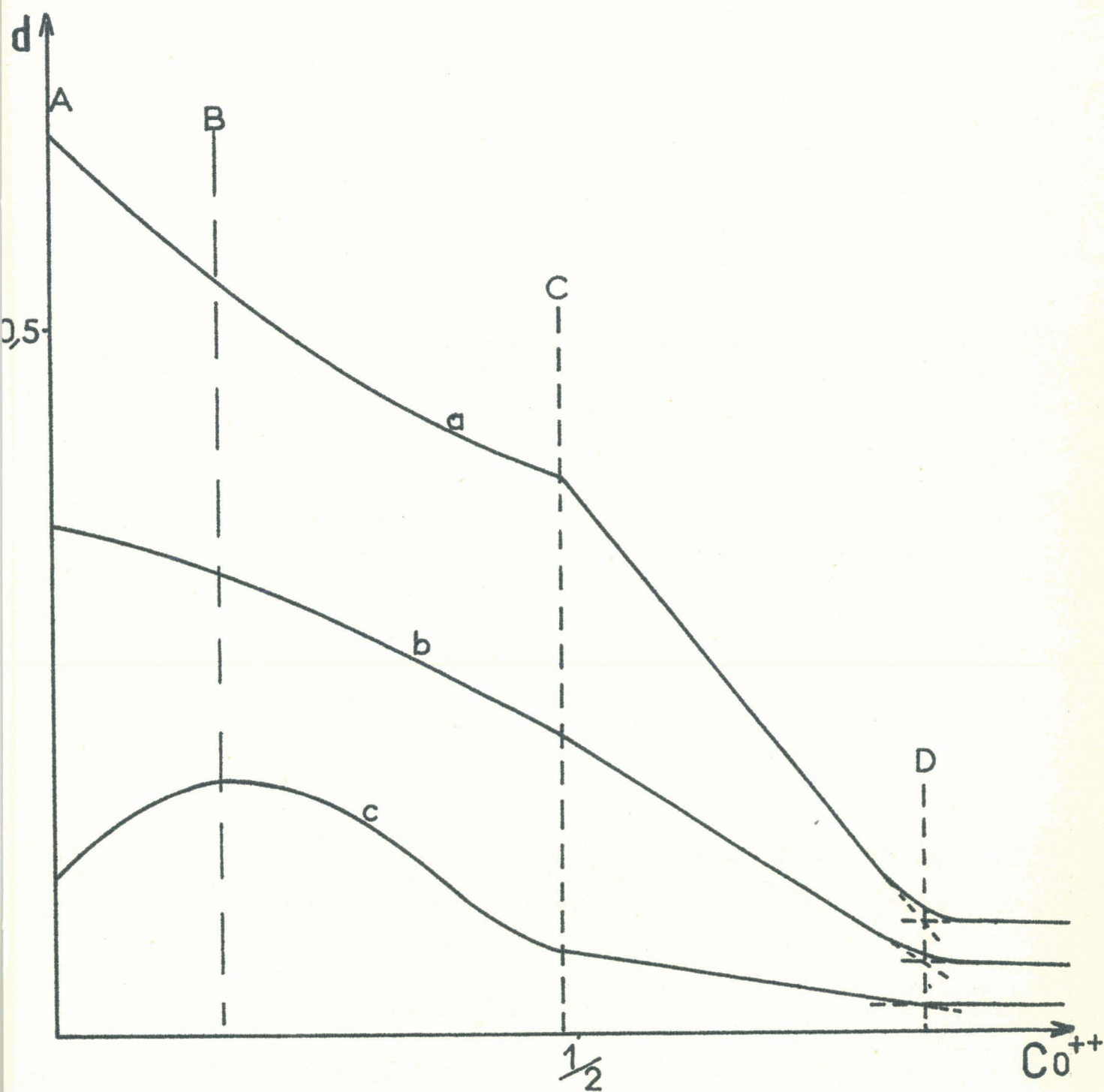


Figure 24 - Addition de  $Co^{++}$  au perruthénate en présence de soude.  
 a : 385 m $\mu$ ; b : 414 m $\mu$ ; c : 465 m $\mu$ .

Le fait que la réduction de  $\text{RuO}_4^{--}$  par  $\text{Co}^{++}$  soit moins complète que pour le fer peut s'expliquer par une valeur plus élevée du potentiel d'oxydation de  $\text{Co}^{2+}$  en  $\text{Co}^{4+}$ .

Donc, pour le fer (II) et le cobalt (II), la réduction du perruthénate en présence de soude devient quantitative et se fait avec oxydation de ces cations.

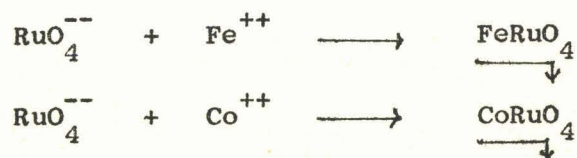
### ACTION SUR LES RUTHENATES.

Les réactions sont ici identiques pour les deux ions. Dès l'addition, il y a apparition d'un précipité. La courbe des densités optiques (figure 25) montre que le spectre évolue lentement : il y a formation de perruthénate. La disparition du ruthénate intervient pour un rapport :

$$\frac{\text{Co}^{++} \text{ ajouté}}{\text{RuO}_4^{--} \text{ initial}} \text{ légèrement inférieur à 1.}$$

Ceci s'explique par une légère hydrolyse de la solution due à l'acidité des réactifs (solutions du cation légèrement acidifiées).

Les réactions s'écrivent :



Ces ruthénates sont stables ; ils sont détruits par la soude concentrée en donnant  $\text{RuO}_4^{--}$  et l'hydroxyde métallique.

La limite supérieure du produit de solubilité peut être évaluée grossièrement : à pH 12, d'une solution de ruthénate à  $10^{-2}$  moles par litre, ce sont les sels qui précipitent et non les hydroxydes.

$$|Fe^{++}| |OH^{-}|^2 = 10^{-15,1}$$

donc

$$|Fe^{++}| \ll 10^{-11,1}$$

donc

$$|Fe^{++}| |RuO_4^{--}| \ll 10^{-13}$$

de même

$$|Co^{++}| |RuO_4^{--}| \ll 10^{-13}$$

Il n'a pas été possible de fixer une valeur plus précise par manque de composés à solubilité voisine.

Les précipités sont pratiquement amorphes et ne donnent pas de cliché de poudre.

En conclusion, pour le Fer (II) et le Cobalt (II).

- Les perruthénates n'existent pas : il y a dismutation immédiate en ruthénate et en  $RuO_4$ .

- La réduction de  $RuO_4^{-}$  en présence d' $OH^{-}$  se fait par oxydation des cations.

- Les ruthénates existent et sont très insolubles.

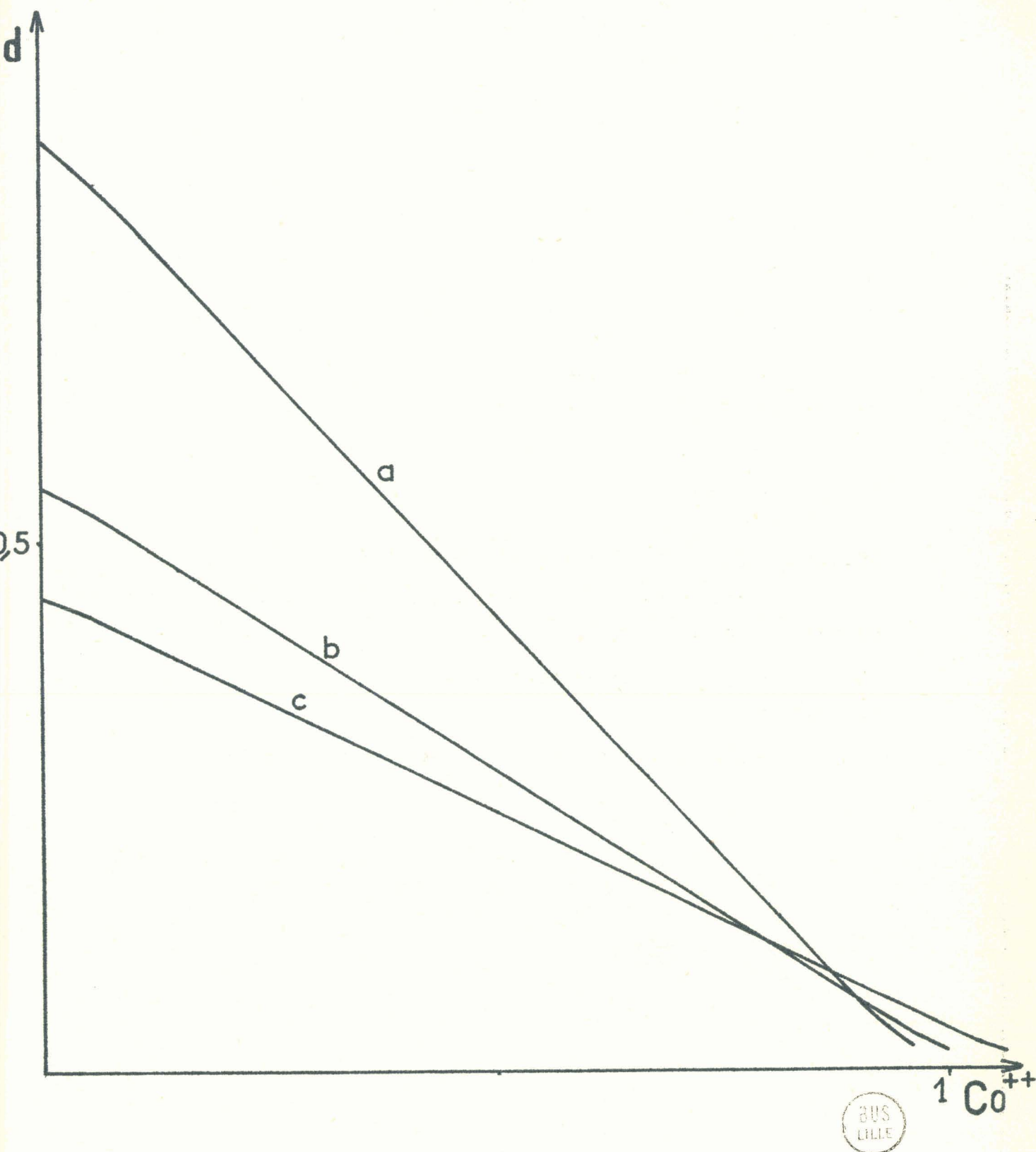


Figure 25 - Addition de  $\text{Co}^{++}$  au ruthénate.  
 $a : 465 \text{ m}\mu$ ;  $b : 414 \text{ m}\mu$ ;  $c : 385 \text{ m}\mu$ .

## D - PLOMB (II)

D'acidité comparable à celle des cations précédents ( $\left| \text{Pb}^{++} \right| \left| \text{OH}^- \right|^2 = 15,3$ ), le plomb divalent s'en distingue par sa propension à donner des sels basiques. Cette propriété va influencer les réactions.

### ACTION SUR UNE SOLUTION DE PERRUTHENATE PURE.

La réaction est là encore une dismutation simple :



Il est nécessaire d'effectuer l'addition de  $\text{Pb}^{++}$  sur une solution à force ionique assez élevée pour favoriser la précipitation et éviter les solutions colloïdales.

La variation de densité optique à  $385 \text{ m}\mu$ , à force ionique très faible est portée en pointillé sur la figure 26.

Le ruthénate de plomb se forme donc dans ces conditions, le perruthénate n'étant pas stable.

### ACTION SUR LES SOLUTIONS DE RUTHENATE.

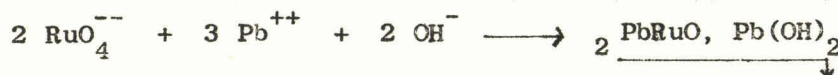
- Sur un ruthénate avec très peu de soude en excès (inférieure à  $0,03 \text{ N}$ ) on observe une précipitation accompagnée d'une acidification partielle. Le rapport  $\frac{\text{Pb}^{++} \text{ ajouté}}{\text{RuO}_4^{--} \text{ initial}}$  est supérieur à 1 pour la réaction totale.

Ce n'est déjà plus le ruthénate de plomb simple qui précipite.

- Sur un ruthénate avec excès de soude plus important, le spectre d'absorption reste tout au long de l'addition de  $\text{Pb}^{++}$  celui du ruthénate mais le rapport :

$$\frac{\text{Pb}^{++} \text{ ajouté}}{\text{RuO}_4^{--} \text{ initial}} \text{ est égal à } 1,5.$$

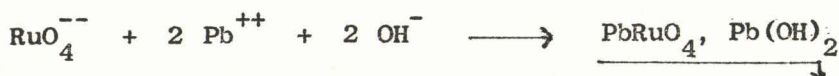
L'analyse du précipité confirme qu'il contient 1,5  $\text{Pb}^{++}$  par atome de ruthénium. Il faut donc admettre l'existence d'un ruthénate basique de plomb.



La précipitation de ce composé explique l'acidification observée pour le ruthénate avec faible excès de soude.

- Sur un ruthénate avec grand excès de  $\text{OH}^-$  (environ 0,8 N) la pente  $\frac{\text{Pb}^{++} \text{ ajouté}}{\text{RuO}_4^{--} \text{ initial}}$  devient égale à 2.

L'analyse du précipité confirme ce rapport :



Ce ruthénate basique semble être le plus stable et précipite des solutions comprises entre 0,4 N et 3 N en soude.

- Pour des solutions intermédiaires entre 0,2 N et 0,4 N, la précipitation commence par le composé le plus basique puis la pente change lentement jusqu'à atteindre celle du composé le moins basique.

- Une étude complète de ces composés basiques nécessiterait, à partir du ruthénate neutre, une réattaque par la soude à différents pH pour déterminer les zones exactes d'existence des sels. Malheureusement, cela s'est avéré impossible : les sels, une fois précipités, ne sont pratiquement plus attaqués par la soude.

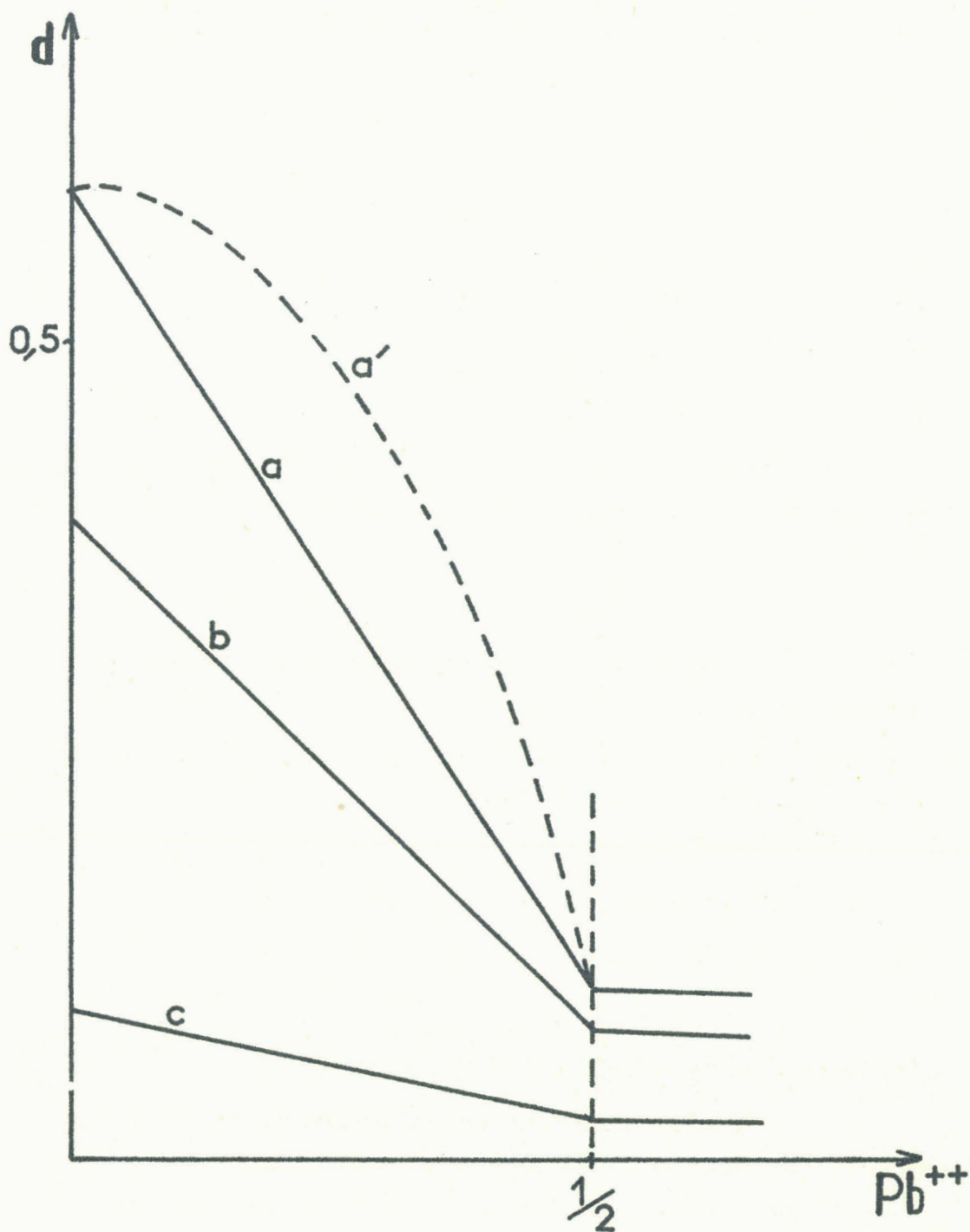


Figure 26 - Addition de  $\text{Pb}^{++}$  au perruthénate

a : 385 m $\mu$ ; b : 414 m $\mu$ ; c : 465 m $\mu$ .

a' : 385 m $\mu$ ; solution à très faible force ionique.



Par exemple, du ruthénate simple (préparé par  $\text{RuO}_4^- + \text{Pb}^{++}$ ) lavé par décantation mais non séché a été maintenu 24 heures à  $90^\circ$  sous réfrigérant à reflux en présence de soude N : le ruthénate en solution n'était que de 13 % du ruthénium initial (au lieu de 50 % comme on était en droit de l'attendre).

- Ces ruthénates de plomb sont très stables sur un grand domaine de pH. En milieu acide, il faut descendre jusque pH 2 pour les attaquer : pour le dosage du plomb, il a été nécessaire d'employer l'acide perchlorique à chaud pour dissoudre entièrement les précipités.

En milieu basique l'attaque est pratiquement impossible par la soude ; seul un traitement basique et oxydant (persulfate + soude) transforme le plomb en  $\text{PbO}_2$  et permet de mettre le ruthénate en solution.

Ils sont, de plus, très insolubles : quel que soit le pH, une solution de ruthénate déplace les chromates de plomb simples et basiques.

Les divers ruthénates de plomb sont très mal cristallisés et ne donnent que des clichés de poudre diffus.

#### ACTION SUR UNE SOLUTION DE PERRUTHENATE ADDITIONNEE DE SOUDE.

Les conclusions précédentes permettent de prévoir que les réactions seront très complexes : l'existence d'un état d'oxydation supérieur et la possibilité de former des sels basiques sont susceptibles de donner lieu à un certain nombre de réactions compétitives et difficiles à identifier.

- Pour une quantité de soude en excès faible : les variations des densités optiques sont portées sur la figure 27.

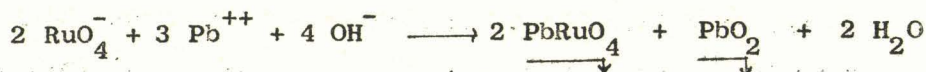
Il faut, là encore, se mettre en milieu à force ionique assez élevée sous peine de voir apparaître des formes colloïdales (courbe en pointillé).

Sur la partie A B, il y a formation de ruthénate en solution (augmentation de l'absorption à 465 m $\mu$ ) et de PbO<sub>2</sub> (le précipité est brunâtre au lieu de noir dans le cas de PbRuO<sub>4</sub>).

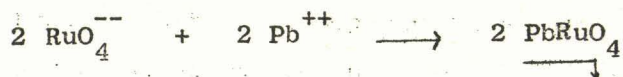
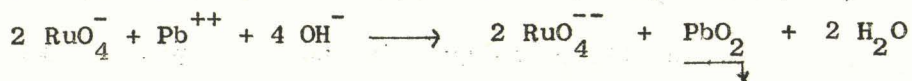
Sur B C, on retrouve la réaction normale de dismutation.

Les bilans sur les diverses formes indiquent la suite des réactions :

Sur A B



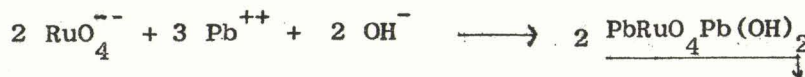
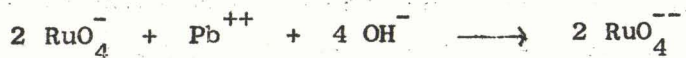
qui est la somme des réactions compétitives :



C'est donc un modèle de réaction semblable à celui du Cobalt II.

Si la quantité de soude devient plus importante, les réactions se compliquent. Il apparaît beaucoup plus de ruthénate en solution et les sels qui précipitent sont des ruthénates basiques de plomb. Les bilans deviennent très difficiles à interpréter.

A la limite, si l'excès est suffisant, on observe les deux réactions successives.



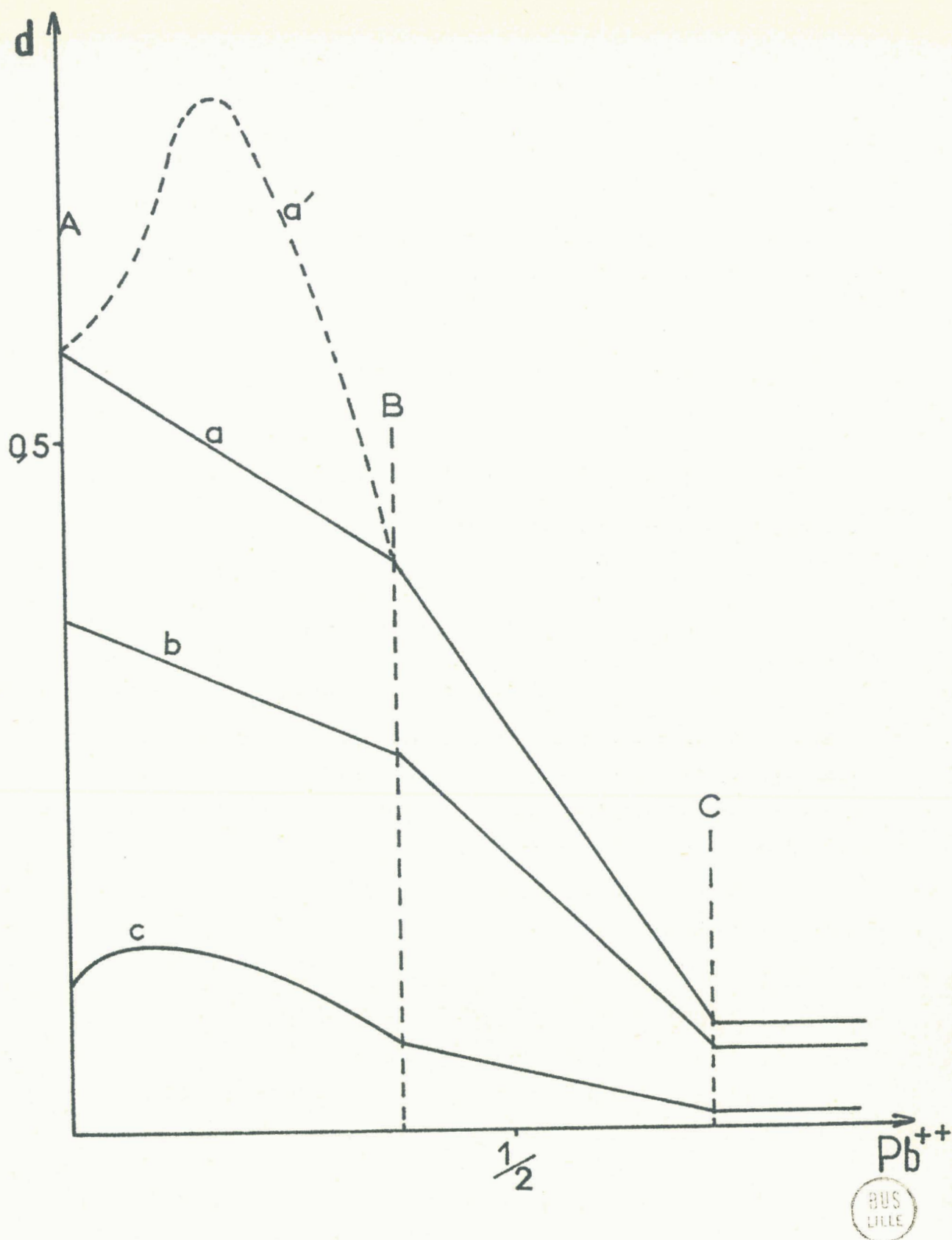


Figure 27 - Addition de  $Pb^{++}$  au perruthénate en présence de soude.

$a$  :  $385 \text{ m}\mu$ ;  $b$  :  $414 \text{ m}\mu$ ;  $c$  :  $465 \text{ m}\mu$ .

$a'$  :  $385 \text{ m}\mu$  solution à faible force ionique.

En conclusion, pour le plomb (II)

- Le perruthénate n'existe pas, il y a dismutation en ruthénate simple  $\text{PbRuO}_4$  et  $\text{RuO}_4$ .
- En présence de soude, la réduction du perruthénate se fait avec oxydation du plomb. Les réactions peuvent être compliquées par la formation de sels basiques.
- Les ruthénates basiques  $2 \text{PbRuO}_4$ ,  $\text{Pb(OH)}_2$  et  $\text{PbRuO}_4$ ,  $\text{Pb(OH)}_2$ , très insolubles, sont identifiés.



## E - CUIVRE (II)

Ce cation ne présente pas d'états d'oxydation supérieurs stables mais peut donner des sels basiques. L'hydroxyde est plus insoluble que ceux des cations précédents :

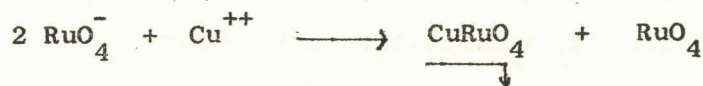
$$[\text{Cu}^{++}] [\text{OH}^-]^2 = 10^{-19,7}$$

### ACTION SUR UNE SOLUTION DE PERRUTHENATE PURE.

Les variations de densité optique (figure 28) montrent une réaction de dismutation du même type qu'avec les autres cations.

Le composé qui précipite est jaune verdâtre, attaquable par la soude en donnant une solution de ruthénate et un précipité d'hydroxyde cuivrique.

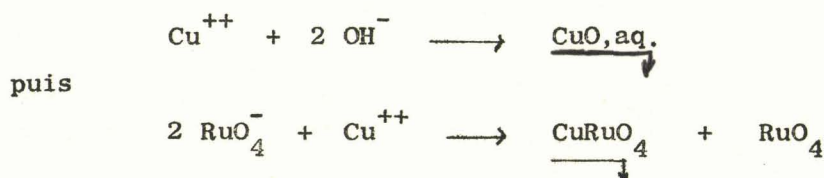
Le rapport  $\frac{\text{Cu}^{++}}{\text{RuO}_4^-}$  est égal à 1.



### ACTION SUR UNE SOLUTION DE PERRUTHENATE ADDITIONNEE DE SOUDE.

Une différence importante apparaît sur les courbes (figure 29). Les densités optiques restent sensiblement constantes pendant la première partie de l'addition de  $\text{Cu}^{++}$ . Il précipite pendant ce temps un composé brun-noir.

Ensuite, il se forme un précipité jaune et du tétr oxyde apparaît en solution : on retrouve donc la première réaction; donc, nous avons :



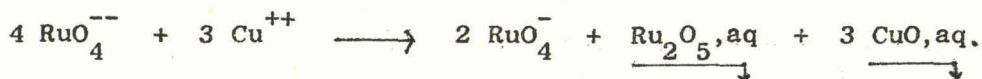
La réduction de  $\text{RuO}_4^-$  par les  $\text{OH}^-$  n'est donc pas favorisée par les sels cuivriques. De plus, le ruthénate de cuivre doit être moins insoluble que l'hydroxyde car ce dernier se forme avant.

#### ACTION SUR UNE SOLUTION DE RUTHENATE.

La réaction diffère totalement de celles vues jusqu'à présent.

Dans une première étape A B (figure 30) il y a formation d'un précipité noir et apparition de perruthénate en solution. En B, 50 % du ruthénium initial reste en solution sous forme  $\text{RuO}_4^-$ .

Cette réaction est donc absolument identique à une acidification.



Dans la partie B C on retrouve la réaction sur un perruthénate avec précipitation de ruthénate de cuivre jaune.



Par contre, si au point C, la solution est abandonnée au contact du précipité, le tétr oxyde disparaît lentement et le précipité noirâtre évolue et devient progressivement jaune. Sa composition n'est toutefois pas exactement celle de  $\text{CuRuO}_4$ , ce qui peut être dû à des pertes en  $\text{RuO}_4^-$  par volatilisation ou par hydrolyse.

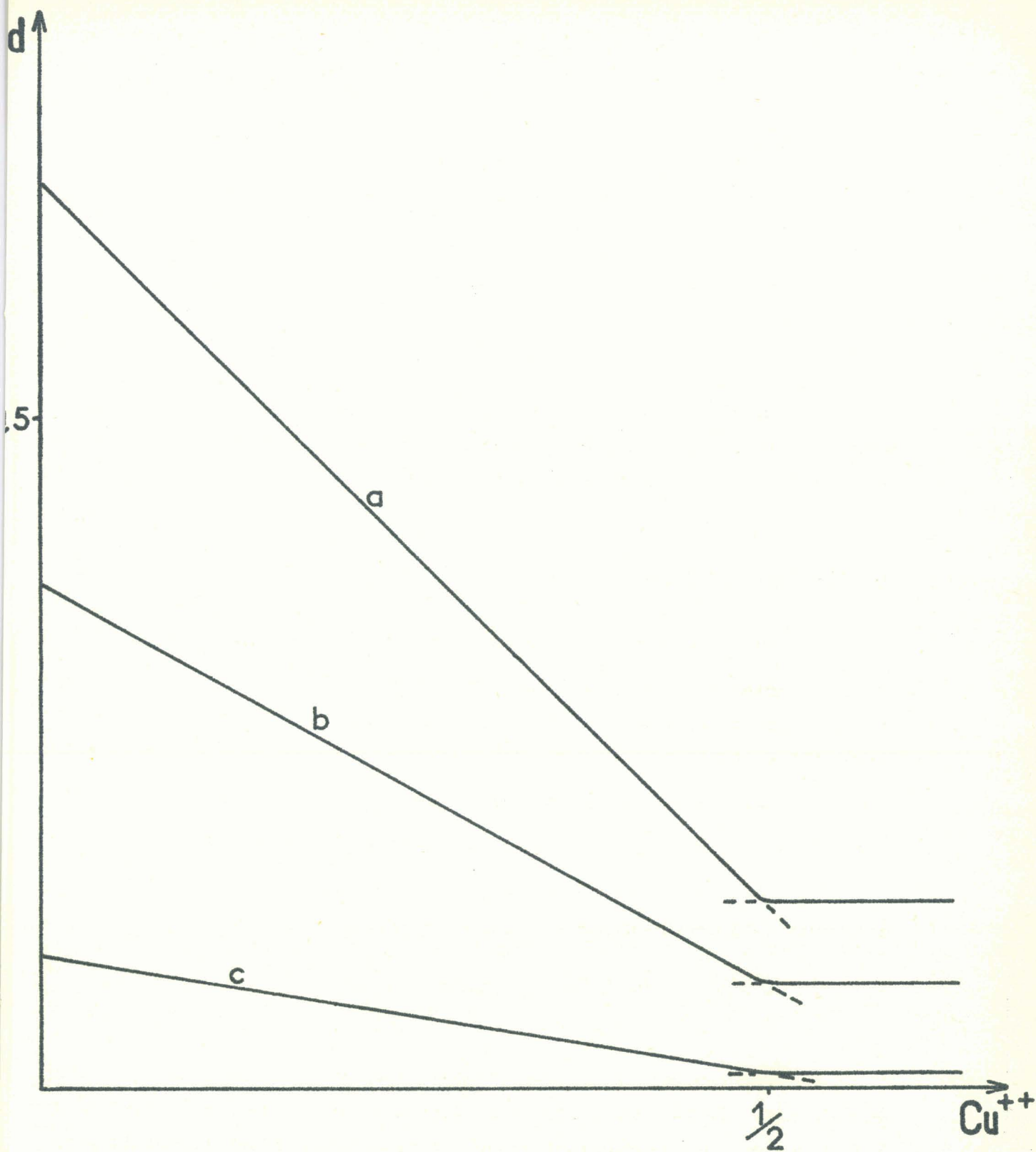


Figure 28 - Addition de  $\text{Cu}^{++}$  au perruthénate

$a : 385 \text{ m}\mu$  ;  $b : 414 \text{ m}\mu$  ;  $c : 465 \text{ m}\mu$  .

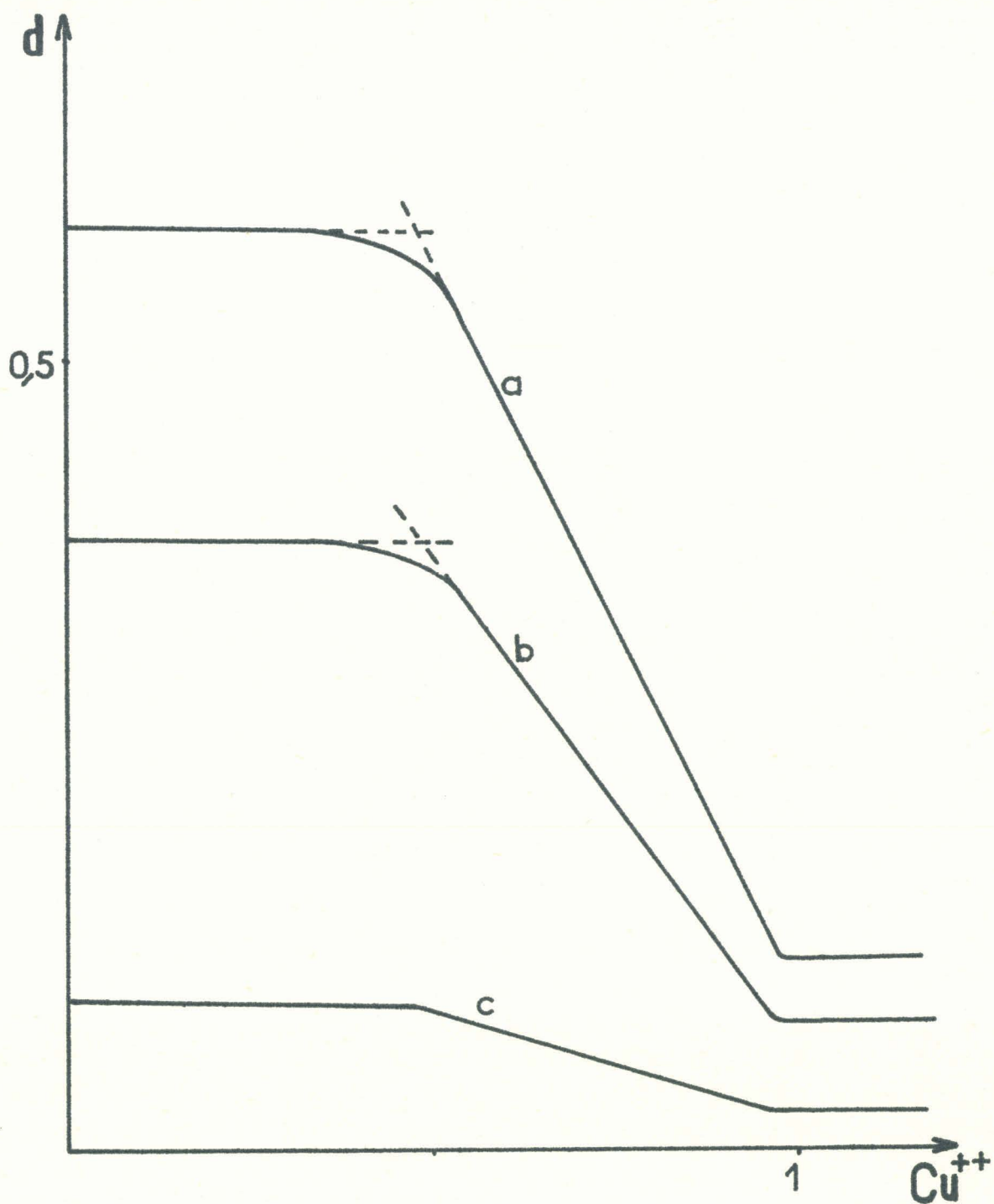


Figure 29 - Addition de  $\text{Cu}^{++}$  au perruthénate en présence de soude.

a : 385 m $\mu$ ; b : 414 m $\mu$ ; c : 465 m $\mu$ .

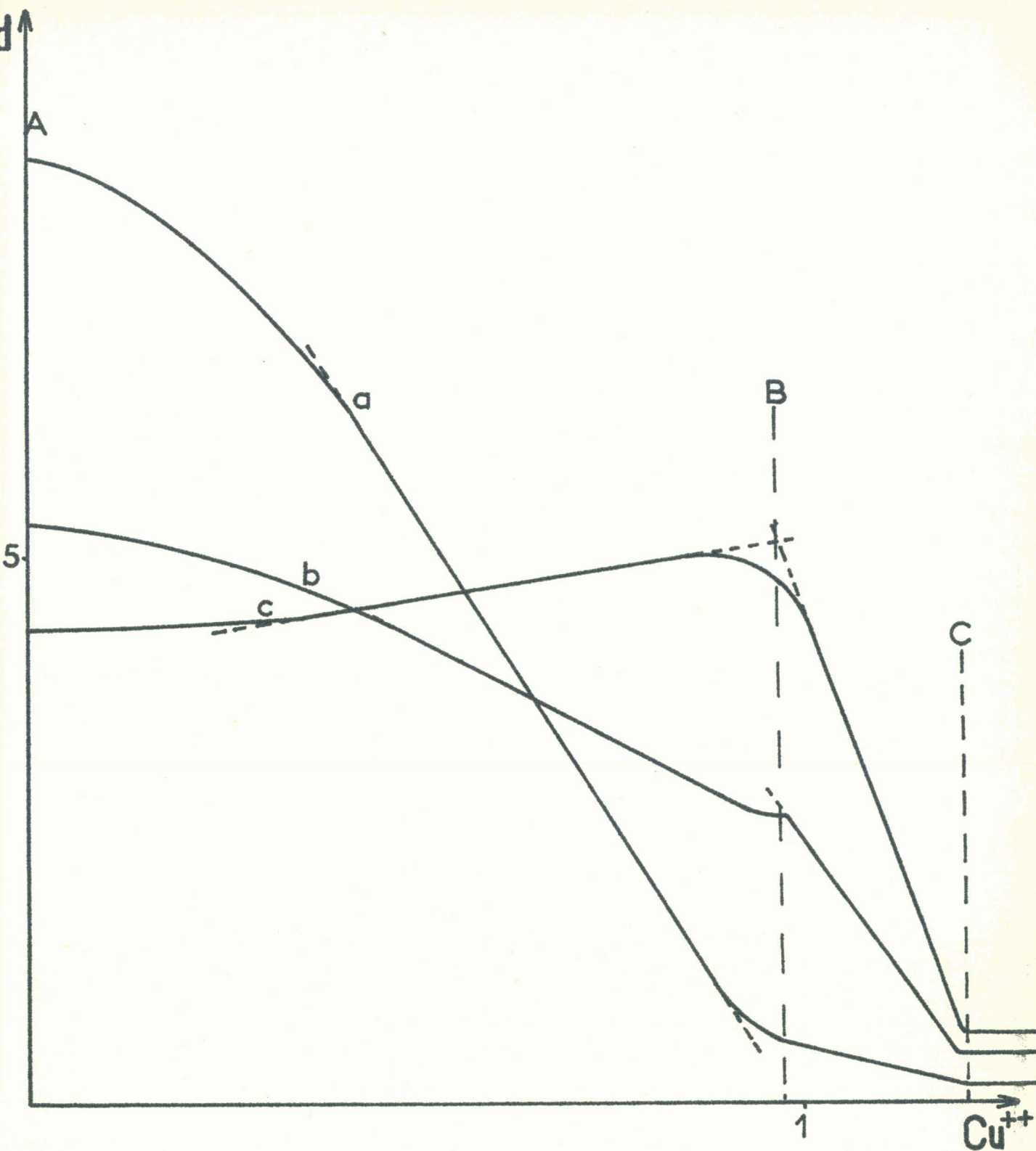
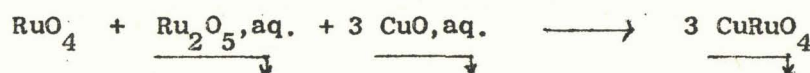


Figure 30 - Addition de  $\text{Cu}^{++}$  au ruthénate.

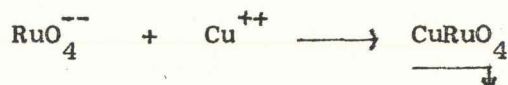
a : 465  $\text{m}\mu$ ; b : 414  $\text{m}\mu$ ; c : 385  $\text{m}\mu$ .

Il semblerait donc que le ruthénate de cuivre puisse, néanmoins, se former aux dépens des oxydes précipités et du tétr oxyde en solution. Pour vérifier cette hypothèse, le précipité noir formé en B est isolé par filtration et agité avec un excès de tétr oxyde en solution aqueuse : on observe bien une évolution lente du précipité vers une teinte jaune verdâtre et l'analyse confirme alors la composition approximative : 1 atome de cuivre pour 1 atome de ruthénium. Ceci est possible suivant l'équation :



La faible vitesse de cette évolution s'explique en considérant qu'il s'agit d'une réaction d'attaque de précipité par une solution d'un composé très peu ionisé et en concentration relativement faible.

Le bilan global des trois réactions devient :



Il est remarquable de constater que cette réaction simple ne peut procéder directement et se fait par l'intermédiaire de trois réactions successives dont l'une est très lente. Ceci est dû au fait que le ruthénate de cuivre est plus soluble que l'hydroxyde à pH supérieur à 9 : à pH 12 (pH de la solution initiale de ruthénate) c'est l'hydroxyde (ou un oxyde hydraté) qui précipite d'abord en consommant des  $\text{OH}^-$  donc en acidifiant la solution. Ces réactions impliquent un produit de solubilité du ruthénate de cuivre voisin de  $10^{-16}$ .

Le précipité est bien cristallisé et présente un cliché de poudre dont les raies sont reportées sur le tableau III.

Tableau III : Diagramme de diffraction X du ruthénate de cuivre.

$4\theta$	:	I	:	$1/d^2 \text{ \AA}^2 \cdot 10^4$
<hr/>				
41,80	:	F	:	554
47,10	:	FF	:	702
58,85	:	f	:	1087
72,80	:	F	:	1644
76,17	:	mF	:	1791
85,05	:	ff	:	2216
85,85	:	mF	:	2256
96,40	:	f	:	2810
98,00	:	F	:	2898
105,15	:	mF	:	3306
114,95	:	mF	:	3896
117,05	:	f	:	4027
:	:	:	:	:

$4\theta$	:	I	:	$1/d^2 \text{ \AA}^2 \cdot 10^4$
<hr/>				
122,20	:	ff	:	4355
124,15	:	ff	:	4481
130,30	:	ff	:	4886
131,75	:	ff	:	4983
132,65	:	ff	:	5043
133,70	:	ff	:	5114
135,00	:	ff	:	5202
140,15	:	f	:	5555
147,40	:	ff	:	6062
148,75	:	ff	:	6157
150,50	:	f	:	6282
154,60	:	f	:	6574
:	:	:	:	:

En conclusion, pour le cuivre (II).

- Le perruthénate présente la dismutation normale avec formation de ruthénate de cuivre jaune.

- Dans les solutions de perruthénate additionnées de soude, il précipite d'abord un hydroxyde cuivrique et il n'y a pas de réduction.

- La réaction avec les ruthénates est très complexe. Globalement elle se résume à la formation de ruthénate, mais celui-ci ne peut exister qu'à pH inférieur à 9.





## F - NICKEL (II) - ZINC (II) - CADMIUM (II) - MERCURE (II)

Ces cations ont des hydroxydes assez insolubles (s de  $10^{-13,7}$  à  $10^{-17}$ ) sauf le mercure pour lequel le produit  $[\text{Hg}^{2+}] [\text{OH}^-]^2$  atteint  $10^{-25}$

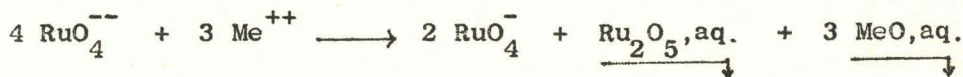
### ACTION SUR LES SOLUTIONS DE PERRUTHENATE "PUR".

Il n'y a pratiquement pas de réaction. Avec le nickel et le cadmium la densité optique reste rigoureusement constante. On peut remarquer une légère acidification avec le zinc et une acidification un peu plus importante avec le mercure mais ces réactions ne sont pas quantitatives.

En présence de soude, il se produit une précipitation d'hydroxydes, sans aucune variation quantitative des densités optiques des solutions.

### ACTION SUR UNE SOLUTION DE RUTHENATE.

Les variations des densités optiques (figure 31) montrent une acidification pure et simple.



L'acidification s'arrête approximativement au stade perruthénate.

Il ne semble donc exister ni ruthénate ni perruthénate de ces cations, du moins en présence d'eau. Ceci est probablement dû à une trop grande solubilité de ces sels qui s'hydrolysent immédiatement. Il n'est cependant pas exclu que ces composés puissent être préparés par voie sèche.

Il est remarquable de constater une telle différence de comportement entre le cobalt et le nickel. La plupart de leurs sels divalents ont des produits de solubilité voisins et ils réagissent souvent de manière semblable. Il faut néanmoins noter une différence importante pour les carbonates et les sélénites.

$$s (\text{NiCO}_3) = 10^{-8,2}$$

$$s (\text{CoCO}_3) = 10^{-12,1}$$

$$s (\text{NiSeO}_3) = 10^{-5,0}$$

$$s (\text{CoSeO}_3) = 10^{-30,7}$$

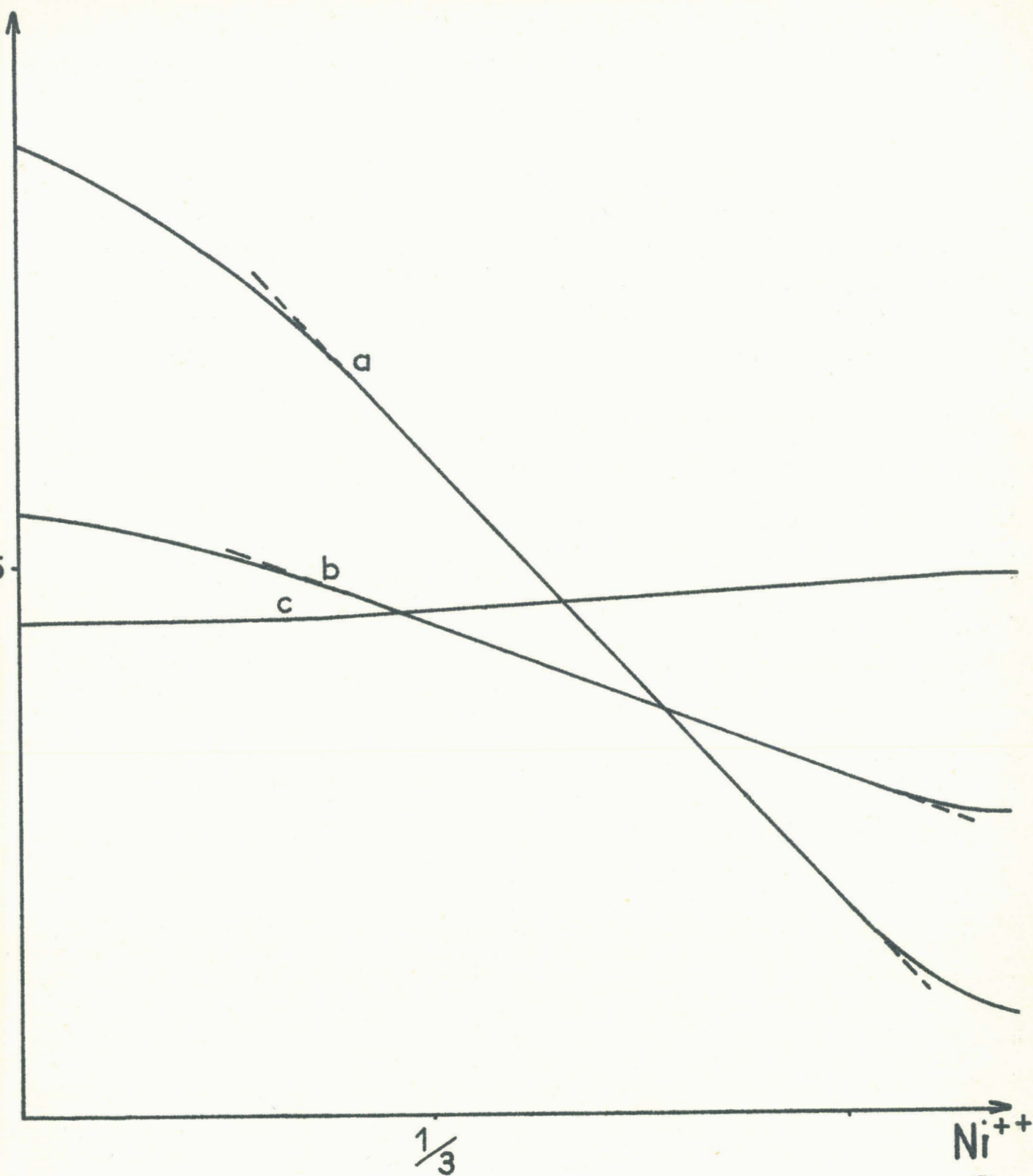


Figure 31 - Addition de  $\text{Ni}^{++}$  au ruthénate.

a : 465 m $\mu$ ; b : 414 m $\mu$ ; c : 385 m $\mu$ .

## G - FER (III) - ALUMINIUM (III)

Ces cations sont très acides et les hydroxydes précipitent à bas pH (2 à 4).

$$\left| \text{Fe}^{3+} \right| \left| \text{OH}^- \right| 3 \approx 10^{-38}$$

$$\left| \text{Al}^{3+} \right| \left| \text{OH}^- \right| 3 \approx 10^{-33}$$

Cette propriété va retentir considérablement sur le comportement de ces ions.

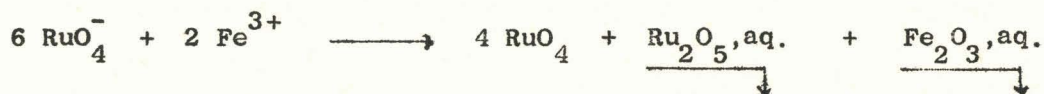
### ACTION SUR UNE SOLUTION DE PERRUTHENATE PURE.

Les variations des densités optiques sont portées sur la figure 32 dans le cas de l'addition de sel ferrique. La réaction est terminée pour un rapport :

$$\frac{\text{Fe}^{3+} \text{ ajouté}}{\text{RuO}_4^- \text{ initial}} = \frac{1}{3}$$

Il ne reste à ce moment en solution que du tétr oxyde de ruthénium dont la concentration est égale aux deux tiers de la concentration du perruthénate initial.

Ces rapports montrent que la réaction est une acidification :



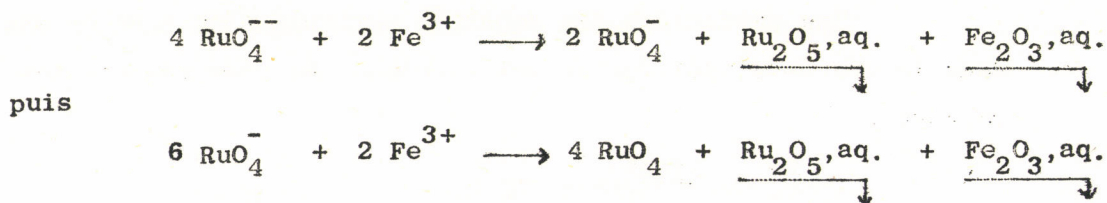
Les courbes présentent deux cassures qui s'expliquent aisément : à la fin de la réaction, le pH est d'environ 4, l'addition de sel ferrique provoque la précipitation de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  jusqu'à ce que le pH atteigne 2. Durant cette étape les densités optiques restent sensiblement constantes. Ensuite des ions  $\text{Fe}^{3+}$  apparaissent en solution et les absorptions augmentent à nouveau.

Dans le cas de l'aluminium (III), les densités optiques restent constantes après la fin de la réaction du perruthénate.

En présence de soude (figure 33) il y a d'abord précipitation des hydroxydes, les densités optiques restant constantes. Quand toute la soude en excès a été consommée, c'est la réaction d'acidification normale qui se produit.

#### ACTION SUR UNE SOLUTION DE RUTHENATE.

Comme on pouvait s'y attendre, les variations des densités optiques (figure 34) montrent clairement que les réactions qui se produisent sont des acidifications :



Ces réactions sont compliquées par la formation de sels basiques dus à l'existence des complexes hydroxydes  $\text{Al}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$  .....

Dans le cas du sel ferrique les perturbations sont peu importantes mais pour les sels d'aluminium (III), il n'est plus possible d'appliquer les équations ci-dessus. Les bilans sur les diverses parties des courbes

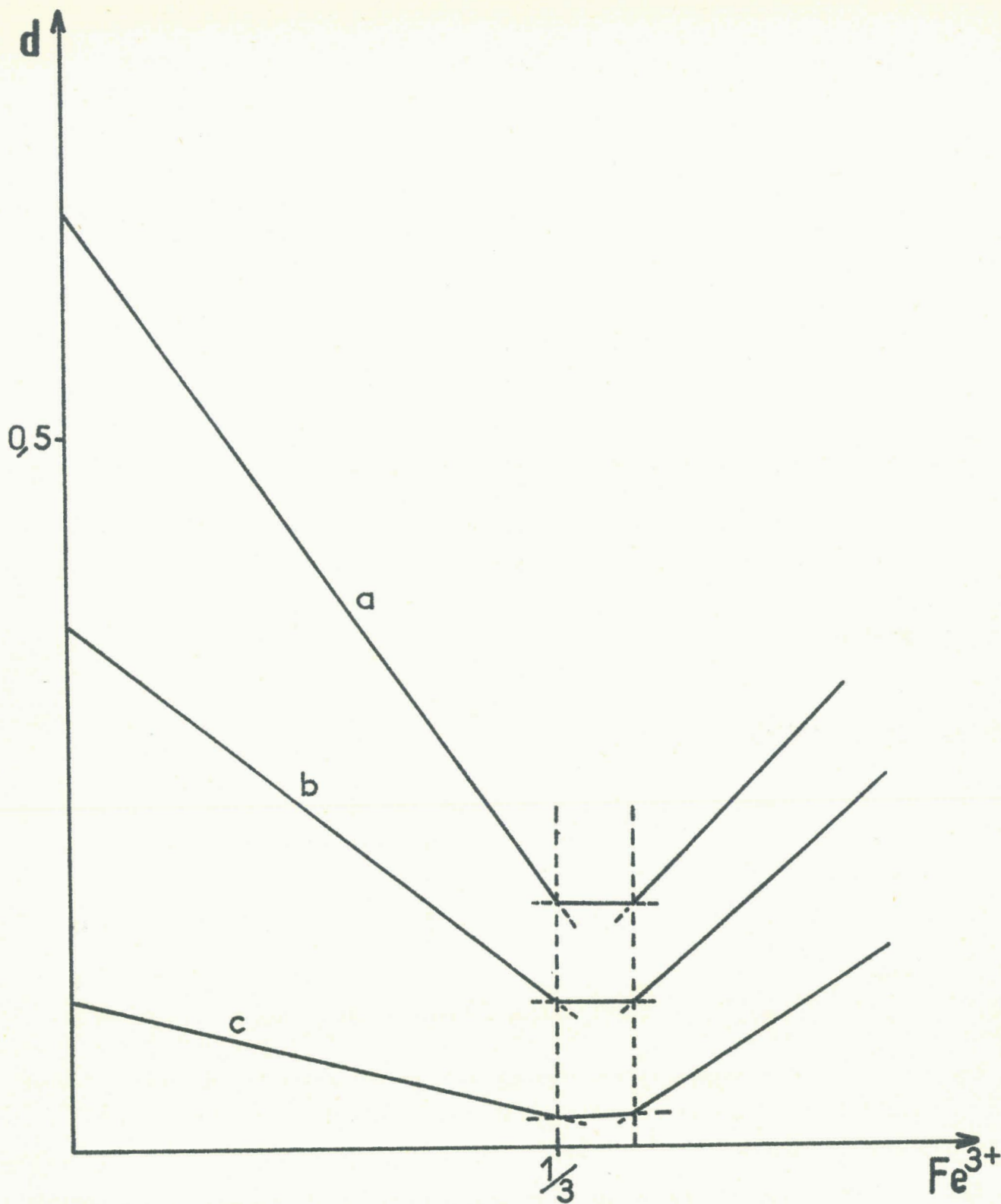


Figure 32 - Addition de  $\text{Fe}^{3+}$  au perruthénate.

a : 385 m $\mu$ ; b : 414 m $\mu$ ; c : 465 m $\mu$ .

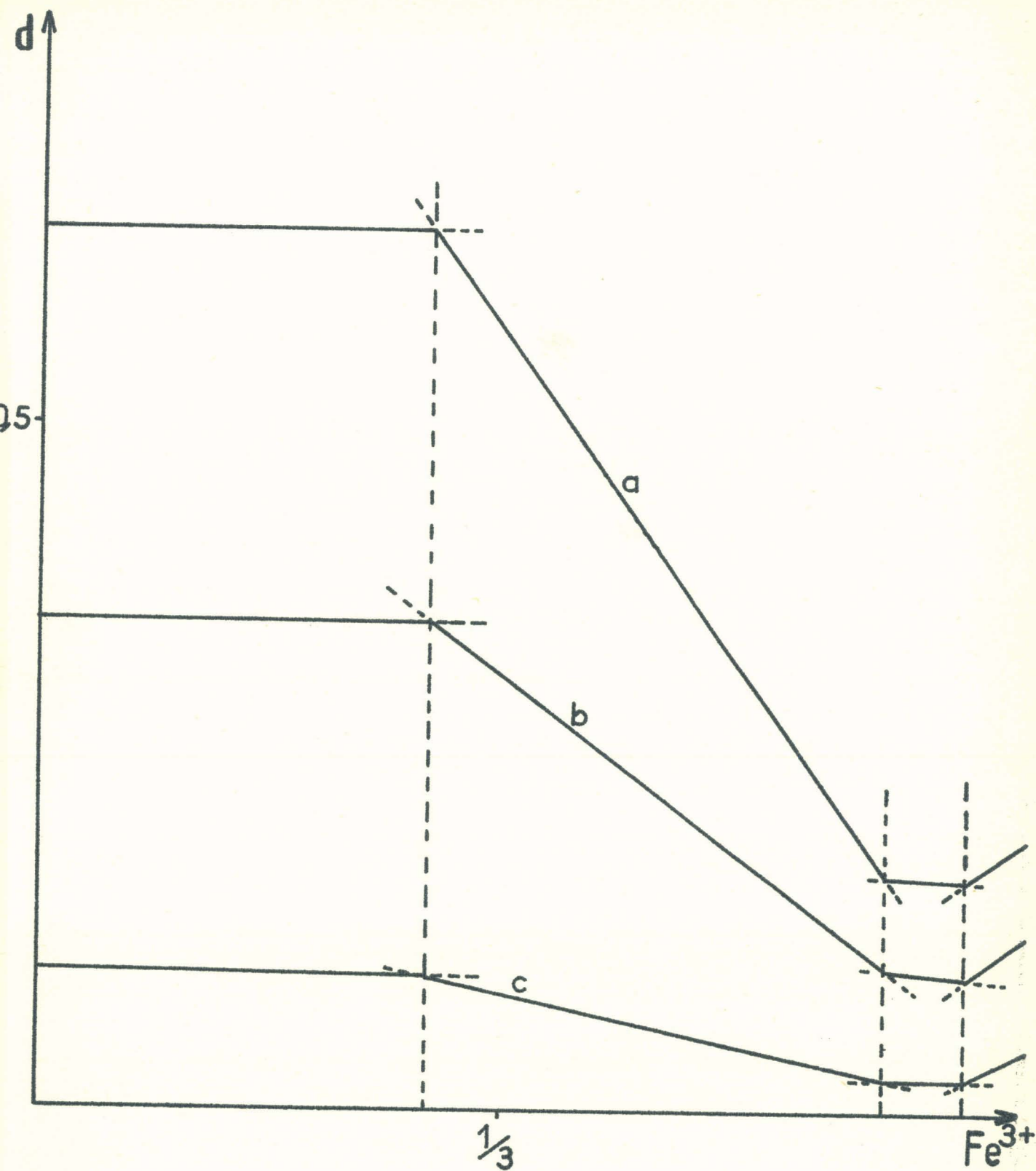


Figure 33 - Addition de  $\text{Fe}^{3+}$  au perruthénate en présence de soude.

$a : 385 \text{ m}\mu$  ;  $b : 414 \text{ m}\mu$  ;  $c : 465 \text{ m}\mu$ .

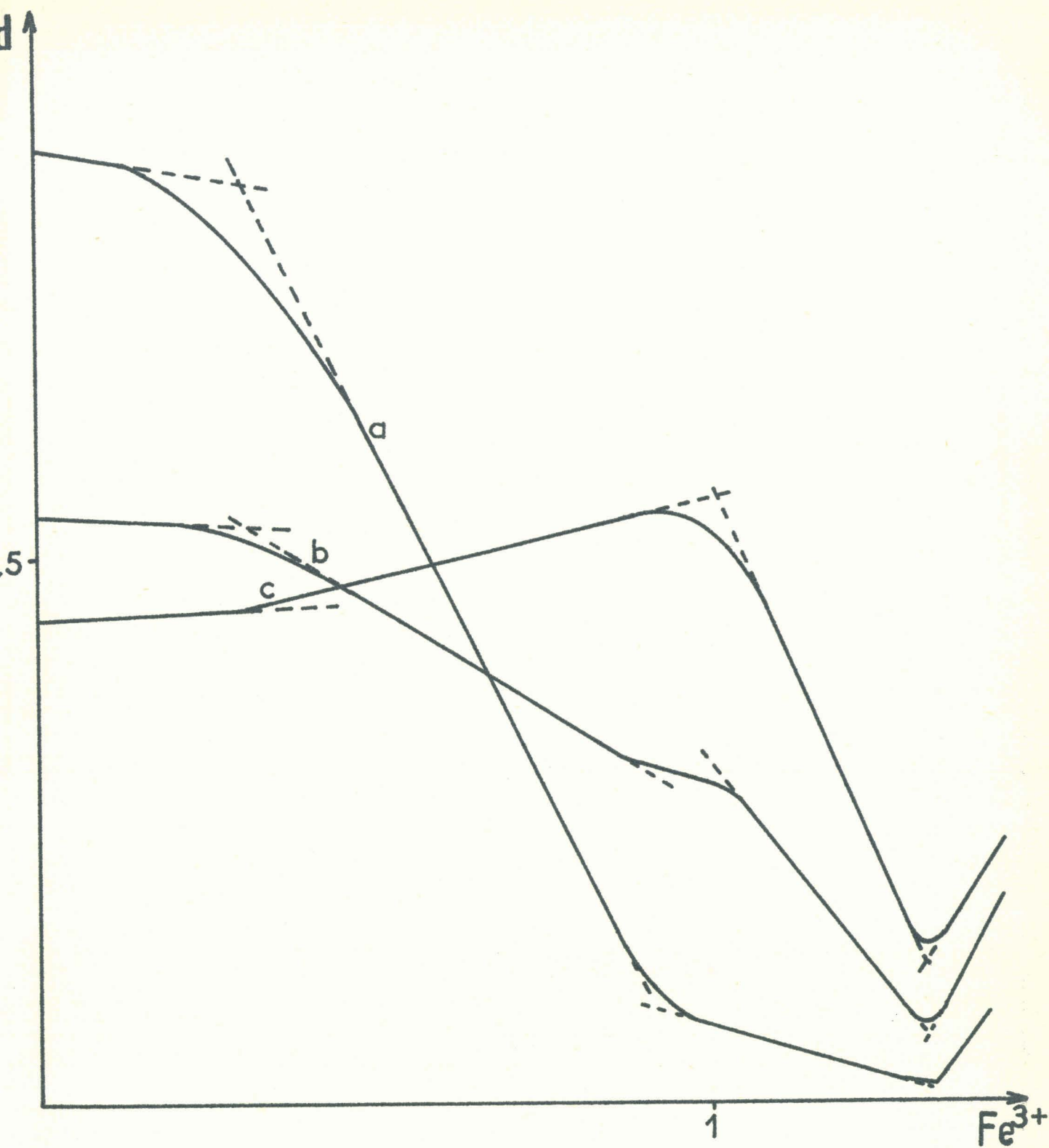


Figure 34 - Addition de  $\text{Fe}^{3+}$  au ruthénate.

a : 465  $\text{m}\mu$ ; b : 414  $\text{m}\mu$ ; c : 385  $\text{m}\mu$  .

suggèrent la présence dans les premiers temps d'aluminate  $\text{AlO}_2^-$  qui peut se transformer quand le pH a suffisamment baissé. Le bilan pour le ruthénium reste celui d'une acidification pure et simple.

En conclusion, pour  $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$

Ni ruthénate ni perruthénate ne peuvent exister en présence d'eau il se produit une hydrolyse immédiate due à la très faible solubilité des hydroxydes de ces cations.



## H - CHROME (III) - MANGANESE (II) - MERCURE (I).

Tous ces cations sont très acides mais de plus réducteurs : ces deux propriétés interfèrent sur les réactions et il est pratiquement impossible d'écrire des équations quantitatives.

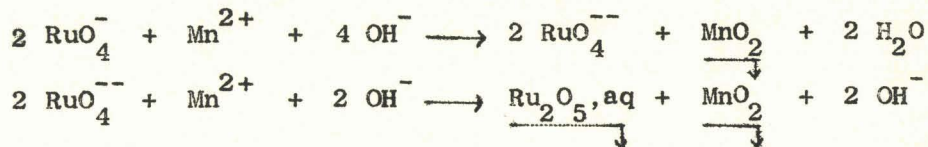
En première approximation :

Le chrome (III) réagit en deux étapes sur le perruthénate, d'abord en l'acidifiant puis, en réduisant le tétr oxyde produit, les deux réactions étant plus ou moins compétitives.

Avec le ruthénate, on observe une réduction immédiate en Ru (V), le chrome se trouvant en fin de réaction sous forme chromate ainsi que le prouve le spectre d'absorption de la solution finale.

Le manganèse (II) réduit les perruthénates en ruthénium V

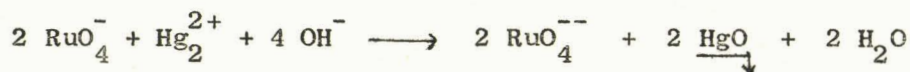
En présence de soude, il est possible de mettre en évidence le passage par le ruthénium VI avant d'atteindre l'état d'oxydation V.



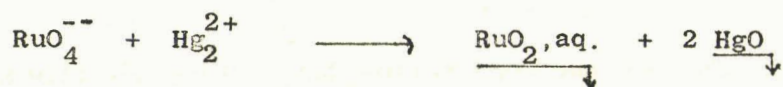
Là encore, les réactions ne sont pas simples et sont perturbées par des phénomènes d'acidification.

Le mercure (I) réduit le ruthénate et le perruthénate jusqu'à l'état d'oxydation IV.

En milieu suffisamment basique pour permettre l'existence du ruthénate, la réduction du perruthénate se fait en deux étapes :



puis



sans que l'on puisse voir le passage par l'état d'oxydation V.

Ces réactions ne sont pas exactement quantitatives car une certaine acidification intervient toujours.

En conclusion, pour ces cations très réducteurs, il n'est pas possible d'établir des bilans sur les diverses formes. Les réactions font intervenir conjointement l'acidification et la réduction sans que l'on puisse déterminer précisément ce qui correspond à ces deux phénomènes.

## CONCLUSIONS

Cette étude de l'action des cations métalliques sur les solutions de ruthénate et de perruthénate a montré l'existence de certains sels :

- Perruthénate : alcalins et alcalino-terreux.
- Ruthénate : alcalins, alcalino-terreux, d'argent, de fer (II), de cobalt (II), de cuivre (II), de plomb (II) (simple et basiques).

Cette liste n'est pas exhaustive mais comprend les seuls sels qui, de par leurs propriétés, sont susceptibles d'être préparés en présence d'eau. Les autres ruthénates et perruthénates, s'ils existent, seront immédiatement hydrolysés avec dismutation du ruthénium.

De plus, nous avons pu définir différents modes de réactions qui sont tous prévisibles à partir du diagramme d'oxydo-réduction en fonction du pH et des potentiels des différents cations étudiés.



## RESUME ET CONCLUSIONS



L'étude des valences supérieures du ruthénium en solution aqueuse a permis de dégager certaines propriétés intéressantes des ruthénates et perruthénates, en particulier leurs réactions de réduction et de dismutation et de comprendre leurs comportements en présence de cations métalliques. Ce travail n'a pu être réalisé que par la mise au point préalable d'une méthode analytique sûre et rapide des différentes espèces d'ions en solution.

- Les spectres d'absorption des solutions de ruthénate  $\text{RuO}_4^{--}$  et de perruthénate  $\text{RuO}_4^-$  montrent que ces composés absorbent tous deux à 385 m $\mu$  et à 465 m $\mu$ . Le rapport  $\alpha$ , défini par  $\alpha = \frac{d(465 \text{ m}\mu)}{d(385 \text{ m}\mu)}$  est relié, à la fraction molaire du ruthénate dans un mélange ruthénate perruthénate et par conséquent nous fournit une méthode de calcul de la composition de tels mélanges :

$$x = \frac{2275 \alpha - 275}{1370 \alpha + 1685}$$

Ce procédé procure d'autre part des critères de "pureté" du ruthénate et du perruthénate et permet par conséquent la préparation de solutions initiales ne contenant le ruthénium qu'à un seul état d'oxydation.

L'utilisation de cuves de spectrophotométrie de faible trajet optique (0,1 ou 0,2 mm) autorise l'emploi de solutions concentrées ( $\approx 10^{-2}$  Mole/litre) et permet, en respectant certaines précautions, de suivre les réactions point par point, même si celles-ci s'accompagnent de précipitation.



un potentiel supérieur au potentiel d'oxydation de l'eau et n'existent en solution qu'à l'état métastable : ceci explique les phénomènes d'hydrolyse lente des composés étudiés. D'autre part, le diagramme permet de déterminer, à tous les pH, les constantes de dismutation du ruthénate et du perruthénate et par suite, de prévoir, les réactions susceptibles de se produire dans des conditions données.

L'action des cations métalliques sur les solutions de ruthénate et de perruthénate se fait suivant divers modes de réaction et conduit à la précipitation d'un certain nombre de sels. Les réactions sont influencées par les propriétés des cations métalliques et en particulier par :

- le pH de précipitation des hydroxydes.
- l'acidité des solutions des cations.
- la solubilité des sels susceptibles de se former.
- la possibilité de former des sels basiques.
- l'existence d'états d'oxydation supérieurs stables.
- les propriétés réductrices.

Les résultats obtenus sont schématisés dans le tableau suivant :

ions	:	Perruthénate $\text{RuO}_4^-$	:	Perruthénate + soude	:	Ruthénate $\text{RuO}_4^{--}$
$\text{Na}^+ - \text{K}^+$	:	Perruthénates solubles ( $\text{KRuO}_4$ 10 g./l.)	:	Réduction lente	:	Ruthénates très solubles
$\text{Mg}^{++}$ $\text{Ca}^{++}$	:	Perruthénates solubles	:	Réduction lente favorisée:	:	$\text{MgRuO}_4$ , $\text{CaRuO}_4$ solubles
$\text{Sr}^{++}$ $\text{Ba}^{++}$	:	susceptibles de se dismuter	:	par une dismutation	:	$s(\text{SrRuO}_4) \approx 10^{-8}, 1$ $s(\text{BaRuO}_4) \approx 10^{-9}, 1$
$\text{Ag}^+$	:	Dismutation en $\text{Ag}_2\text{RuO}_4 + \text{RuO}_4$	:	Réduction rapide	:	Ruthénates insolubles
$\text{Fe}^{++}$ $\text{Co}^{++}$	:	Dismutation en $\text{MeRuO}_4 + \text{RuO}_4$	:	sans oxydation du cation	:	$s(\text{Ag}_2\text{RuO}_4) < 10^{-13}$
$\text{Pb}^{++}$	:	Dismutation en $\text{PbRuO}_4 + \text{RuO}_4$	:	Réduction rapide	:	Ruthénates insolubles
	:		:	avec oxydation du cation	:	$s(\text{MeRuO}_4) < 10^{-13}$ légère acidification
	:		:	Réduction rapide	:	Suivant le pH, formation
	:		:	avec oxydation du cation	:	de $2 \text{PbRuO}_4$ , $\text{Pb}(\text{OH})_2$ ou
	:		:	compliquée par	:	$\text{PbRuO}_4$ , $\text{Pb}(\text{OH})_2$
	:		:	les sels basiques	:	très insolubles

ions	:	Perruthénate $\text{RuO}_4^-$	:	Perruthénate + soude	:	Ruthénate $\text{RuO}_4^{--}$
$\text{Cu}^{++}$	:	Dismutation en $\text{CuRuO}_4 + \text{RuO}_4$	:	Précipitation d'hydroxyde puis dismutation pas de réduction	:	Ruthénate détruit à pH > 9 Réactions de formation complexes
$\text{Ni}^{++}$ $\text{Zn}^{++}$ $\text{Cd}^{++}$ $\text{Hg}^{++}$	:	Pas de réaction ou légère acidification	:	Précipitation d'hydroxydes pas de réduction	:	Acidification quantitative = dismutation VII + V Pas de ruthénate
$\text{Fe}^{3+}$ $\text{Al}^{3+}$	:	Acidification quantitative = dismutation VIII + V	:	Précipitation d'hydroxydes puis acidification	:	Acidification quantitative compliquée par les complexes hydroxydes
$\text{Cr}^{3+}$ $\text{Mn}^{2+}$ $\text{Hg}_2^{2+}$	:	Réactions de réduction et d'acidification compétitives difficiles à identifier				
$\text{NH}_4^+$	:	Réactions totalement différentes : formation de composés amminés				

Les études réalisées réduisent à un nombre restreint de réactions simples le comportement des valences supérieures du ruthénium dans des conditions bien déterminées et expliquent la plupart des propriétés de ces composés.

Ru VIII - Tétroxyde de ruthénium.

- Réduction basique en perruthénate
- Réduction acide en hémipentoxyde.

Ru VII - Perruthénate.

- Oxydation en tétroxyde par les oxydants forts.
- Dismutation acide en tétroxyde et hémipentoxyde.
- Dismutation neutre en tétroxyde et ruthénate.
- Réduction acide en hémipentoxyde.
- Réduction basique en ruthénate.

Ru VI - Ruthénate.

- Oxydation en perruthénate par les oxydants forts.
- Dismutation acide en perruthénate et hémipentoxyde.
- Réduction en hémipentoxyde.



### BIBLIOGRAPHIE.

- (1) GUTBIER, WEISSMAN et MAISCH, Z. Anorg. Chem., 96, 1916, p. 182.
- (2) HOWE et MERCER, J. Am. Chem. Soc., 47, 1925, p. 2926.
- (3) GILCHRIST, Bur. Stand. J. Res., 12, 1934, p. 283.
- (4) MYULLER et KOSTRIKIN, Zhur. Neorg. Kh., 4, 1959, p. 23.
- (5) RUFF et VIDIC, Z. Anorg. Chem., 136, 1924, p. 49.
- (6) STONER, Anal. Chem., 27, 1955, p. 1186.
- (7) VAN DER WIEL, Chem. Weekblad, 48, 1952, p. 597.
- (8) DEVILLE et DEBRAY, C.R. 83, 1876, p. 926.
- (9) DEBRAY et JOLY, C.R. 106, 1888, p. 1494.
- (10) LARSEN et ROSS, Anal. Chem., 31 (2), 1959, p. 176.
- (11) KRAUSS et KUKENTHAL, Z. Anorg. allg. Chem., 132, 1924, p. 315.
- (12) DEBRAY et JOLY, C.R. 106, 1888, p. 328.
- (13) T.D. AVTOKRATOVA, Analiticheskaya Khimiya Ruteniya Izdatelstvo Akademii Nauk S S S R, Moscou, 1962, Edition en langue anglaise : Analytical Chemistry of Ruthenium Israël Program for Scientific Translations, Jerusalem 1963.
- (14) MARSHALL et RICKARD, Anal. Chem., 22, 1950, p. 795.
- (15) CONNICK et HURLEY, J. Am. Chem. Soc., 74, 1952, p. 5012.
- (16) WOODHEAD et FLETCHER, J. Chem. Soc., 991, 1961, p. 5039.
- (17) GILCHRIST, Bur. Stand. J. Res., 3 (6), 1929, p. 993.
- (18) CARRINGTON et SYMONS, J. Chem. Soc., 284, 1960.
- (19) SCHOLDER et SCHATZ, Angew. Chem., 75, 1963, p. 417.
- (20) GUEBELY et HAISSINSKY, J. Chim. Phys. et phys. Chim. Biol., 51 (6), 1954, p. 290.
- (21) WEHNER et HINDMAN, J. Am. Chem. Soc., 72, 1950, p. 3911.
- (22) SILVERMAN et LEVY, J. Am. Chem. Soc., 76, 1954, p. 3319.
- (23) JOLY, C.R., 113, 1891, p. 694.
- (24) KRAUSS, Z. Anorg. Chem., 132, 1924, p. 301.
- (25) WENTWORTH, Chem. Ed., 43 (5), 1966, p. 262.

