

50376  
1971  
19

N° d'ordre 238

50.376  
1971  
19

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le grade de Docteur ès Sciences Physiques

par

**Claude BREMARD**

Licencié ès Sciences

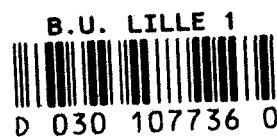
Attaché de Recherches au C.N.R.S.



CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DES SOLUTIONS DE VALENCE III ET IV  
DU RUTHENIUM : IONISATIONS ET COMPLEXATIONS

Soutenue le 29 Mars 1971, devant la commission d'examen

MM. J. HEUBEL	Président
G. TRIDOT	
J. NICOLE	Examineurs
J. HURE	
G. NOWOGROCKI	Membres invités



UNIVERSITE DES SCIENCES

ET TECHNIQUES DE LILLE

DOYENS HONORAIRES

MM. H. LEFEBVRE, PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES

M. ARNOULT, Mme BEAUJEU, MM. BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, FAUVEL, FLEURY, P. GERMAIN, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS TITULAIRES

M. ANGRAND Jean-Pierre	Géographie et Aménagement spatial
M. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul numérique
M. BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie générale
M. BECART Maurice	I.U.T. Lille
M. BLOCH Vincent	Psychophysiologie
M. BIAYS Pierre	Géographie et Aménagement spatial
M. BONNEMAN Pierre	Chimie industrielle
M. BONTE Antoine	Géologie appliquée
M. BOUGHON Pierre	Mathématiques
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CAPET Marcel-Francis	Institut de préparation aux affaires
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORSIN Pierre	Paléobotanique
M. DECUYPER Marcel	Mathématiques
M. DEDECKER Paul	Mathématiques
M. DEFRETIN René	Biologie Animale- Directeur de l'institut de Biologie maritime de Wimereux
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. DURCHON Maurice	Biologie animale
M. FLATRES Pierre	Géographie et Aménagement spatial
M. FOURET René	Physique
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. GEHU Jean-Marie	Institut agricole
M. GLACET Charles	Chimie organique
M. GONTIER Gérard	Mécanique des fluides
M. GUILLAUME Jean	Biologie végétale
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique
M. MONTREUIL Jean	Chimie biologique
M. POUZET Pierre	I.U.T. Lille
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
M. TILLIEU Jacques	Physique
M. TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale appliquée
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. VIVIER Emile	Biologie animale
M. WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
M. WERTHEIMER Raymond	Physique

### PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M. BOUISSET Simon	Physiologie animale
M. DELHAYE Michel	Chimie physique et minérale 1er cycle
M. LEBRUN André	Electronique
M. LINDER Robert	Biologie végétale
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. PARREAU Michel	Mathématiques
M. PRUDHOMME Rémy	Sciences économiques et sociales
M. SAVARD Jean	Chimie générale
M. SCHALLER François	Biologie animale
M. SCHILTZ René	Physique

### PROFESSEURS SANS CHAIRE

M. BELLET Jean	Physique
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOILLET Pierre	Physique
M. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et minéralogie
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. LOMBART Jacques	Sciences économiques et sociales
M <sup>le</sup> MARQUET Simone	Mathématiques
M. MONTARIOL Frédéric	Chimie minérale appliquée
M. PROUVOST Jean	Géologie et minéralogie
M. VAILLANT Jean	Mathématiques

### MAITRES DE CONFERENCES (ET CHARGES DE FONCTIONS)

M. ADAM Michel	Sciences économiques et sociales
M. ANDRE Charles	Sciences économiques et sociales
M. AUBIN Thierry	Mathématiques pures
M. BEGHIN Paul	Mécanique des fluides
M. BILLARD Jean	Physique
M. BKOUCHE Rudolphe	Mathématiques
M. BOILLY Bénoni	Biologie animale
M. BONNEMAN Jean-Louis	Biologie animale
M. BONNOT Ernest	Biologie animale
M. BRIDOUX Michel	I.U.T. Béthune
M. BRUYELLE Pierre	Géographie et aménagement spatial
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Calcul numérique
M. CHOQUET Marcel	I.U.T. Lille
M. CORDONNIER Vincent	Calcul numérique
M. CORTOIS Jean	Physique
M. COULON Jean-Paul	Electrotechnique
M. DEBRABANT Pierre	Sciences appliquées
M. ESCAING Bertrand	Physique
M <sup>me</sup> EVRARD Micheline	I.U.T. Lille
M. FAIDHERBE Jacques	Biologie animale
M. FONTAINE Jacques	I.U.T. Lille
M. FROELICH Daniel	Sciences appliquées
M. GAMBLIN André	Géographie et aménagement spatial
M. GOBLOT Rémy	Mathématiques
M. GOSSELIN Gabriel	Sciences économiques et sociales

M. GOUDMAND Pierre	Chimie physique
M. GRANELLE	Sciences économiques et sociales
M. GRUSON Laurent	Mathématiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HERMAN Maurice	Physique
M. HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul numérique
M. JOLY Robert	Biologie (Amiens)
M. JOURNEL Gérard	Sciences appliquées
Mlle KOSMANN Yvette	Mathématiques
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie générale
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LANDAIS Jean	Chimie organique
M. LAURENT François	Automatique
M. LAVIGNE Pierre	Sciences économiques et sociales
Mlle LEGRAND Solange	Mathématiques
M. LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
M. LENTACKER Firmin	Géographie et aménagement spatial
M. LEROY Jean-Marie	E.N.S.C.L.
M. LEROY Yves	I.U.T. Lille
M. LHENAFF René	Géographie et aménagement spatial
M. LOCQUENEUX Robert	Physique
M. LOUAGE Francis	Sciences appliquées
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. MAES Serge	Physique
Mme MAILLET Monique	Sciences économiques et sociales
M. MAIZIERES Christian	Automatique
M. MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences économiques et sociales
M. MESSELYN Jean	Physique
M. MIGEON Michel	Sciences appliquées
M. MONTEL Marc	Physique
M. MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M. MUSSCHE Guy	Sciences économiques et sociales
M. NICOLE Jacques	E.N.S.C.L.
M. OUZIAUX Roger	Sciences appliquées
M. PANET Marius	Electrotechnique
M. PAQUET Jacques	Sciences appliquées
M. PARSY Fernand	Mécanique des fluides
M. PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M. POVY Jean-Claude	Sciences appliquées
M. RACZY Ladislas	Radioélectricité
Mme RENVERSEZ Françoise	Sciences économiques et sociales
M. ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie animale
M. ROYNETTE Bernard	Mathématiques
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	I.U.T. Béthune
M. SIMON Michel	Sciences économiques et sociales
M. SMET Pierre	Physique
M. SOMME Jean	Géographie et aménagement spatial
M. THOMAS Daniel	Chimie minérale appliquée
M. TOULOTTE Jean-Marc	Sciences appliquées
M. TREANTON Jean-René	Sciences économiques et sociales
M. VANDORPE Bernard	Sciences appliquées
M. VILLETTE Michel	I.U.T. Béthune
M. WATERLOT Michel	Géologie générale
Mme ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A MON MAITRE

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

A MES PARENTS

Témoignage d'affection

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire ont été effectués au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur G.TRIDOT, Directeur de l'E.N.S.C.L.

Nous sommes infiniment reconnaissant à notre Maître de nous avoir accueilli dans son laboratoire. Ses conseils éclairés et sa bienveillante direction nous ont constamment aidé et encouragé. Qu'il veuille bien trouver ici la preuve de notre immense gratitude et de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur le Professeur J.HEUBEL, Assesseur du Doyen de la Faculté des Sciences de Lille, nous fait l'honneur de présider notre Jury de thèse. Nous lui présentons nos remerciements pour avoir parrainé ce travail auprès du Centre National de la Recherche Scientifique et le prions de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance.

Monsieur J.NICOLE, Chargé d'Enseignement à l'E.N.S.C.L., a bien voulu examiner ce travail et faire partie de notre Jury. Nous lui présentons toute notre gratitude.

Monsieur J.HURE, Chef des Services de Chimie au Commissariat à l'Energie Atomique, nous a fait l'insigne honneur d'accepter de participer au Jury de cette thèse. Avec notre reconnaissance, nous le prions de croire à nos sentiments de déférente gratitude.

Nous adressons nos respectueux remerciements à Monsieur G.NOWOGROCKI, Chargé d'Enseignement à la Faculté des Sciences d'Amiens, pour la bienveillante sollicitude dont il nous a constamment entouré et les conseils judicieux qu'il n'a cessé de nous prodiguer. Qu'il reçoive ici l'hommage de notre très vive reconnaissance.

Madame LEMAN, Monsieur BENOIT et Monsieur GASPARD ont réalisé l'impression de ce mémoire avec soin et diligence. Qu'ils en soient remerciés.

Que tous nos camarades et le personnel du laboratoire soient ici assurés du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

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 catalytiques 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  $^{106}\text{Ru}$  très difficiles à séparer des autres produits de fission, d'où un regain d'intérêt pour l'étude de cet élément, comme en témoigne le nombre des publications récentes et des brevets. Rappelons que le ruthénium représente à lui seul 80% au moins de la radioactivité rejetée par les centres nucléaires.

Dans la classification périodique des éléments, le ruthénium appartient à la seconde triade, dans la colonne du fer et 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 8.

- Les valences 0 et 1 se rencontrent seulement dans des composés carbonylés.
- La valence 2 est plus fréquente: complexes avec CO, NO,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{NH}_3$ ...
- La valence 3, la plus stable, figure, en dehors des composés simples du type  $\text{RuX}_3$ , dans de nombreux composés halogénés, cyanés et surtout aminés.
- La valence 4 se trouve dans les combinaisons simples  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{RuS}_2$ ,  $\text{RuCl}_4$  et aussi dans des complexes halogénés.



- La valence 5 n'est définitivement admise que dans le fluorure  $\text{RuF}_5$  et les complexes fluorés  $\text{KRuF}_6$ .

- La valence 6 existe dans les ruthénates  $\text{RuO}_4^{--}$  et dans quelques complexes oxyhalogénés.

- La valence 7 existe exclusivement dans l'ion perruthénate  $\text{RuO}_4^-$

- Enfin, la valence 8 est représentée par le tétroxyde  $\text{RuO}_4$ .

Le nombre des composés simples est donc très réduit; par contre, le ruthénium entre facilement dans diverses combinaisons complexes généralement très stables.

Dans le cadre des études entreprises au laboratoire sur le comportement du ruthénium (1), (2), (3), (4) le présent travail s'intéresse spécifiquement à la préparation et à l'étude des valences 3 et 4 de cet élément. Bien que les principaux composés,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_4$ ... correspondants à ces valences aient été obtenus depuis longtemps à l'état solide, leur comportement en milieu aqueux demeure fort mal connu et les données bibliographiques à ce sujet souvent contradictoires. Cela tient essentiellement au fait que la préparation de solutions "pures" (c'est à dire ne contenant le ruthénium qu'à un seul état d'oxydation) reste très délicate. Les composés préparés à l'état solide étant généralement insolubles dans l'eau, il devenait donc indispensable de mettre au point une méthode de préparation en solution, les méthodes proposées à ce jour ne répondant pas à nos exigences.

A partir de ces solutions de ruthénium III et IV, il a été possible de préciser la nature des ions présents et leur évolution en fonction du pH; cette connaissance des espèces ioniques a permis ensuite l'étude de la complexation des ions du ruthénium III et IV par divers complexants.

Le choix de ceux-ci a été dicté par des considérations d'ordre écologique.

Le ruthénium 106 provenant de la fission de l'uranium, constitue un polluant important des eaux douces et marines et son comportement radioécologique semble lié de façon étroite à son état physico-chimique. La matière organique est ordinairement très peu concentrée dans les eaux de surface libres, et l'on peut penser que ces composés dissous interviennent relativement peu dans la complexation du ruthénium. Par contre, dans le cas des eaux liées (aux sols, aux sédiments, aux organes végétaux ou animaux) la matière organique peut être localement très concentrée; par conséquent, les acides organiques présents peuvent intervenir dans l'assimilation du ruthénium par les végétaux et animaux et dans sa migration à travers le profil du sol sous forme de complexes organiques.

Les acides hydroxycarboxyliques et mercaptocarboxyliques ont été choisis pour leur importance biologique. Ils figurent en effet dans les eaux de surface océaniques et continentales, dans les organismes aquatiques, les sols et les végétaux cultivés. Il est probable qu'ils interviennent comme vecteurs dans les transferts des éléments dans la biosphère.

Les résultats et les conclusions de nos travaux sont rassemblés dans les chapitres suivants:

Chapitre I : Techniques expérimentales - Analyse

- Préparation du tétr oxyde de ruthénium
- Méthodes analytiques
- Techniques expérimentales

Chapitre II : Préparation de solutions "pures" de ruthénium III et IV

- Réduction chimique du tétr oxyde en milieu acide
- Réduction électrochimique du tétr oxyde de ruthénium
- Préparation des solutions sulfuriques de Ru<sub>III</sub> et Ru<sub>IV</sub>
- Préparation des divers sels de ruthénium III et IV

Chapitre III : Etude des espèces ioniques du ruthénium III et IV

- Précipitation des hydroxydes de Ru<sub>III</sub> et Ru<sub>IV</sub>
- Etude potentiométrique
- Etude cryoscopique

Chapitre IV : Complexation des ions du ruthénium III et IV

- Thiocyanate
- Acide citrique
- Acide oxalique
- Acide thioglycolique
- Acide thiolactique
- Acide thiomalique



CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES. ANALYSE

La forme commerciale courante du ruthénium est le métal en poudre de pureté 99% environ. Son utilisation nécessite la mise en solution sous une forme commode. D'autre part, le prix élevé de cet élément impose la récupération et la purification continuelles des solutions usagées. Le composé chimique qui concilie le mieux ces divers impératifs est le tétr oxyde  $\text{RuO}_4$ .

Les dosages du ruthénium sont le plus souvent longs et difficiles à mettre en oeuvre. Nous avons utilisé une méthode spectrophotométrique simple pour la détermination du ruthénium total et l'iodométrie pour contrôler l'état d'oxydation dans les combinaisons.

Les techniques expérimentales employées au cours de l'étude sont les méthodes classiques de la chimie des solutions: spectrophotométrie, pH métrie, potentiométrie, coulométrie, ampérométrie, cryoscopie.....

## PREPARATION DU TETROXYDE DE RUTHENIUM

Le tétr oxyde  $\text{RuO}_4$ , aisément sublimable, peut être préparé avec un grand degré de pureté: c'est donc tout naturellement notre produit de départ pour toutes les synthèses ultérieures. Les publications anciennes ou récentes proposent un certain nombre de méthodes de préparation:

- Le grillage du métal finement divisé par l'oxygène à  $1000^\circ\text{C}$ , ou par un courant de dioxyde d'azote à  $275^\circ\text{C}$  (5) conduit au tétr oxyde, mais avec un rendement de réaction très faible.

- En solution basique, le chlore et les hypochlorites oxydent un sel quelconque du ruthénium en ruthénate puis en perruthénate et enfin en tétr oxyde (6). L'inconvénient majeur de ce procédé est l'obtention d'un tétr oxyde souillé de chlore ou de composés chlorés.

- En solution acide, divers oxydants peuvent être utilisés: le bromate de sodium (7), le chlorate de potassium (8), l'acide perchlorique concentré, le permanganate de potassium (9), le bismuthate de sodium (10), l'anhydride chromique, le periodate de potassium, les sels de plomb IV (4).

- L'oxydation anodique en milieu acide conduit également au tétr oxyde(11) mais l'isolement du produit est délicat.

Le produit de départ étant le métal en poudre, il a fallu adapter les méthodes courantes 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 (12).

Le ruthénium finement divisé est mis en suspension dans la soude concentrée ( $\approx 4\text{N}$ ) et oxydé à chaud par le persulfate de potassium. La solution rouge obtenue contient le ruthénium sous forme ruthénate et perruthénate. Le passage au tétr oxyde s'opère alors par la méthode préconisée par NOWOGROCKI (3). 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 manganoux. 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. Le ballon est chauffé lentement sous courant

d'azote ou d'oxygène, pour favoriser la réaction d'oxydation. Les vapeurs jaunes du tétroxyde sont entraînées par le courant gazeux et la vapeur d'eau jusqu'au piège à condensation C refroidi par la glace et contenant du tétrachlorure de carbone ou de l'acide sulfurique.

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

Le tétroxyde pur est délicat à manipuler et ne peut se conserver qu'en tube scellé. Ses solutions aqueuses instables se décomposent lentement; aussi est-il préférable de préparer des solutions dans le tétrachlorure de carbone ou dans l'acide sulfurique beaucoup plus stables et d'emploi plus commode.

Tout l'appareillage doit être en verre et monté avec des rodages: le tétroxyde attaque le caoutchouc, le polyéthylène et toutes les substances organiques.

Le persulfate de potassium est un oxydant puissant à chaud et s'est toujours montré très efficace; le persulfate d'ammonium est à proscrire pour éviter les risques d'explosion résultant d'une formation accidentelle d'ammoniac.

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.

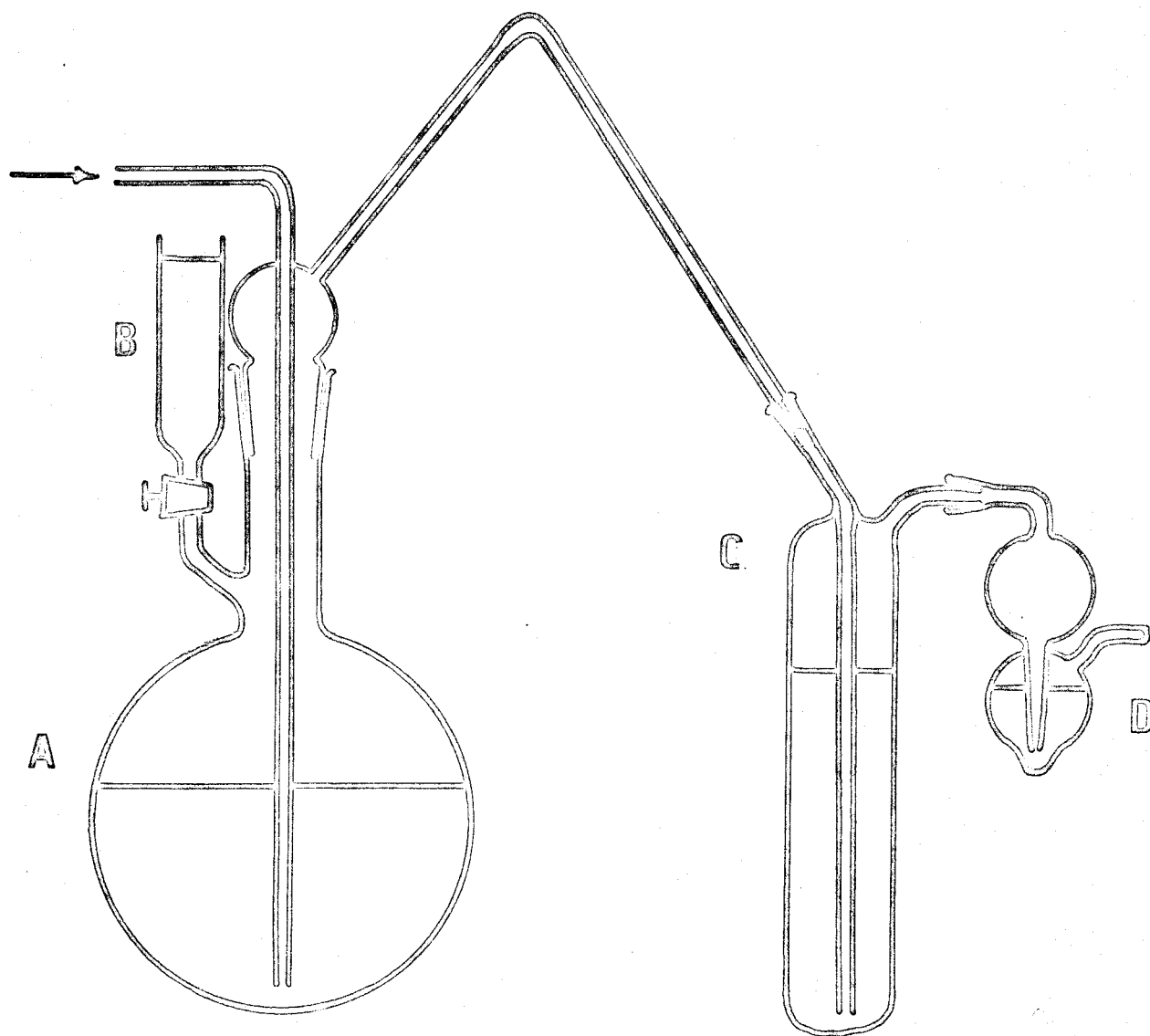
L'addition de sels manganoux se traduit par une efficacité accrue de l'oxydation; il s'agit fort probablement d'un effet catalytique:  $Mn^{2+}$  est oxydé par le persulfate en  $MnO_4^-$  qui est un oxydant plus rapide que le persulfate. De plus ces sels manganoux agissent comme indicateur de fin de réaction: la solution résiduelle devient violette par formation de permanganate lorsque tout le ruthénium est oxydé.

Le courant gazeux sert surtout de fluide entraîneur et permet de régulariser le débit à travers le piège à condensation.

Le compte bulle D, placé à la sortie du piège à condensation contient de la soude et sert à arrêter les petites quantités de tétroxyde entraînées par le courant gazeux.

Le rendement de l'opération se trouve abaissé par la formation de dépôts noirâtres d'oxydes inférieurs du ruthénium sur toutes les parties chaudes de l'appareillage; il est possible toutefois de recycler le ruthénium après dissolution du dépôt. Nous nous sommes attachés surtout à obtenir un tétroxyde très pur, et nous n'avons pas cherché à augmenter le rendement.

La solution de  $RuO_4$  dans le tétrachlorure de carbone décantée, filtrée, se conserve sur perchlorate de magnésium anhydre en flacon sombre: de telles



BUS  
LILLE

FIGURE 1 : Appareil de distillation de  $\text{RuO}_4$



solutions restent stables plusieurs mois et ne présentent que peu de décomposition, même à des concentrations relativement élevées (jusqu'à 40 g/l. soit 0,24 mole de  $\text{RuO}_4$  par litre de solution).

Les solutions de  $\text{RuO}_4$  dans l'acide sulfurique 2N se dégradent plus rapidement et brunissent en quelques jours.

La récupération du ruthénium à partir des solutions usagées s'opère en deux étapes:

La plupart des composés du ruthénium sont transformés en ruthénate après attaque prolongée à l'ébullition par le persulfate en milieu très basique. La préparation du tétroxyde par distillation assure une bonne purification; seuls les composés volatils ou susceptibles de donner des produits volatils en milieu acide oxydant 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 solubles dans le tétrachlorure de carbone. Il est donc indispensable de les éliminer avant cette étape.

Le mode opératoire suivant a été retenu:

Les solutions de récupération (même les composés solides) sont attaqués à l'ébullition par le mélange soude - 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 une masse noire d'oxydes inférieurs du ruthénium mal connus; ce précipité, isolé, lavé abondamment, puis attaqué par la soude et le persulfate, donne une solution débarrassée de la plupart des composés gênants et qui peut alors subir la distillation. Ce traitement permet de recycler au moins 90% du ruthénium engagé.

METHODES ANALYTIQUES

A - DETERMINATION DU RUTHENIUM TOTAL

Les principales données bibliographiques concernant la chimie analytique du ruthénium sont répertoriées dans l'ouvrage de T.D. AVTOKRATOVA (13). Un grand nombre de méthodes ont été proposées pour le dosage de cet élément.

- Déterminations gravimétriques basées sur la précipitation des sulfures, des hydroxydes, des formes complexées (avec la thionalide par exemple), du métal lui-même. La méthode la plus utilisée est celle de GILCHRIST (14) qui recommande la précipitation d'un oxyde mal défini  $Ru_2O_5 \cdot nH_2O$  par le bicarbonate et sa réduction ultérieure par l'hydrogène pour obtenir le métal. Néanmoins ces opérations requièrent de grandes précautions et des prises d'essai relativement importantes.

- Déterminations spectrophotométriques par formation de complexes avec un grand nombre de réactifs: thiourée, acide rubéanique, thiocarbazides, etc... Cette forme de dosage nécessite toutefois l'observation de conditions très sévères quant au pH, à l'état d'oxydation du ruthénium, au temps de réaction.

Détermination spectrophotométrique sous forme de solutions de ruthénate et perruthénate (10), (1), (15), (16), (17). C'est la méthode que nous avons choisie pour sa simplicité de mise en oeuvre, sa rapidité et sa bonne précision.

Le spectre d'absorption du ruthénate présente un maximum large à 465nm et un épaulement à 385nm. Le perruthénate présente un maximum étroit unique à 385nm. Les mélanges des deux formes présentent un point isobestique à 414nm.

Une attaque prolongée à chaud des composés du ruthénium, solubles ou non, par le persulfate en milieu soude 4N conduit à un mélange de ruthénate et de perruthénate. L'excès de persulfate est éliminé par ébullition de la solution. A ce stade, plusieurs modes opératoires sont possibles pour effectuer le dosage spectrophotométrique:

- Amener tout le ruthénium à l'état ruthénate (15) et mesurer l'absorption à 465nm. L'inconvénient majeur est constitué par la possibilité de former des degrés d'oxydation inférieurs peu solubles.

- Amener tout le ruthénium à l'état perruthénate (10), (17) et doser à 385nm. La formation éventuelle de tétroxyde volatil, peut perturber les mesures.

- Doser le mélange au point isobestique comme le proposent WOODHEAD et FLETCHER (16). La densité optique à 414nm est en effet indépendante de la composition du mélange et est directement proportionnelle à la concentration totale du ruthénium. Cette méthode est très rapide mais la pente des courbes d'absorption est trop élevée pour atteindre une grande précision.

- La méthode de dosage sous forme de mélange ruthénate - perruthénate à deux longueurs d'onde, de NOWOGROCKI et TRIDOT (1) donne toute satisfaction.

La densité optique de la solution à doser mesurée à 465nm et 385nm permet de calculer le rapport  $\alpha$  défini par :

$$\alpha = \frac{d(465)}{d(385)}$$

A cette valeur de  $\alpha$  correspondent 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 et la concentration totale en ruthénium C.

$$\epsilon_{\text{app}}(385) = \epsilon_1 X + \epsilon'_1 (1 - X)$$

$$\epsilon_{\text{app}}(465) = \epsilon_2 X + \epsilon'_2 (1 - X)$$

avec

$\epsilon_1$ : coefficient d'absorption moléculaire du ruthénium à 385nm = 905

$\epsilon_2$ :  $\epsilon$ (ruthénate) à 465nm = 1960

$\epsilon'_1$ :  $\epsilon$ (perruthénate) à 385nm = 2275

$\epsilon'_2$ :  $\epsilon$ (perruthénate) à 465nm = 275

$\alpha$  devient:

$$\alpha = \frac{\epsilon_2 X + \epsilon'_2 (1 - X)}{\epsilon_1 X + \epsilon'_1 (1 - X)}$$

d'où l'on tire

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

$$\epsilon_{\text{app}(465)} = \frac{4210\alpha \cdot 10^3}{1370\alpha + 1685}$$

$$\epsilon_{\text{app}(385)} = \frac{4210 \cdot 10^3}{1370\alpha + 1685}$$

On obtient finalement C, la concentration totale en ruthénium par

$$C = \frac{d_{(465)}}{\epsilon_{\text{app}(465)} \cdot l} \quad (\text{A})$$

ou

$$C = \frac{d_{(385)}}{\epsilon_{\text{app}(385)} \cdot l} \quad (\text{B})$$

Si le ruthénate est le plus abondant, on utilisera la relation (A), dans le cas contraire la précision du dosage exige l'emploi de la relation (B).

Dans la pratique, les coefficients  $\epsilon_{\text{app}(385)}$  et  $\epsilon_{\text{app}(465)}$  s'obtiennent à partir d'une courbe d'étalonnage  $\alpha = f(x)$ .

Cette méthode présente de nombreux avantages:

- grande liberté sur le milieu: de pH 9 jusqu'à une concentration 10N en soude.
- stabilité des mélanges ruthénate - perruthénate: il n'est plus nécessaire de se préoccuper de l'état d'oxydation exact du ruthénium.
- enfin le calcul de la concentration avec un coefficient supérieur ou égal à 1380 permet une bonne précision.

## B - DETERMINATION DU DEGRE D'OXYDATION DU RUTHENIUM

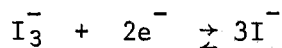
Les composés du ruthénium IV sont réduits par l'iodure de potassium en composés du ruthénium III. Cette réaction est mise à profit pour doser le ruthénium IV dans les mélanges ruthénium III - ruthénium IV, l'iode libérée étant titrée en retour par le thiosulfate.

La méthode visuelle de dosage de l'iode avec l'amidon comme indicateur,

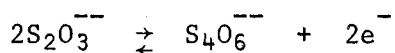
proposée par CROWELL et YOST (18) est remplacée avantageusement par un dosage "dead stop end point".

Le mode opératoire retenu est le suivant:

Dans une solution de ruthénium IV pure ou mélangée de ruthénium III, préalablement acidifiée, (milieu > 0,1N), l'addition de KI en excès provoque la réduction de  $\text{Ru}_{\text{IV}}$  et la précipitation de l'iodure de ruthénium  $\text{RuI}_3$  qui décante très lentement. Le titrage de  $\text{I}_3^-$  par le thiosulfate est suivi par ampérométrie à deux électrodes indicatrices (différence de potentiel 15 mV). Dans ces conditions, on ne peut avoir un courant dans le circuit que s'il existe en solution un système oxydo-réducteur rapide. C'est le cas du système



mais pas du système lent



En conséquence, l'intensité mesurée entre les électrodes s'annule au point équivalent du dosage.

Cette technique libère des conditions d'agitation régulière, de température, de surface constante de l'électrode etc... En effet, la variation de l'intensité n'est plus linéaire mais le courant s'annule toujours au point d'équivalence si la réaction est quantitative, ce qui est le cas.

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### A - MESURES ELECTRIQUES

Nous avons utilisé les méthodes classiques de l'électrochimie: la coulométrie à potentiel imposé, qui nous a servi de méthode de préparation, la polarographie, l'ampérométrie, la potentiométrie, la pHmétrie, la conductimétrie.

La coulométrie, la polarographie, l'ampérométrie ont été effectuées indifféremment soit sur "Electroscan 30" Beckmann, soit sur potentiostat Tacussel "PRT 500" associé à un potentiomètre S6E/R2 et un milliampèremètre MAR 298 A.

Les mesures de potentiel sont réalisées à courant nul avec une électrode de référence au calomel sur potentiomètre Tacussel TS 70.

Les mesures pHmétriques, très précises, ont nécessité l'emploi d'un pHmètre ISIS 4000 Tacussel qui est capable de donner le pH d'une solution à 0,005 unité pH près.

Les mesures conductimétriques ont été effectuées avec une cellule à électrodes de platine sur un conductimètre WTW (Pont de Kolrausch à 1000 Hertz).

### B - MESURES SPECTROPHOTOMETRIQUES

C'est une des méthodes les plus appropriées pour les études réalisées. Deux types d'appareils ont été utilisés:

Pour les mesures point par point, le Spectralux SAFAS: appareil mono-faisceau 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 de référence, soit la solution à doser; la mesure de la densité optique se traduit donc par une mesure d'intensité électrique.

Les spectres d'absorption ont été tracés sur un appareil enregistreur

R 185 Jouan: appareil double faisceau à monochromateur prisme. La comparaison des deux faisceaux se fait ici automatiquement; un système de persiennes neutres compense le faisceau le plus intense: l'appareil réalise donc une méthode de zéro.

Une technique particulière doit être signalée: emploi de cellules de faible trajet optique 0,05mm, 0,1mm, 0,2mm etc...

Pour les mesures point par point, notre choix s'est porté sur les cellules "Vinca" des établissements Jobin-Yvon. Dans cette cellule, la solution n'est en contact qu'avec du quartz et du verre: il n'y a donc pas d'effet de paroi à craindre.

Pour le tracé des spectres d'absorption dans le cas des fortes concentrations, il est fait appel à un autre type de cellule de faible épaisseur (RIIC); deux fines lames de quartz sont séparées par une cale de téflon d'épaisseur variable (0,05 - 0,1 - 0,2 - 0,5mm); un système de serrage maintient les divers éléments en place et assure une épaisseur régulière de la solution. Le remplissage de cette cellule se fait par une seringue, par l'intermédiaire d'un fin conduit en tantale.

Les avantages de cette technique sont nombreux:

- L'usage de ces faibles épaisseurs permet l'utilisation de solutions concentrées, de  $5 \cdot 10^{-3}$  à  $5 \cdot 10^{-2}$ , en ruthénium. A ces concentrations, il est beaucoup plus commode de préparer les réactifs. Par exemple l'étude de la précipitation des hydroxydes est effectuée avec de la soude 0,1N, donc aisément dosable et peu susceptible de se détitrer. D'autre part, les réactions de complexation ne sont totales que si la concentration en ruthénium est suffisamment élevée.

- Les mesures sont réalisées avec un très petit volume de solution (une goutte pour la cellule de 0,1mm de trajet optique, deux 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.

C - MESURES CRYOSCOPIQUES

La mesure de la température est effectuée au moyen d'un thermomètre différentiel de Roberteau permettant d'apprécier le  $1/100^{\circ}\text{C}$ . Un ultrathermostat régule la température du bain au  $1/10^{\circ}\text{C}$ .

D - MESURES CRISTALLOGRAPHIQUES

Les diagrammes de poudre des composés solides rencontrés sont établis par la méthode Debye - Scherrer. La chambre utilisée est une chambre à focalisation Nonius montée sur un générateur Siemens Krystalloflex IV.



CHAPITRE II

MISE AU POINT DE LA PREPARATION DE SOLUTIONS

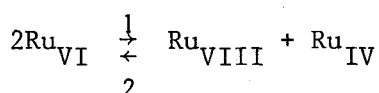
"PURES" DE RUTHENIUM III OU IV

Les études envisagées nécessitent la mise au point d'une méthode de préparation de solutions où le ruthénium figure exclusivement à une valence unique III ou IV. La multiplicité des états d'oxydation possibles, la facilité de passage de l'un à l'autre et l'existence de nombreuses formes complexes ont rendu cette tâche préliminaire très difficile. L'étude systématique de la réduction du tétraoxyde de ruthénium  $\text{RuO}_4$  en milieu acide (sulfurique ou perchlorique) s'est avérée nécessaire pour la détermination des degrés d'oxydation stables du ruthénium dans ces conditions.

REDUCTION CHIMIQUE DU TETROXYDE EN MILIEU ACIDE

Le tétr oxyde de ruthénium étant un oxydant fort, un très grand nombre d'agents réducteurs sont utilisables en milieu acide: nitrites, sulfites, thio-sulfates, sulfures, hydrazine, hydroxylamine, sels ferreux, mercure, hydrogène, eau oxygénée... En milieu acide sulfurique 2M, la coloration jaune de RuO<sub>4</sub> vire au vert par addition de réducteur, puis au rouge violacé et enfin au jaune brun. Les réducteurs très puissants (zinc, magnésium) permettent d'atteindre le terme final: ruthénium métal.

La coloration verte est attribuée à la formation d'un complexe du ruthénium hexavalent RuO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub><sup>2-</sup> (19). Une étude spectrophotométrique a effectivement montré la présence de ce complexe, très instable, seulement en présence d'un excès important de RuO<sub>4</sub>. La facile réaction de dismutation:



empêche de l'isoler.

La coloration rouge violacée correspond au ruthénium IV et la coloration jaune brun au ruthénium III, comme le montre le calcul des quantités de réducteur consommées.

La concentration des solutions réduites obtenues reste néanmoins limitée à la solubilité du tétr oxyde en milieu acide, c'est à dire environ 10<sup>-2</sup> mole /litre. Pour atteindre des valeurs plus élevées, il est nécessaire d'opérer par extraction à partir de solutions dans le tétrachlorure de carbone. Aucune des espèces réduites n'étant solubles dans ce solvant, l'analyse de la phase aqueuse par spectrophotométrie indique le degré d'avancement de la réaction. Il est à remarquer que, par ce mode opératoire, la coloration verte du ruthénium hexavalent n'apparaît jamais, par suite de la concentration trop faible de Ru VIII en phase aqueuse (Fig 2).

Les degrés d'oxydation IV et III paraissant stables, leur préparation sélective pouvait être envisagée en recherchant des réducteurs spécifiques dont l'action s'arrêterait au degré d'oxydation demandé et dont les formes oxydées, et l'excès éventuel, seraient éliminés aisément de la solution.

- Les ions sulfure, thiosulfate, nitrite, les sels ferreux ne conviennent pas en raison du manque de sélectivité de leur action et des difficultés à purifier les produits obtenus.

- Le mercure est très sélectif et réduit  $\text{RuO}_4$  exclusivement en sulfate de ruthénium IV: toutefois, les ions mercurieux libérés ne peuvent précipiter totalement et se sont révélés gênants pour les études ultérieures.

- L'eau oxygénée, dont l'excès est facilement détruit, a une action très complexe sur le tétr oxyde et, si le produit de réaction contient surtout Ru IV, diverses formes non identifiées apparaissent aussi (peut être des complexes peroxy... )

- L'action de l'hydrogène, catalysée par du noir de platine, permet d'obtenir un sulfate ou un perchlorate de ruthénium IV très pur. Les solutions ainsi obtenues serviront de solutions de comparaison. Toutefois les réactions sont très longues et le rendement médiocre.

- Le gaz sulfureux  $\text{SO}_2$  donne un sulfate de ruthénium III de pureté acceptable, après élimination sous vide du gaz résiduel dissous.

Néanmoins, ces méthodes ne donnent les sels de ruthénium qu'en présence d'acide en gros excès, ce qui limite les moyens d'étude. Nous nous sommes donc efforcés de mettre au point une méthode de préparation électrochimique des sels de ruthénium III et IV qui corresponde mieux à nos besoins: concentration en ruthénium la plus élevée possible avec le minimum d'acide libre.

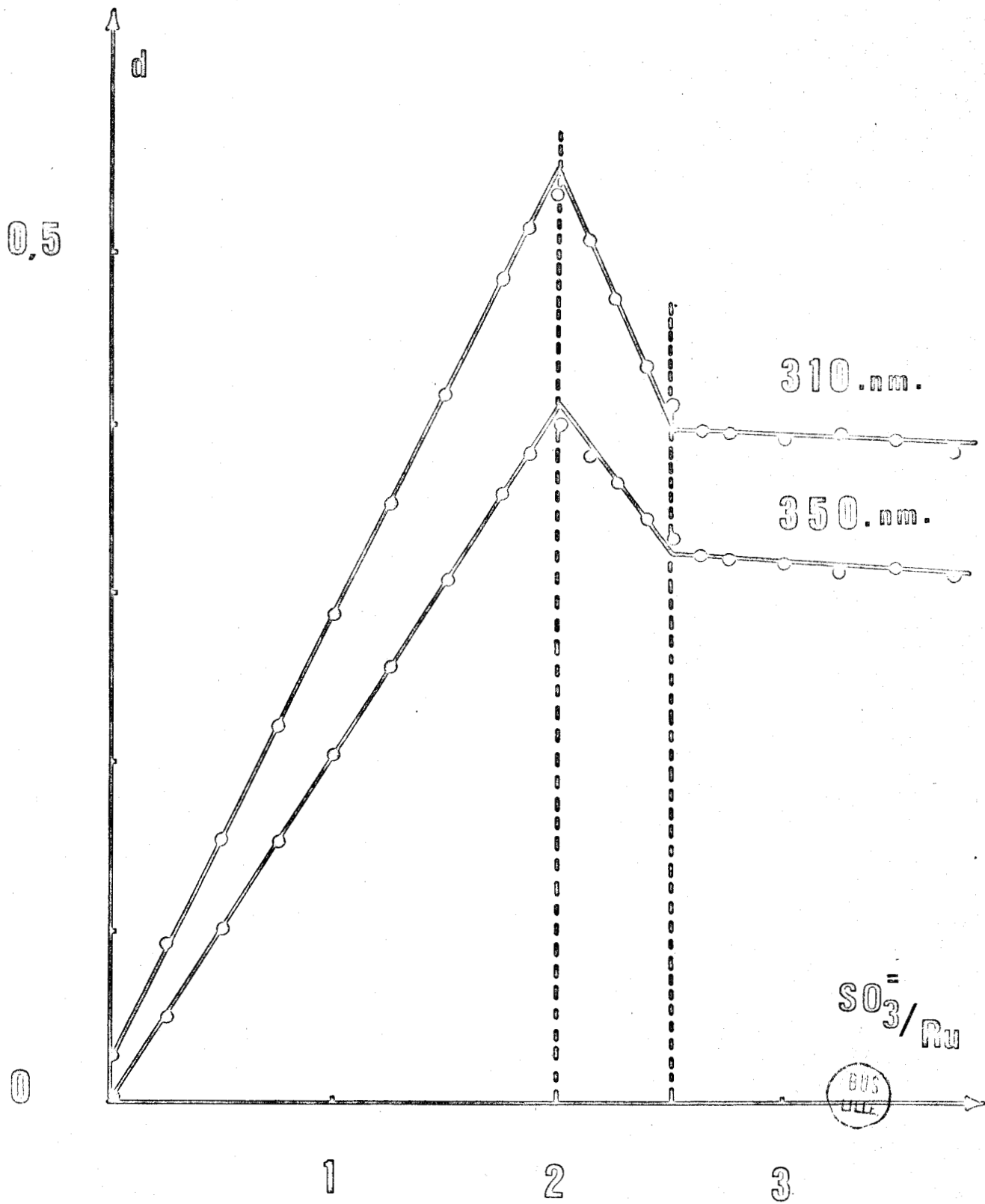


FIGURE 2

REDUCTION ELECTROCHIMIQUE DU TETROXYDE DE RUTHENIUM

WEHNER et HINDMAN (20) en étudiant la réduction cathodique du tétr oxyde en milieu perchlorique ont mis en évidence deux degrés d'oxydation stables dans ce milieu: les degrés III et IV. GUEBELY et HAISSINSKY (11) signalent, lors de l'oxydation anodique du ruthénium III en milieu sulfurique, un certain nombre d'étapes conduisant aux degrés IV, V (sous forme de précipité), VI (très instable), et VIII.

Une étude polarographique a été entreprise pour déterminer si possible les courbes intensité potentiel des états d'oxydation III, IV, V, VI et VIII du ruthénium en milieu acide et en déduire les conditions opératoires optimales d'obtention des diverses valences pures.

La réduction directe de  $RuO_4$  en milieu perchlorique ou sulfurique à l'électrode de platine vibrante n'a pas donné les résultats escomptés. La réaction passe par l'intermédiaire d'un précipité d'oxyde de ruthénium auquel on attribue la formule  $Ru_2O_5 \cdot nH_2O$  (2) qui se dépose à la surface de l'électrode et perturbe la mesure du courant d'électrolyse.

Les polarogrammes ont été alors effectués à une électrode de platine vibrante et sous azote désoxygéné, sur les solutions de ruthénium IV et III préparées chimiquement.

- Les polarogrammes du sulfate de ruthénium IV présentent deux vagues bien distinctes (Fig.3); les paliers de diffusion sont de hauteurs voisines et proportionnels à la concentration en ruthénium; en outre, les potentiels de demi-vague sont indépendants de la concentration en ruthénium, mais dépendent de la concentration en acide (Tableau 1). Les potentiels sont donnés par rapport au potentiel de l'électrode au calomel (KCl saturé)

- Les polarogrammes du sulfate de ruthénium III ne présentent qu'une vague d'oxydation peu distincte du courant résiduel (Fig 3) et se confondant presque avec le courant d'oxydation du solvant. Le potentiel de demi-vague a été estimé à 1,10 v. Le ruthénium III n'est pas réductible électrolytiquement dans les conditions opératoires employées. Il apparait, en effet, aux potentiels très réducteurs, un effet catalytique de réduction du solvant qui limite le domaine électroactif. Ce

$ \text{H}^+  \text{ M}$	1ère vague $E_{1/2} \text{ V}$	2ème vague $E_{1/2} \text{ V}$
1	+0,795	+0,395
2	+0,820	+0,420
6	+0,835	+0,440

TABLEAU 1

phénomène était aussi apparu après la réduction du ruthénium IV.

- Une étude chimique montre que:

- le produit d'oxydation de Ru III au sommet de la vague de  $E_{1/2} = 1,10\text{v.}$  est le ruthénium IV.

- le produit de réduction de Ru IV après la double vague est le ruthénium III. Il s'ensuit que les deux vagues observées en réduction correspondent à l'échange de 1/2 électron par ion-gramme de ruthénium. Les travaux de ATWOOD et DE VRIES (21), (22) concernant l'existence d'ions du ruthénium à un degré d'oxydation moyen, 3,5, nous permettent de considérer que la première étape de réduction consiste effectivement en un passage par Ru(3,5).

L'interprétation des courbes peut s'effectuer à l'aide de l'équation générale des courbes intensité-potentiel:

$$\frac{i_D - i}{i} = \exp\left[\frac{nF}{RT} (E - E_0)\right] + \frac{K_D}{K_0} \exp\left[\frac{\alpha nF}{RT} (E - E_0)\right]$$

où  $i_D$  : courant de diffusion

$i$  : courant pour la valeur  $E$  du potentiel

$E_0$  : potentiel normal du couple considéré

$K_D$  : constante de vitesse de diffusion

$\alpha$  : coefficient de transfert

Si le système oxydo-réducteur est rapide, la vitesse d'échange des électrons à l'électrode est très élevée et l'intensité est limitée par la vitesse de diffusion seule, soit  $K_D \ll K_0$ .

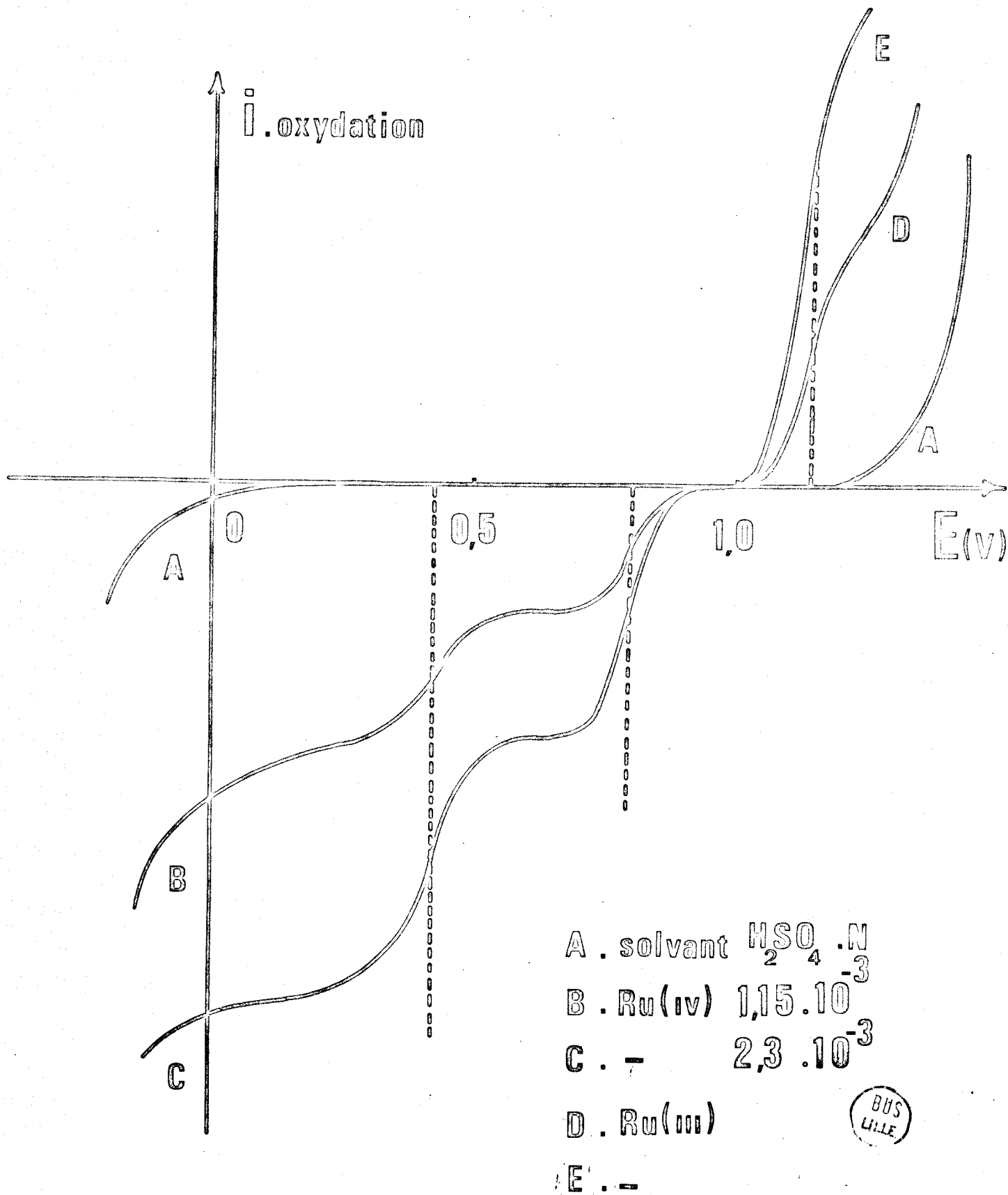


FIGURE 3



Par suite:

$$\frac{i_D - i}{i} = \exp\left[\frac{nF}{RT} (E - E_0)\right]$$

ou encore

$$E = E_0 + \frac{0,058}{n} \log \frac{i_D - i}{i}$$

Si le système oxydo-réducteur est très lent,  $K_D \gg K_0$  et

$$E = E_0 - \frac{0,058}{\alpha n} \log \frac{K_D}{K_0} + \frac{0,058}{\alpha n} \log \frac{i_D - i}{i}$$

Dans les deux cas la courbe

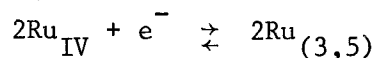
$$E = f\left(\log \frac{i_D - i}{i}\right)$$

doit être une droite dont la pente est  $n$  ou  $\alpha n$ .

- En réduction de Ru IV, la droite

$$E = f\left(\log \frac{i_D - i}{i}\right)$$

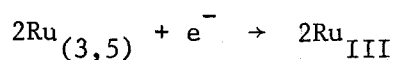
correspondant à la première vague, présente une pente de 0,5 (Fig 4). Comme il y a échange d'un demi électron,  $\alpha = 1$  et le système doit être rapide.



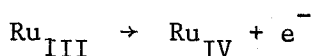
avec

$$E_{1/2} = E_0 = 0,795\text{v. (en milieu H}_2\text{SO}_4 \text{ N)}$$

- Le deuxième palier de diffusion correspond lui aussi à l'échange d'un demi électron mais ne correspond plus à un système oxydo-réducteur rapide et, par suite,  $E_{1/2}$  est différent de  $E_0$ .



- En oxydation de Ru III, la proximité de la vague du solvant rend impossible tous les calculs. Toutefois les considérations chimiques montrent qu'il s'agit bien de la réaction:





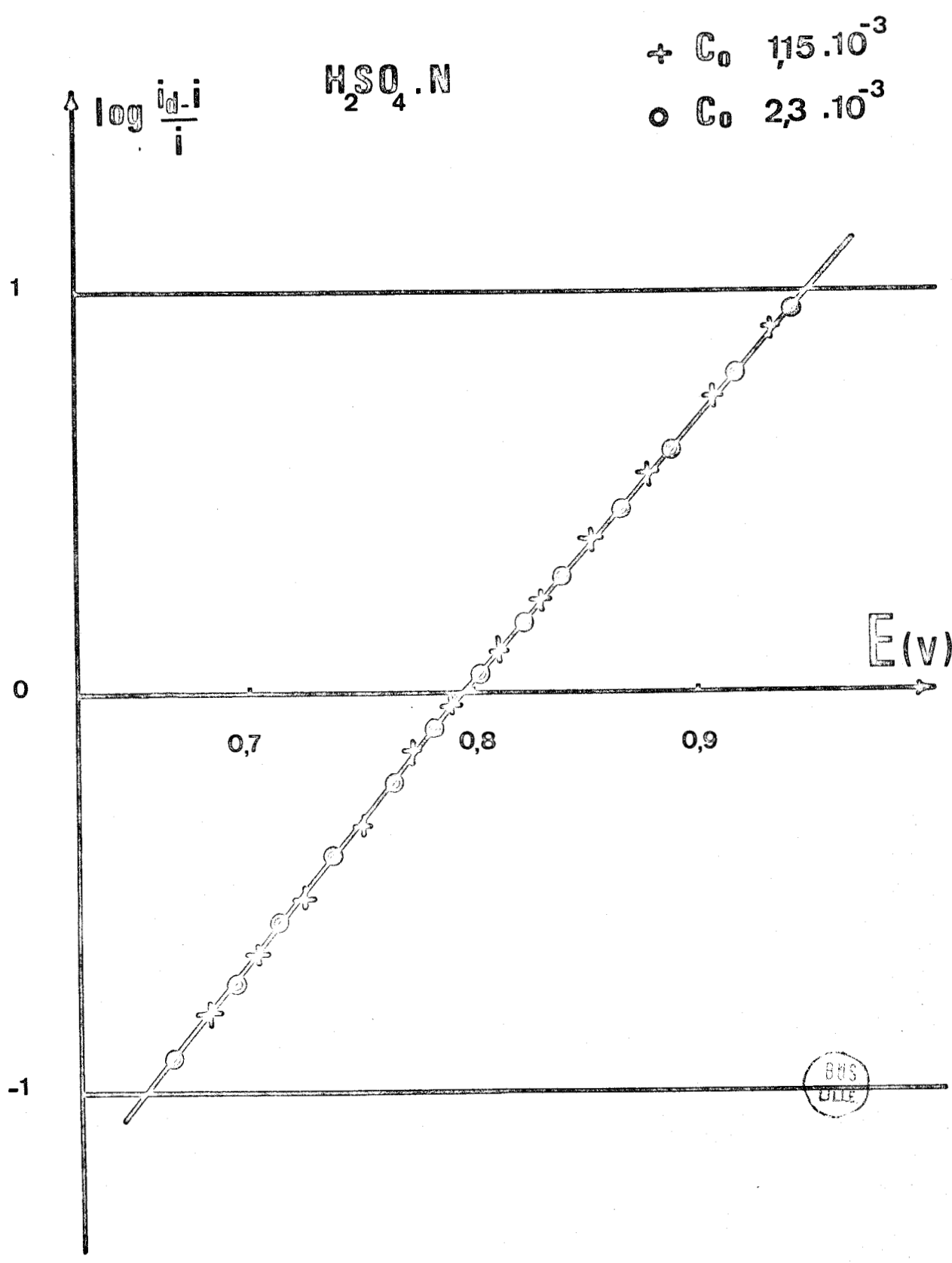


FIGURE 4

PREPARATION DE SOLUTIONS SULFURIQUES DE Ru III OU Ru IV

Les processus de réduction du ruthénium IV étant connus, la coulométrie préparative des solutions de ruthénium III et IV a pu être menée à bien.

La cellule d'électrolyse est une cellule classique à trois électrodes:

- une électrode de travail de grande surface en platine: celui-ci a été choisi en raison du faible dépôt (< 25%) de  $\text{Ru}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , par comparaison à l'électrode d'or qui donne un dépôt supérieur à 50%.

- une électrode de référence au calomel

- une électrode auxiliaire, en platine également, séparée de la solution par une paroi de verre fritté.

L'originalité de la méthode consiste à travailler par extraction à partir de solutions de  $\text{RuO}_4$  dans le tétrachlorure de carbone.

Le tétroxyde est assez peu soluble dans l'eau et les solutions aqueuses sont d'un emploi difficile en raison de leur instabilité. D'autre part, la présence d'un composé insoluble du ruthénium V lors de la réduction, vient compliquer les phénomènes.

Ces deux propriétés imposent des conditions opératoires indirectes; en effet, il devient impossible d'effectuer l'électrolyse à potentiel imposé car l'intensité reste négligeable. Le mode opératoire retenu consiste donc en une extraction-réduction préalable par coulométrie à courant imposé. La solution de tétroxyde dans le tétrachlorure, placée dans la cellule d'électrolyse à deux compartiments, est recouverte d'une solution d'acide sulfurique en quantité calculée. La réduction se fait alors sous une intensité de 100 mA, une agitation vigoureuse facilitant le passage de  $\text{RuO}_4$  de la phase tétrachlorure à la phase aqueuse. Quand tout le ruthénium est extrait du tétrachlorure de carbone, on obtient dans la phase aqueuse un mélange des valences inférieures du ruthénium (Ru IV, Ru 3,5, Ru III). A partir de ce mélange, il devient possible d'opérer une coulométrie préparative à potentiel imposé pour obtenir exclusivement les composés désirés.

Les courbes intensité-potentiel établies précédemment indiquent les potentiels à imposer:

- Une oxydation au potentiel de 1,15 V permet d'obtenir exclusivement le ruthénium IV. La solution, rouge violacée, obéit à la loi de Beer-Lambert à toutes les longueurs d'onde.

- Une réduction au potentiel de 0,100 V conduit uniquement au ruthénium trivalent dont les solutions jaune-brun suivent également la loi de Beer-Lambert.

Les solutions sulfuriques de Ru III et Ru IV préparées par voie électrolytique ont des spectres d'absorption U.V. absolument identiques aux composés préparés par voie chimique (Fig 5), mais l'avantage principal de cette méthode réside dans l'obtention de concentrations élevées (jusqu'à  $10^{-1}$  mole/l.) en l'absence de tout ion étranger. De plus, la concentration d'acide excédentaire peut être maintenue assez faible, du même ordre de grandeur que la concentration en ruthénium.

Les solutions de ruthénium IV se conservent parfaitement à l'air, par contre le ruthénium III s'altère si on ne le conserve pas sous atmosphère inerte, azote désoxygéné par exemple.

L'évaporation sous vide des solutions de ruthénium IV et III ne permet pas l'obtention de composés cristallisés, mais donne une masse très hygroscopique. Après reprise à l'eau, les solutions obtenues sont identiques à celles des sulfates de Ru III et Ru IV de départ.

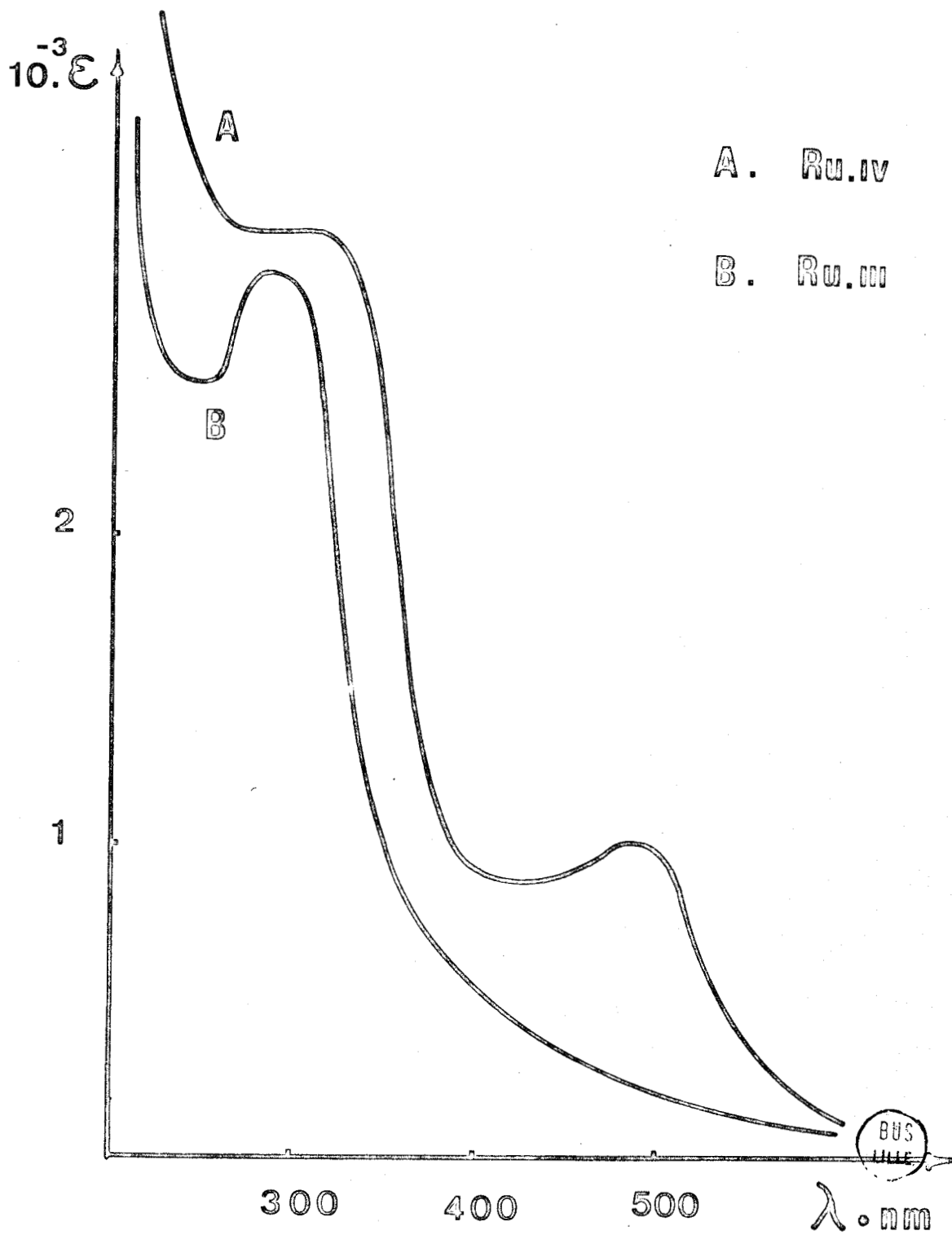


FIGURE 5

PREPARATION DES DIVERS SELS DE RUTHENIUM IV ET III

Très peu de sels simples du ruthénium IV et III ont été isolés à l'état cristallisé à partir de solutions aqueuses: ces composés sont très hygroscopiques et cristallisent très mal. Inversement, les corps préparés à l'état solide sont, soit insolubles dans l'eau, soit y donnent des espèces ioniques complexes très hydrolysées. C'est pourquoi nous nous sommes attachés à obtenir en solution tous les sels simples de ruthénium IV et III susceptibles d'exister.

Les chlorures de ruthénium,  $\text{RuCl}_4$  et  $\text{RuCl}_3$ , ont un comportement très complexe en solution aqueuse; ceci est dû essentiellement à leur mode de préparation. En effet,  $\text{RuCl}_4$  et  $\text{RuCl}_3$  libèrent en milieu aqueux diverses formes hydrolysées ou condensées:  $\text{RuCl}_3\text{OH}$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RuCl}_2^+$ ,  $\text{RuCl}^{++}$ .... qui évoluent en fonction du temps pour atteindre un équilibre dépendant d'un grand nombre de facteurs (pH, concentration en chlorure, température...).

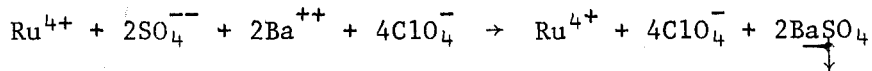
Les solutions sulfuriques du ruthénium III ou IV, obtenues par la méthode électrochimique, contiennent un excès d'acide qui peut être assez limité. Toutefois cet excès peut encore être réduit par neutralisation partielle à la baryte. Dans ces conditions, les ions sulfate s'éliminent de la solution sous forme de précipité  $\text{BaSO}_4$ , la concentration en ions  $\text{Ba}^{++}$  restant néanmoins toujours très faible.

→  
En se plaçant après la neutralisation de l'acidité libre, ne subsistent en solution que les ions ruthénium (IV ou III) et les ions sulfates en proportions stoechiométriques. La méthode permet donc d'obtenir des solutions de sulfates de ruthénium III ou IV rigoureusement "pures".

Il est dès lors possible d'envisager la préparation des autres sels de ces cations par double décomposition avec divers sels de baryum.

A - SELS DU RUTHENIUM IV

Les réactions de double décomposition peuvent être suivies par spectrophotométrie, conductimétrie et pHmétrie (Fig 6). La réaction est testée avec le perchlorate de baryum:



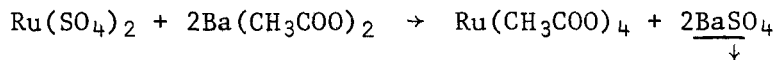
La densité optique reste constante, ce qui prouve que les ions ruthénium ne subissent aucune transformation; la conductance marque une cassure pour 4 équivalents de baryum correspondant à la précipitation de tous les ions sulfate.

On obtient les mêmes résultats en employant le chlorure, le bromure et le nitrate de baryum, comme en témoignent les courbes spectrophotométriques et conductimétriques (Fig 6). Les sels suivants ont été ainsi préparés purs en solution:  $\text{Ru}(\text{ClO}_4)_4$ ,  $\text{RuCl}_4$ ,  $\text{Ru}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{RuBr}_4$ .

Tous ces sels sont caractéristiques de l'ion  $\text{Ru}^{4+}$ , les ions  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ , et  $\text{NO}_3^-$  n'intervenant pas (du moins en proportions stoechiométriques) dans les formes cationiques, ainsi que le prouve l'identité de tous les spectres d'absorption.

Il est à remarquer que la méthode de préparation par double décomposition est la seule qui permette d'obtenir  $\text{Ru}(\text{NO}_3)_4$ , les nitrates de ruthénium annoncés jusqu'alors étant, en fait, des nitrates de nitrosyl ruthénium  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$  qui sont beaucoup plus stables.

L'acétate de ruthénium IV ne peut exister; en effet, il s'hydrolyse immédiatement car l'acide acétique est un acide trop faible:



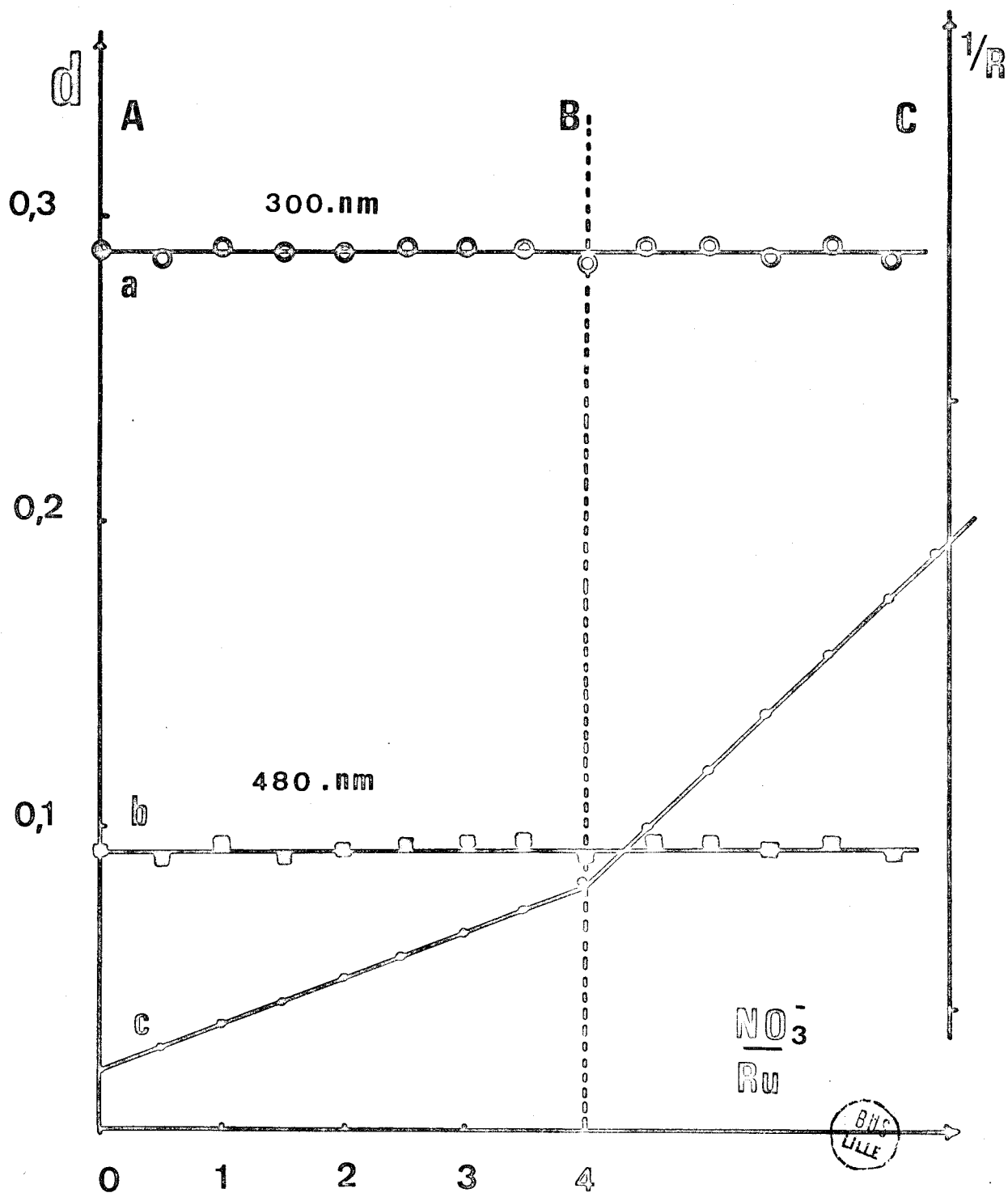
$\text{Ru}(\text{CH}_3\text{COO})_4$  évolue instantanément suivant la réaction:



et le ruthénium disparaît de la solution.

Le pouvoir réducteur des ions  $\text{I}^-$  interdit la préparation d'iodure de ruthénium IV.





- a. d. 300
- b. d. 480
- c.  $1/R$



FIGURE 6



Il n'a pas été possible de donner la valeur du produit de solubilité

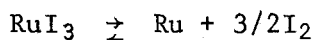
$$S_{\text{RuI}_3} = |\text{Ru}^{3+}| |\text{I}^-|^3$$

Néanmoins, on peut en évaluer une limite inférieure. Le ruthénium est déplacé de son iodure par les ions  $\text{Ag}^+$  suivant la réaction:



et par suite, comme  $S_{\text{AgI}} = 10^{-16}$ , le produit de solubilité de  $\text{RuI}_3$  doit être supérieur à  $10^{-32}$ .

Le précipité d'iodure de ruthénium III donne un spectre de diffraction X très diffus. La recristallisation par chauffage n'est pas possible car dès  $200^\circ\text{C}$  le triiodure se décompose en ses éléments suivant l'équilibre:



avec

$$K_p(T) = P(\text{I}_2)^{3/2}$$

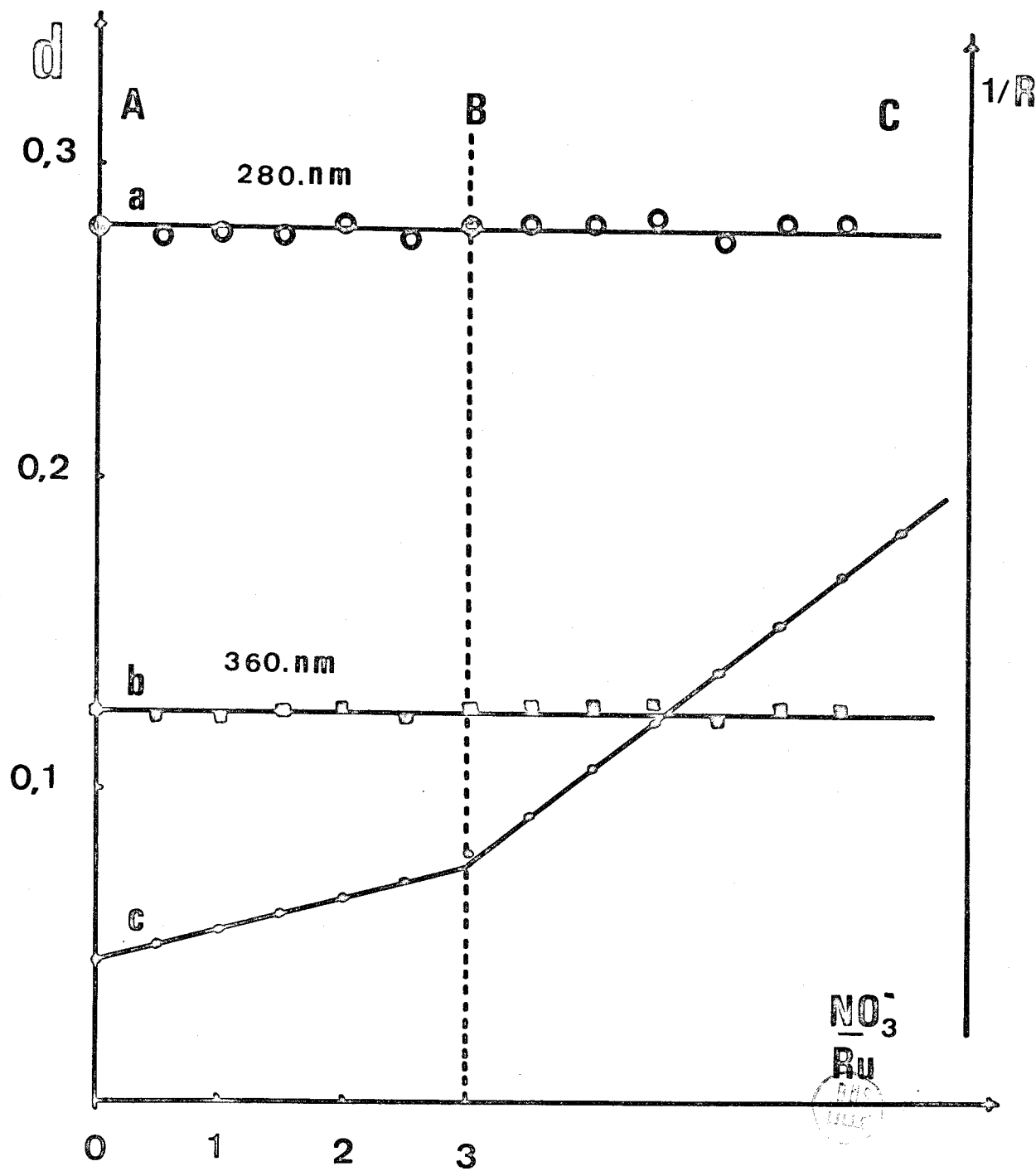
La formation d'une pression partielle d'iode déplace l'équilibre et permet la cristallisation du triiodure: ceci est réalisé facilement en introduisant un mélange d'iodure de ruthénium et d'iode dans un tube de silice scellé sous vide. Après un chauffage prolongé (8 jours à  $300^\circ\text{C}$ ) on obtient un produit bien cristallisé et très pur (l'iode en excès étant éliminé par lavage au tétrachlorure de carbone).

Le diagramme de poudre obtenu peut être indexé dans le système hexagonal (Tableau II) par analogie avec le triiodure de titane, avec les paramètres suivants:

$$a = 6,96 \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$c = 6,20 \overset{\circ}{\text{A}}$$

$$c/a = 0,891$$



- a. d. 280
- b. d. 360
- c. 1/R



FIGURE 7

h k l	I	$1/d^2 \cdot 10^4$ cal.	$1/d^2 \cdot 10^4$ mes.
1 0 0	FF	275	274,9
1 1 0	ff	825,2	825
0 0 2	f	1038,7	1038,9
1 1 1	FF	1084	1083
1 0 2	ff	1313,7	1313
1 1 2	F	1863,9	1864
2 1 0	ff	1925,6	1927
2 0 2	f	2139,4	2140
2 1 1	ff	2185,4	2186
3 0 0	F	2475,7	2474
2 1 2	f	2964,3	2966
1 1 3	F	3162,5	3166
3 0 2	ff	3514,2	3512
3 1 0	f	3575	3571
0 0 4	ff	4155	4154
2 2 2	ff	4339	4341
4 0 0	ff	4405	4419
2 2 3	f	5638	5630
4 1 1	f	6036	6034
3 2 2	f	6272	6270
3 0 4	f	6630	6632
4 1 2	f	6817	6823

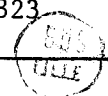


TABLEAU II



### CHAPITRE III

CHIMIE DES SOLUTIONS DE RUTHENIUM TRIVALENT OU TETRAVALENT:

NATURE DES ESPECES IONIQUES, HYDROLYSE, HYDROXYDES.

L'étude de la précipitation des hydroxydes a permis la détermination de la stoechiométrie des réactions et une évaluation des produits de solubilité de ces hydroxydes. Elle suggère en outre l'existence probable de formes hydroxylées solubles. Une étude potentiométrique de la neutralisation montre que le nombre moyen de particules  $\text{OH}^-$  fixées par atome de ruthénium est fonction du pH, mais indépendant de la concentration totale en ruthénium. Il s'ensuit que les espèces ioniques sont toutes de même condensation. Dans l'hypothèse où il n'existe pas de forme condensée, il devient possible de déterminer les constantes de formation des complexes hydroxylés. L'étude de la neutralisation, par cryoscopie en milieu salin, a confirmé cette hypothèse.



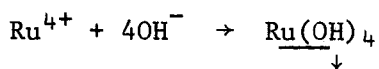
ETUDE DE LA PRECIPITATION DES HYDROXYDES Ru(OH)<sub>4</sub> ET Ru(OH)<sub>3</sub>.

Peu de travaux ont été publiés jusqu'à ce jour sur la précipitation des hydroxydes de ruthénium, Ru(OH)<sub>4</sub> et Ru(OH)<sub>3</sub>. Toutes les études portent sur des solutions à concentration très faible, en milieu fortement acide, et utilisent les isotopes radioactifs <sup>103</sup>Ru et <sup>106</sup>Ru comme traceur pour le dosage. Par contre, la méthode de préparation exposée au chapitre précédent permet l'obtention de solutions de Ru III et IV à des concentrations élevées, ne contenant qu'un excès limité et connu d'acide, qui se prêtent ainsi aux méthodes analytiques classiques: pHmétrie, conductimétrie, spectrophotométrie pour suivre, lors de l'addition de soude, la précipitation des hydroxydes et les variations des paramètres du milieu réactionnel.

A - PRECIPITATION DE Ru(OH)<sub>4</sub>

La figure 8 représente les courbes pHmétrique, conductimétrique et spectrophotométrique (300 nm et 480nm) établies lors de la neutralisation. Sur toutes ces courbes apparaissent deux discontinuités: la première correspond à la neutralisation de l'acide excédentaire et la concentration du ruthénium en solution reste constante jusqu'à ce point, la deuxième se produit après l'addition de quatre équivalents supplémentaires de soude et indique la fin de la précipitation du ruthénium et sa disparition de la solution comme le montrent les courbes de densité optique. Le rapport OH<sup>-</sup>/Ru nécessaire pour une précipitation totale manifeste la présence de l'ion simple Ru<sup>4+</sup>, 4 OH<sup>-</sup> étant nécessaires pour précipiter un ruthénium IV. Toutefois, le manque de netteté de la discontinuité sur la courbe de pHmétrie (Fig 8) indique la présence probable de composés hydrolysés de l'ion Ru<sup>4+</sup>, mono ou polynucléaires.

Au schéma de réaction:



correspond le produit de solubilité de l'hydroxyde de ruthénium IV:

$$s_4 = \langle \text{Ru}^{4+} \rangle \cdot \langle \text{OH}^- \rangle^4$$

Si  $C_0$  est la concentration initiale du ruthénium et  $x$  le nombre d'équivalents de base ajouté après la neutralisation de l'acide en excès, cette expression peut s'écrire, en première approximation:

$$s_4 = C_0 \left(1 - \frac{x}{4}\right) \cdot |\text{OH}^-|^4$$

soit

$$ps_4 = 56 - 4pH - \log C_0 - \log \left(1 - \frac{x}{4}\right)$$

En faisant varier  $x$  et  $C_0$  il est possible de déterminer une valeur moyenne de  $ps_4$  (Tableau III)

x \ C <sub>0</sub>	5.10 <sup>-3</sup>		1.10 <sup>-3</sup>		5.10 <sup>-4</sup>	
	pH	ps <sub>4</sub>	pH	ps <sub>4</sub>	pH	ps <sub>4</sub>
0	2,33	48,9	2,65	48,4	3,00	47,6
0,5	2,39	48,9	2,70	48,3	3,05	47,2
1	2,47	48,65	2,75	48	3,10	47
1,5	2,57	48,5	2,84	47,8	3,16	46,9
2	2,70	48,4	2,96	47,4	-	-
2,5	2,85	48	3,15	47,2	-	-
3	3,15	47,9	-	-	-	-

TABLEAU III

Les mesures ayant été effectuées à la force ionique  $I = 0,2$  les résultats précédents sont corrigés des coefficients d'activité d'où:

$$ps_4 = 46 \pm 1 \quad s_{\{\text{Ru}(\text{OH})_4\}} = 10^{-46}$$

Cette valeur avoisine celle des produits de solubilité des autres cations métalliques tétravalents:  $\text{U}_{(\text{IV})}$ :  $ps = 46$      $\text{Th}_{(\text{IV})}$ :  $ps = 44$      $\text{Ce}_{(\text{IV})}$ :  $ps = 52$

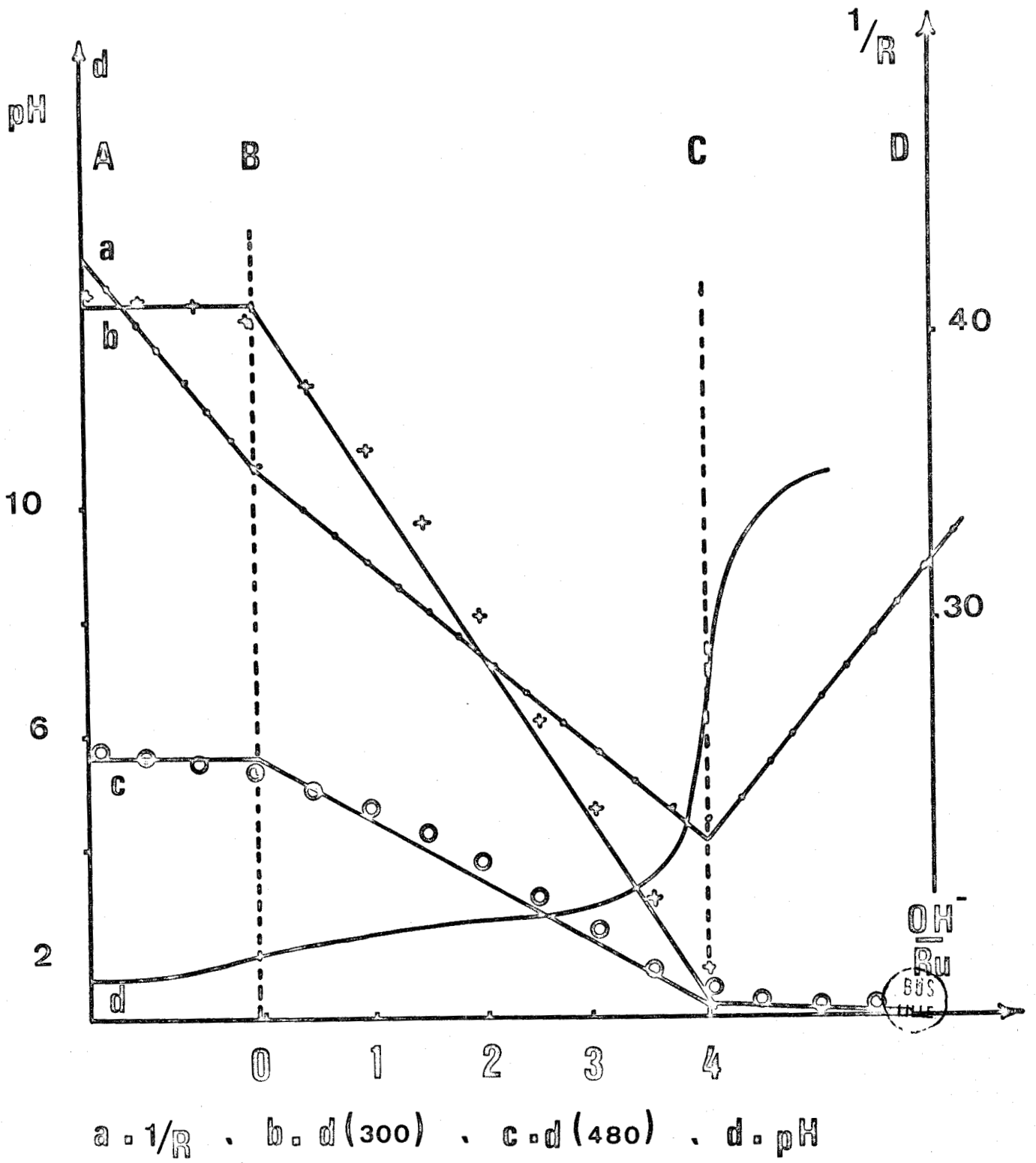


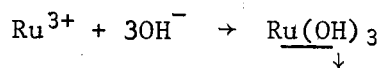
FIGURE 8

B - PRECIPITATION DE Ru(OH)<sub>3</sub>

Le précipité "jaune chamois" formé lors de l'addition de soude à une solution de Ru III, présente une apparence colloïdale et décante très mal, même en milieu de force ionique élevée: ce qui exclue l'utilisation d'une méthode spectrophotométrique. Ce composé s'oxyde très rapidement à l'air: tous les essais sont effectués sous atmosphère inerte (azote désoxygéné, par exemple) ou avec une solution préalablement dégazée et recouverte d'une couche d'huile de paraffine.

Les courbes de conductimétrie et de pHmétrie (Fig 9) présentent également deux discontinuités: la première correspond à la neutralisation de l'acide en excès, la seconde, pour trois équivalents de base, à la précipitation totale du ruthénium III. Le ruthénium III se présente donc sous la forme de l'ion simple Ru<sup>3+</sup>; la présence d'ions hydroxylés du ruthénium III n'est pas exclue.

La réaction peut se schématiser par l'équation suivante



avec le produit de solubilité

$$s_3 = \langle \text{Ru}^{3+} \rangle \cdot \langle \text{OH}^{-} \rangle^3$$

$$s_3 = C_0 \left(1 - \frac{x}{3}\right) \cdot |\text{OH}^{-}|^3$$

$$ps_3 = 42 - 3pH - \log C_0 - \log \left(1 - \frac{x}{3}\right)$$

Les valeurs de ps<sub>3</sub> calculées pour différentes valeurs de x (nombre d'équivalents de base ajouté) et C<sub>0</sub> (concentration totale en ruthénium III) sont portées dans le tableau IV.

Soit après correction de l'activité

$$ps_3 = 36,5 \pm 1 \qquad s_{\{\text{Ru}(\text{OH})_3\}} = 10^{-36,5}$$

Cette valeur est très proche des valeurs admises pour d'autres cations métalliques trivalents: ps<sub>{Fe(OH)<sub>3</sub>}</sub> = 37,7      ps<sub>{Co(OH)<sub>3</sub>}</sub> = 42,6

x	$1,4 \cdot 10^{-3}$		$7 \cdot 10^{-4}$		$2,8 \cdot 10^{-4}$	
	pH	ps	pH	ps	pH	ps
0	2,15	38,4	2,55	37,6	2,85	37,2
0,5	2,25	38,2	2,65	37,4	2,95	36,7
1	2,35	38,0	2,75	37,3	3,05	36,6
1,5	2,55	37,6	2,85	37,2	3,15	36,5
2	2,75	37,2	3,10	37,1	-	-

TABLEAU IV

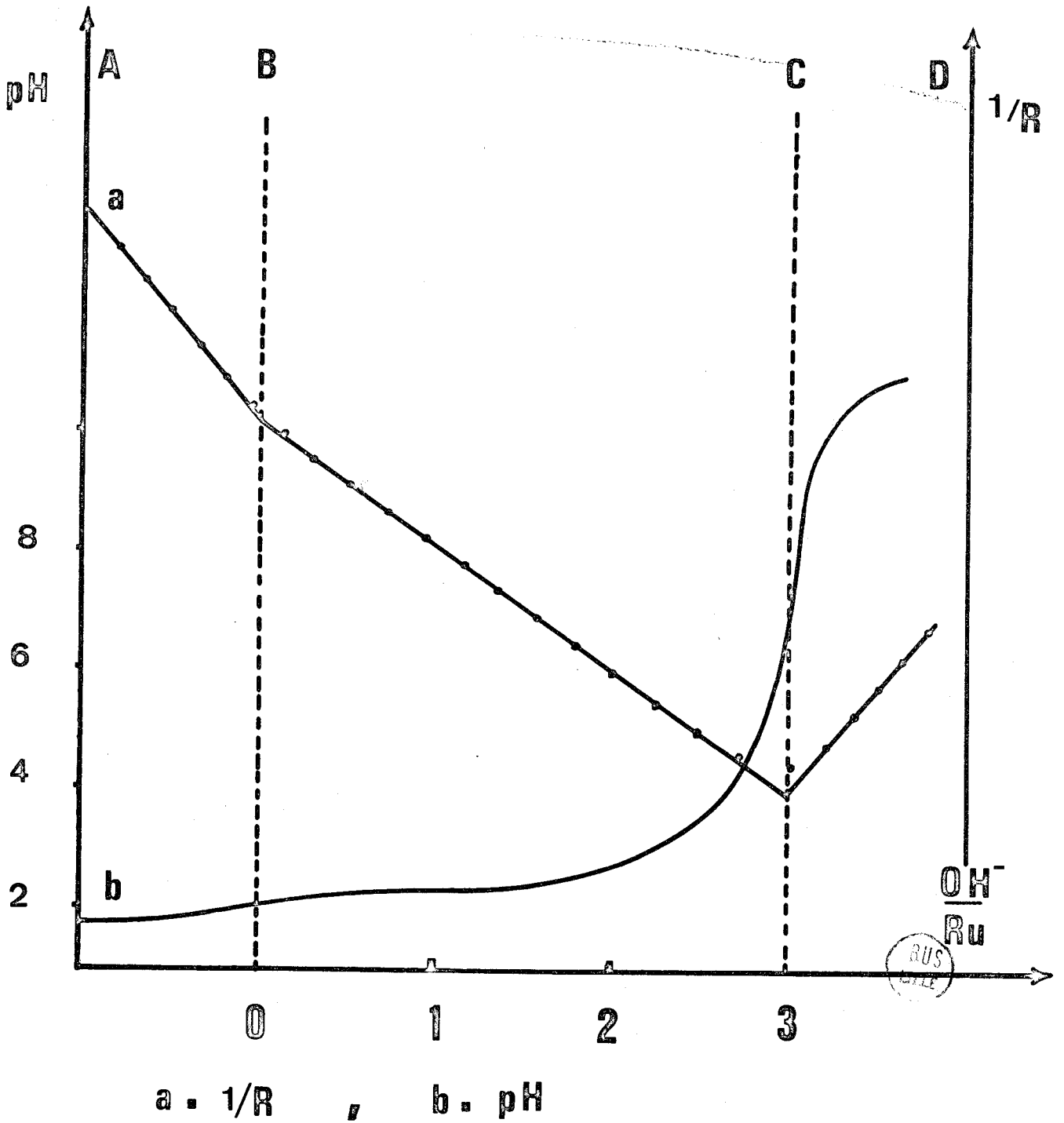


FIGURE 9

## ETUDE POTENTIOMETRIQUE

Après la mise au point de la préparation de solutions de Ru III et Ru IV dans un grand état de pureté, il paraissait logique d'étudier ces solutions pour connaître les formes ioniques effectivement présentes à divers pH. Un certain nombre de travaux ont été publiés ces dernières années sur la composition des ions du ruthénium III et IV en milieu non complexant:

WEHNER et HINDMAN (20) en préparant le perchlorate de ruthénium IV conclurent, d'après l'allure des spectres d'absorption U.V., que le ruthénium IV était très hydrolysé. NIEDRACH et TEVEBAUGH (25) émirent l'hypothèse que le ruthénium IV existait sous deux formes ne différant entre elles que par des groupements hydroxyles ou par leur état d'hydratation. Plus récemment, GORTSEMA et COBBLE (26), (27) ont supposé, pour expliciter les anomalies dans l'oxydation du ruthénium IV qu'il y avait simultanément oxydation du ruthénium et oxydation de l'eau liée au ruthénium: c'était mettre en évidence le rôle très important des molécules d'eau d'hydratation, qui peuvent se comporter comme des acides.

Des études par échange d'ions (21), (22), (26), (27) ont montré que le ruthénium IV existait sous forme d'ion ruthényl monomère  $\text{RuO}^{++}$  mais pouvait parfois apparaître sous forme d'un polymère mal défini qui évoluait, en définitive à  $\text{RuO}^{++}$  et  $\text{RuO}_2(\text{H}_2\text{O})_n$ . Toutefois, ces derniers mois, WALLACE et PROPST (23) en étudiant le comportement de Ru IV en solution ont trouvé que le ruthénium IV était tétracondensé, contrairement à ce qui avait été publié auparavant.

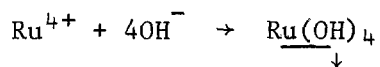
Il est apparu que parmi le nombre sans cesse croissant des publications sur le problème des espèces ioniques du ruthénium en milieu non complexant, très peu s'intéressaient à des méthodes directes d'analyse. De plus, tous les essais expérimentaux avaient lieu en présence d'un gros excès d'acide, inhérent au mode de préparation employé par les auteurs.

Or, la préparation des ions du ruthénium III et IV avec un excès réduit d'acide est permise par la méthode électrochimique. Il est donc possible d'étudier l'évolution des espèces ioniques du ruthénium III et IV en fonction du pH à partir des solutions de base aussi bien définies que possible.

A - HYDROLYSE DE L'ION RUTHENIUM Ru<sup>4+</sup>

L'étude précédente a montré qu'à un pH suffisamment bas la charge par atome de ruthénium était de 4; en effet, quatre équivalents de soude sont nécessaires pour précipiter totalement l'hydroxyde Ru(OH)<sub>4</sub> et ceci quelque soit l'anion, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup> ou SO<sub>4</sub><sup>=</sup>.

La réaction s'interprète globalement par l'équation:



à laquelle on fait correspondre le produit de solubilité:

$$s_4 = \langle \text{Ru}^{4+} \rangle \cdot \langle \text{OH}^{-} \rangle^4 = 10^{-46}$$

D'autre part, l'absence de discontinuité nette sur la courbe de pHmétrie marquant le début de précipitation, indique que le passage de Ru<sup>4+</sup> à Ru(OH)<sub>4</sub> se fait par l'intermédiaire de composés hydroxylés solubles du ruthénium. Nous nous sommes donc particulièrement intéressés, sur les courbes de titrage, à la partie précédant la précipitation de l'acidité libre.

Comme on ne peut présager à priori de la condensation des espèces formées en solution, il faut envisager tous les cas possibles.

Dans le cas de composés mononucléaires, l'état du système, caractérisé par le pH, ne dépend que de  $\bar{n}$  où

$$\bar{n} = \frac{\text{concentration en OH}^{-} \text{ combiné}}{\text{concentration totale en Ru}}$$

est le nombre moyen de particules OH<sup>-</sup> combinées par atome de Ru initialement introduit. C'est ainsi que pH = f( $\bar{n}$ ) se représente par une courbe unique.

Par contre, pour les composés polynucléaires l'état du système dépend, non seulement de  $\bar{n}$ , mais également de la concentration totale en ruthénium C<sub>0</sub>. La dilution déplace l'équilibre en faveur des composés les moins condensés et, par conséquent, les courbes pH = f( $\bar{n}$ ) tracées à diverses valeurs de C<sub>0</sub> ne coïncideront pas, contrairement à ce qui a lieu pour les composés mononucléaires. Ainsi, les diverses propriétés du système se représenteront par deux variables indépendantes, les plus suggestives étant C<sub>0</sub> et  $\bar{n}$ .



Le problème se résume donc à l'obtention des couples (pH et  $\bar{n}$ ) à diverses concentrations en ruthénium à partir des courbes de titrage  $\text{pH} = f(\text{OH}^-)_{\text{cm}^3}$ .

Les principes de la neutralité électrique et de la conservation de la masse permettent d'écrire:

$$(1) \quad \frac{Cv}{C_0v_0} + (|\text{H}^+| - |\text{OH}^-|) \frac{v_0 + v}{C_0v_0} - 2|\text{SO}_4^{2-}| \frac{v_0 + v}{C_0v_0} =$$

$$= \frac{v_0 + v}{C_0v_0} (-4|\text{Ru}^{4+}| - 3|\text{Ru}(\text{OH})^{3+}| - 2|\text{Ru}(\text{OH})^{2+}| \dots - 7|\text{Ru}_2(\text{OH})^{7+}| - \dots$$

$$\dots (4n - i) |\text{Ru}_n(\text{OH})_i^{(4n - i)+}|$$

avec

$C_0$  = concentration totale en ruthénium

$v_0$  = volume de départ de la solution d'étude

$C$  = concentration en soude

$v$  = volume de soude ajoutée

Or d'après la définition même de la fonction  $\bar{n}$

$$(2) \quad \bar{n} = \frac{|\text{Ru}(\text{OH})^{3+}|}{C_0} + \dots + i \frac{|\text{Ru}_n(\text{OH})_i^{(4n - i)+}|}{C_0}$$

Pour simplifier les calculs, introduisons la fonction

$$(3) \quad \alpha_{ni} = \frac{|\text{Ru}_n(\text{OH})_i^{(4n - i)+}|}{C_0}$$

c'est à dire la proportion de la forme  $\text{Ru}_n(\text{OH})_i^{(4n - i)+}$  par rapport au ruthénium total. Bien évidemment

$$\bar{n} = \sum_{i=1}^n \sum_{l=1}^i l \alpha_{ni}$$

d'où

$$\frac{Cv}{C_0v_0} + (|\text{H}^+| - |\text{OH}^-|) \frac{v_0 + v}{C_0v_0} - 2 \text{SO}_4^{2-} \frac{v_0 + v}{C_0v_0} = - \sum_{i=1}^n \sum_{l=0}^i (4n - i) \alpha_{ni}$$

mais:

$$-\sum_{l=0}^n \sum_{i=0}^l (4n-i) \alpha_{ni} = \sum_{l=1}^n \sum_{i=1}^l i \alpha_{ni} - \sum_{l=0}^n \sum_{i=0}^l 4n \alpha_{ni} = \bar{n} - 4$$

donc

$$(4) \quad \frac{Cv}{C_0v_0} + (|H^+| - |OH^-|) \frac{v_0 + v}{C_0v_0} - 2|SO_4^{2-}| \frac{v_0 + v}{C_0v_0} = \bar{n} - 4$$

Dans la zone de pH où s'effectue les mesures, c'est à dire entre pH 1 et pH 3,  $|OH^-|$  est négligeable devant  $|H^+|$ .

Dans l'expression (4), la concentration  $|H^+|$  intervient; or le pH renseigne sur la valeur de l'activité de ces ions:  $\langle H^+ \rangle$ ; Il est donc indispensable, pour passer aux concentrations, de connaître le coefficient d'activité  $\gamma^+$  des particules à la force ionique considérée:

$$|H^+| = \frac{\langle H^+ \rangle}{\gamma^+}$$

La formule

$$-\log \gamma^+ = \frac{0,511 I^{1/2}}{1 + 2,961 I^{1/2}} \quad \text{avec} \quad I = 1/2 \sum cz^2$$

donne une valeur approchée mais toutefois acceptable de  $\gamma^+$ .

Il est donc relativement aisé d'obtenir les couples  $pH = f(\bar{n})$  à partir de la courbe de titrage  $pH = f(OH^-)_{cm3}$  au moyen de la relation:

$$\frac{Cv}{C_0v_0} + \frac{\langle H^+ \rangle}{\gamma^+} \frac{(v_0 + v)}{C_0v_0} - 2|SO_4^{2-}| \frac{(v_0 + v)}{C_0v_0} = \bar{n} - 4$$

L'activité des  $H^+$ ,  $\langle H^+ \rangle$ , est déterminée à 25°C avec toutes les précautions nécessaires pour obtenir la meilleure précision possible, à 0,005 unité sur le pH: bain thermostaté à 25,0° ± 0,1°, atmosphère désoxygénée et étalonnage de l'électrode de verre au tétroxalate et au phtalate acide de potassium.

Tous les points expérimentaux de la courbe  $pH = f(\bar{n})$  (Fig 10) se placent sur une courbe unique, quelle que soit la concentration initiale en ruthénium IV; ceci montre que les espèces ioniques en solution ne peuvent être que de même condensation dans la zone de concentration étudiée. En posant, à priori, que le degré de condensation est 1, c'est à dire que les espèces sont mononucléaires, il est possible de poursuivre le calcul.

L'examen de la courbe  $pH = f(\bar{n})$  montre que le nombre moyen de particules  $OH^-$  liées au ruthénium n'excède jamais 2: en conséquence, il suffira de déterminer

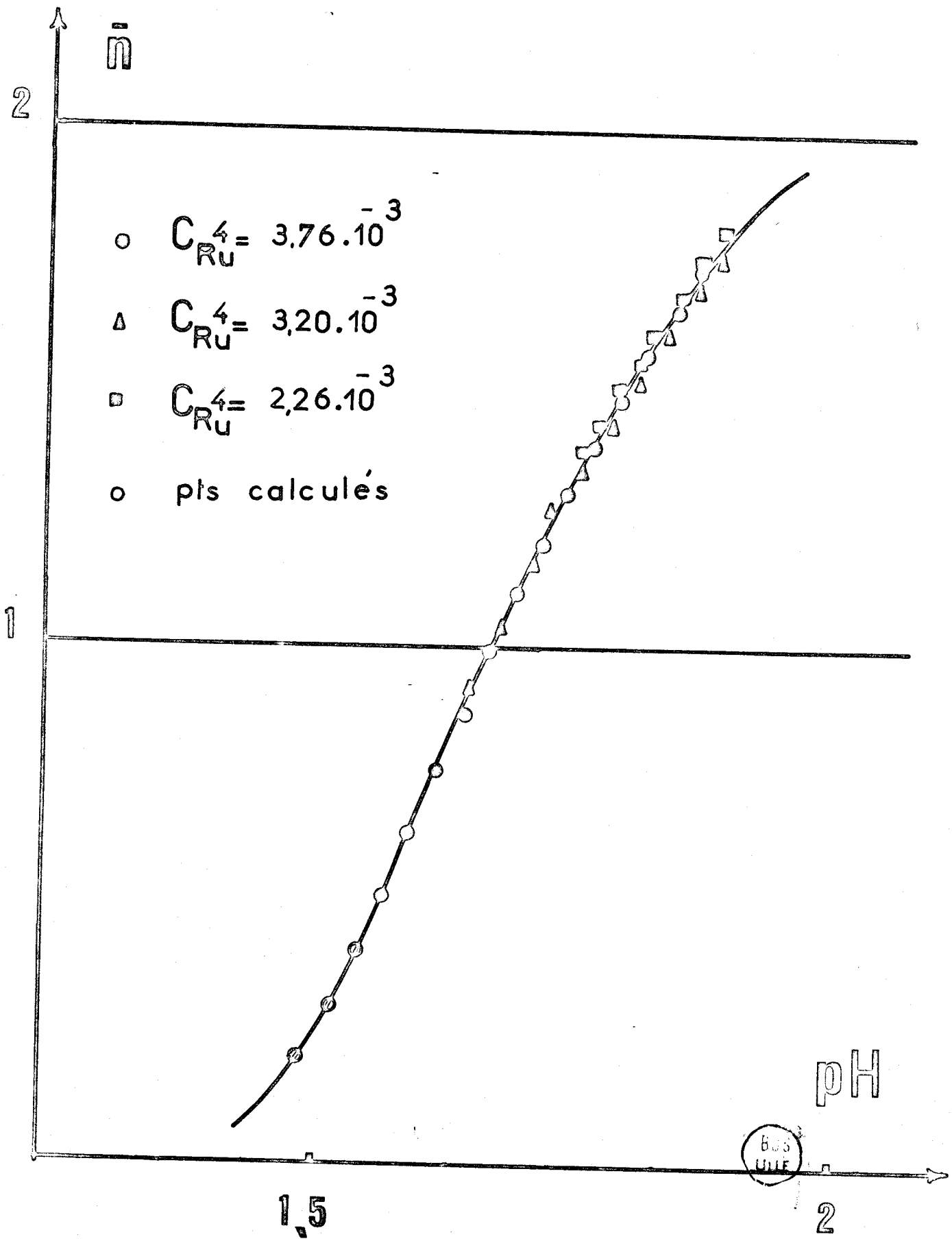


FIGURE 10

deux constantes d'hydrolyse. Celles-ci peuvent être atteintes à partir de la courbe  $\text{pH} = f(\bar{n})$ , soit au moyen de la fonction: (28)

$$G' = \frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n}) |\text{OH}^-|} = \beta_1 + \beta_2 \frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} |\text{OH}^-| + \dots = \sum_1^p \beta_p \frac{p - \bar{n}}{1 - \bar{n}} |\text{OH}^-|^{p-1}$$

soit au moyen de la représentation de Schwarzenbach (29).

Si on pose pour chaque couple de valeur  $(\bar{n}, H^+)$  les fonctions:

$$X = \frac{|\text{OH}^-| (\bar{n} - 1)}{\bar{n}} \quad \text{et} \quad Y = \frac{|\text{OH}^-|^2 (2 - \bar{n})}{\bar{n}}$$

la relation entre  $\beta_1$  et  $\beta_2$  devient:

$$\beta_2 = \frac{1}{Y} + \beta_1 \frac{X}{Y}$$

Si  $\beta_1$  et  $\beta_2$  sont effectivement des constantes et si  $\beta_3$  est réellement négligeable, toutes les droites tracées pour chaque couple de valeur  $(\bar{n}, H^+)$  et passant par les points  $(-1/X, 0)$  et  $(0, 1/Y)$  doivent se couper au point d'abscisse  $\beta_1$  et d'ordonnée  $\beta_2$ . C'est effectivement le cas pour les ions du ruthénium IV (Fig 11) ce qui donne immédiatement:

$$\beta_1 = k_1 = \frac{|\text{Ru}(\text{OH})^{3+}|}{|\text{Ru}^{4+}| |\text{OH}^-|} = 1,5 \cdot 10^{12}$$

$$\beta_2 = k_1 k_2 = \frac{|\text{Ru}(\text{OH})_2^{2+}|}{|\text{Ru}^{3+}| |\text{OH}^-|^2} = 2 \cdot 10^{24}$$

soit

$$k_2 = 1,33 \cdot 10^{12}$$

Il est plus commode de remplacer les constantes  $k_1$  et  $k_2$  par  $\chi_1$  et  $\chi_2$  avec  $\chi_n = k_n k_{\text{H}_2\text{O}}$ , où  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  désigne le produit ionique de l'eau à la température expérimentale

$$k_{\text{H}_2\text{O}} = 10^{-14} \quad \text{à } 25^\circ\text{C}$$

$$\chi_1 = \frac{k_1 k_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma^+ \gamma^-} = 2,57 \cdot 10^{-2}$$

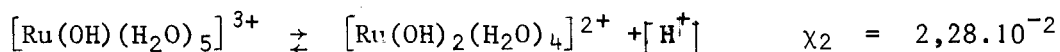
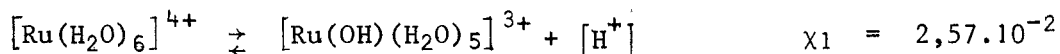
$$\chi_2 = \frac{k_2 k_{\text{H}_2\text{O}}}{\gamma^+ \gamma^-} = 2,28 \cdot 10^{-2}$$

Les expériences étant effectuées à la force ionique  $I = 0,17$ , les constantes  $\chi_1$  et  $\chi_2$  sont des constantes apparentes où tous les termes sont exprimés en concentration.

$$\chi_1 = \frac{|\text{RuOH}^{3+}| |\text{H}^+|}{|\text{Ru}^{4+}|} = 2,57 \cdot 10^{-2}$$

$$\chi_2 = \frac{|\text{Ru}(\text{OH})_2^{2+}| |\text{H}^+|}{|\text{RuOH}^{3+}|} = 2,28 \cdot 10^{-2}$$

Le concept d'aquoacidité étant plus évocateur, et probablement plus proche de la réalité, que la notion d'hydrolyse, il semble préférable de considérer l'ion  $\text{Ru}^{4+}$ , coordonné à des molécules d'eau d'hydratation, comme un acide. Tous les complexes connus du ruthénium IV étant hexacoordinés, il est logique d'écrire les réactions sous la forme:



Le ruthénium IV présente donc en solution trois espèces ioniques:  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$ ,  $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{3+}$  et  $[\text{Ru}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$  dont les domaines de stabilité sont voisins.

Ainsi se trouve levée la contradiction apparente entre l'existence de  $\text{Ru}^{4+}$  mis en évidence dans l'étude de la précipitation de l'hydroxyde de ruthénium et les travaux antérieurs qui démontraient la présence de l'ion ruthényl  $\text{RuO}^{++}$  qui est, aux molécules d'eau près, la forme que nous avons écrite  $[\text{Ru}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$

#### B - HYDROLYSE DE L'ION $\text{Ru}^{3+}$

L'étude de la précipitation de l'hydroxyde de ruthénium III a montré que trois équivalents de soude étaient nécessaires pour précipiter totalement  $\text{Ru}(\text{OH})_3$ .

La réaction s'interprétait globalement par l'équation:

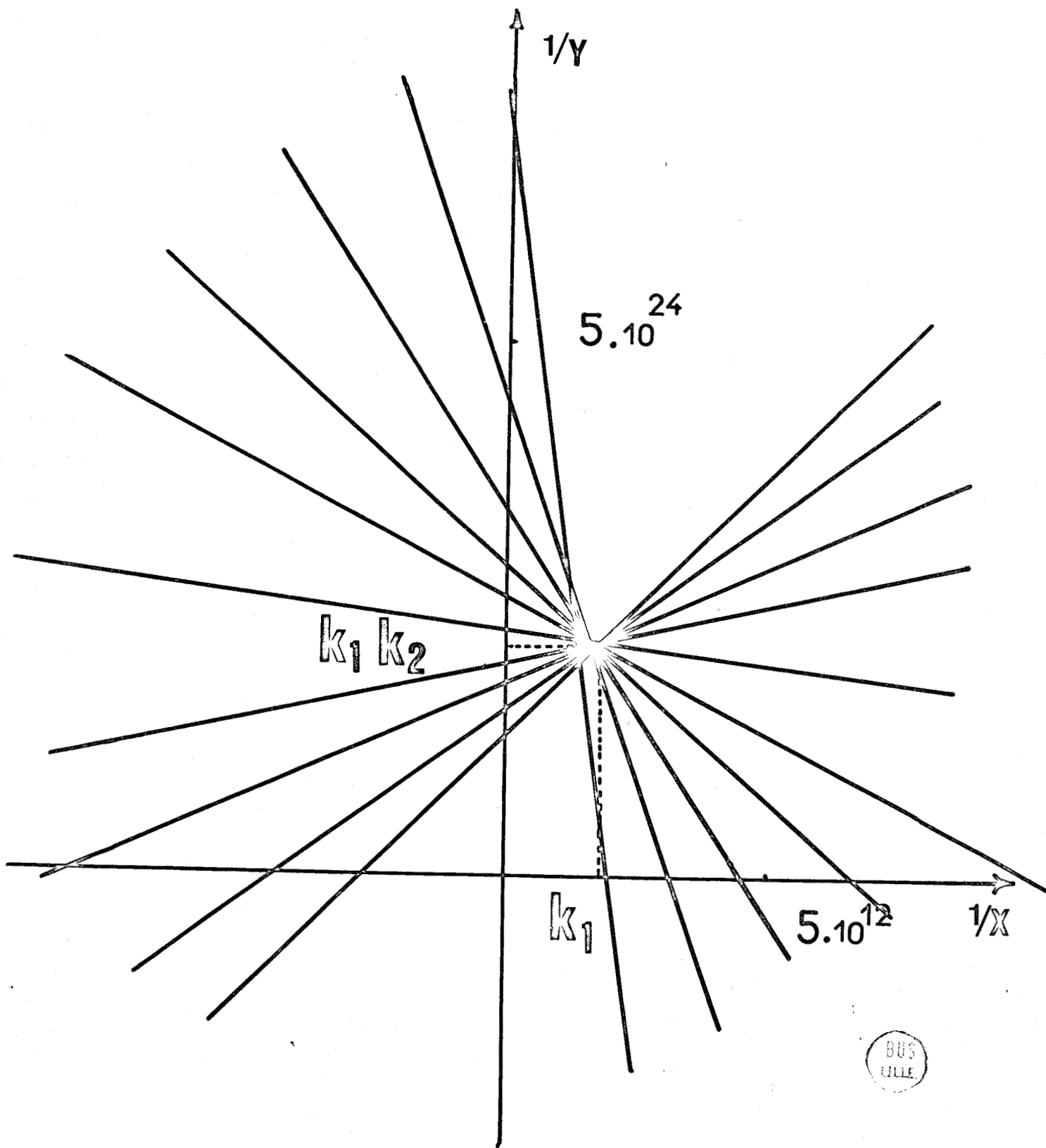
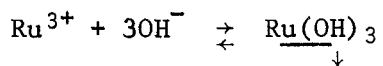


FIGURE 11



avec un produit de solubilité  $s_3 = \langle \text{Ru}^{3+} \rangle \langle \text{OH}^- \rangle^3$   $s_3 = 10^{-36,5}$

Les méthodes d'étude de l'hydrolyse de  $\text{Ru}^{3+}$  sont identiques à celles utilisées dans le cas de Ru IV; toutefois, il est très important de travailler en atmosphère inerte pour éviter l'oxydation par l'oxygène atmosphérique.

De la même façon que dans le cas de Ru IV on peut écrire:

$$\frac{C_v}{C_0 v_0} + |\text{H}^+| \frac{v_0 + v}{C_0 v_0} - 2|\text{SO}_4^{2-}| \frac{v_0 + v}{C_0 v_0} = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^i (3n - i) \alpha_{ni}$$

$$- \sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^i (3n - i) \alpha_{ni} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^i i \alpha_{ni} - \sum_{i=1}^n \sum_{j=0}^i 3n \alpha_{ni} = \bar{n} - 3$$

donc

$$\frac{C_v}{C_0 v_0} + \frac{\langle \text{H}^+ \rangle}{\gamma^+} \frac{v_0 + 2}{C_0 v_0} - 2|\text{SO}_4^{2-}| \frac{v_0 + v}{C_0 v_0} = \bar{n} - 3$$

Les couples  $\text{pH} = f(\bar{n})$  se déduisent au moyen de cette relation des courbes de titrage  $\text{pH} = f(\text{OH}^-)_{\text{cm}^3}$ .

Tous les points expérimentaux  $\bar{n} = f(\text{pH})$  se placent sur une courbe unique indépendante de la concentration totale en ruthénium (Fig 12), ce qui prouve que les espèces ioniques sont de même condensation dans le domaine de concentration étudié. Là encore, nous posons a priori que les espèces sont mononucléaires.

Dès lors, les constantes d'hydrolyse s'obtiennent par l'intermédiaire de la fonction:

$$G' = \frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})|\text{OH}^-|} = \sum_{p=1}^P \beta_p \frac{p - \bar{n}}{1 - \bar{n}} |\text{OH}^-|^{p-1}$$

Dans notre cas:

$$\frac{\bar{n}}{(1 - \bar{n})|\text{OH}^-|} = \beta_1 + \beta_2 \frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} |\text{OH}^-|$$

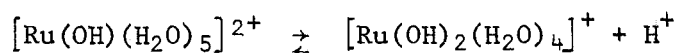
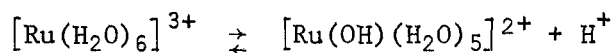
en traçant  $G' = f\left(\frac{2 - \bar{n}}{1 - \bar{n}} |\text{OH}^-|\right)$  (Fig 13) on obtient une droite dont il est facile

de tirer  $\beta_1$  et  $\beta_2$ :

$$\beta_1 = k_1 = \frac{[\text{Ru}(\text{OH})^{2+}]}{[\text{Ru}^{3+}][\text{OH}^-]} = 0,8 \cdot 10^{12}$$

$$\beta_2 = k_1 k_2 = \frac{[\text{Ru}(\text{OH})_2^+]}{[\text{Ru}^{3+}][\text{OH}^-]^2} = 5 \cdot 10^{24} \text{ soit } k_2 = 6,25 \cdot 10^{12}$$

constantes apparentes déterminées à 25°C et à I = 0,17. Mises sous la forme aquoacidité, les réactions s'écrivent:



auxquelles correspondent les constantes d'aquoacidité:

$$\chi_1 = \frac{[\text{Ru}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}][\text{H}^+]}{[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}]} = 1,4 \cdot 10^{-2}$$

$$\chi_2 = \frac{[\text{Ru}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+][\text{H}^+]}{[\text{Ru}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}]} = 1,1 \cdot 10^{-1}$$

Ru III présenterait donc en solution trois espèces ioniques:  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  et  $[\text{Ru}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$

Toutefois, la proportion de  $[\text{Ru}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$  étant toujours très faible, la valeur de la constante que l'on peut lui attribuer n'a que peu d'influence sur la courbe  $\text{pH} = f(\bar{n})$  si bien qu'il est difficile d'opter pour une valeur faible ou une valeur nulle.



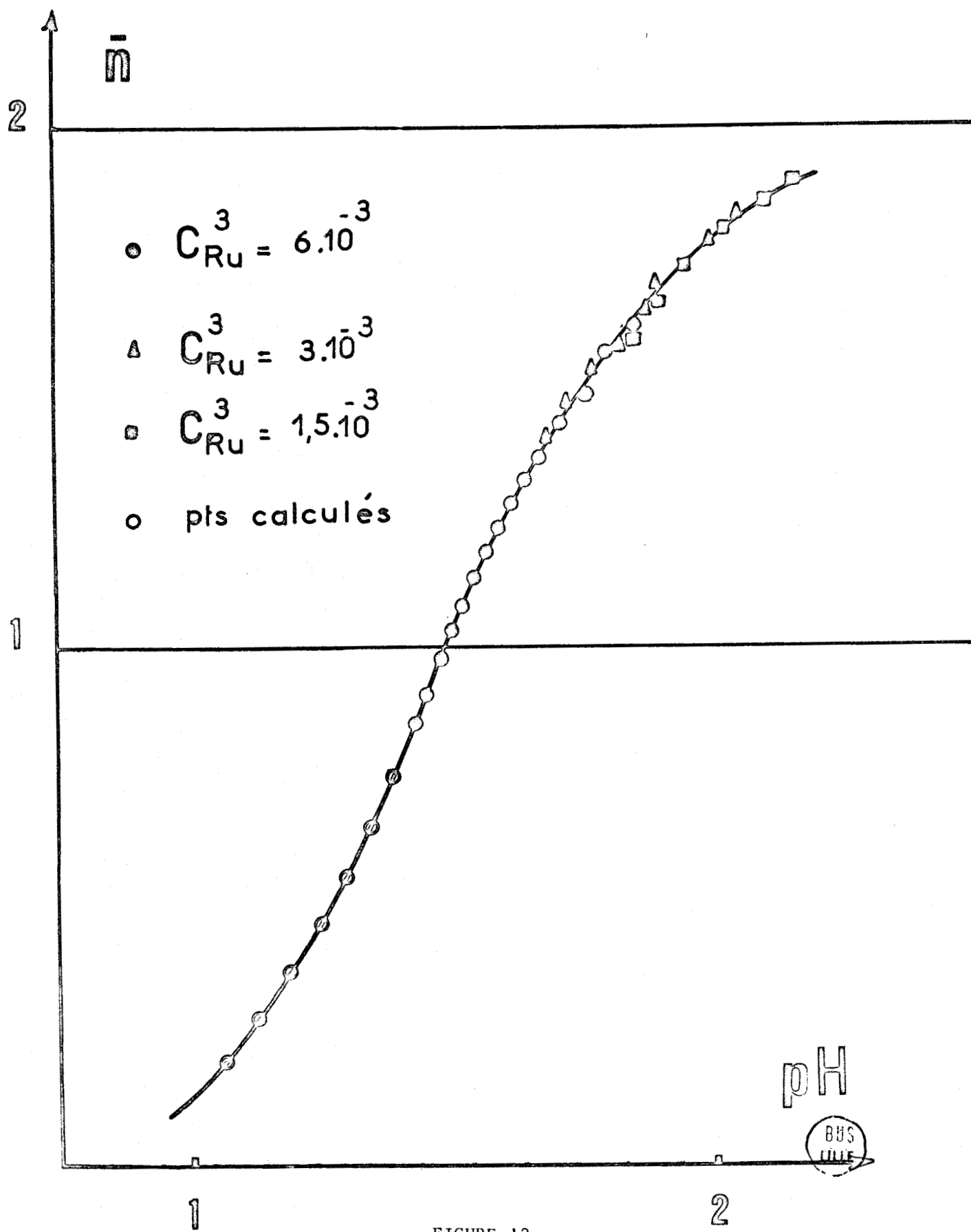


FIGURE 12

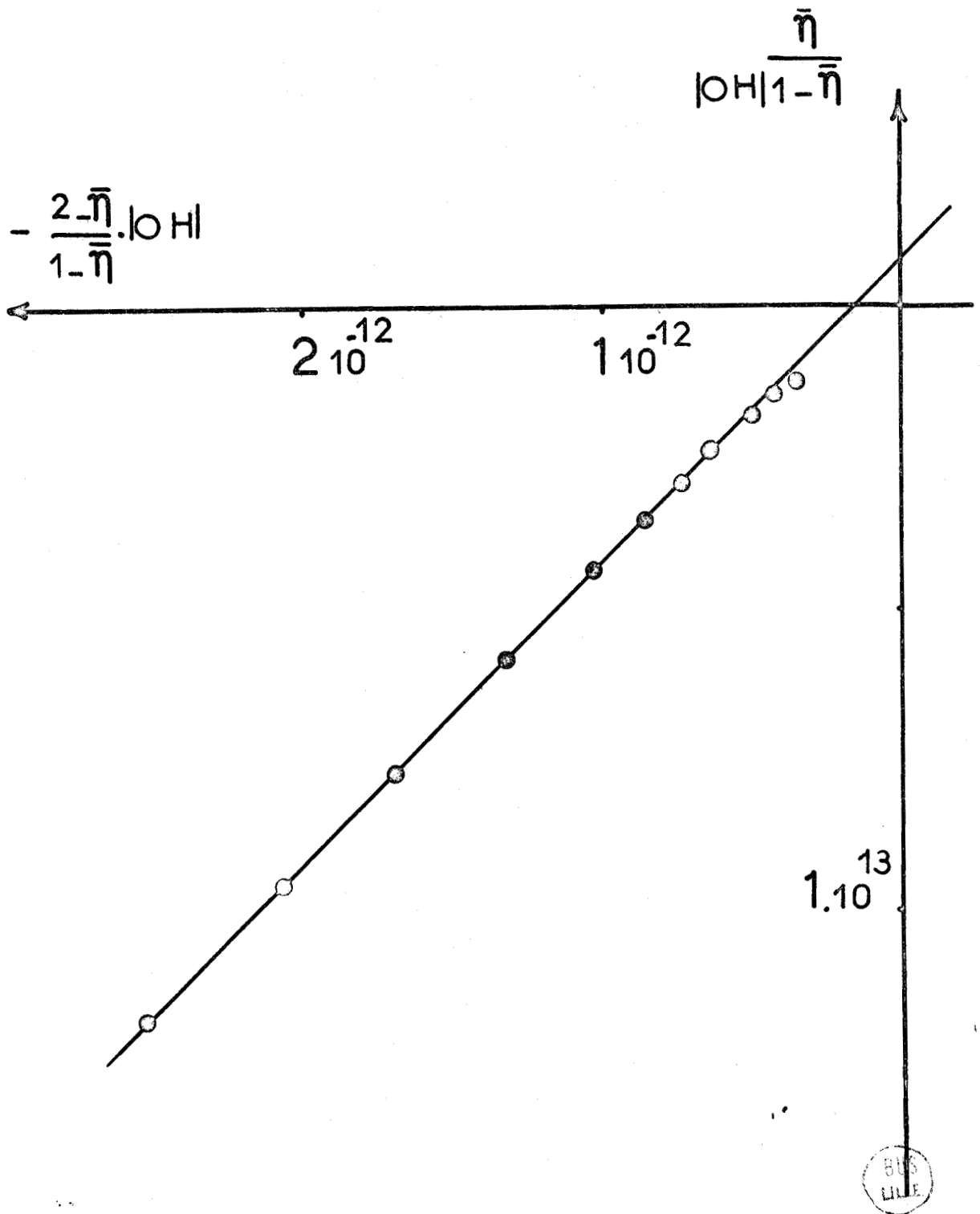


FIGURE 13

### ETUDE CRYOSCOPIQUE

L'étude potentiométrique du paragraphe précédent a montré que les espèces ioniques prenant naissance lors de l'hydrolyse soit de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$ , soit de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  sont de même condensation. La fonction  $\text{pH} = f(\bar{n})$  est indépendante du paramètre  $C_0$ , concentration totale en ruthénium; toutefois, la méthode analytique utilisée ne permet pas de conclure quant au degré de condensation de ces formes.

Nous avons supposé pour déterminer les constantes que les espèces étaient mononucléaires. Encore faut-il justifier cette hypothèse à l'aide d'une autre méthode. La cryoscopie en milieu eau - sulfate de sodium semble tout indiquée pour résoudre le problème. L'équilibre, à la température de  $32,384^\circ\text{C}$ , entre les trois phases: sulfate anhydre, sulfate décahydraté, solution aqueuse de sulfate de sodium peut être déterminé avec précision et sa reproductibilité est aisée.

L'abaissement de la température de ce point de transition n'est fonction que du nombre d'ions étrangers, les ions  $\text{SO}_4^{--}$  ou  $\text{Na}^+$  introduits n'influent en aucune manière sur l'abaissement de température; en outre, la force ionique élevée du milieu n'entraîne que peu de variation des coefficients d'activité des corps dissous, ce qui rend l'interprétation des résultats expérimentaux plus simple .

#### Mode Opérateur

Le tube laboratoire est placé dans une éprouvette plus large formant jaquette et le tout est immergé dans un ultrathermostat à  $38^\circ\text{C}$ . La solution est agitée vigoureusement (à l'aide d'un moteur vibreur) pour faciliter les équilibres thermiques et la température est mesurée en fonction du temps. On détermine ainsi la température du palier de transition, soit dans le sens des élévations de température, soit dans le sens descendant. Il est à noter que dans ce dernier cas il se produit presque toujours un retard à la transition (analogue au phénomène de surfusion). Les températures sont mesurées au moyen d'un thermomètre différentiel de Roberteau qui permet d'apprécier le  $1/100^\circ\text{C}$ .

### Etalonnage

Il faut déterminer tout d'abord la constante de proportionnalité  $\lambda$  entre l'abaissement cryoscopique  $\Delta\theta$  et la concentration des ions en solution  $m$  (exprimée en ions gramme par 1000 cm<sup>3</sup> d'eau). Comme les ions  $\text{SO}_4^{--}$  n'interviennent pas dans le  $\Delta\theta$ , le plus simple est d'employer l'acide sulfurique.

La courbe  $\Delta\theta = f(\text{mH}^+)$  est une droite de pente  $\lambda = 1,98$ .

### A - ETUDE CRYOSCOPIQUE DE L'HYDROLYSE DE $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{4+}$

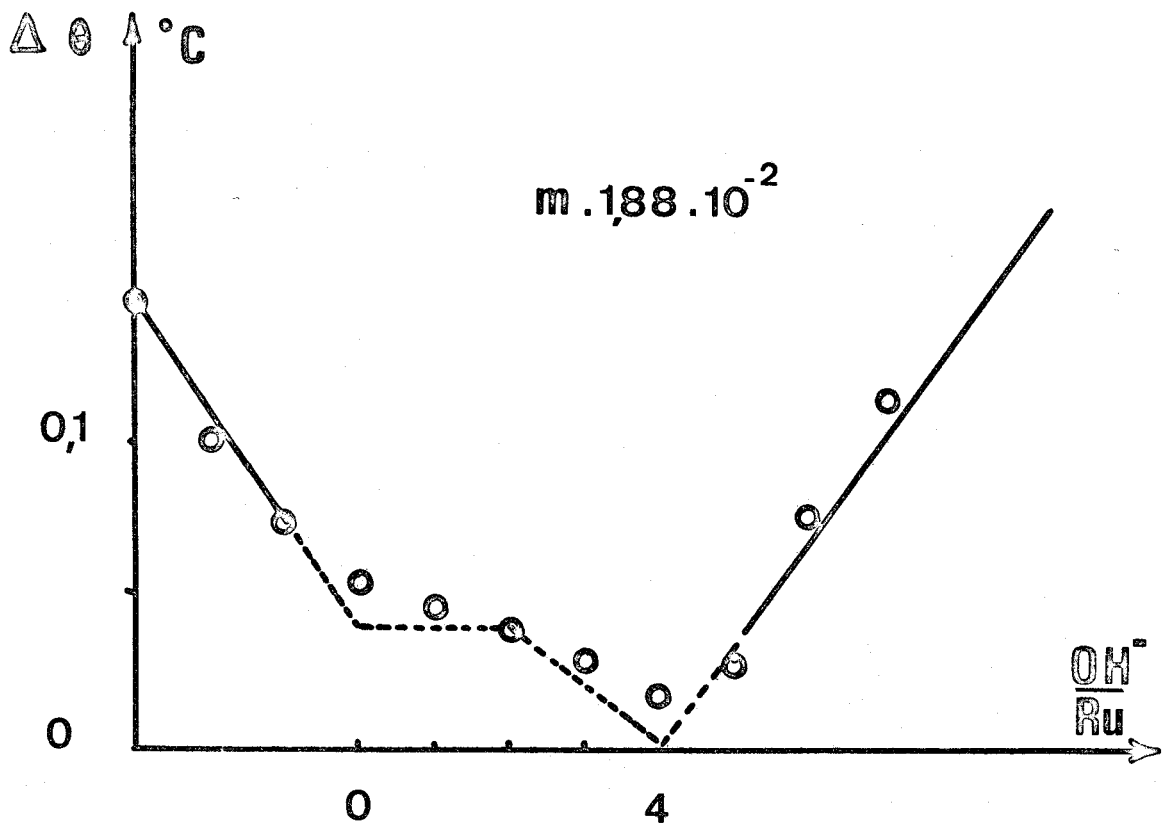
Une solution de sulfate de ruthénium IV est neutralisée par la soude et l'abaissement du point de transition du sulfate de sodium est suivi en fonction de l'addition de soude (Fig 14, A).

L'essai est effectué avec la concentration en ruthénium la plus élevée possible,  $1,88 \cdot 10^{-2}$  mole/litre, pour obtenir un abaissement  $\Delta\theta$  mesurable avec une précision acceptable.  $\Delta\theta$  décroît rapidement lors de la neutralisation de l'acide en excès puis se stabilise pour un abaissement  $\Delta\theta = 0,04^\circ\text{C}$ . Le degré de condensation de l'espèce ionique présente est donné par le rapport de l'abaissement normal à l'abaissement mesuré.

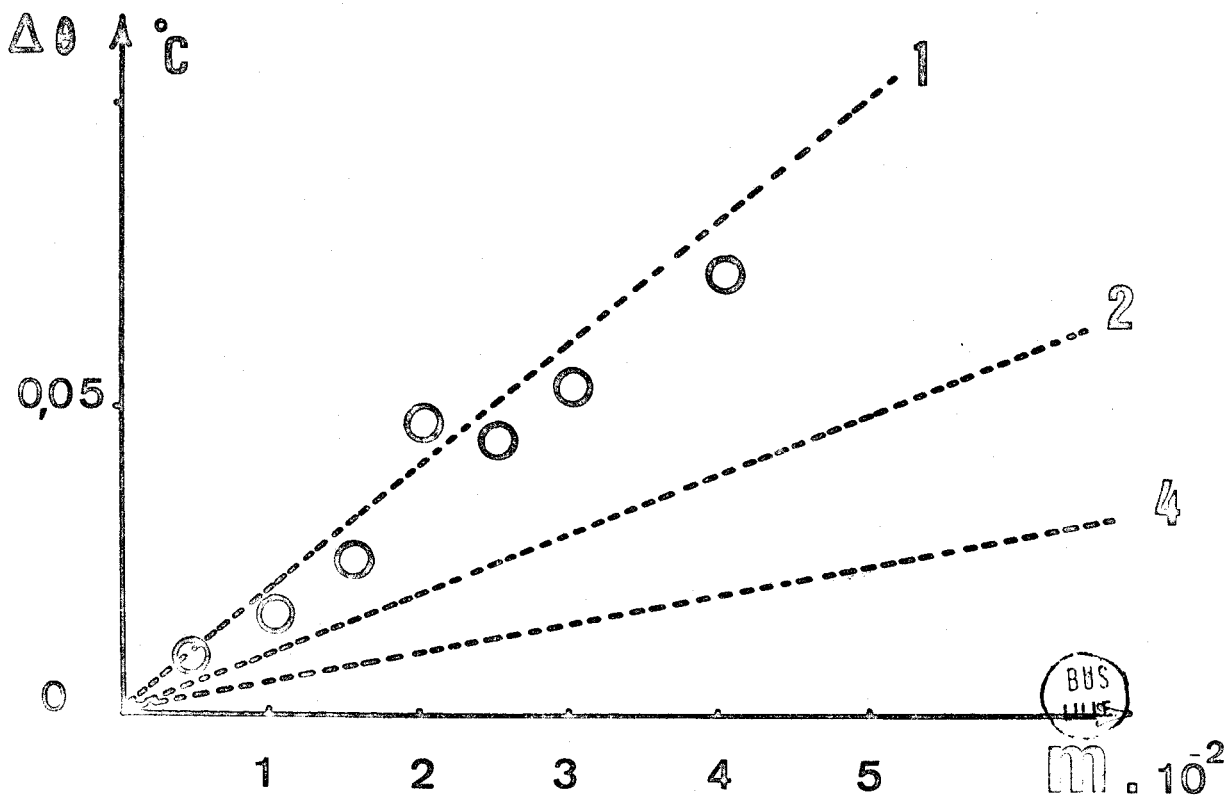
$$\frac{1,88 \cdot 10^{-2} \lambda}{\Delta\theta \text{ mesuré}} = \frac{3,8 \cdot 10^{-2}}{4 \cdot 10^{-2}} \# 1$$

Les espèces ioniques sont donc effectivement mononucléaires, du moins dans le domaine de concentration étudié.

En se plaçant dans les conditions du palier de la figure 14 A, les variations de  $\Delta\theta$  en fonction de la concentration totale en ruthénium sont portés sur la figure 14 B. Les points expérimentaux se placent bien sur une droite correspondant à l'abaissement d'un corps monocondensé.



A



B

FIGURE 14

B - ETUDE CRYOSCOPIQUE DE L'HYDRÉLYSE DE  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

Avec le même mode opératoire, le  $\Delta\theta$  mesuré sur le palier de la courbe (Fig 15, A) indique que les espèces ioniques sont mononucléaires, le degré de condensation  $C_0 \cdot \lambda / \Delta\theta$  mesuré étant voisin de 1, ce qui est confirmé à des concentrations plus élevées par la courbe 15 B.

$[\text{Ru}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  est donc la forme ionique prépondérante en solution.

La faible concentration des solutions employées ne permet pas d'obtenir une précision très grande dans les mesures, mais néanmoins suffisante pour déterminer le degré de condensation des composés.

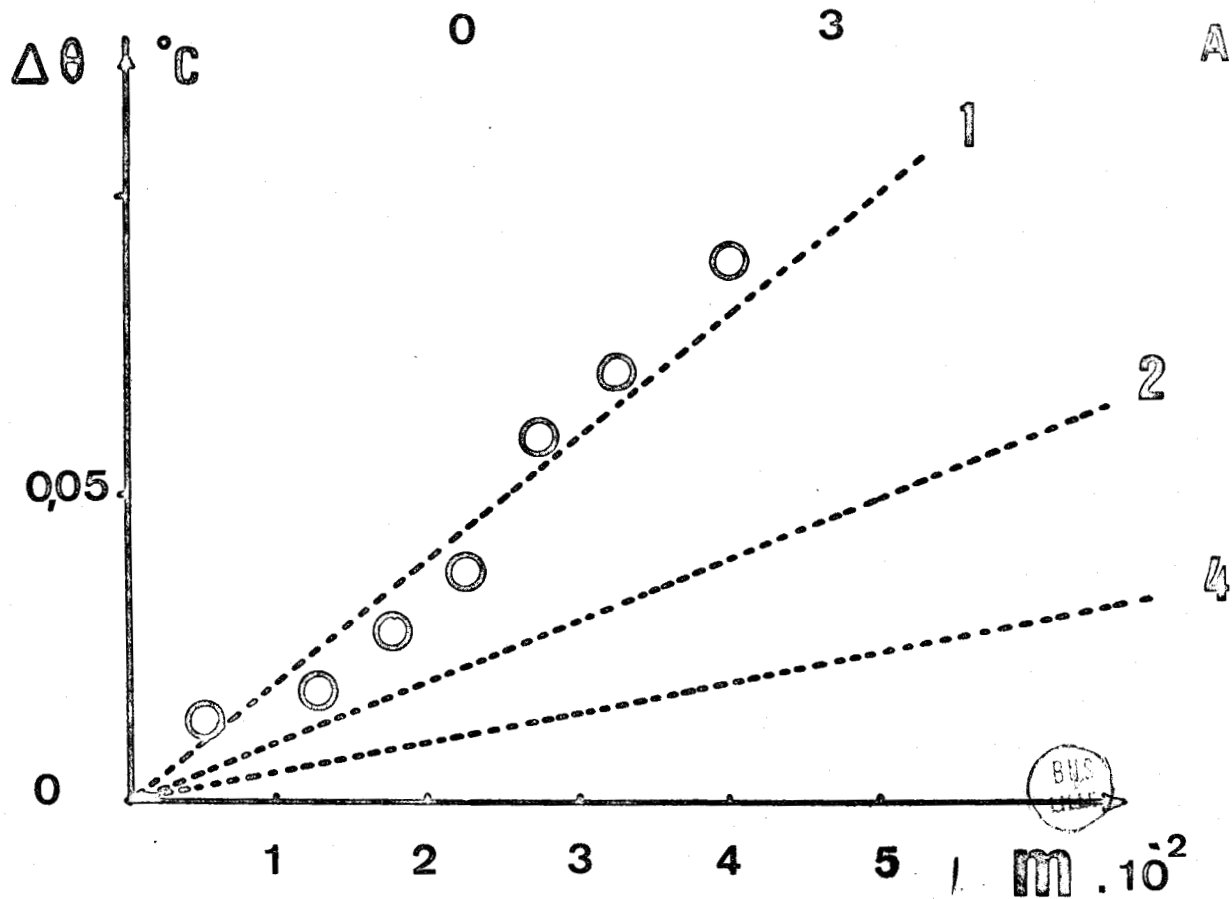
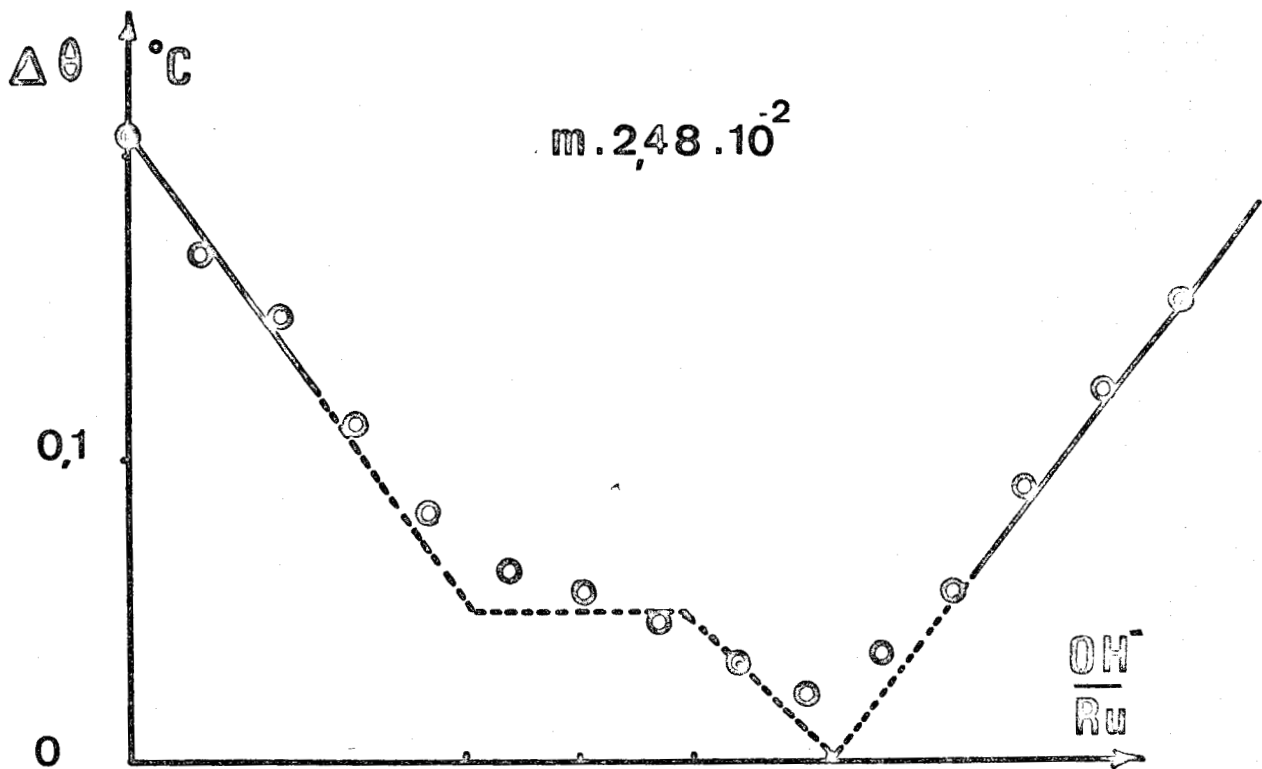


FIGURE 15

CHAPITRE IV

REACTIONS DE COMPLEXATION DES IONS

DU RUTHENIUM TRIVALENT OU TETRAVALENT



Comme le signalent BELOT et PIGNON (31) le transfert et l'assimilation des éléments par les organismes vivants sont fortement conditionnés par les réactions de complexation par les acides organiques existant dans ces organismes. En particulier, les acides hydroxycarboxyliques et mercaptocarboxyliques doivent présenter une importance biologique certaine. Il est donc nécessaire de connaître parfaitement les réactions possibles entre ces composés et les éléments rejetés dans les effluents.

La connaissance des espèces ioniques du ruthénium III et IV a permis d'aborder cette étude sur des bases plus rationnelles. Nous nous sommes particulièrement attachés à la détermination des constantes de formation et des constantes d'acidité de tels complexes.

COMPLEXATION DU RUTHENIUM IV PAR LES IONS THIOCYANATE

Avant d'entreprendre l'étude de la complexation des ions du ruthénium III et IV par des composés relativement peu connus, il s'est avéré utile d'expérimenter sur un corps de formule simple ne possédant aucune fonction acide: l'ion thiocyanate  $\text{SCN}^-$ .

YAFFE et VOIGT (32) signalent l'existence d'un complexe Ru III  $(\text{SCN})^{2+}$  obtenu par réaction de  $\text{SCN}^-$  soit avec Ru III, soit avec Ru IV. Plus récemment, SCHLENSKAJA et PISKUNOV (33) indiquent la présence d'étapes intermédiaires dans la complexation de Ru IV par  $\text{SCN}^-$ .

L'addition de thiocyanate de potassium à une solution de ruthénium IV provoque l'apparition immédiate d'une coloration rouge carmin très caractéristique, cette coloration évoluant vers le bleu avec le temps. L'action de  $\text{SCN}^-$  sur Ru III ne donne pas de coloration rouge, mais directement le complexe bleu étudié par YAFFE et VOIGT (32).

Les diverses vérifications effectuées permettent d'affirmer la rapidité de la réaction de complexation de Ru IV par  $\text{SCN}^-$  par rapport à la réaction de réduction en  $\text{Ru}^{3+}$  qui ne devient sensible qu'après trente minutes et en présence d'excès de  $\text{SCN}^-$ . En conséquence, tous les essais doivent porter sur des mélanges  $\text{Ru}^{4+} - \text{SCN}^-$  préparé depuis moins de trente minutes, ce qui impose de renouveler ces mélanges pour chaque mesure.

La spectrophotométrie s'est avérée la technique expérimentale la plus probante quant à l'étude de la complexation de Ru IV par  $\text{SCN}^-$ . La figure 16 représente la variation du spectre d'absorption U.V. en fonction de l'addition de  $\text{SCN}^-$  pour un pH constant et égal à 1,88. Le spectre d'absorption se déforme et tend vers un spectre limite attribué au complexe formé.

L'action de  $\text{SCN}^-$  sur Ru IV ne donne naissance, selon toute vraisemblance, qu'à un seul complexe de formule  $\text{Ru}_n(\text{SCN})_i^{(4n-i)}$ , ou du moins à un composé dont la stabilité est beaucoup plus élevée que celle de tout autre complexe de ce type; dans ces conditions, la méthode des variations continues s'applique sans restriction.

Comme il est impossible de s'affranchir de l'absorption de Ru IV ( le complexe a son spectre d'absorption dans la même zone de longueur d'onde) il faut introduire la fonction:

$$Y = d - \epsilon_0 |RuIV| l$$

différence entre la densité optique mesurée et celle obtenue en l'absence de combinaison à une longueur d'onde donnée.

Y est proportionnel à la quantité de composé  $Ru_n(SCN)_i^{4n-i}$  produite:

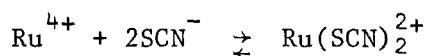
$$\frac{Y}{l} = (\epsilon_i - \epsilon_0) |Ru_n(SCN)_i^{4n-i}|$$

Un maximum de la fonction Y entraine donc un maximum pour la concentration en complexe.

Les solutions réalisées sont telles que la somme des concentrations de Ru IV et SCN est constante:

$$|SCN|_T = (1 - m)C_0 \quad \text{et} \quad |Ru IV|_T = mC_0$$

Sur la courbe  $Y = f(m)$ , (Fig 17), l'abscisse  $m$  où  $dY/dm = 0$  permet la détermination des coefficients stoechiométriques de la réaction; il est alors facile de montrer que  $m_{\max} = \frac{n}{n + i}$ . Expérimentalement ce point s'obtient par l'intersection des tangentes à la courbe aux points  $m = 0$  et  $m = 1$ . On obtient  $m_{\max} = 1/3$ , c'est à dire  $n = 1$  et  $i = 2$ , en considérant le composé comme mononucléaire. La réaction s'écrit alors:



La courbe  $Y = f(m)$  (Fig 17) montre, en outre, que la réaction n'est pas totale aux concentrations utilisées; il est donc possible de déterminer la constante conditionnelle de formation.

Les mesures s'effectuent à 25°C, à la force ionique  $I = 0,2$  avec un pH de 1,88 et une concentration totale  $|SCN^-| + |Ru^{4+}| = 6.10^{-3}$  mole/litre.

La constante conditionnelle s'écrit alors:

$$K_2 = \frac{|Ru(SCN)_2^{2+}|}{|Ru^{4+}| |SCN^-|^2}$$

et peut s'exprimer en fonction de  $C_0$  et de  $\alpha$ , écart de la réaction par rapport

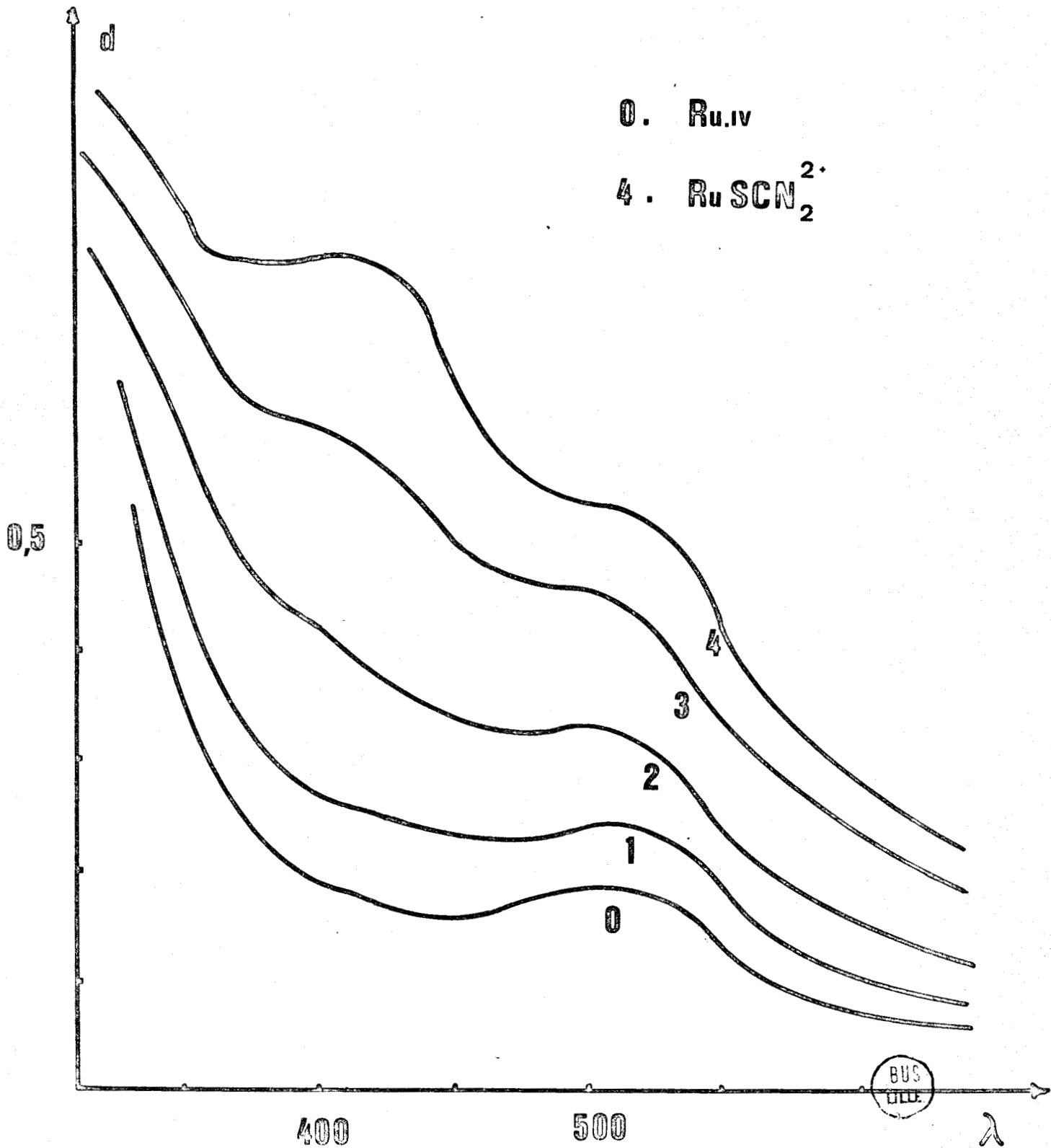
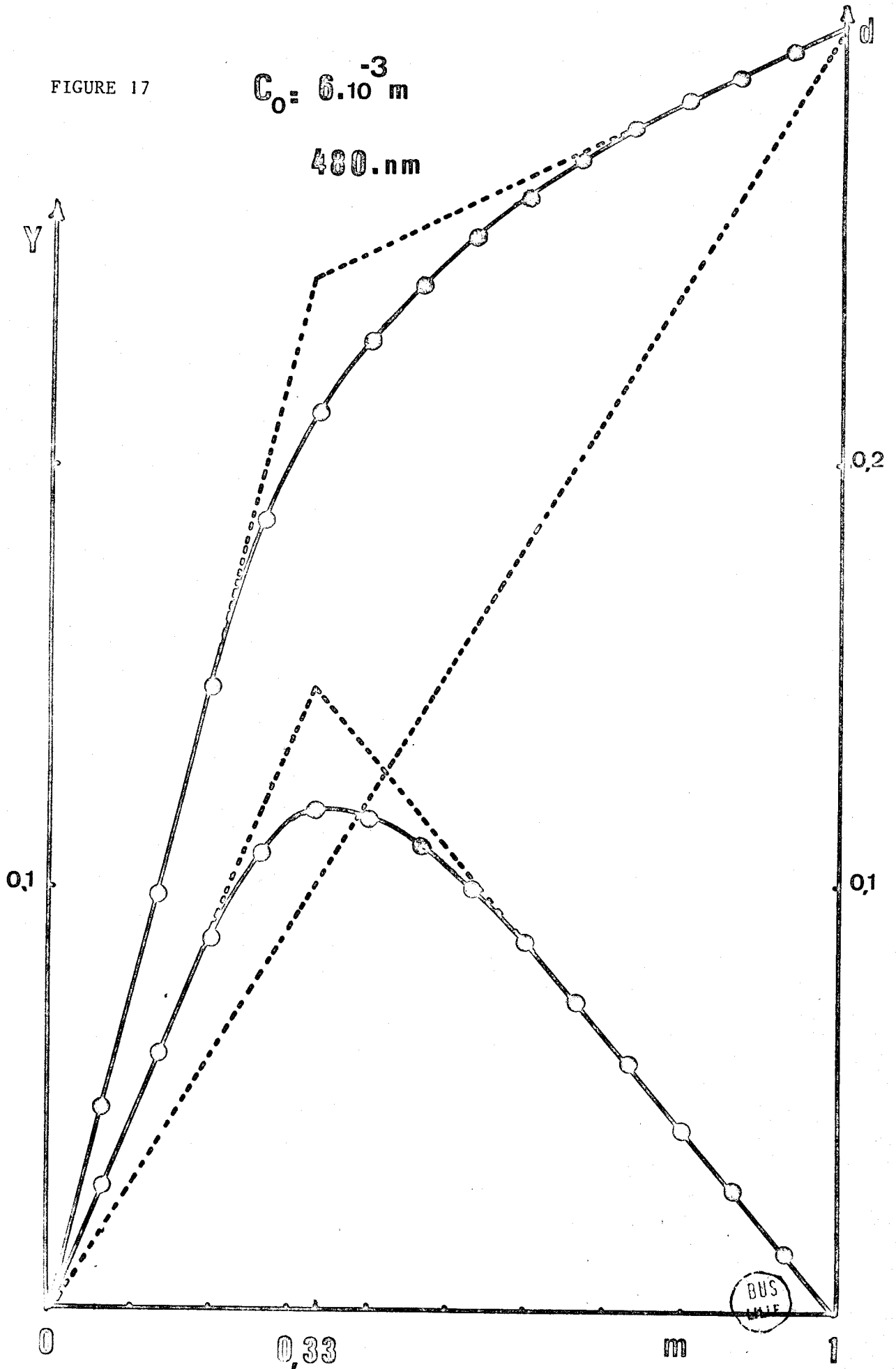


FIGURE 16

FIGURE 17

$$C_0 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$$

480 nm



à la réaction quantitative:

$$K_2 = \frac{1 - \alpha}{C_0^2 \alpha (1 - 3m + 2\alpha m)^2}$$

pour  $0 < m < 1/3$ .

$$K_2 = \frac{9(1 - \alpha)}{4\alpha^2 C_0^2 (3m + \alpha - 1)}$$

pour  $1/3 < m < 1$

$\alpha$  étant déterminé graphiquement, la valeur trouvée  $K_2 = 6.10^6$  reste constante sur tout l'intervalle où  $\alpha$  est mesurable, à la précision des mesures près.

Nous sommes donc en présence d'un complexe unique dont la constante conditionnelle de formation à pH 1,88 est  $K_2 = 6.10^6$ . Toutefois, la constante conditionnelle  $K_2$  variant peu avec le pH, on peut donc l'assimiler à la constante apparente de formation à la force ionique  $I = 0,2$ .

## COMPLEXES CITRIQUES DU RUTHENIUM IV ET V

Les renseignements concernant le comportement des ions du ruthénium IV et III en présence des ions citrate sont peu nombreux.

MESARIC et BRANICA (34), (35) signalent l'existence de complexes citriques du ruthénium sans toutefois préciser ni la formule, ni le degré d'oxydation du ruthénium: la réaction de complexation est toujours perturbée par une réduction, les auteurs employant le tétroxyde de ruthénium  $\text{RuO}_4$  comme produit de départ. A la suite de ces travaux, il était souhaitable d'entreprendre l'étude quantitative de la complexation des ions  $\text{Ru}^{4+}$  et  $\text{Ru}^{3+}$  par les ions citrate avec des méthodes classiques d'analyse.

### A - COMPLEXE CITRIQUE DU RUTHENIUM IV

Lors de la réduction de  $\text{RuO}_4$  par les ions citrate, il apparaît intermédiairement un composé qui évolue très lentement en milieu citrate très concentré vers un autre complexe de degré d'oxydation moindre, phénomène non signalé par MESARIC et BRANICA.

Il était nécessaire de s'assurer avant toute étude qu'il ne s'agissait pas d'une réduction de Ru IV en Ru III. A cet effet, des mélanges Ru IV - acide citrique et Ru III - acide citrique ont été préparés dans les mêmes conditions de pH et de concentration. Les spectres d'absorption dans l'ultra violet sont totalement dissemblables et restent stables pendant très longtemps. Il existe donc des complexes nettement différents pour les deux états d'oxydation et le phénomène observé avec le tétroxyde est fort probablement dû aux produits d'oxydation de l'acide citrique.

Contrairement au complexe thiocyanique, la réaction de complexation est relativement lente, surtout dans les proportions stoechiométriques. L'étude de la cinétique de réaction n'a pas été abordée. Toutefois, les diverses vérifications effectuées montrent que le pH est un paramètre important de cette cinétique,

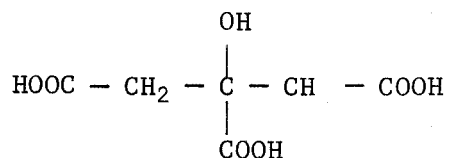
la réaction étant instantannée à pH 5 et lente à pH 1. La réaction n'est totale qu'après trois à quatre jours au pH où nous nous sommes placés.

### A<sub>1</sub> - Etude Spectrophotométrique

L'addition d'acide citrique à une solution de Ru<sup>4+</sup> suivie par spectrophotométrie montre une déformation très nette des spectres d'absorption U.V.; pour éviter de graves erreurs, le pH doit être maintenu rigoureusement constant.

Afin de déterminer la composition du complexe, la méthode des variations continues est applicable, moyennant certaines précautions:

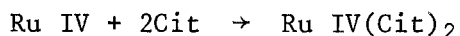
- Elle nécessite l'emploi, comme complexant, de l'acide citrique et non de ses sels



- Le pH est ajusté à 1,88, car nous sommes limités en pH par la précipitation de l'hydroxyde Ru(OH)<sub>4</sub>.

- En outre, les concentrations des réactifs doivent être relativement élevées, supérieures à 5.10<sup>-3</sup> mole/litre, sinon la vitesse de réaction devient très lente et l'équilibre est difficilement atteint.

La courbe des variations continues (Fig 18) montre sans ambiguïté l'existence d'un composé unique pour m = 1/3, c'est à dire pour un rapport Cit/RuIV = 2. La réaction est totale dans les conditions expérimentales. Elle peut s'interpréter par l'équation suivante:



On ne peut atteindre la constante conditionnelle de formation, l'emploi de concentrations plus faibles ne permettant plus d'obtenir l'équilibre de réaction.

### A<sub>2</sub> - Etude pHmétrique

Le pH des solutions contenant un rapport donné de molécules de citrate neutre de sodium par ion ruthénium est mesuré au cours de la neutralisation par la soude (Fig 19).



L'addition d'une base à une solution d'un cation métallique comme  $Ru^{4+}$  provoque, en général, la précipitation de l'hydroxyde



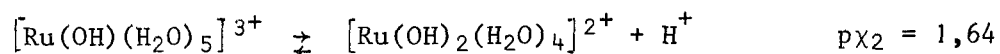
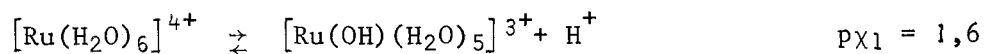
La présence de certains acides hydroxylés, dont l'acide citrique, ou de leurs sels alcalins, retarde ou empêche cette précipitation par formation de complexes avec le ruthénium.

La valeur du pH des solutions est déterminée par l'équilibre des différents couples acide - base, généralement de  $p_k$  voisins, dont il est possible d'évaluer le nombre.

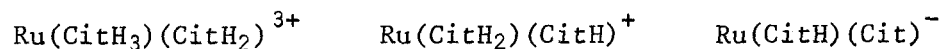
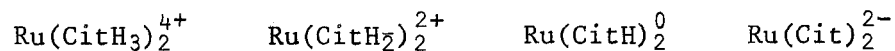
- L'acide citrique en excès avec ses 4 formes:



- Le ruthénium en excès avec ses formes hydroxylées:



- et tous les complexes acides possibles:



dont les  $p_k$  sont à déterminer.

La quantitativité de la réaction et le nombre d'espèces ioniques présentes rendent illusoirs les déterminations des constantes de formation et d'acidité des complexes par pH-métrie. En outre, aucune concentration n'est mesurable directement, si bien que toutes les conclusions seraient déduites d'une seule mesure de pH.

FIGURE 18

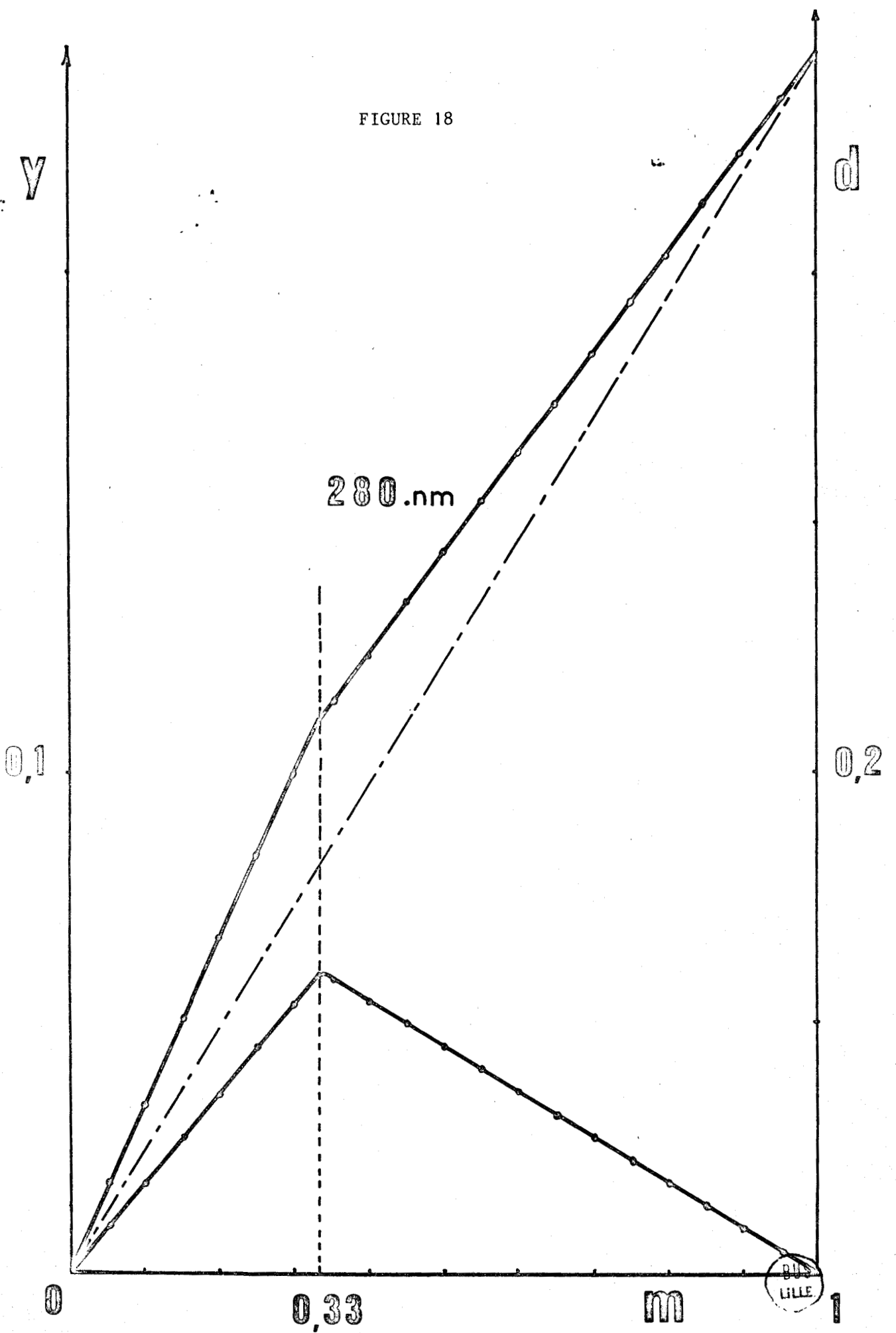
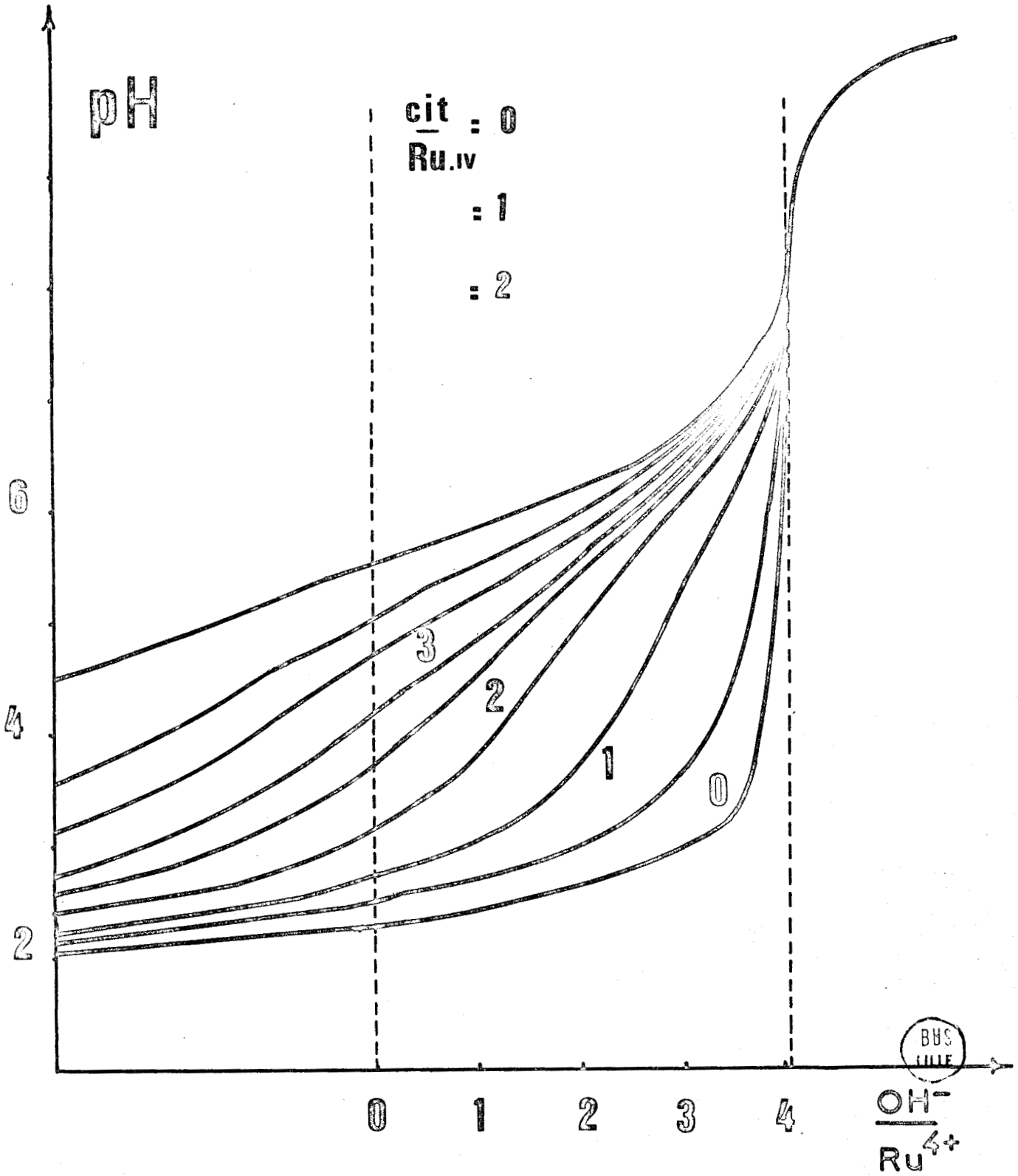


FIGURE 19



D'autre part, la formation de composés polynucléaires est fort probable dans l'intervalle de pH 4 - 9, ce qui impose l'emploi de méthodes analytiques complexes (méthode de la surface potentiométrique, par exemple).

La valeur du pH initial des solutions permet cependant de déterminer le rapport Cit/Ru entrant dans le complexe. La brusque variation du pH pour le rapport Cit/Ru = 2 n'est explicable que par l'existence d'un complexe RuIV(Cit)<sub>2</sub> ce qui est bien en accord avec l'étude spectrophotométrique. L'observation des courbes de titrages montre, en outre, la participation des ions OH<sup>-</sup> à la formation des complexes; En effet, on devrait observer un saut vers les pH alcalins quand tout l'acide excédentaire est consommé. En ce point, tous les ions Cit<sup>3-</sup> seraient libérés de l'acide CitH<sub>3</sub> et, dès lors, aucune espèce ne devrait subsister en solution. Le saut de pH n'est, en fait, observé qu'après addition de quatre équivalents de soude supplémentaires, ce qui tend à montrer qu'il existe aussi des formes complexes du type  $[\text{RuIV}(\text{Cit})_2(\text{OH})_n]$ .

Il est possible de déterminer le nombre des espèces acides du complexe RuIV - Cit. A cet effet, la variation des spectres d'absorption U.V. du complexe est suivie en fonction du pH pour un rapport Cit/Ru donné: ici, Cit/Ru = 100, donc en présence d'un excès important en ions citrate.

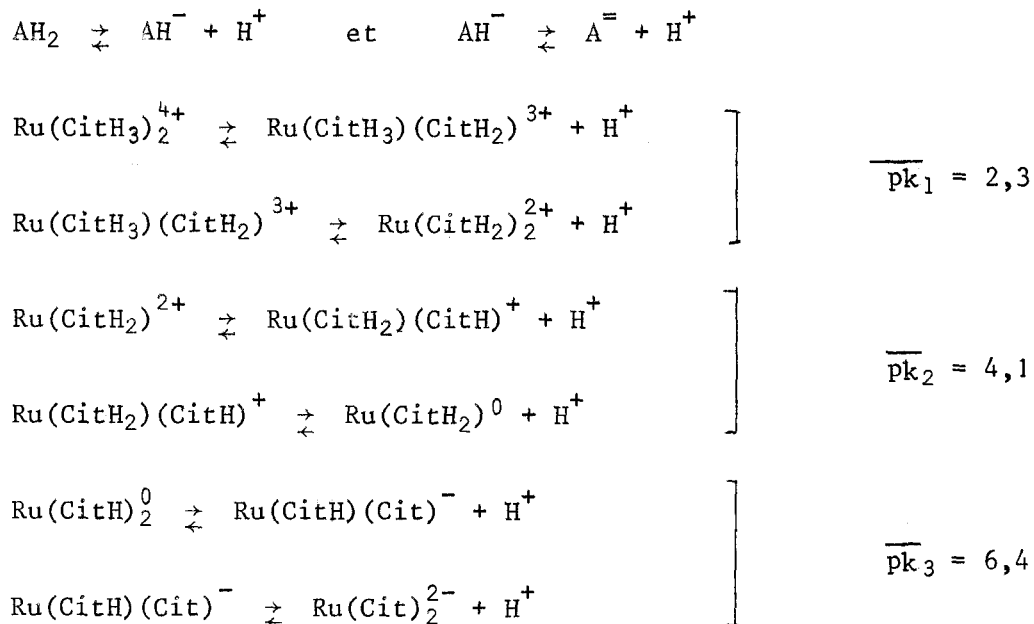
Les spectres d'absorption U.V. varient notablement en fonction du pH et peuvent se classer en trois familles:

- 1- Dans la zone de pH 1 - 3 (Fig 20)
- 2- Dans la zone de pH 3 - 5 (Fig 21)
- 3- Dans la zone de pH 5 - 8 (Fig 22)

La courbe  $d(435\text{nm}) = f(\text{pH})$  (Fig 23) présente trois points d'inflexion caractéristiques pour pH 6,4 - 4,1 - 2,3, ce qui indique la présence en solution de quatre espèces ioniques du complexe RuIV - Cit. Il est difficile d'attribuer une formule exacte à ces formes. En effet, au fur et à mesure que le pH augmente, le complexe libère des ions H<sup>+</sup> ou consomme des ions OH<sup>-</sup> sans qu'il soit possible de trancher entre ces deux possibilités qui coexistent probablement. Toutefois, il est possible de donner une interprétation raisonnable des faits expérimentaux: à un pH relativement bas (2 à 7), les quatre espèces ioniques du complexe Ru(Cit)<sub>2</sub> sont attribuées à  $\text{Ru}(\text{CitH}_3)_2^{4+}$   $\text{Ru}(\text{CitH}_2)_2^{2+}$   $\text{Ru}(\text{CitH})_2^0$   $\text{Ru}(\text{Cit})_2^{2-}$ .

Les pH correspondant aux points d'inflexion sur la courbe  $d(435)=f(\text{pH})$  renseignent sur la valeur des pk d'acidité de ces différentes formes. Ce sont en réalité des pk moyens entre ces espèces et les complexes mixtes peu stables: en

effet, les constantes d'acidité des polyacides sont généralement nettement différentes ( $\Delta pK \simeq 5$ ) quand les groupes OH sont liés à un même atome comme dans  $H_3PO_4$ . Par contre, quand les groupes sont très éloignés, les acidités deviennent très proches ou même identiques et on ne mesure plus alors qu'un pK moyen correspondant aux réactions:



## B - COMPLEXE CITRIQUE DU RUTHENIUM III

L'étude de la complexation du ruthénium III par les ions citrate est tout à fait semblable à celle du ruthénium IV; pourtant, il a été possible, dans ce cas, d'étudier quantitativement la cinétique de complexation, la réaction, très lente, permettant certaines approximations.

### B<sub>1</sub> - Etude Cinétique

A une quantité de  $Ru^{3+}$  introduite sous faible volume est ajouté de l'acide citrique en gros excès; le pH est ajusté à 1,88. Le rapport  $|H_3Cit|/Ru$  étant très grand  $|Ru^{3+}| = 7,8 \cdot 10^{-4}$  mole/litre et  $0,2M < H_3Cit < 0,02M$  la concentration en  $H_3Cit$  peut être considérée comme constante.

FIGURE 20

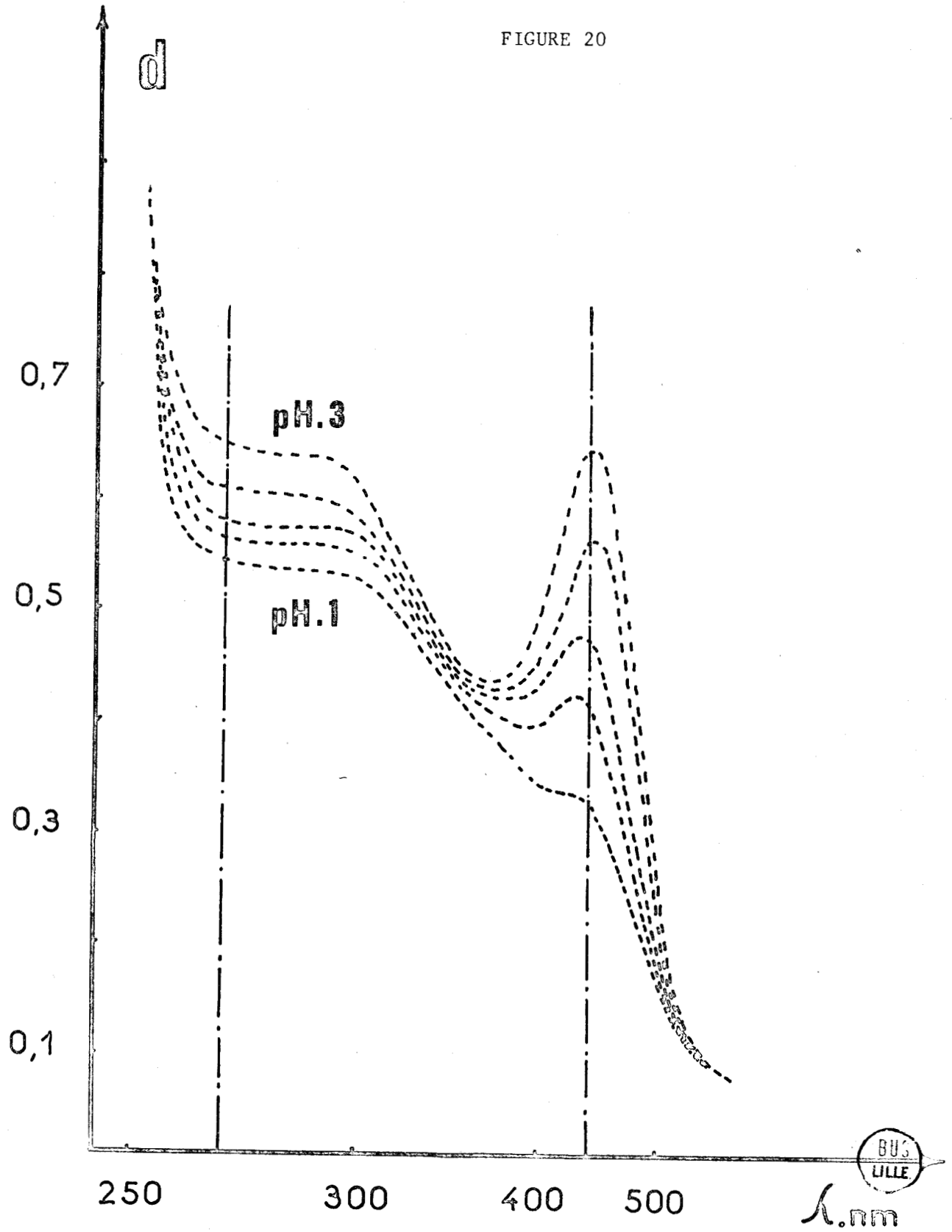


FIGURE 21

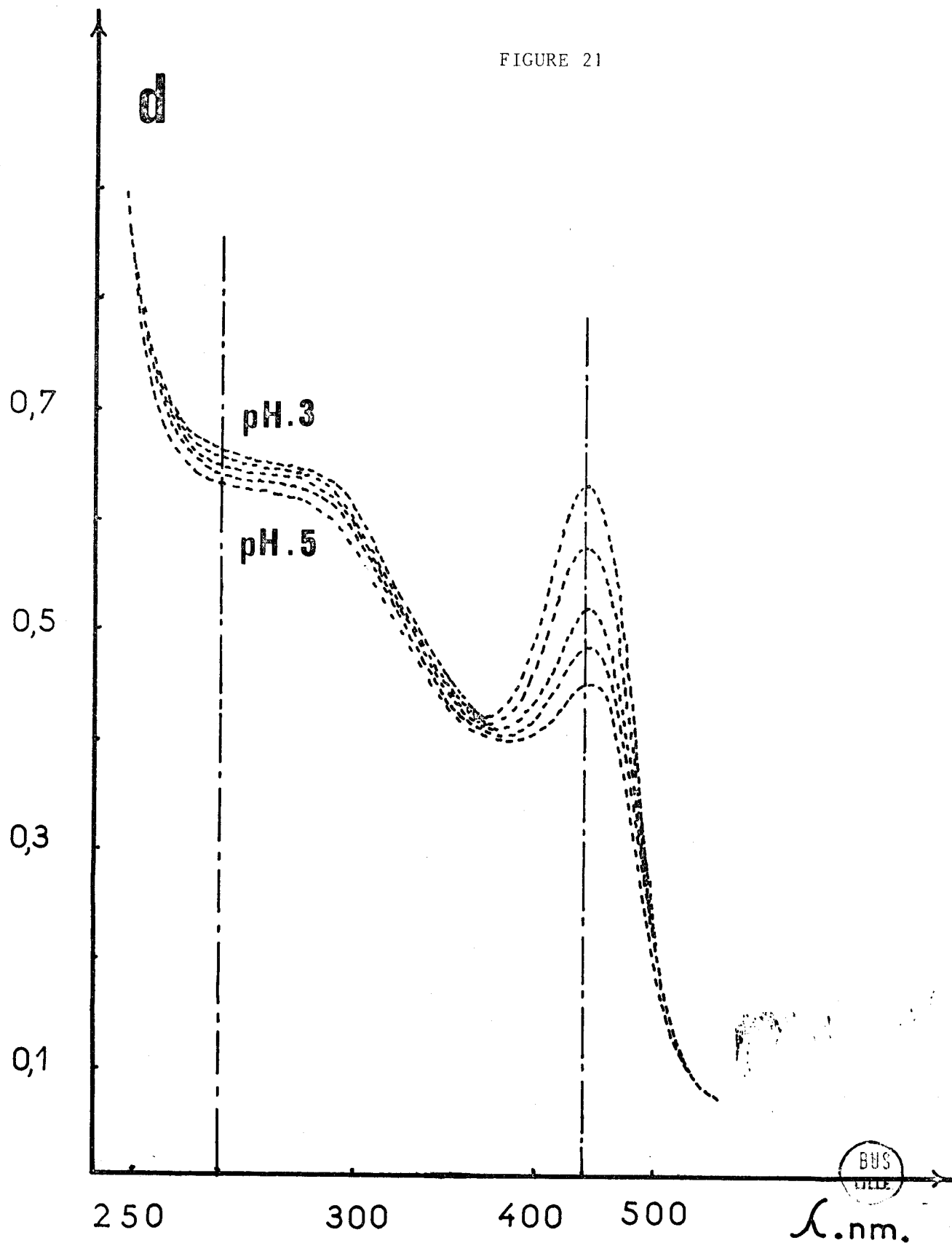


FIGURE 22

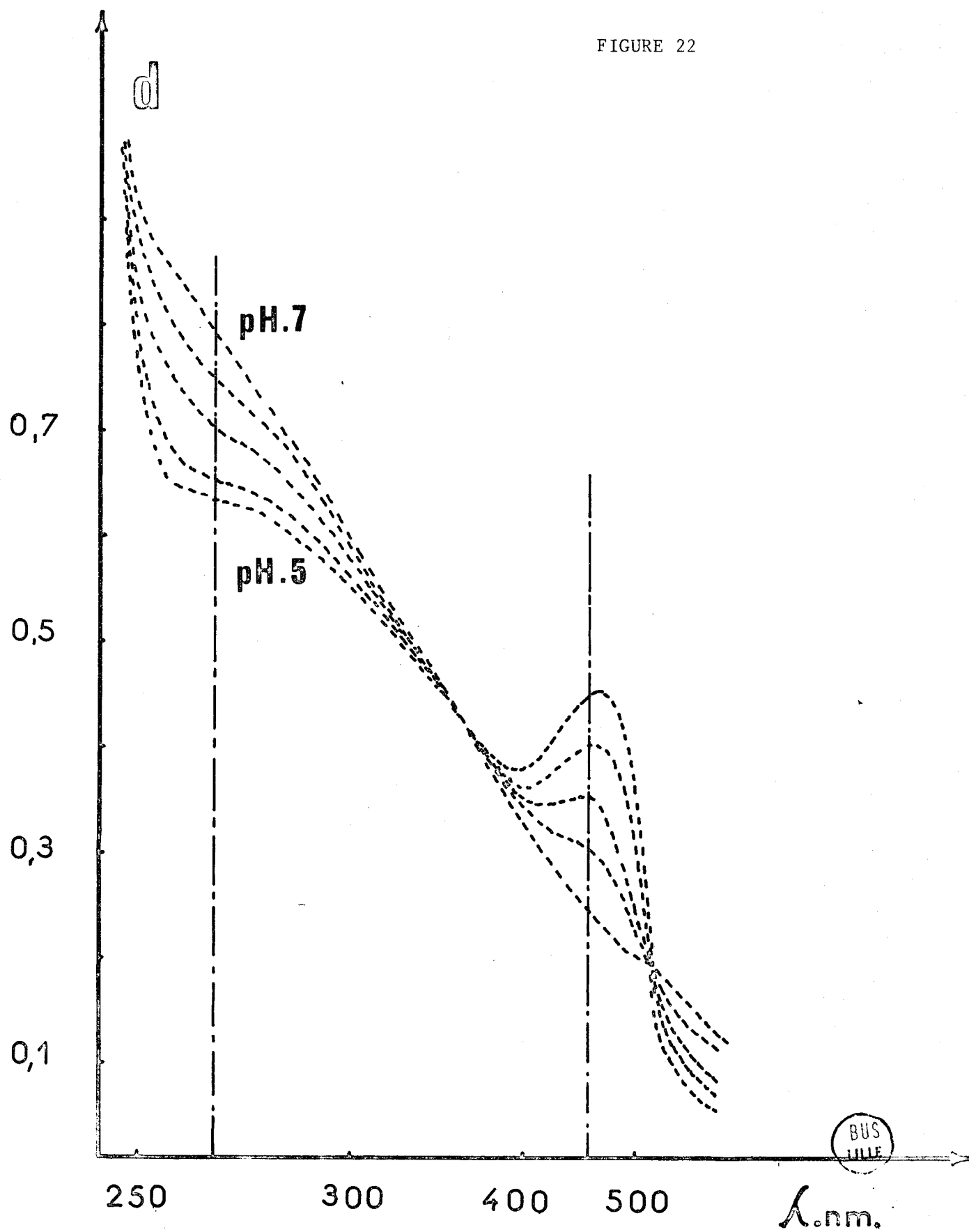
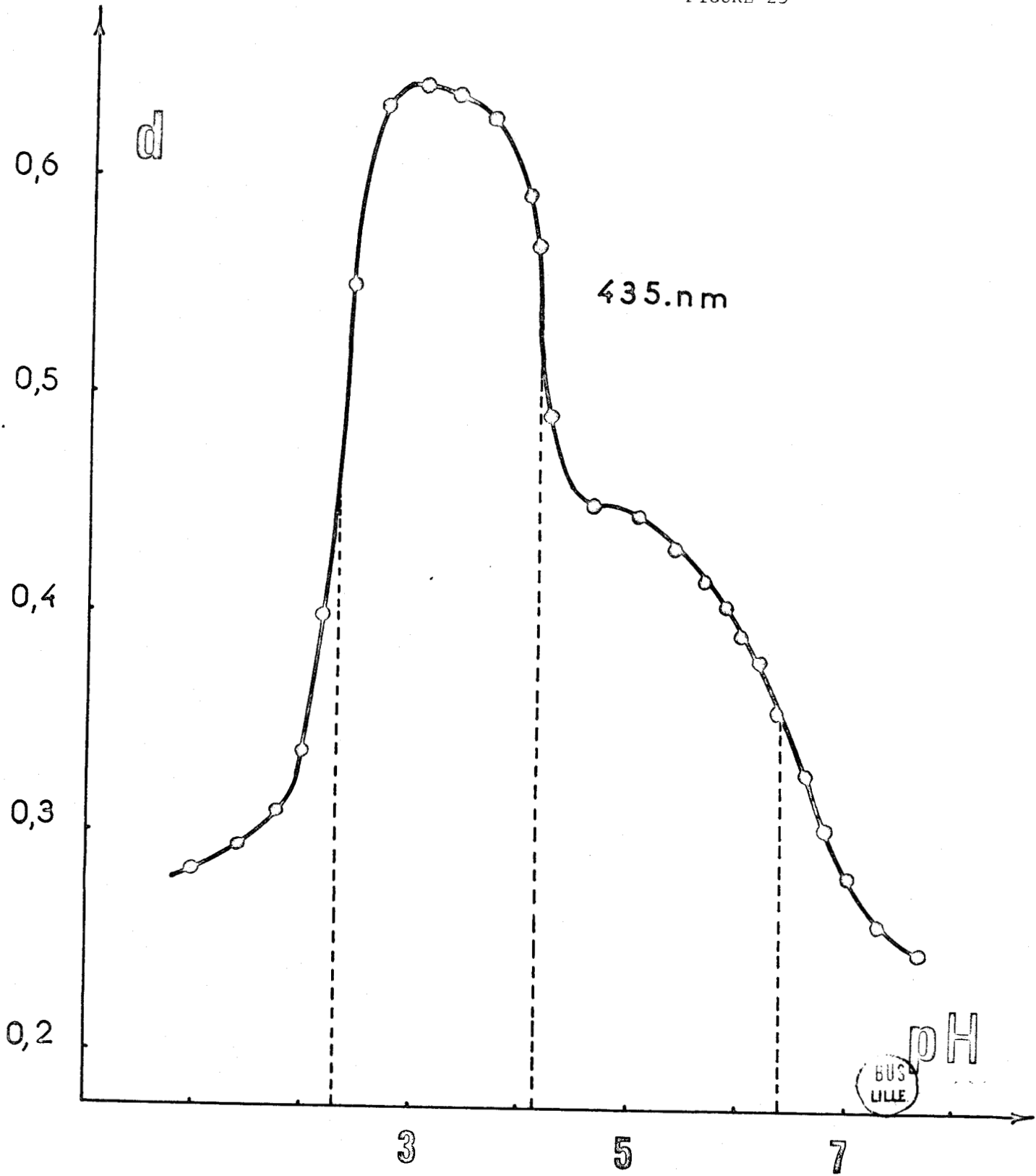




FIGURE 23



La variation de densité optique à 480nm est suivie en fonction du temps, à la température de 28°C. Le faisceau de courbes obtenu présente comme asymptote la droite  $d = d_{\infty}$ .

La loi de Lambert-Beer s'écrit, à un instant donné:

$$\frac{d}{l} = \varepsilon_1 C_1 + \varepsilon_2 C_2$$

avec

$C_1 + C_2 = C_0$  concentration initiale en ruthénium

$C_1 = C_0(1 - X)$  concentration en ruthénium libre

$\varepsilon_1$ : coefficient d'absorption moléculaire de  $\text{Ru}^{3+}$  à 480nm

$C_2 = C_0 X$  concentration en complexe

$\varepsilon_2 = \frac{d_{\infty}}{l C_0}$  coefficient d'absorption moléculaire du complexe à 480nm

$\bar{\varepsilon} = \frac{d}{l C_0}$  coefficient d'absorption moléculaire moyen de la solution

Par suite:

$$\bar{\varepsilon} = (1 - X) \varepsilon_1 + \varepsilon_2 X \quad \text{ou encore} \quad X = \frac{\bar{\varepsilon} - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}$$

D'une façon générale, la loi cinétique peut se mettre sous la forme:

$$-\frac{d|\text{Ru}^{3+}|}{dt} = k |\text{CitH}_3|^m |\text{Ru}^{3+}|^n$$

Comme  $|\text{CitH}_3| = \text{constante}$  pour chaque essai, on peut poser

$$k |\text{CitH}_3|^m = k' \quad -\frac{d|\text{Ru}^{3+}|}{dt} = k' |\text{Ru}^{3+}|^n$$

Pour une réaction du premier ordre par rapport à  $\text{Ru}^{3+}$ , c'est à dire pour  $n = 1$ , l'équation différentielle précédente s'intègre facilement:

$$\text{Log} \frac{C_0}{|\text{Ru}^{3+}|} = k' t$$

soit:

$$\text{Log}(1 - X) = -k' t$$

ou encore:

$$X = 1 - e^{-k' t}$$

équation qui est vérifiée expérimentalement (Fig 24). La réaction est donc du

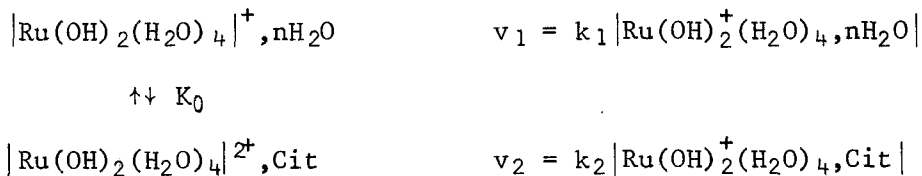
premier ordre par rapport au ruthénium. L'ordre par rapport au complexant peut être déterminé au moyen de la courbe  $\log k' = f(\log |\text{CitH}_3|)$

$$\log k' = \log k + m \log |\text{CitH}_3|$$

dont la pente est égale à 1. La réaction est donc d'ordre 1 par rapport aux ions citrate.

En fait, le phénomène est très complexe. Pour s'en rendre compte, portons  $k'$  en fonction de  $|\text{CitH}_3|$  (Fig 25). C'est une courbe quasi linéaire, mais qui ne passe pas par l'origine. C'est une constatation fréquente dans l'étude des cinétiques de complexation qui sont des réactions de substitutions entre les ions complexants et les molécules d'eau du complexe aquo  $|\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6|^{3+}$ .

Dans notre cas, pour interpréter la cinétique de réaction, il faut admettre implicitement la formation préalable d'un complexe à sphère externe, en équilibre avec l'ion aquo, avec une vitesse très grande.



$K_0$ : constante de formation du complexe à sphère externe.

Il en résulte que chaque forme de substrat (ion aquo ou complexe à sphère externe) réagit à une vitesse qui lui est propre suivant une loi du premier ordre.

Quelle que soit la nature des produits formés, la vitesse de disparition du substrat est donnée par la somme des deux équations de vitesse:

$$v = k_1 |\text{Ru}(\text{OH})_2^+(\text{H}_2\text{O})_4, n\text{H}_2\text{O}| + k_2 |\text{Ru}(\text{OH})_2^+(\text{H}_2\text{O})_4, \text{Cit}|$$

Tenant compte qu'à tout moment, les deux formes composant le substrat sont liées par le prééquilibre rapide de constante  $K_0$ , la loi de vitesse est exprimée par

$$-\frac{d|\text{Ru}^{3+}|}{dt} = \frac{k_1 + k_2 K_0 |\text{Cit}|}{1 + K_0 |\text{Cit}|} |\text{Ru}^{3+}|$$

loi du premier ordre par rapport au ruthénium vérifiée expérimentalement, avec

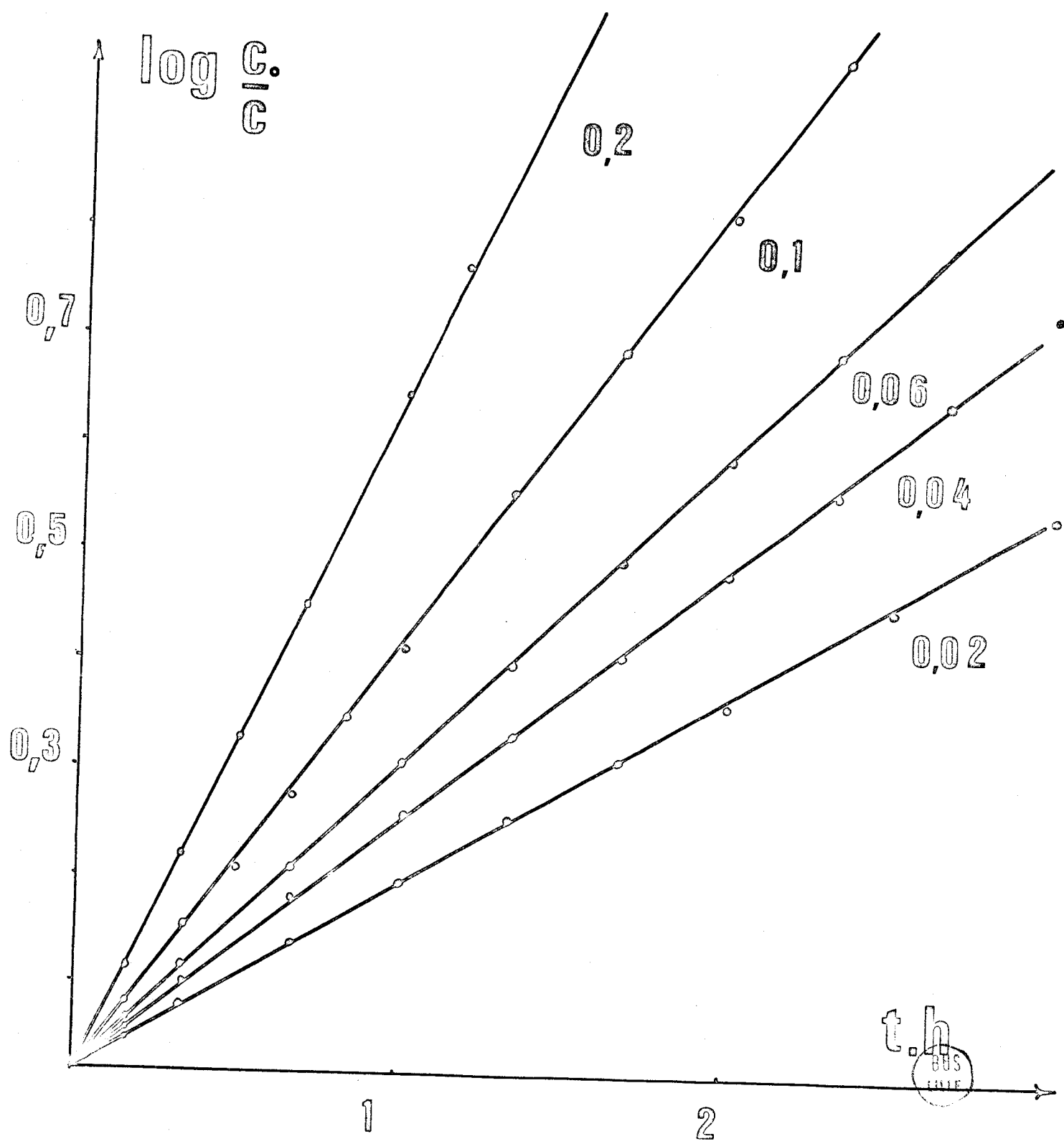


FIGURE 24

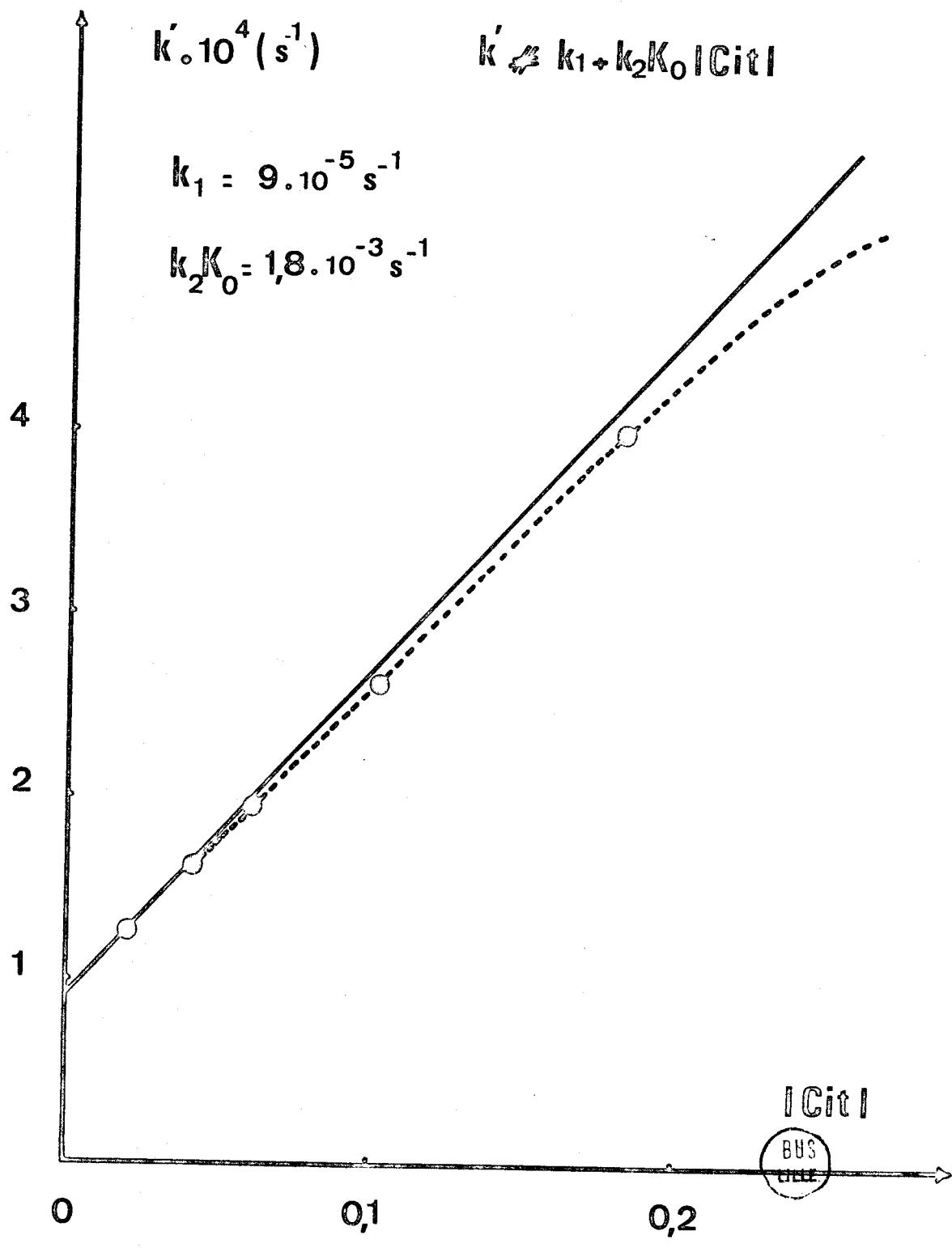


FIGURE 25

$$k' = \frac{k_1 + k_2 K_0 |\text{Cit}|}{1 + K_0 |\text{Cit}|}$$

Dans un certain intervalle de concentration,  $k' \neq k_1 + k_2 K_0 |\text{Cit}|$ ; c'est la fonction observée expérimentalement. Aux concentrations élevées en ions citrate, la courbe (Fig 25) s'incurve effectivement mais ne tend pas vers une limite mesurable

$$k_1 = 9.10^{-5} \text{s}^{-1}$$

$$k_2 K_0 = 1,8.10^{-3} \text{s}^{-1} \text{l.mole}^{-1}$$

De cette étude, il ressort que l'influence de la concentration de  $|\text{Cit}|$  sur la vitesse de disparition du substrat n'est pas lié à la molécularité de la substitution (que l'on devra donc étudier par d'autres méthodes), mais provient uniquement d'un changement dans la distribution du substrat entre deux formes de réactivité différente.

Nous avons fixé à priori un paramètre important, le pH. L'acidité du milieu a une influence, non seulement sur la proportion des formes ioniques de l'acide citrique, mais aussi sur la constante  $k_1$ . Ce comportement est expliqué par la formation de la base conjuguée  $|\text{Ru}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_4|^+$  qui joue un rôle important dans la cinétique en raison de sa grande réactivité.

La cinétique de complexation du ruthénium III par les ions citrate présente un mécanisme bimoléculaire qui évolue aux concentrations élevées en citrate en un mécanisme unimoléculaire.

Cette étude a permis de connaître le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre de réaction vrai; toutefois, une élévation de température accélère notablement cette réaction, sans qu'il y ait à craindre de réduction.

### B<sub>2</sub> - Etude Spectrophotométrique

Pour déterminer la molécularité de la complexation la méthode des variations continues est encore applicable moyennant les conditions suivantes:

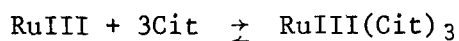
- L'étude doit se faire à un pH constant et bas, 1,88, pour éviter la précipitation de l'hydroxyde  $\text{Ru}(\text{OH})_3$

- La concentration expérimentale  $C_0$  doit être supérieure à  $10^{-2} \text{mole/l}$ .

$$C_0 = |\text{Ru}^{3+}| + |\text{H}_3\text{Cit}| > 10^{-2} \text{mole/l}$$

sinon la réaction n'est pas décelable; de plus, pour que l'équilibre soit atteint rapidement, il est nécessaire d'accélérer la réaction par chauffage.

La figure 26 montre l'existence d'un composé pour Cit/Ru = 3. L'interaction de H<sub>3</sub>Cit et de Ru<sup>3+</sup> peut se traduire par l'équation suivante:



La réaction n'est pas quantitative à ces concentrations. On peut atteindre la constante de formation conditionnelle au pH 1,88 et à la force ionique I = 0,2 à partir de la fonction Y = f(m).

La constante conditionnelle de formation s'écrit:

$$K_3 = \frac{|\text{Ru}(\text{Cit})_3|}{|\text{RuIII}| |\text{Cit}|^3}$$

soit, en l'exprimant en fonction de m, C, α:

$$K_3 = \frac{(1 - \alpha)}{\alpha C_0 (1 - 4m + 3\alpha m)^3} \quad \text{pour } m < \frac{1}{4}$$

$$K = \frac{64}{27} \frac{(1 - \alpha)}{\alpha^3 C_0^3 (4m + \alpha - 1)} \quad \text{pour } m > \frac{1}{4}$$

Sur tout l'intervalle de m où α est mesurable expérimentalement, la valeur de K<sub>3</sub> est constante aux erreurs expérimentales près.

$$K_3 = 2,5 \cdot 10^8 \quad ; \quad \text{constante conditionnelle de formation du complexe RuIII}(\text{Cit})_3.$$

### B<sub>3</sub> - Etude pHmétrique

Nous avons déterminé, comme pour le complexe citrique du ruthénium IV le pH de solutions contenant un rapport donné Cit/RuIII (Fig 27) au cours de la neutralisation par la soude. La multiplicité des formes ioniques présentes en solution rend aléatoire toute détermination des constantes de formation et d'acidité par des méthodes potentiométriques. La valeur du pH initial permet toutefois, dans ce cas, de déterminer le rapport Cit/RuIII entrant dans le complexe. La courbe pH initial = f(Cit/RuIII) montre un point d'inflexion pour Cit/RuIII = 3, ce qui confirme l'étude spectrophotométrique.

FIGURE 26

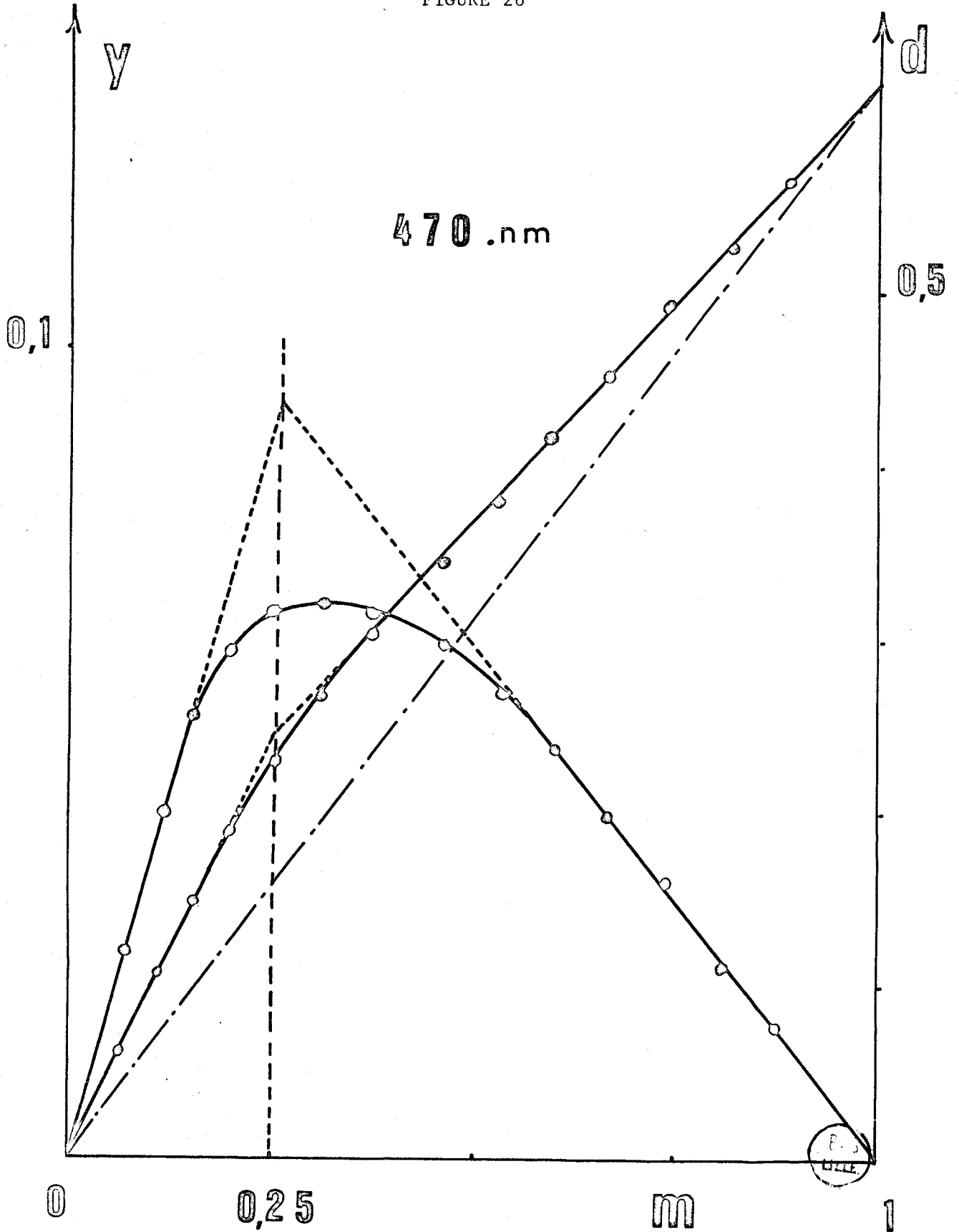
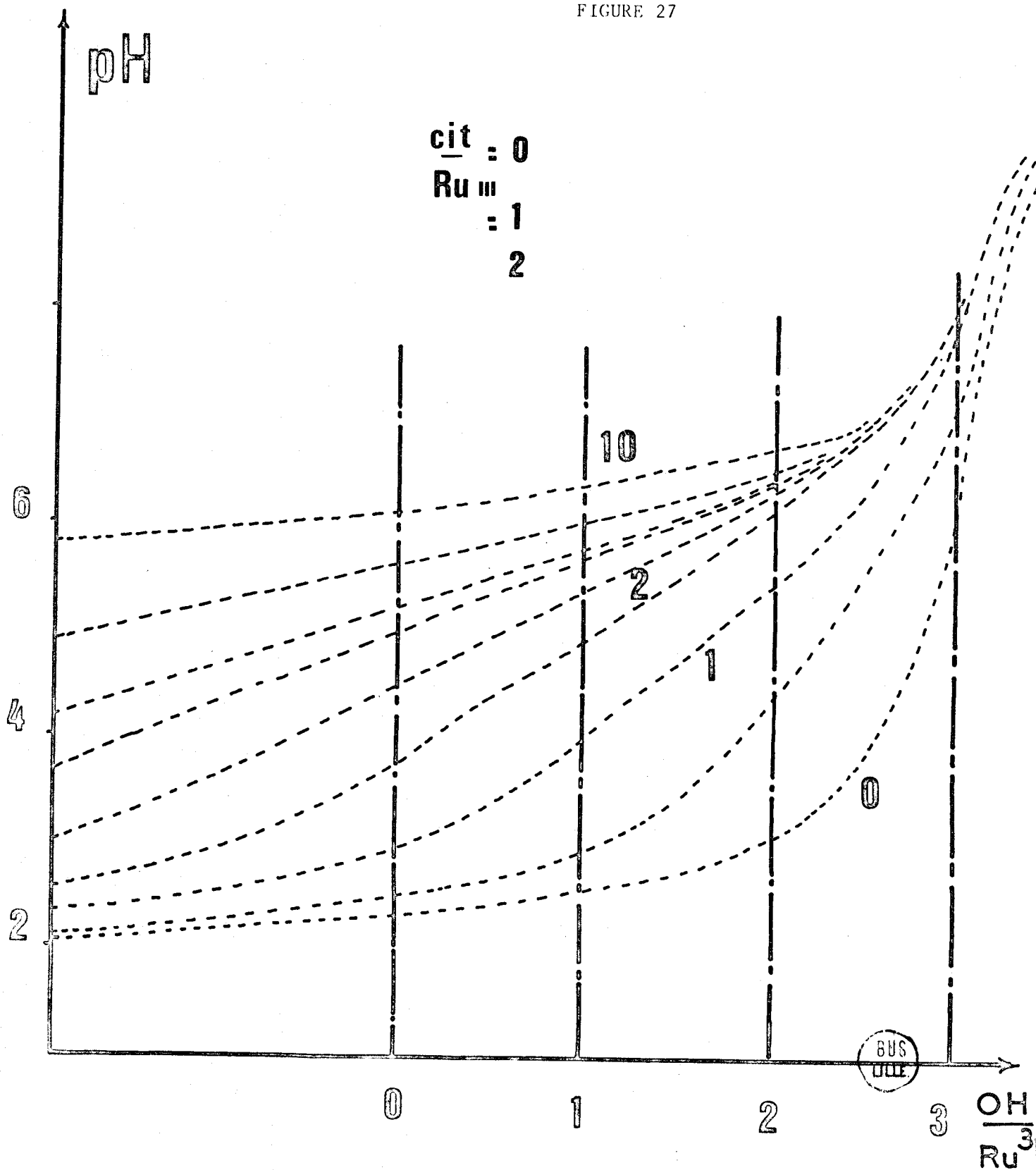




FIGURE 27



Au cours de la neutralisation apparaissent des phénomènes identiques à ceux du complexe citrique - FeIII. En effet, même pour une faible proportion de complexant, l'hydroxyde ne précipite plus, sauf près du point d'équivalence. Le citrate aurait un effet peptisant sur l'hydroxyde Ru(OH)<sub>3</sub>.

Comme dans le cas du complexe citrique du ruthénium IV, il est possible de déterminer le nombre d'espèces acides du complexe RuIII - Cit à partir de la courbe  $d = f(\text{pH})$  tracée pour un rapport Cit/Ru = 100 (Fig 28).

Les courbes  $d(275)$  et  $d(350) = f(\text{pH})$  (Fig 29) montrent deux points d'inflexion caractéristiques pour  $\text{pH} = 3,8$  et  $6,0$  et par conséquent, la présence prédominante de trois espèces ioniques du complexe RuIII - Cit que l'on peut attribuer à:  $\text{Ru}(\text{CitH}_2)_3^0$ ;  $\text{Ru}(\text{CitH})_3^{3-}$ ;  $\text{Ru}(\text{Cit})_3^{6-}$ . En outre les  $\text{pH}$  des points d'inflexion correspondent aux  $\overline{\text{pk}}$  moyens des différentes formes acides peu stables existant entre ces trois formes principales:  $\overline{\text{pk}}_2 = 3,8$   $\overline{\text{pk}}_3 = 6,0$

### C - COUPLE OXYDO-REDUCTEUR RuIII/RuIV EN MILIEU ACIDE CITRIQUE

La vérification de la loi de Nernst:

$$E = E_0 + 0,058 \log \frac{|\text{RuIV}(\text{Cit})_2|}{|\text{RuIII}(\text{Cit})_3|}$$

s'opère de la façon suivante:

$\text{Ru}^{3+}$  et  $\text{Ru}^{4+}$  sont mélangés de façon que la somme des concentrations reste constante:

$$|\text{Ru}^{3+}| + |\text{Ru}^{4+}| = 10^{-3} \text{mole/litre}$$

et

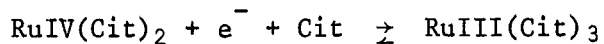
$$10^{-2} < \frac{|\text{Ru}^{4+}|}{|\text{Ru}^{3+}|} < 10^2$$

en milieu citrique  $10^{-1}$  mole/litre, le  $\text{pH}$  restant fixé à 1,88.

Le potentiel, mesuré avec une électrode de platine par rapport à une électrode au calomel - KCl saturé, est porté en fonction de  $\log \frac{|\text{Ru}^{4+}|}{|\text{Ru}^{3+}|}$  introduit.

La figure 30 représente  $E = f\left(\log \frac{|\text{RuIV}(\text{Cit})_2|}{|\text{RuIII}(\text{Cit})_3|}\right)$  à pH=1,88.

La courbe montre ainsi entre quelles limites de concentrations le système agit réversiblement à l'électrode de platine suivant:



La pente de la courbe est de 0,058 par unité de  $\log|\text{RuIV}|/|\text{RuIII}|$  lorsque  $-0,7 < \log|\text{RuIV}|/|\text{RuIII}| < 0,7$ . Au dessous de 0,7, la vitesse de réaction à l'électrode devient négligeable. Le potentiel  $E_0$  est un potentiel conditionnel qui dépend, bien entendu, du pH et de la concentration totale en citrate.



FIGURE 28

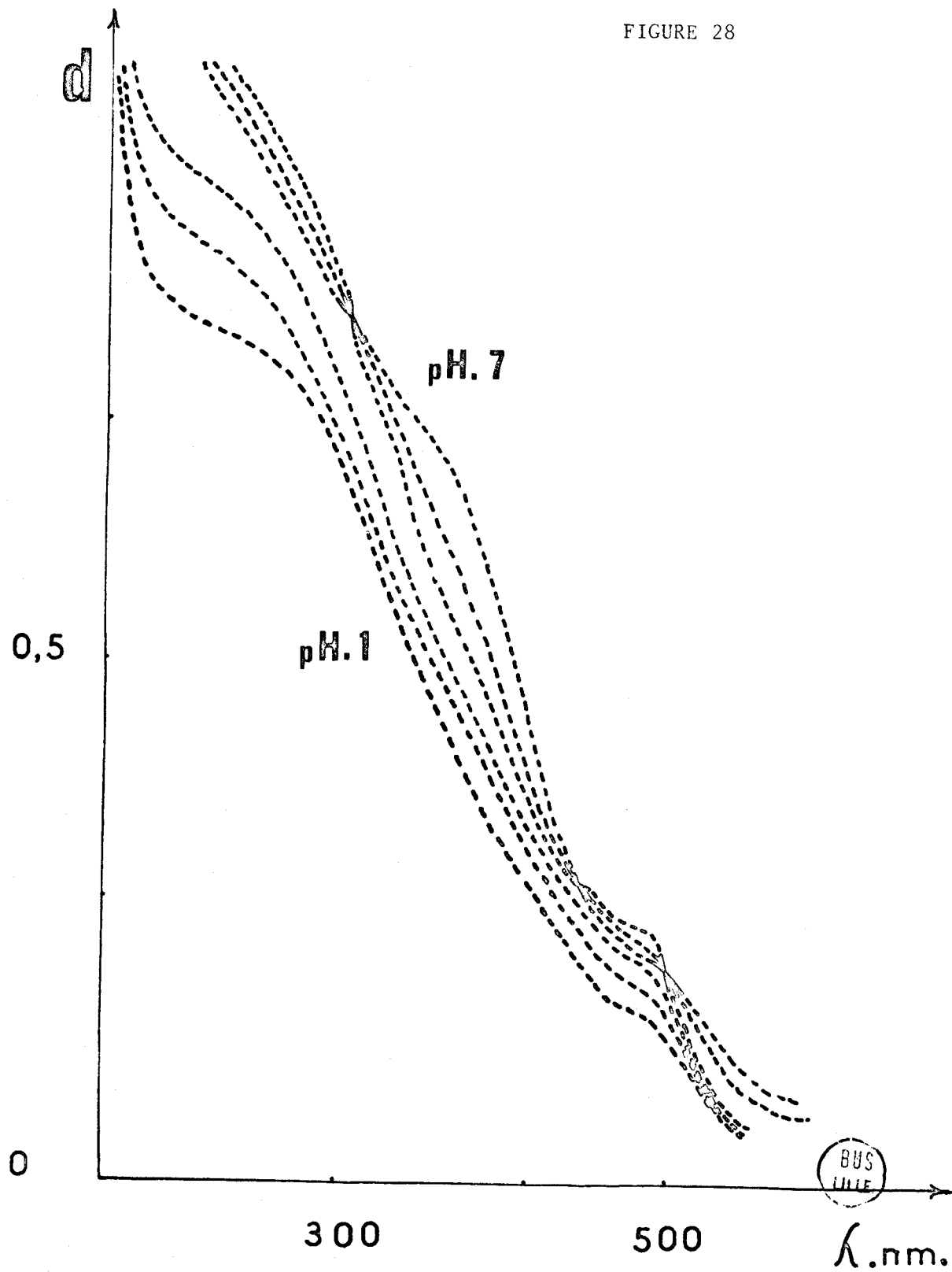
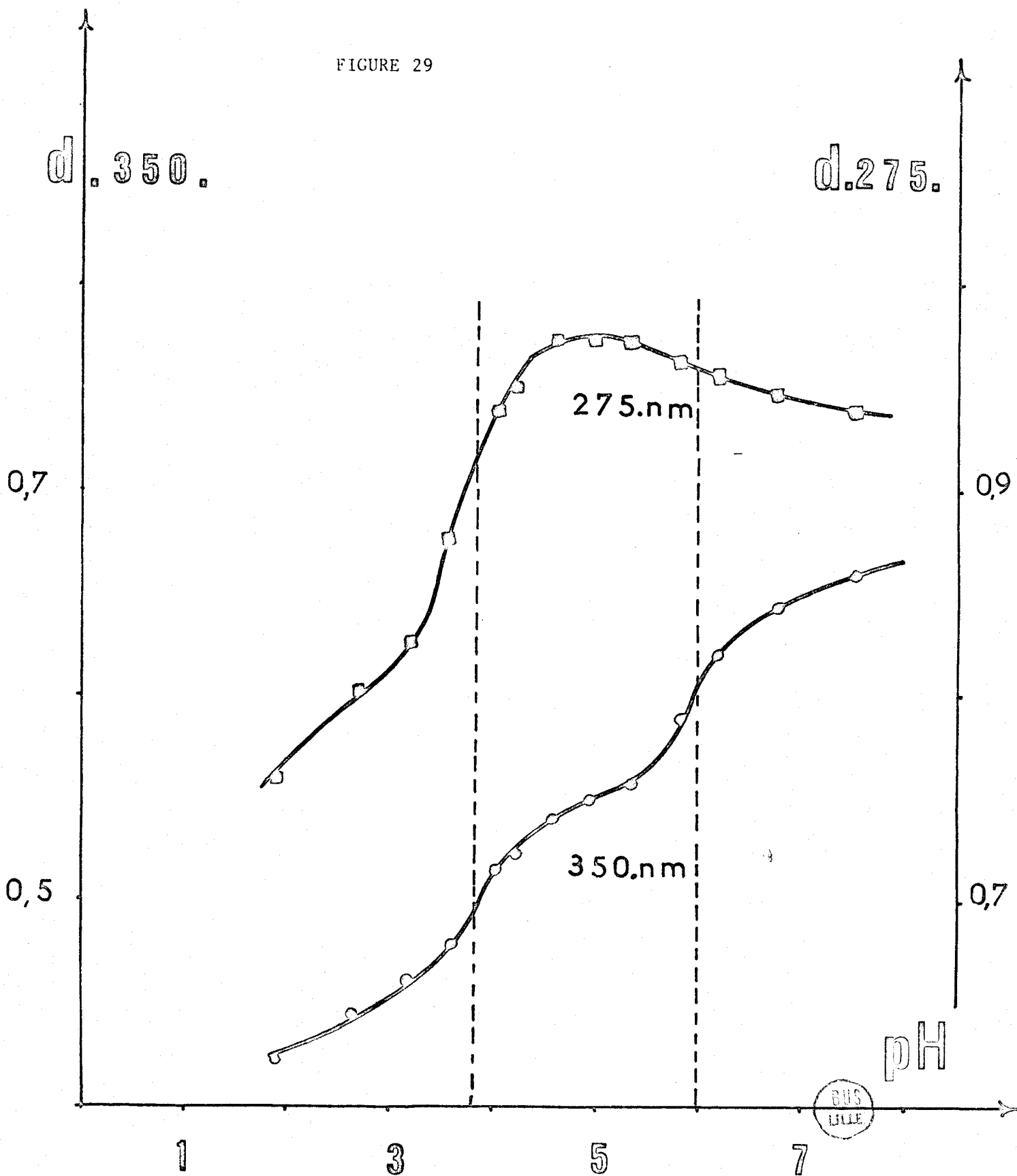


FIGURE 29



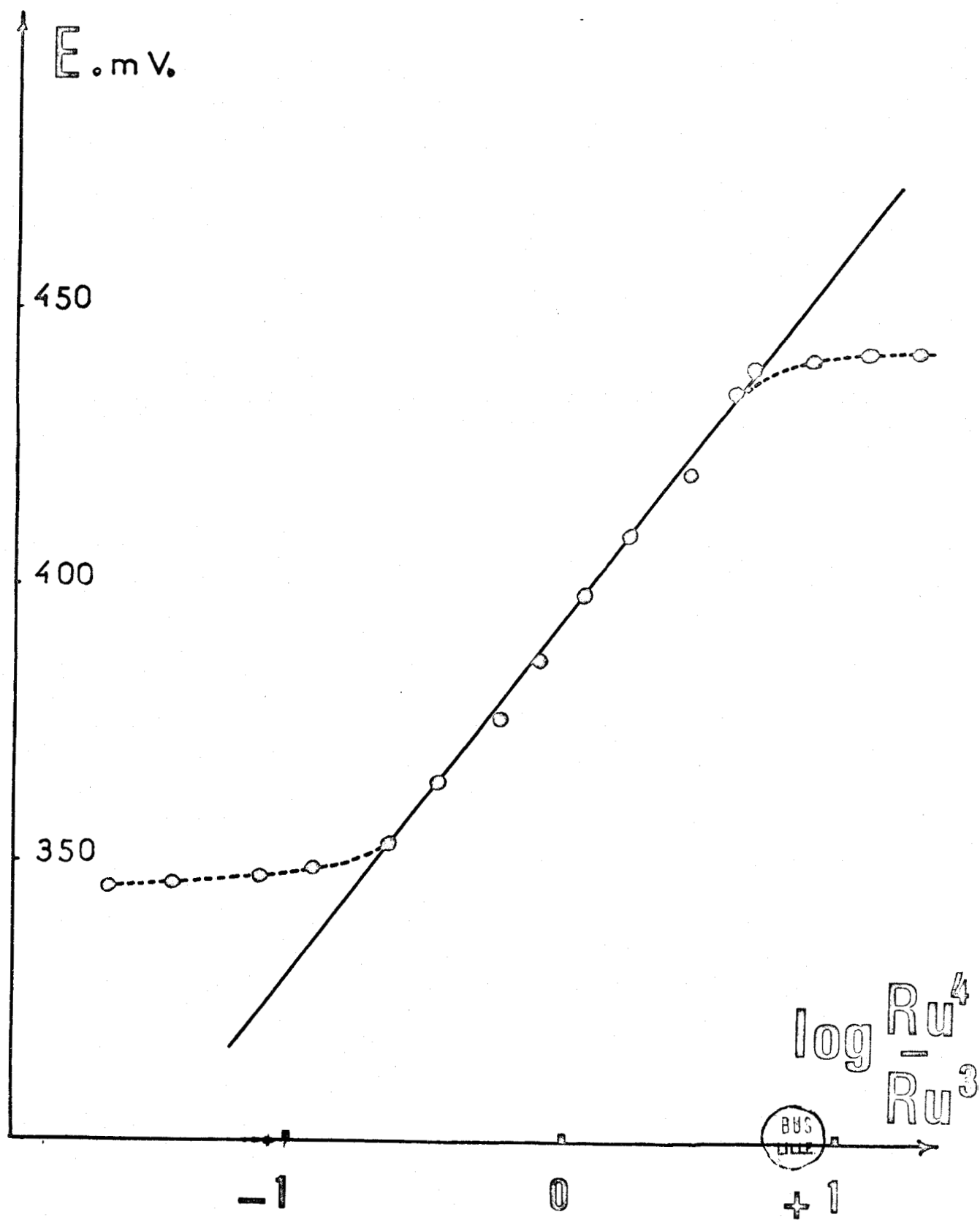


FIGURE 30

COMPLEXES OXALIQUES DE L'ION RUTHENIUM Ru<sup>+</sup>

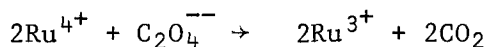
CHARONNAT (36) a préparé à l'état cristallisé  $K_3Ru(C_2O_4)_3 \cdot 9H_2O$  à partir du chlorosel de ruthénium et d'oxalate neutre.

MESARIC et BRANICA (34) ont étudié la complexation de  $RuO_4$  par les ions oxalate surtout à des fins analytiques; la réaction de complexation est toujours perturbée par les réactions de réduction de  $RuO_4$  par les ions  $C_2O_4^{--}$ .

WAGNEROVA (37) a repris l'étude de MESARIC et BRANICA par polarographie, mais toujours en utilisant comme produit de départ le tétr oxyde de ruthénium.

Il nous a paru intéressant de reprendre ces travaux par des méthodes directes d'analyse: spectrophotométrie, pHmétrie,..... et de suivre de façon systématique la complexation de  $Ru^{III}$  par les ions oxalate en s'affranchissant des réductions parasites.

Les complexes oxaliques du ruthénium IV n'ont pu être mis en évidence dans les conditions expérimentales. En effet,  $Ru^{4+}$  est réduit rapidement par les ions  $C_2O_4^{--}$  selon la réaction:



A - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

La réaction  $Ru^{3+} - C_2O_4^{--}$  présente une cinétique semblable à celle de la réaction  $Ru^{3+} -$  ions citrate.

L'addition d'acide oxalique à une solution de  $Ru^{3+}$  suivie par spectrophotométrie donne une déformation des spectres d'absorption U.V. (Fig 31). Le spectre du complexe le plus riche en ions oxalate présente deux maxima d'absorption à 370nm et 470nm.

La courbe des variations continues peut être obtenue moyennant les conditions habituelles:

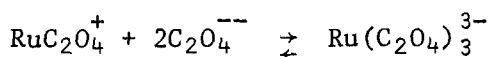
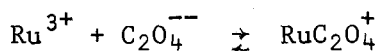
- pH constant = 1,88
- Emploi de concentrations élevées:

$$C_0 = [\text{Ru}^{3+}] + [\text{C}_2\text{O}_4^{--}] > 10^{-2} \text{mole/l}$$

En effet, en deçà de cette concentration la vitesse de réaction devient très lente, même à 60°C.

La courbe de la figure 32 présente deux cassures pour  $m = 1/4$  et  $m = 1/2$ . Dans ce cas, les réactions sont quantitatives et les deux cassures prouvent l'existence de deux composés: un composé 1/1 et un composé 1/3.

Les réactions peuvent s'interpréter par:



Les constantes de formation de ces complexes ne pouvant s'obtenir par spectrophotométrie, il a fallu faire appel à une autre technique.

## B - ETUDE PHMETRIQUE

Comme dans le cas des complexes citriques, le pH de solutions contenant un rapport donné  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}/\text{Ru}^{3+}$  est déterminé au cours de la neutralisation par la soude (Fig 33). Même pour un faible rapport  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}/\text{Ru}^{3+}$ , l'hydroxyde précipite mal et présente un aspect colloïdal; à mesure de l'addition de soude un précipité finement divisé apparaît, qui coagule après le point d'équivalence.

Lors de l'addition d'ions  $\text{OH}^-$  à la solution (Fig 33) il y a tout d'abord neutralisation de l'acidité libre puis précipitation de  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  due à la destruction du complexe. Il est nécessaire toutefois d'attendre une demi-heure entre chaque pointé pour que l'équilibre s'établisse.



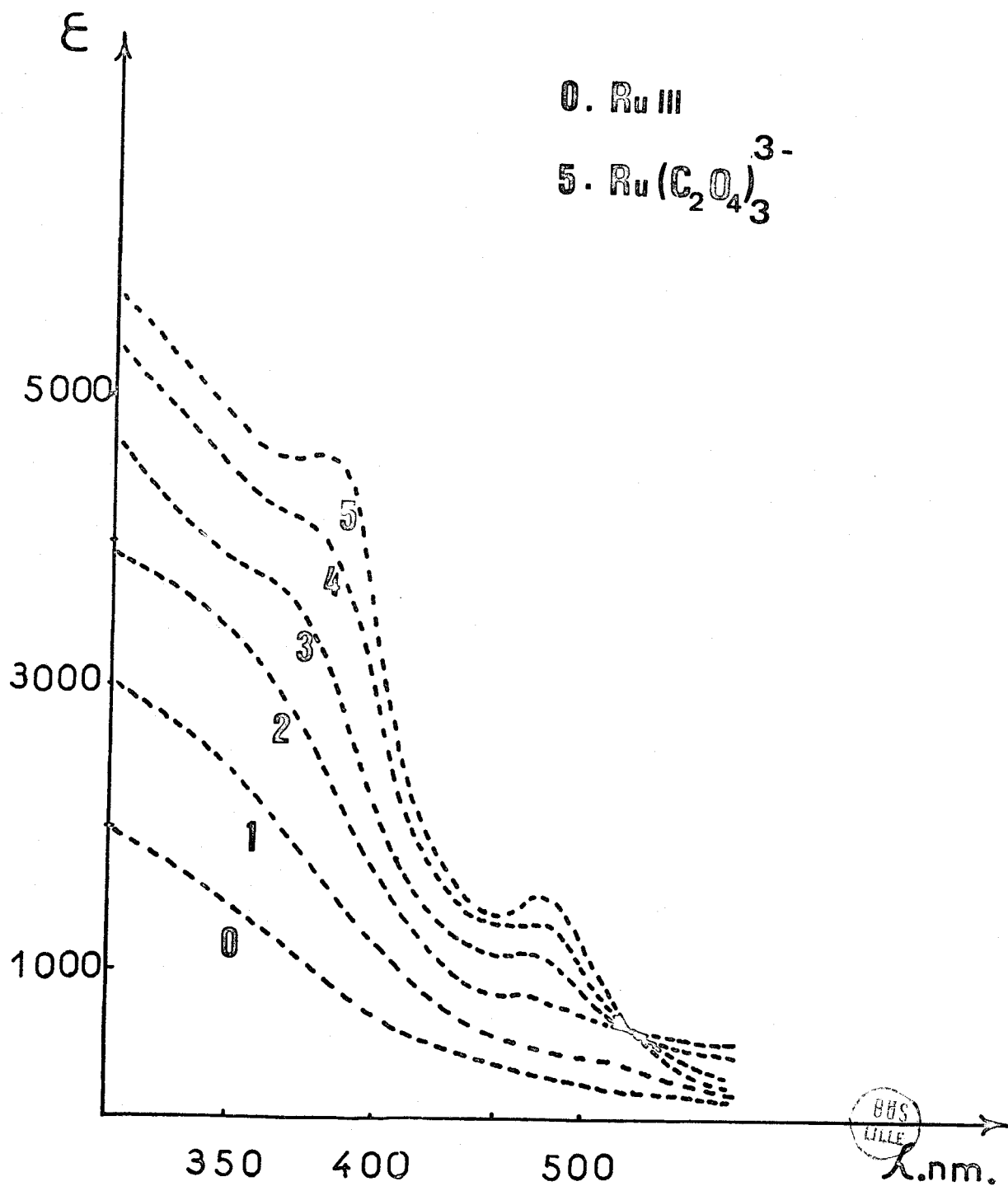


FIGURE 31

FIGURE 32

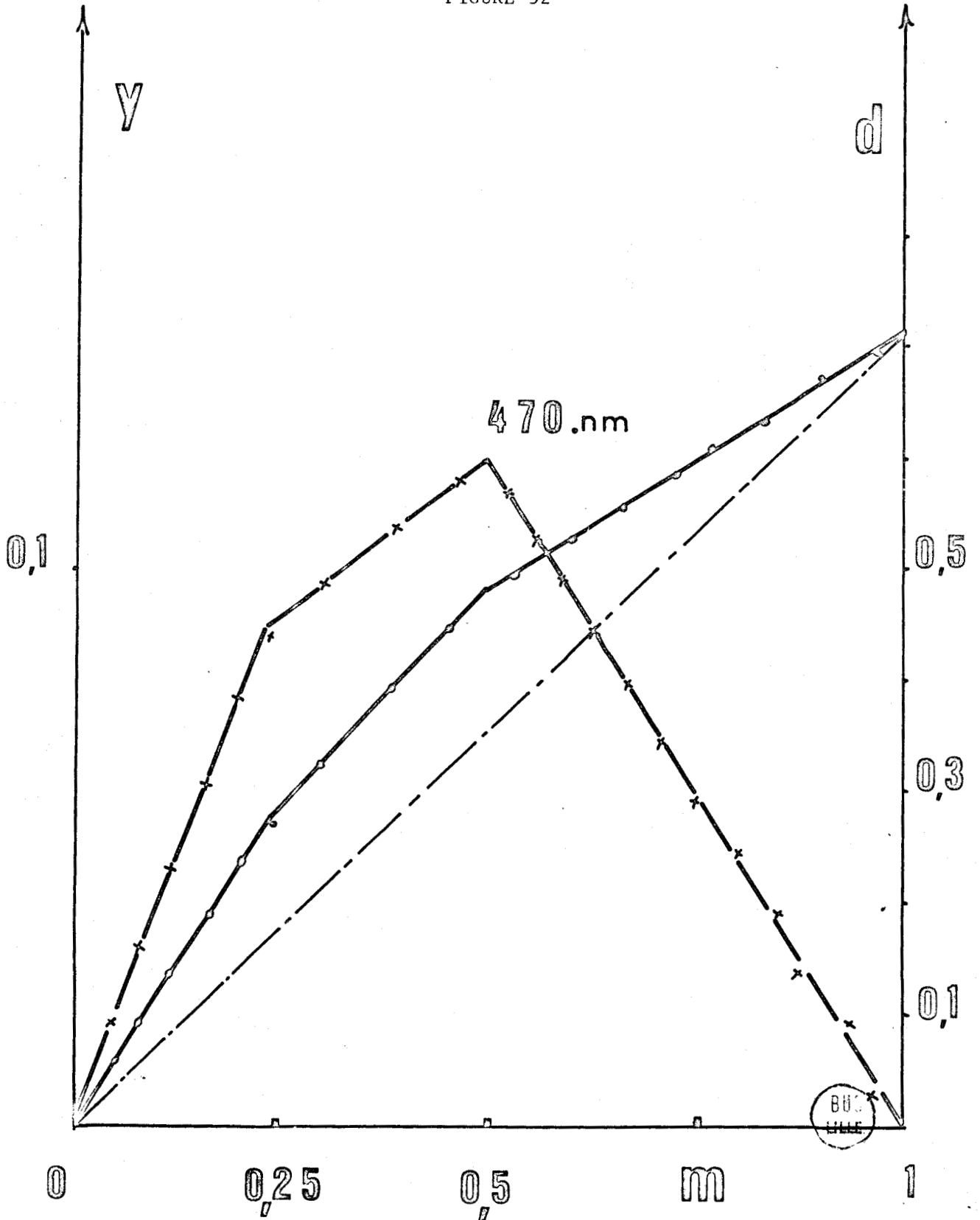
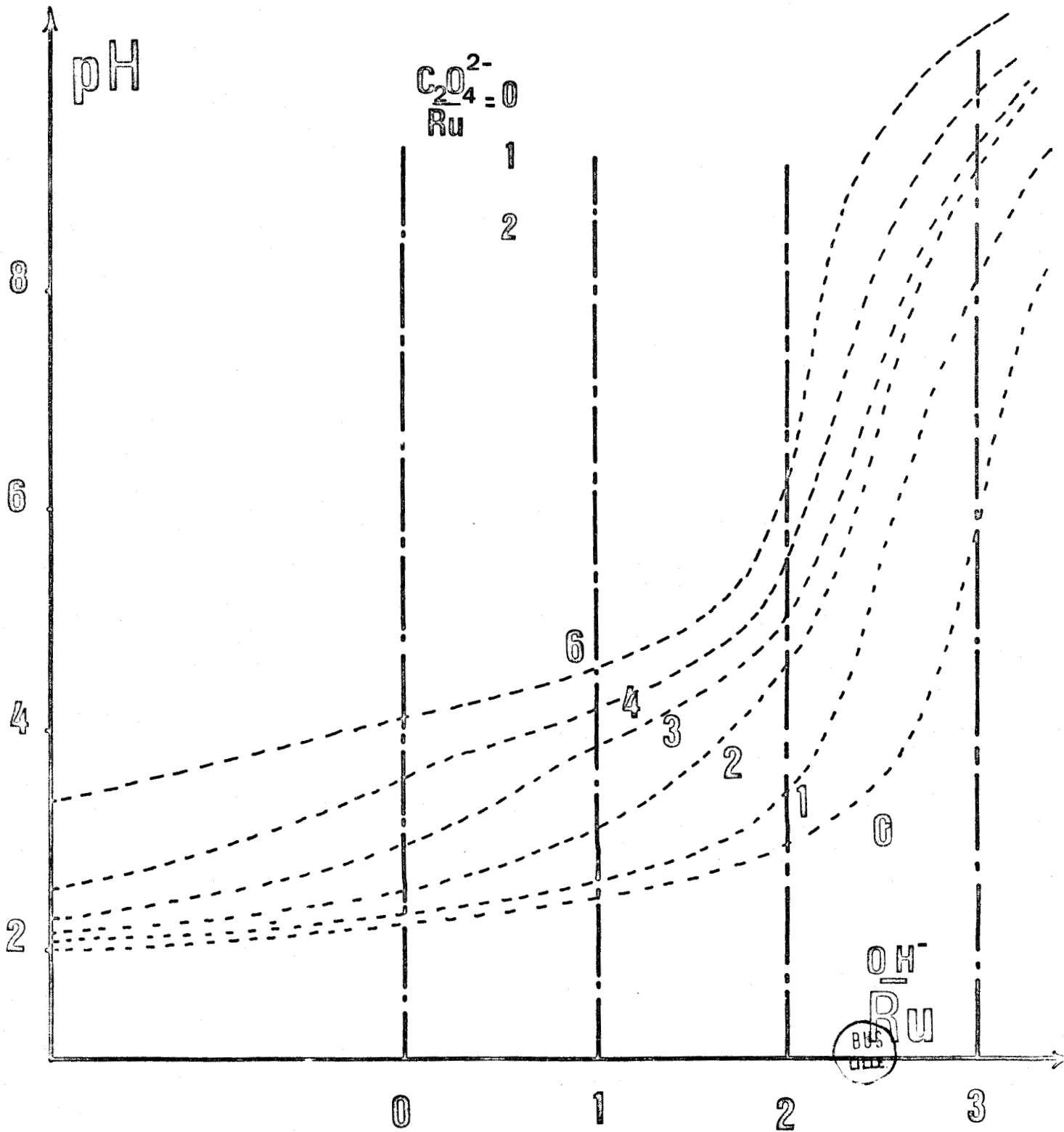
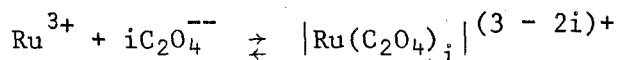


FIGURE 33



- Interprétation et calcul des constantes de formation

L'addition d'ions oxalate à une solution provoque des réactions du type:



En effet, aucune acidité complexe ne semble apparaître en solution comme le montrent les spectres d'absorption à différents pH. Ceci est dû à la faible basicité des ions oxalate. D'autre part, l'apparition immédiate du précipité d'hydroxyde exclut la formation de complexes mixtes.

Les complexes oxaliques du ruthénium III présentent donc des analogies avec les complexes oxaliques du Fe III.

La brusque variation du pH initial pour le rapport  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}/\text{Ru}^{3+} = 3$  confirme l'existence du complexe  $3\text{C}_2\text{O}_4^{--}, 1\text{Ru}^{3+}$ . Le complexe  $\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  est donc le complexe stable le plus riche en oxalate qui puisse exister en solution dans les conditions expérimentales.

- Calcul de la constante de formation  $K_3$ .

La constante de formation  $K_3$  du complexe  $\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  peut s'exprimer en fonction des données initiales. Cette constante peut être calculée en tous points où le rapport  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}/\text{Ru}^{3+}$  est suffisamment élevé.

L'étude spectrophotométrique autorise l'approximation suivante: pour  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}/\text{Ru}^{3+} > 3$  le complexe 3 existe seul en solution.

La concentration en ruthénium libre peut s'exprimer en fonction du pH par:

$$\langle \text{Ru}^{3+} \rangle = s_3 \frac{\langle \text{H}^+ \rangle}{k^3_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$s_3$  étant le produit de solubilité de  $\text{Ru}(\text{OH})_3$  ( $s_3 = 10^{-36.5}$ ) et  $k_{\text{H}_2\text{O}}$  le produit ionique de l'eau à cette température.

La constante de formation du complexe s'exprime alors par:

$$K_3 = \frac{\langle \text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-} \rangle}{\langle \text{Ru}^{3+} \rangle \langle \text{C}_2\text{O}_4^{--} \rangle^3} = \frac{[\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}] \gamma_3 \cdot k^3_{\text{H}_2\text{O}}}{\langle \text{H}^+ \rangle^3 [\text{C}_2\text{O}_4^{--}]^3 \gamma_0^3 s_3}$$

avec  $\gamma_0$  et  $\gamma_3$  coefficients d'activité respectivement de  $\text{C}_2\text{O}_4^{--}$  et  $\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}$  la constante mixte de formation étant:

$$K_3' = \frac{|\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}| k_{\text{H}_2\text{O}}^3}{\langle \text{H}^+ \rangle^3 |\text{C}_2\text{O}_4^{--}|^3 s_3}$$

Pour le calcul des coefficients d'activité, la formule générale est utilisée:

$$\log \gamma_i = - \frac{0,5 Z_i^2 \sqrt{I}}{1 + 0,33 v_i \cdot 10^8 \sqrt{I}}$$

avec

$$I = 0,5 \sum C_i Z_i^2$$

$C_i$  : concentration de l'ion  $i$

$Z_i$  : charge de l'ion  $i$

$v_i$  : rayon de l'ion  $i$ , de l'ordre de  $10^{-8}$  cm

$$|\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}| = |\text{Ru total}| - |\text{Ru précipité}|$$

$$|\text{C}_2\text{O}_4| = |\text{C}_2\text{O}_4^{--} \text{ total}| - 3 |\text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)_3^{3-}|$$

Les résultats sont groupés dans le tableau V

$\frac{\text{C}_2\text{O}_4^{--}}{\text{RuIII}}$	pH	$\text{H}^+$	$K_3'$	$\gamma_0$	$\gamma_3$	$K_3$
4	3,70	$2 \cdot 10^{-4}$	$2,87 \cdot 10^{10}$	0,436	0,147	$5 \cdot 10^{10}$
	3,82	$1,5 \cdot 10^{-4}$	$2,25 \cdot 10^{10}$	0,430	0,143	$4 \cdot 10^{10}$
	4	$1 \cdot 10^{-4}$	$3,70 \cdot 10^{10}$	0,424	0,143	$6,9 \cdot 10^{10}$
	4,17	$6,75 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{10}$	0,417	0,140	$9,7 \cdot 10^{10}$
3,5	3,42	$3,8 \cdot 10^{-4}$	$3,3 \cdot 10^{10}$	0,443	0,16	$6,0 \cdot 10^{10}$
	3,66	$3,21 \cdot 10^{-4}$	$3,34 \cdot 10^{10}$	0,43	0,15	$6,2 \cdot 10^{10}$
	3,81	$1,55 \cdot 10^{-4}$	$3,17 \cdot 10^{10}$	0,41	0,13	$5,9 \cdot 10^{10}$
	4,02	$9,55 \cdot 10^{-5}$	$2,67 \cdot 10^{10}$	0,39	0,12	$5,1 \cdot 10^{10}$

TABLEAU V

On obtient une valeur moyenne de  $K_3$ :

$$K_3 \simeq 6.10^{10}$$

soit

$$pK_3 = 10,8$$

- Calcul de la constante  $K_1$

L'étude spectrophotométrique a mis en évidence un complexe 1/1; la constante de formation s'écrit:

$$K_1 = \frac{\langle \text{Ru}(\text{C}_2\text{O}_4)^+ \rangle}{\langle \text{Ru}^{3+} \rangle \langle \text{C}_2\text{O}_4^{--} \rangle}$$

En des points des courbes où  $|\text{C}_2\text{O}_4^{--}|/\text{RuIII} < 3$ , nous avons, au pH de début de précipitation:

$$|\text{Ru}|_T = C_1 + C_3 + |\text{Ru}^{3+}|$$

$$|\text{oxalate}|_T = C_1 + 3C_3 + |\text{C}_2\text{O}_4^{--}|$$

$|\text{Ru}^{3+}|$  et  $|\text{C}_2\text{O}_4^{--}|$  sont négligeables dans les conditions expérimentales devant  $C_1 + C_3$  et  $C_1 + 3C_3$ . On exprime  $K_1$  en fonction de  $K_3$ .

$$K_1 = K_3 \langle \text{C}_2\text{O}_4^{--} \rangle^2 \frac{\gamma_1 C_1}{\gamma_3 C_3}$$

avec

$$\langle \text{C}_2\text{O}_4^{--} \rangle = \sqrt[3]{\frac{C_3}{K_3 \langle \text{Ru}^{3+} \rangle}}$$

et

$$\langle \text{Ru}^{3+} \rangle = \frac{\langle \text{H}^+ \rangle^3 \cdot s_3}{k_{\text{H}_2\text{O}}^3}$$

On obtient

$$K_1 = 3.10^4$$

soit

$$pK_1 = 4,5$$

La constante de formation  $K_1$  est naturellement connue avec moins de précision que  $K_3$  puisqu'elle est calculée à partir de celle-ci.

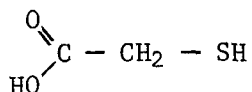
COMPLEXES THIOGLYCOLIQUES DE L'ION RUTHENIUM Ru<sup>3+</sup>

L'étude spectrophotométrique des réactions du ruthénium III et IV avec des réactifs soufrés (thiocyanate, thiourée, dithiooxamide, thiosemicarbazide...) a été entreprise par ÁYRES et YOUNG (38) ainsi que par YAFFE et VOIGT (39). Seul l'ion Ru<sup>3+</sup> se prête à ces complexations: Ru<sup>4+</sup> est réduit généralement en Ru<sup>3+</sup> par les complexants soufrés.

Il s'est avéré que l'étude était applicable à d'autres composés soufrés, comme l'acide thioglycolique, et par d'autres méthodes analytiques.

A - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

L'acide thioglycolique:



est noté H<sub>2</sub>SG ou TG. La notation TG sera employée quand l'ensemble des formes de l'acide thioglycolique est considéré ou quand on en ignore le degré d'ionisation. La notation H<sub>2</sub>SG sera utilisée quand le degré d'ionisation est bien défini. Il libère en solution aqueuse les ions suivants:



et



Pour éviter de graves erreurs dans les conclusions, il est indispensable de s'astreindre à des conditions opératoires bien précises: la réaction de complexation étant très lente, il est nécessaire de l'accélérer. Les essais sont portés au bain-marie à 60°C pendant 24 heures pour atteindre l'équilibre de réaction.

D'autre part, les complexes formés sont "inertes", c'est à dire que les transformations entre les différents complexes sont très lentes. Ceci implique que la concentration et le pH réactionnels soient fixés une fois pour toutes, les ajustements postérieurs à la réaction étant inopérants.

L'addition d'acide thioglycolique à une solution de ruthénium III provoque l'apparition d'un précipité brun qui se redissout dans un excès en donnant des complexes dont les spectres d'absorption U.V. à pH 1,88 sont représentés en fonction de l'addition d'acide thioglycolique sur la figure 34.

La méthode des variations continues à pH 1,88 (Fig 35) permet une étude grossière du problème. La courbe présente un maximum pour  $0,25 < m < 0,33$  et un minimum pour  $m = 0,4$ . Ces constatations ne permettent pas de conclure quant à la composition et aux valeurs des constantes de formation de ces complexes.

Dès lors, il est nécessaire de s'adresser à d'autres méthodes analytiques.

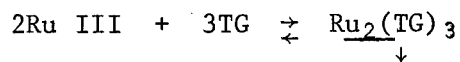
#### A<sub>1</sub> - Etude du composé précipité

La méthode des variations successives est effectuée à pH 1,88 en partant d'une quantité donnée d'acide thioglycolique et en ajoutant des quantités croissantes de ruthénium III. De cette façon, on peut s'affranchir des réactions de complexation vers les fortes proportions en ruthénium et ne considérer que la réaction de précipitation seule.

La figure 36 donne la composition du produit précipité:

$$\frac{\text{Ru}}{\text{TG}} = 0,67$$

En outre, on peut atteindre la valeur du produit de solubilité conditionnel à pH = 1,88 correspondant à la réaction:



$$s_{2,3} = |\text{Ru III}|^2 |\text{TG}|^3$$

avec

$$|\text{Ru III}| = \frac{d}{\epsilon l}$$

et

$$|\text{TG}| = \frac{d - d_0}{\epsilon l} \cdot \frac{3}{2} = \frac{\Delta d}{\epsilon l} \cdot \frac{3}{2}$$



Il découle

$$s_{2,3} = \left(\frac{d}{\epsilon l}\right)^2 \cdot \left(\frac{\Delta d}{\epsilon l} \cdot \frac{3}{2}\right)^3 = \frac{27}{8} \frac{d^2 (\Delta d)^3}{(\epsilon l)^5}$$

La valeur moyenne expérimentale est trouvée égale à  $s_{2,3} = 10^{-17}$

Sur la même figure (Fig 36) est tracée la densité optique théorique, calculée à partir du produit de solubilité expérimental, si les réactions de complexation n'existaient pas. La coïncidence des deux courbes n'a lieu que pour  $\frac{Ru}{TG} > 1,5$ .

Le précipité isolé peut être caractérisé par le rapport S/Ru.

Le dosage simultané des éléments soufre et ruthénium a nécessité une mise au point préalable. Le mode opératoire le plus satisfaisant est le suivant:

- Le ruthénium est dosé sous forme de mélange ruthénate - perruthénate par spectrophotométrie après attaque par le persulfate en milieu alcalin.

- Le soufre est dosé par gravimétrie sous forme de sulfate de baryum après oxydation par l'acide perchlorique et élimination du ruthénium sous forme  $RuO_4$ .

$$\frac{S}{Ru} \text{ trouvé} = 1,45 \qquad \frac{S}{Ru} \text{ théorique} = 1,5$$

Le dosage confirme bien l'étude spectrophotométrique.

D'autre part, il est possible de déterminer s'il s'agit d'un sel simple ou d'un sel double (sulfate - thioglycolate de ruthénium) en utilisant comme produit de départ le perchlorate de ruthénium III. En effet, s'il s'agit d'un sel double, le dosage du soufre dans la première préparation à partir du sulfate de ruthénium doit différer de celui effectué à partir de la préparation au perchlorate. Or, expérimentalement, les deux dosages sont identiques; dans les deux cas  $S/Ru = 1,5$ . Nous sommes donc en présence d'un composé (Ru - thioglycolate) exclusivement.

## A<sub>2</sub> - Etude des composés solubles

Sur la figure 37 est porté le coefficient d'absorption moléculaire moyen

$$\epsilon(365nm) = \frac{d}{C_0 l}$$

en fonction du rapport x d'acide thioglycolique ajouté à une concentration faible en ruthénium  $C_0 = 1,2 \cdot 10^{-4}$  mole/l, à pH 1,88 et à force ionique 0,2.

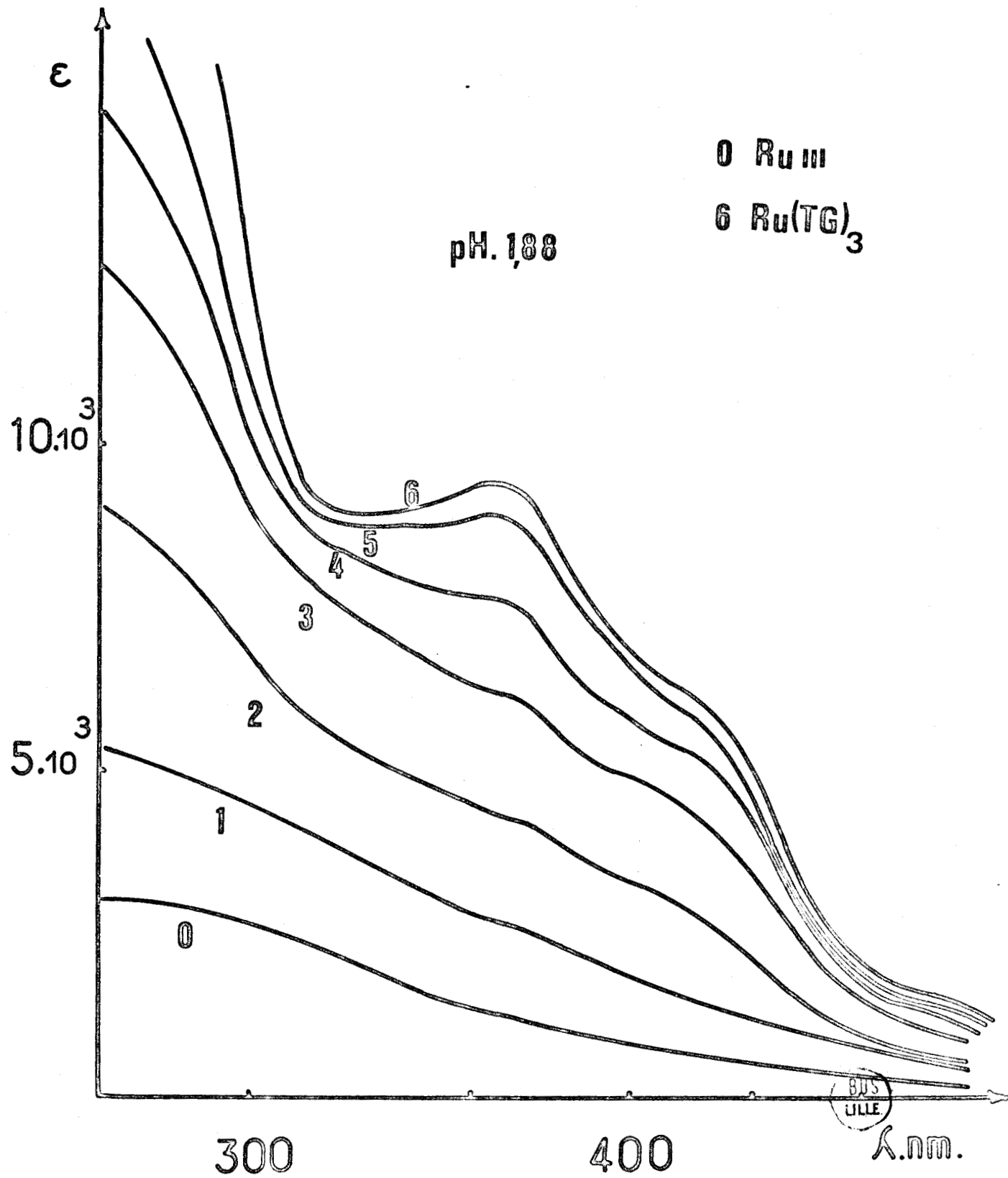
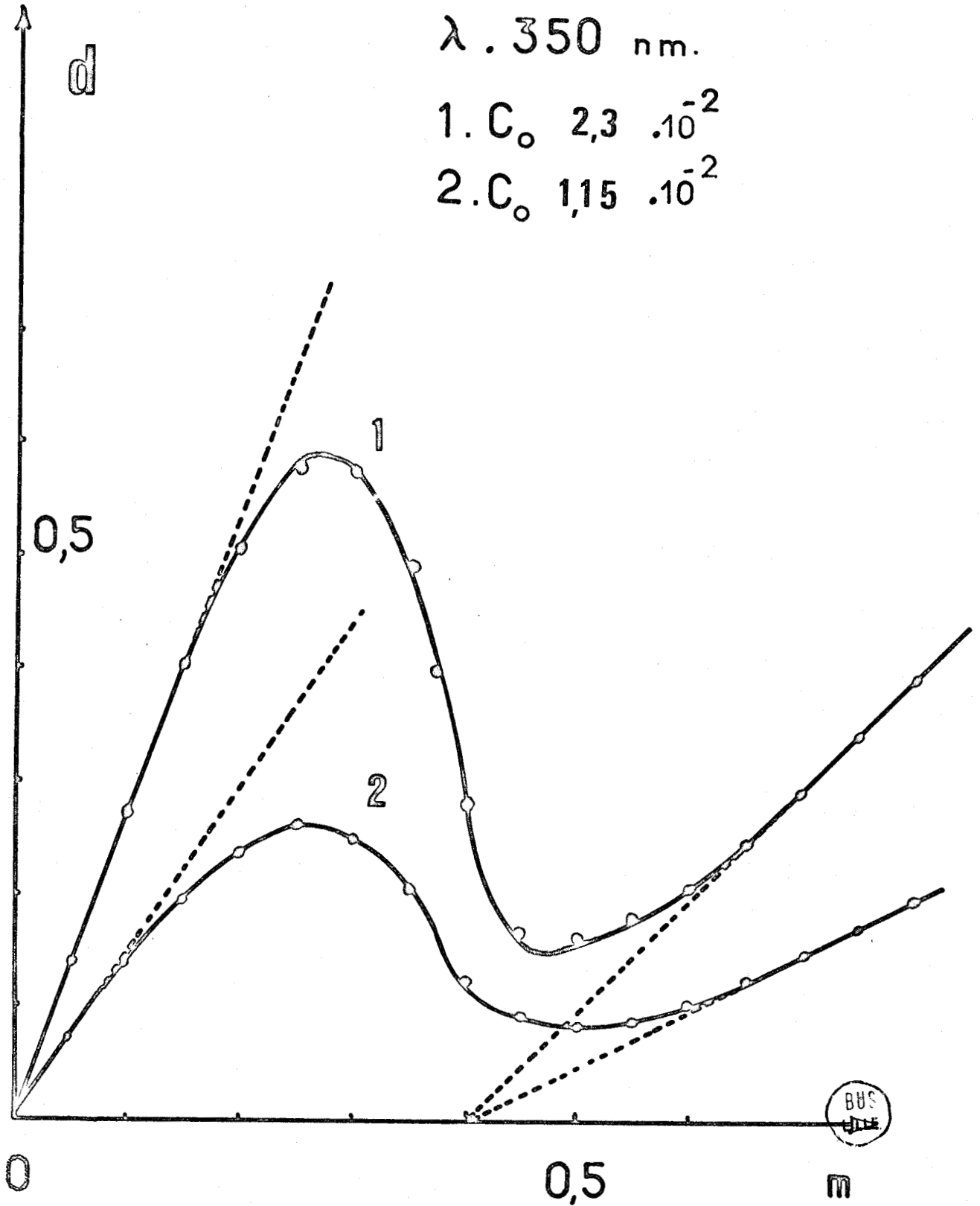


FIGURE 34

FIGURE 35



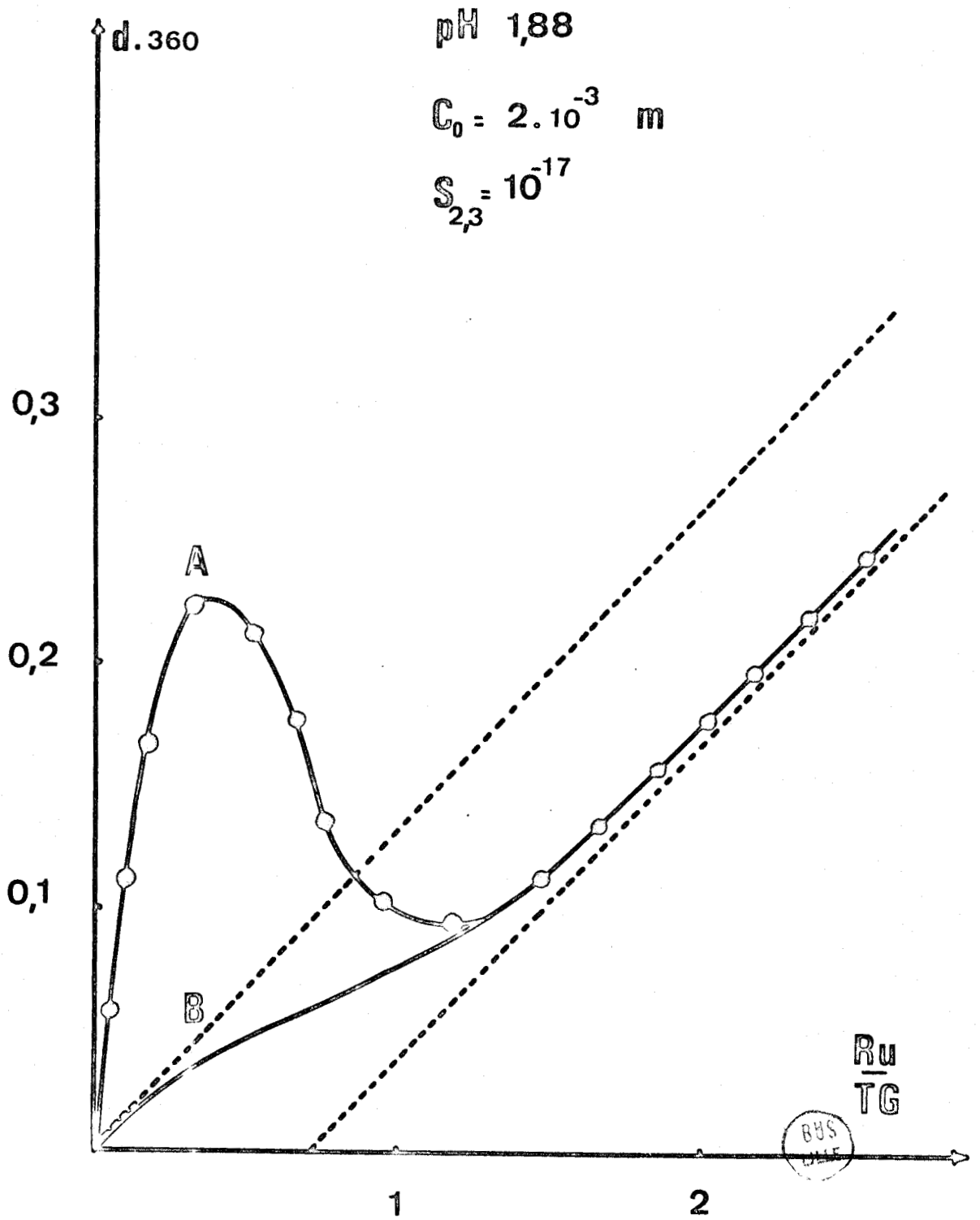


FIGURE 36

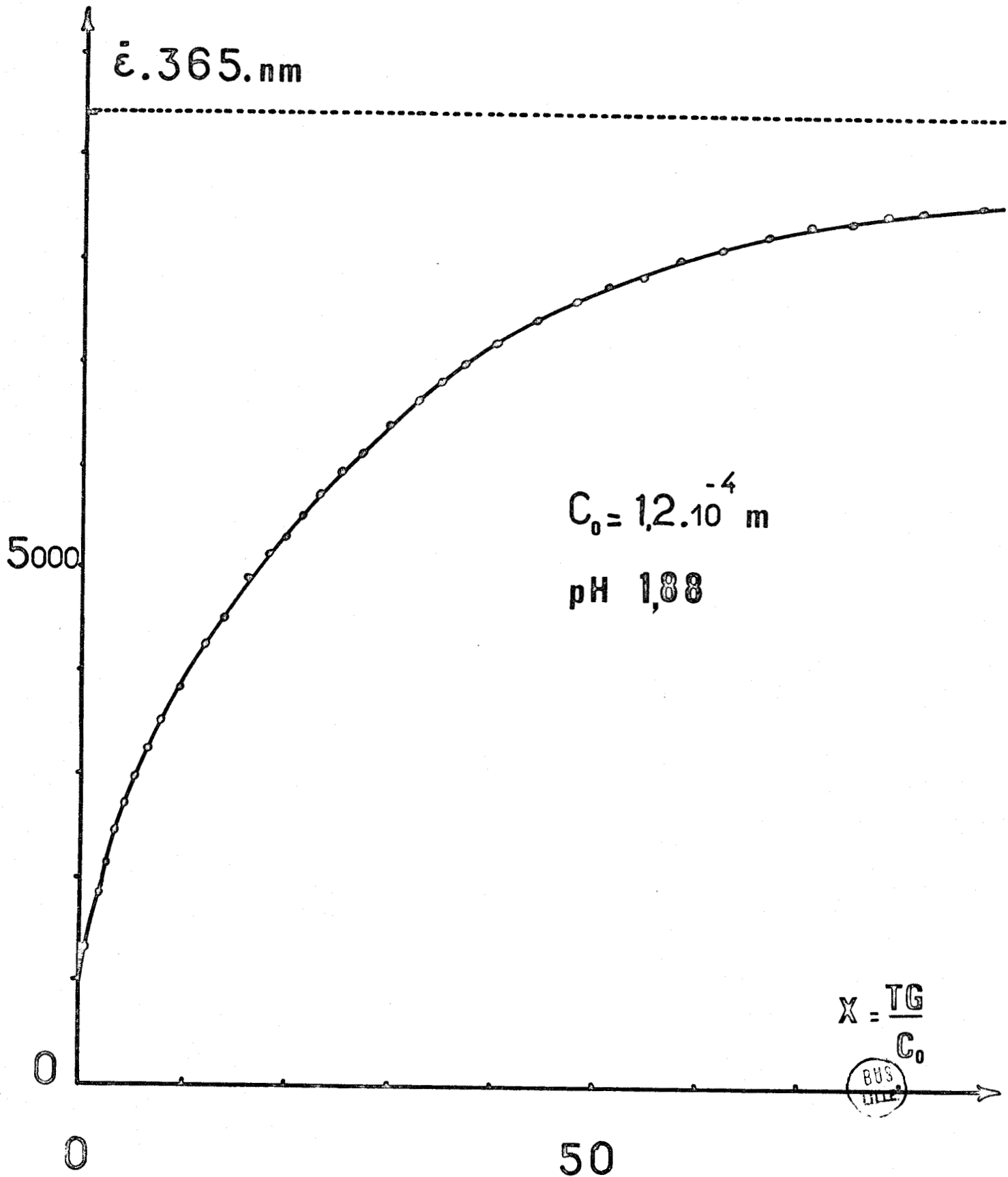


FIGURE 37

En effet, la réaction ne sera totale qu'en présence d'un excès de complexant et de ce fait, la concentration  $|TG|$  libre pourra être assimilée à la concentration en  $|TG|$  ajouté; d'autre part, l'influence de la précipitation du composé  $Ru_2TG_3$  sera éliminée.

### A<sub>2</sub>-1 Méthode du logarithme limite

Pour obtenir la composition du premier complexe, la méthode du logarithme limite semble tout indiquée. Si l'on admet que seul le premier complexe apparaît, ce qui est vrai pour  $x$  faible, il est possible d'écrire:

$$d = \epsilon_0 C_{Ru}^l + \epsilon_i C_i = \bar{\epsilon} C_0^l$$

Comme  $C_{Ru} + C_i = C_0$  il vient

$$C_i = \frac{(\bar{\epsilon} - \epsilon_0)}{(\epsilon_i - \epsilon_0)} C_0$$

donc

$$\log C_i = \log (\bar{\epsilon} - \epsilon_0) + C^{te}$$

D'autre part:

$$K_i = \frac{C_i}{|RuIII|^a |TG|^i}$$

$$\log C_i = i \log x C_0 + a \log |RuIII| + \log K_i$$

en posant  $|TG| = xC$ . Donc quand  $x \rightarrow 0$ , la courbe tend vers une droite d'équation:

$$\log(\bar{\epsilon} - \epsilon_0) = i \log x + C^{te}$$

dont la pente permet de déterminer le coefficient  $i$ .

L'expérience (Fig 38) montre que  $\frac{\delta \log \Delta \epsilon}{\delta \log x} \rightarrow 2$  quand  $x \rightarrow 0$  donc  $i = 2$ , ce qui implique que  $a = 1$  puisque le composé 1,5 est précipité.  $Ru(TG)_2$  est donc le premier complexe soluble.

### A<sub>2</sub>-2 Détermination de la constante du premier complexe

Pour la détermination des constantes conditionnelles de formation, il est fait appel à une autre méthode analytique.

Dans le système (Ru - TG) on a, en raison de la loi d'additivité des densités optiques:

$$\frac{d}{l} = \epsilon_0 |\text{RuIII}| + \sum_2^i \epsilon_i C_i = \bar{\epsilon} C_0 = \bar{\epsilon} (|\text{RuIII}| + \sum C_i)$$

$$-K_i = \frac{C_i}{|\text{RuIII}| |\text{TG}|^i} \quad \text{constante conditionnelle de formation à pH 1,88 de l'espèce Ru(TG)}_i$$

La relation (1) peut s'écrire:

$$(2) \quad \bar{\epsilon} - \epsilon_0 = (\epsilon_2 - \bar{\epsilon}) K_2 |\text{TG}|^2 + (\epsilon_3 - \bar{\epsilon}) K_3 |\text{TG}|^3 + \dots + (\epsilon_i - \bar{\epsilon}) K_i |\text{TG}|^i$$

La division par  $K_2 |\text{TG}|^2$  conduit à:

$$\bar{\epsilon} - \epsilon_2 = \frac{\epsilon_0 - \bar{\epsilon}}{K_2 |\text{TG}|^2} + (\epsilon_3 - \bar{\epsilon}) \frac{K_3}{K_2} |\text{TG}| + \dots + (\epsilon_i - \bar{\epsilon}) \frac{K_i}{K_2} |\text{TG}|^{(i-2)}$$

Lorsque  $|\text{TG}| \rightarrow 0$  on peut négliger les termes du 2ème membre au-delà du 2ème et la courbe  $\bar{\epsilon} = f(\psi_2)$  où  $\psi_2$  représente le rapport

$$\psi_2 = \frac{\epsilon_0 - \bar{\epsilon}}{|\text{TG}|^2}$$

tend vers une droite de pente  $1/K_2$ . (Fig 39). L'intersection de cette droite avec l'horizontale d'ordonnée  $\epsilon_0$  se fait pour une abscisse  $\psi_2^0$  telle que

$$\epsilon_0 = \epsilon_2 + \psi_2^0 \frac{1}{K_2}$$

qui permet de déterminer  $\epsilon_2$ .

Toutefois, l'approximation  $|\text{TG}| \text{ libre} = |\text{TG}| \text{ ajouté}$  n'est pas toujours légitime, surtout pour x petit. Il est indispensable de déterminer  $K_2$  en considérant, dans un premier temps  $|\text{TG}| \text{ libre} = |\text{TG}| \text{ ajouté}$  puis, à partir de cette valeur approximative, d'effectuer une correction

$$|\text{TG}| \text{ libre} = |\text{TG}|_t - \frac{2K_2 |\text{TG}|_t C_0}{1 + K_2 |\text{TG}|_t}$$

On obtient ainsi:

$$K_2 = 8,50 \cdot 10^6 \quad \text{et} \quad \epsilon_2(365) = 3900$$

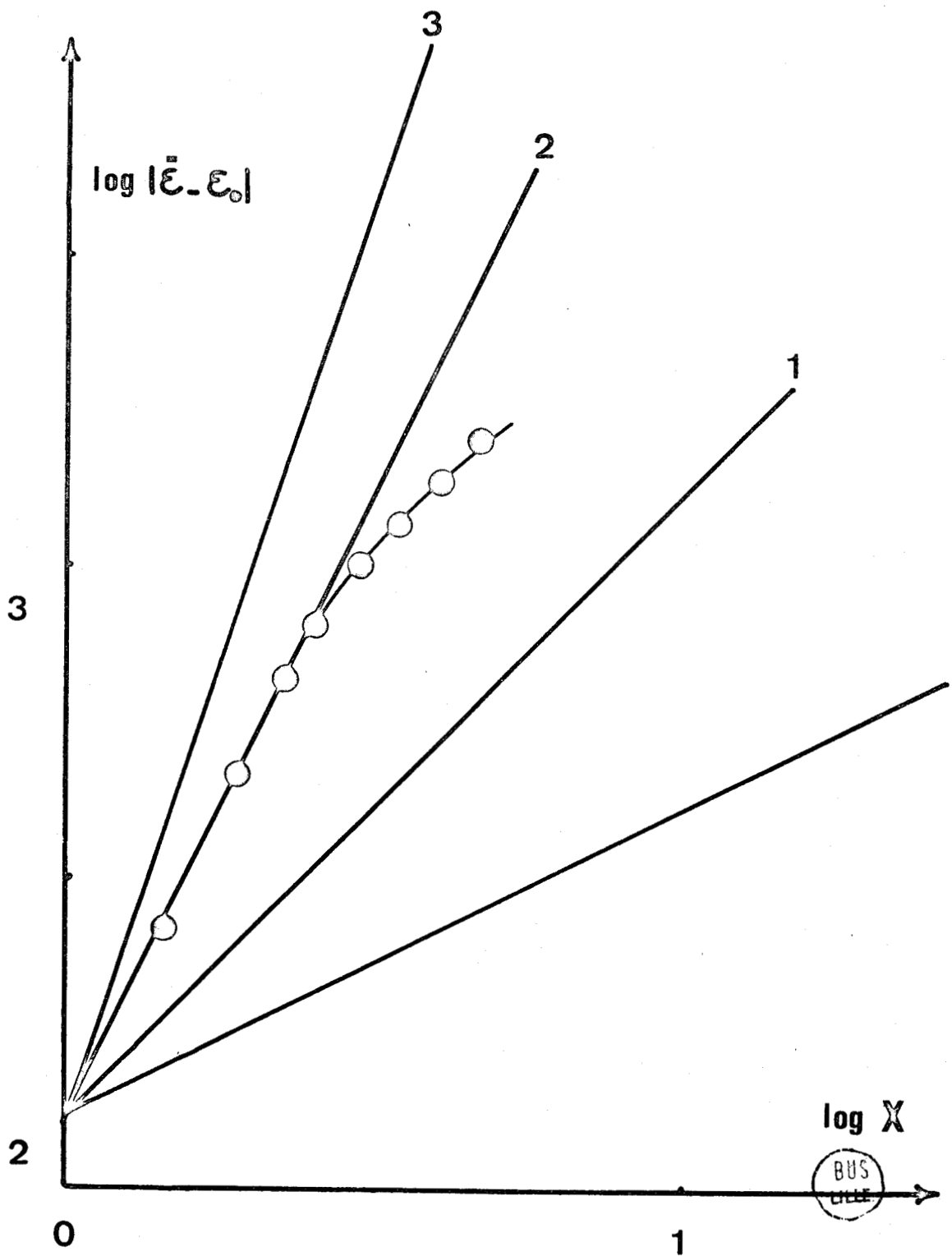


FIGURE 38





Pour obtenir  $K_3$  et  $\varepsilon_3$  on pourrait diviser la relation (2) par  $K_3|TG|^3$

$$\bar{\varepsilon} - \varepsilon_3 = \left[ \frac{\varepsilon_0 - \bar{\varepsilon}}{|TG|^3} + K_2 \frac{(\varepsilon_2 - \bar{\varepsilon})}{|TG|} \right] \cdot \frac{1}{K_3} + \dots + (\varepsilon_i - \bar{\varepsilon}) \frac{K_i}{K_3} |TG|^{(i-3)}$$

et tracer  $\bar{\varepsilon} = f(\psi_3)$  avec

$$\psi_3 = \left[ \frac{\varepsilon_0 - \bar{\varepsilon}}{|TG|^3} + K_2 \frac{(\varepsilon_2 - \bar{\varepsilon})}{|TG|} \right]$$

Les valeurs  $K_3$  et  $\varepsilon_3$  trouvées seraient peu précises, car obtenues à partir de  $K_2$  et  $\varepsilon_2$  eux mêmes déterminées expérimentalement. Aussi doit-on adopter une méthode donnant la constante d'ordre le plus élevé en premier.

#### A<sub>2-3</sub> Détermination de la constante du second complexe

En posant

$$Z = \frac{1}{|TG|}$$

on peut écrire à partir de la relation (2)

$$\bar{\varepsilon} - \varepsilon_i = (\varepsilon_{i-1} - \bar{\varepsilon}) \frac{K_{i-1}}{K_i} Z + (\varepsilon_{i-2} - \bar{\varepsilon}) \frac{K_{i-2}}{K_i} Z^2 + \dots$$

$\varepsilon_i$  peut être déterminé précisément en extrapolant la courbe  $\bar{\varepsilon} = f(1/X)$  pour  $1/X \rightarrow 0$ .

$$\varepsilon_i(365) = 9400$$

La division par  $K_{i-1} \cdot Z$  conduit à

$$\bar{\varepsilon} - \varepsilon_{i-1} = \frac{(\varepsilon_i - \bar{\varepsilon})}{Z} \frac{K_i}{K_{i-1}} + (\varepsilon_{i-2} - \bar{\varepsilon}) \frac{K_{i-2}}{K_{i-1}} Z + \dots$$

Les études préliminaires indiquent que le complexe le plus riche en thioglycolate stable en solution est le complexe  $Ru(TG)_3$  donc  $i = 3$

$$\bar{\varepsilon} - \varepsilon_2 = \frac{\varepsilon_3 - \bar{\varepsilon}}{Z} \frac{K_3}{K_2} + (\varepsilon_1 - \bar{\varepsilon}) \frac{K_1}{K_2} Z + \dots$$

Introduisons la fonction  $\psi'_1 = \frac{\varepsilon_3 - \bar{\varepsilon}}{Z}$

Quand  $Z \rightarrow 0$ ,  $\bar{\varepsilon} = f(\psi_1)$  tend vers une droite de pente  $K_3/K_2 = 700$  (Fig 40).  
L'intersection de celle-ci avec l'horizontale d'ordonnée  $\varepsilon_3$  se fait pour une  
abscisse  $\psi_1^0$  telle que

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_2 + \psi_1^0 \frac{K_3}{K_2}$$

d'où

$$\varepsilon_2(365) = 3850$$

résultat en bon accord avec celui obtenu avec la première méthode.

Il existe donc deux complexes solubles:

- Ru(TG)<sub>2</sub> avec une constante de formation conditionnelle à pH 1,88

$$K_2 = \frac{|\text{Ru(TG)}_2|}{|\text{RuIII}| |\text{TG}|^2} = 8,5 \cdot 10^6$$

et de coefficient d'absorption moléculaire à 365nm:  $\varepsilon_2(365) = 3900$

- Ru(TG)<sub>3</sub> de constante conditionnelle à pH 1,88

$$K_3 = \frac{|\text{Ru(TG)}_3|}{|\text{RuIII}| |\text{TG}|^3} = 6 \cdot 10^9$$

et de coefficient d'absorption  $\varepsilon_3(365) = 9400$

A partir des constantes conditionnelles à pH 1,88:  $s_{2,3} = 10^{-17}$ ,  
 $K_2 = 8,5 \cdot 10^6$  et  $K_3 = 6 \cdot 10^9$  on peut déterminer la proportion des formes existantes  
en solution et précipitée

$$\alpha_0 = \frac{|\text{RuIII}|}{|\text{Ru}|_{\text{total}}} \quad \alpha_{2,3} = \frac{|\text{Ru}|_{\text{ppté}}}{|\text{Ru}|_{\text{total}}}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_2 |\text{TG}|^2}{1 + K_2 |\text{TG}|^2 + K_3 |\text{TG}|^3}$$

$$\alpha_3 = \frac{K_3 |\text{TG}|^3}{1 + K_2 |\text{TG}|^2 + K_3 |\text{TG}|^3}$$

Si  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  sont indépendants de la concentration totale en ruthénium,  
il n'en est pas de même de  $\alpha_{2,3}$ , proportion du ruthénium précipité.

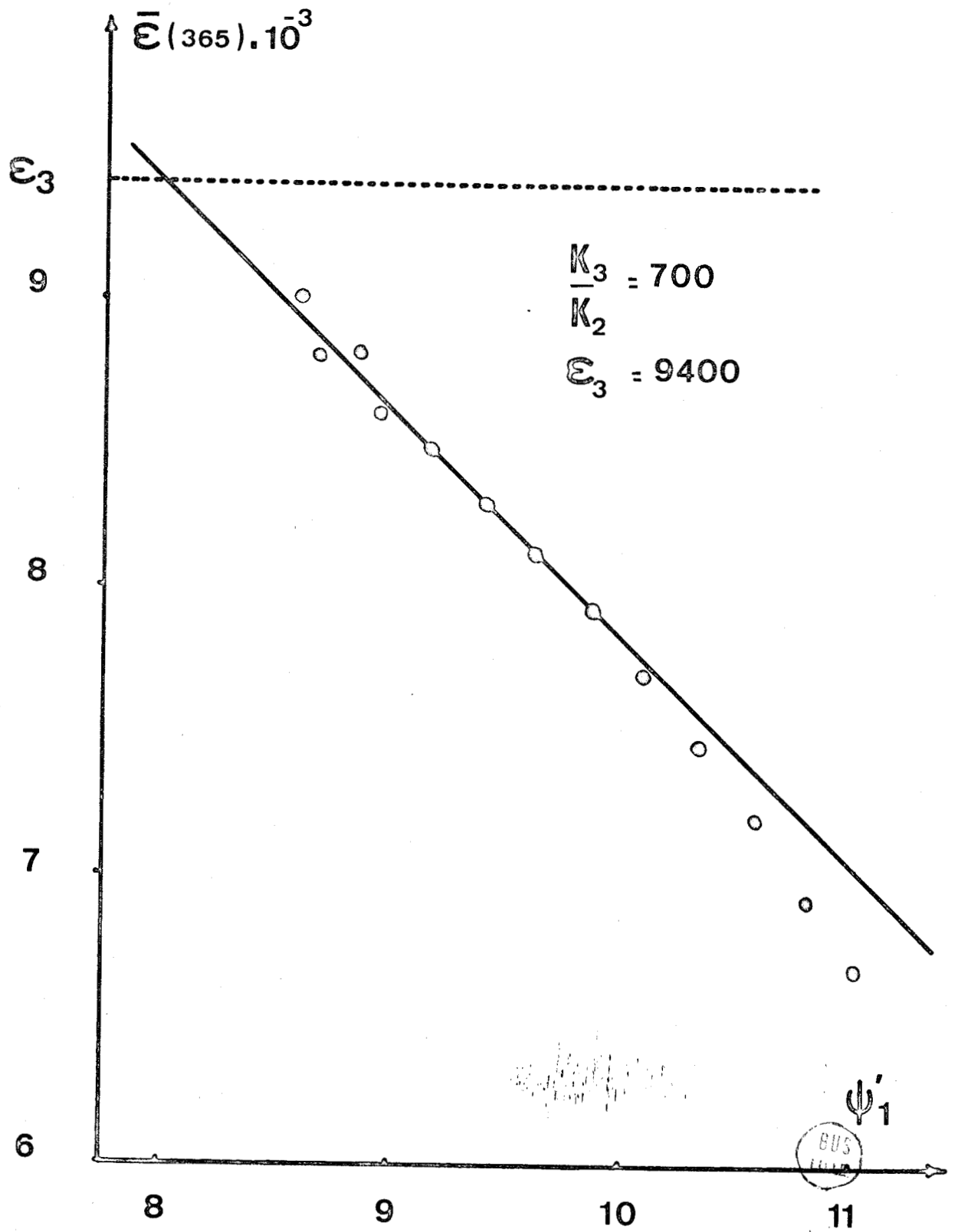


FIGURE 40

## B - ETUDE pHMETRIQUE

Une étude pHmétrique (Fig 41) montre que le complexe stable le plus riche en ions glycolate est le complexe 3/1. La multiplicité des espèces ioniques en solution ne permet pas d'atteindre les constantes de formation des différents complexes par une seule mesure de pH.

Les courbes de conductimétrie et de pHmétrie (Fig 42) effectuées à 60°C démontrent qu'il y a bien compétition entre les ions  $H^+$  et les ions ruthénium dans la complexation  $SG^{2-}$ . Toutefois, un autre phénomène entre en jeu vers des pH plus élevés. Les ions  $OH^-$  se comportent comme des agents complexants, concurrents des ions thioglycolate. En plus des composés hydroxylés du ruthénium, il apparait vraisemblablement des composés mixtes du type  $Ru(OH)(SG)_2^{2-}$  mononucléaire ou polynucléaire  $Ru_2(OH)_2(SG)_4^{4-}$ .

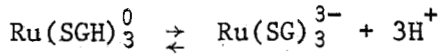
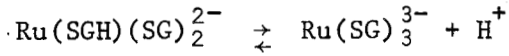
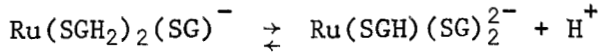
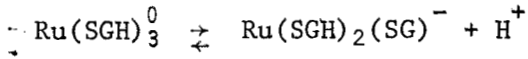
L'étude d'un tel système est d'une complication extrême mais un choix judicieux des conditions opératoires permet d'éliminer la présence de certaines espèces, ce qui simplifie d'autant la recherche et l'étude des autres.

En milieu suffisamment acide ( $pH < 4$ ) seuls les composés mononucléaires sont probables:  $Ru(SG)_2^-$  -  $Ru(SGH)_2^+$  -  $Ru(SGH)_3^0$  -  $Ru(SG)_3^{3-}$

Il est possible de déterminer la constante d'acidité du complexe  $Ru(SGH)_3^0$ . A cet effet, les spectres d'absorption U.V. de solutions contenant des mélanges Ru - TG comportant un excès important en acide thioglycolique (Fig 43) sont tracés à différents pH (TG/Ru = 1000). De cette façon, n'apparait que le complexe le plus riche en ions thioglycolate.

La courbe  $(365) = f(pH)$  (Fig 44) présente un point d'inflexion, caractéristique du  $pK$  d'acidité du complexe dont la valeur est donnée par celle du pH correspondant à ce point d'inflexion:  $pK = 3,3$

En fait, il s'agit encore ici d'un  $\overline{pK}$  moyen d'espèces acides dont les  $pK$  sont très proches:



$$k_A = 1,26 \cdot 10^{-10}$$

A partir de cette valeur il est possible d'obtenir par le calcul le quotient des deux constantes apparentes de formation:  $K_{3\text{SG}}/K_{3\text{SGH}}$ .

avec

$$K_{3\text{SGH}} = \frac{|\text{Ru}(\text{SGH})_3^0|}{|\text{SGH}^-|^3 |\text{Ru}^{3+}|}$$

et

$$K_{3\text{SG}} = \frac{|\text{Ru}(\text{SG})_3^{3-}|}{|\text{SG}^{2-}|^3 |\text{Ru}^{3+}|}$$

Les concentrations  $|\text{Ru}(\text{SG})_3^{3-}|$  et  $|\text{Ru}(\text{SGH})_3^0|$  étant reliées entre elles par la relation

$$k_A = \frac{|\text{Ru}(\text{SG})_3^{3-}| |\text{H}^+|^3}{|\text{Ru}(\text{SGH})_3^0|}$$

et les constantes d'acidité de l'acide thioglycolique étant connues

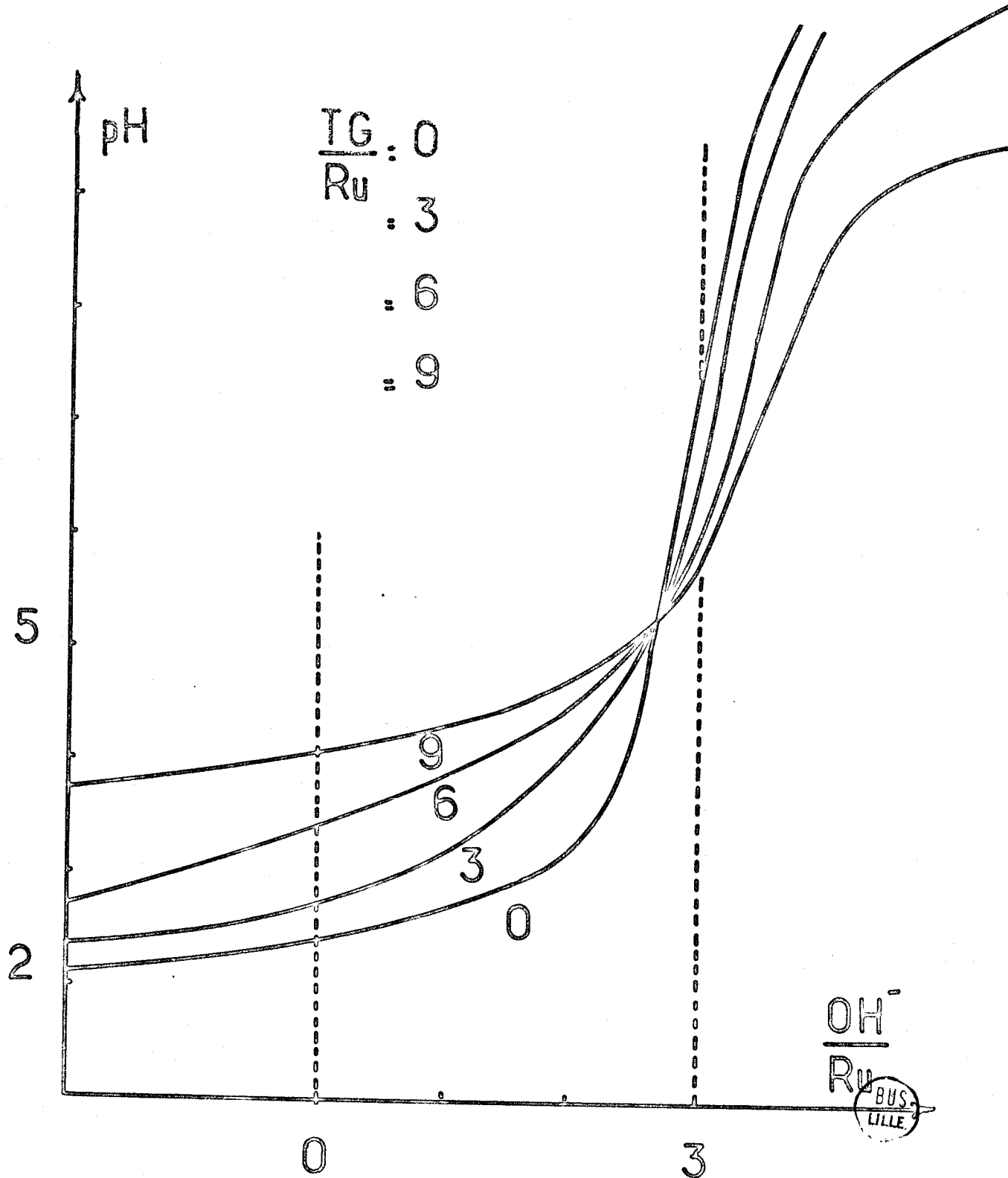
$$k_1 = \frac{|\text{SGH}^-| |\text{H}^+|}{|\text{SGH}_2|} \quad \text{et} \quad k_2 = \frac{|\text{SG}^{2-}| |\text{H}^+|}{|\text{SGH}^-|}$$

on obtient en définitive

$$\frac{k_A}{k_2^3} = \frac{K_{3\text{SG}}}{K_{3\text{SGH}}}$$

La constante conditionnelle de formation à pH 1,88 a été calculée au paragraphe précédent

FIGURE 41



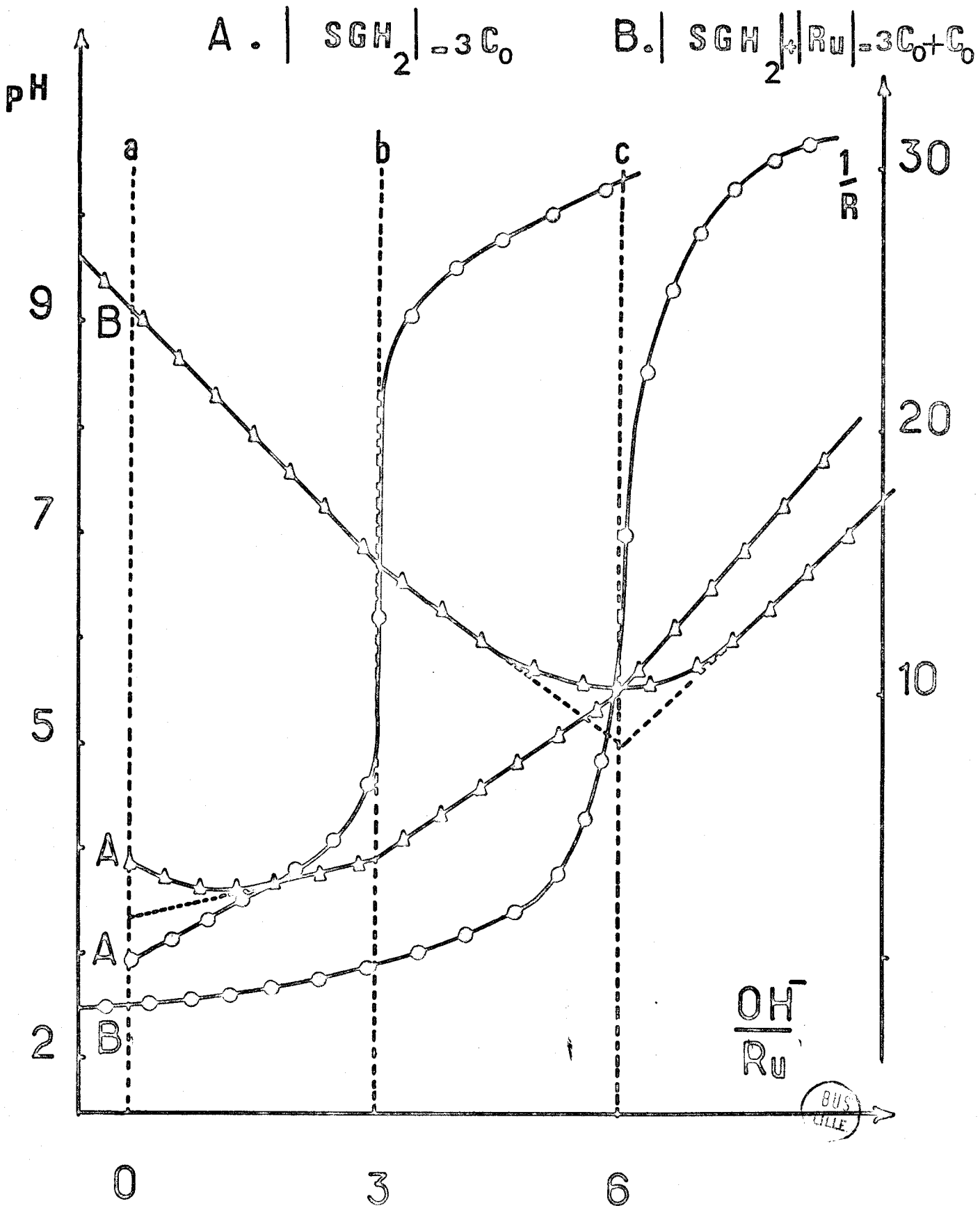


FIGURE 42



FIGURE 43

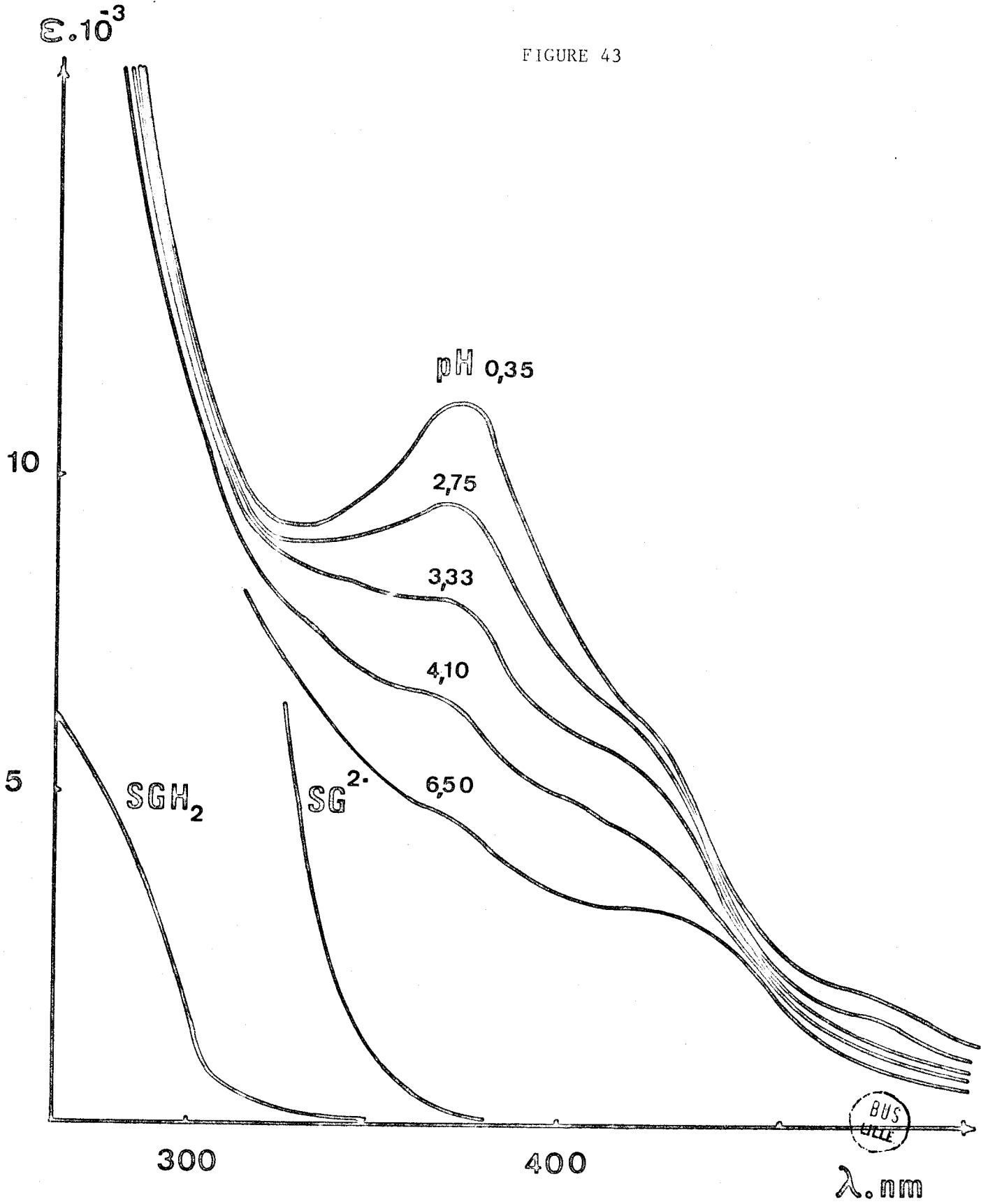
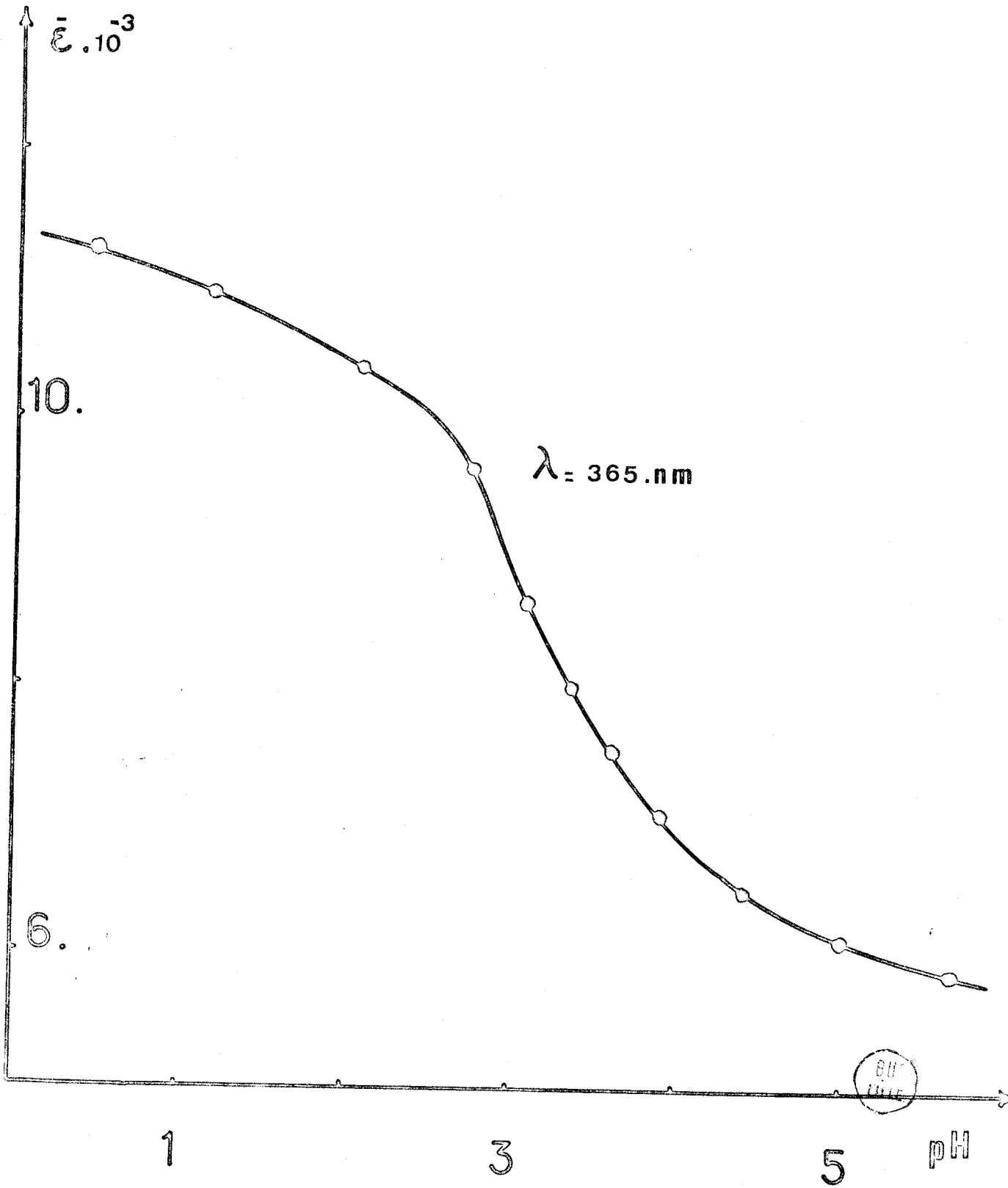


FIGURE 44



$$K_3 = \frac{|\text{Ru}(\text{TG})_3|}{|\text{RuIII}| |\text{TG}|^3}$$

avec

$$|\text{RuIII}| = |\text{Ru}^{3+}| \left[ 1 + \frac{X_1}{|\text{H}^+|} + \frac{X_2}{|\text{H}^+|^2} \right]$$

$$|\text{TG}| = |\text{SG}^{2-}| \left[ 1 + \frac{|\text{H}^+|}{k_2} + \frac{|\text{H}^+|^2}{k_1 k_2} \right]$$

$$|\text{Ru}(\text{TG})_3| = |\text{Ru}(\text{SG})_3^{3-}| \left( 1 + \frac{|\text{H}^+|^3}{k_A} \right)$$

Pour un pH inférieur à 4 nous obtenons la relation suivante:

$$K_2 = \frac{|\text{Ru}(\text{SG})_3^{3-}|}{|\text{Ru}^{3+}| |\text{SG}^{3-}|^3} \cdot \frac{\left[ 1 + \frac{|\text{H}^+|^3}{k_A} \right]}{\left[ 1 + \frac{|\text{H}^+|}{k_2} + \frac{|\text{H}^+|^2}{k_1 k_2} \right]^3 \left[ 1 + \frac{X_1}{|\text{H}^+|} + \frac{X_1 X_2}{|\text{H}^+|^2} \right]}$$

soit

$$K_{3\text{SG}} = K_3 \frac{\left[ 1 + \frac{|\text{H}^+|}{k_2} + \frac{|\text{H}^+|^2}{k_1 k_2} \right]^3}{\left[ 1 + \frac{|\text{H}^+|^3}{k_A} \right]} \left[ 1 + \frac{X_1}{|\text{H}^+|} + \frac{X_1 X_2}{|\text{H}^+|^2} \right]$$

Le calcul donne  $K_{3\text{SG}} = 3 \cdot 10^{34}$  et par conséquent  $K_{3\text{SGH}} = 10^{15}$

De la même manière, on peut obtenir  $s_{2,3\text{SG}}$  à partir de  $s_{2,3} = 10^{-17}$

$$s_{2,3} = s_{2,3\text{SG}} \left[ 1 + \frac{X_1}{|\text{H}^+|} + \frac{X_1 X_2}{|\text{H}^+|^2} \right]^2 \left[ 1 + \frac{|\text{H}^+|}{k_2} + \frac{|\text{H}^+|^2}{k_1 k_2} \right]^3$$

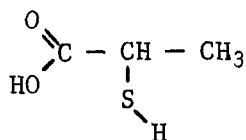
$$s_{2,3\text{SG}} = 10^{-48}$$

COMPLEXES THIOLACTIQUES DE L'ION RUTHENIUM Ru<sup>3+</sup>

Comme dans le cas des complexes thioglycoliques, il n'existe pas de composés avec le ruthénium IV. Ru<sup>4+</sup> est réduit instantanément en Ru<sup>3+</sup> par l'acide thiolactique.

A - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

L'acide thiolactique



que l'on note TL ou H<sub>2</sub>SL libre en solution aqueuse les ions suivants:



Les conditions opératoires utilisées sont identiques à celles employées dans le cas des complexes thioglycoliques:

- pH et concentration réactionnels constants
- accélération de la réaction par chauffage à 60°C pendant 24 heures

L'addition d'acide thiolactique à une solution de ruthénium III provoque l'apparition d'un précipité brun qui se redissout dans un excès en donnant des complexes solubles dont les spectres d'absorption U.V. sont donnés à la figure 45.

La méthode des variations continues (Fig 46) à pH 1,88 permet encore une étude préliminaire du problème. La courbe présente un maximum pour 0,25 < m < 0,33 et un minimum pour m = 0,4. Le maximum correspond aux espèces

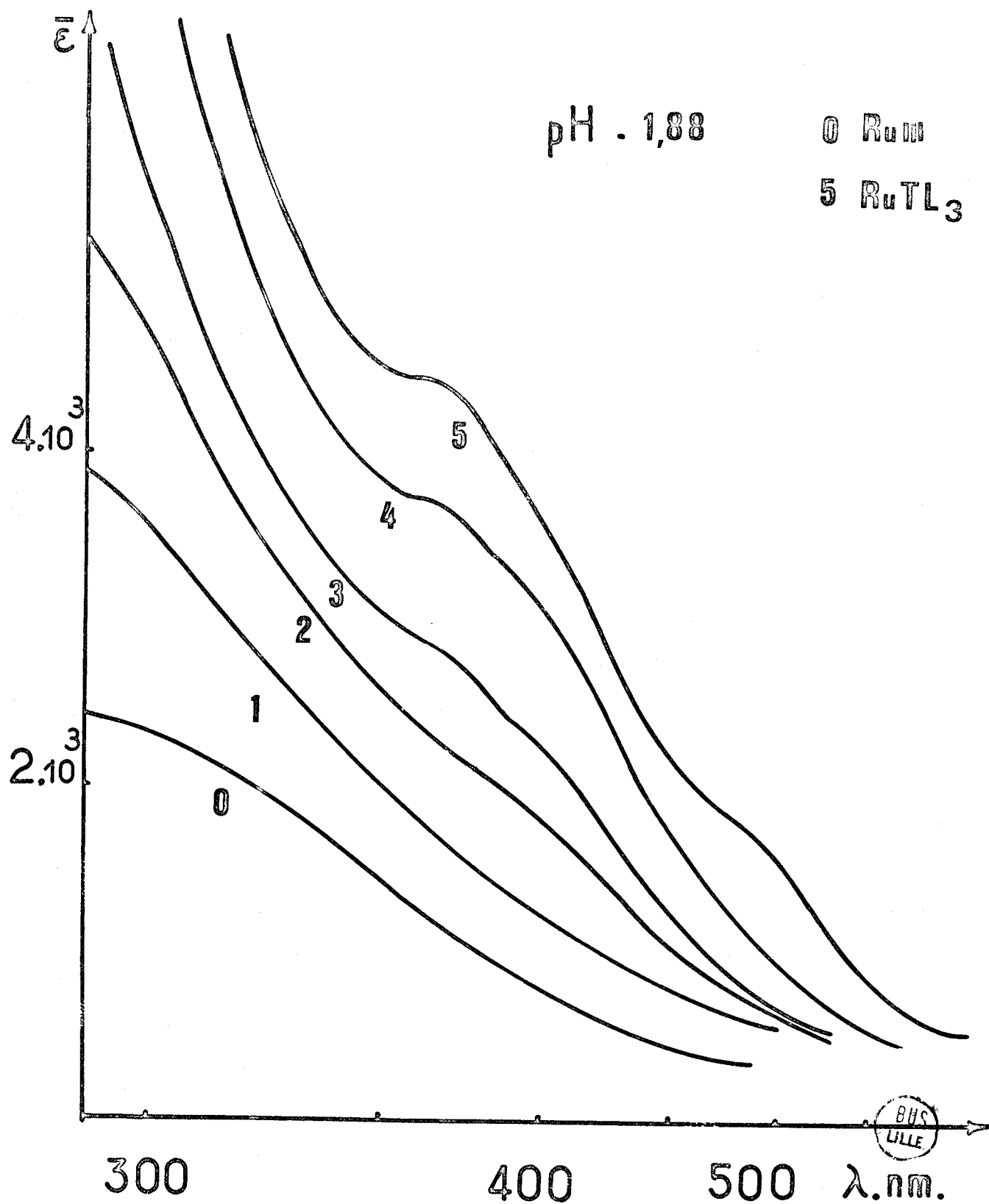


FIGURE 45

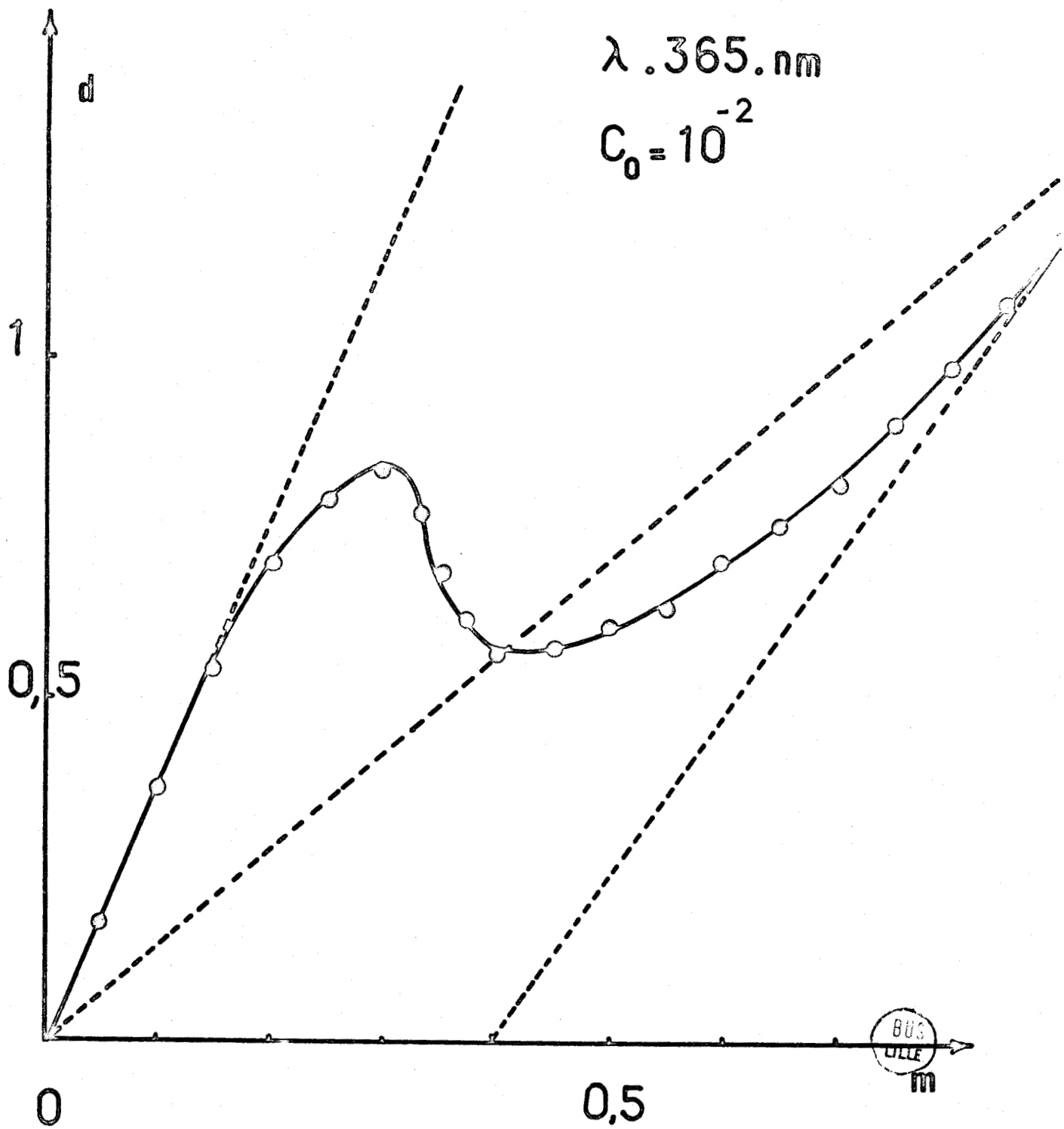


FIGURE 46

solubles et le minimum au précipité.

### A<sub>1</sub>- Etude du composé précipité

Pour déterminer la composition et la valeur du produit de solubilité conditionnel, la méthode des variations successives est effectuée à pH 1,88 en partant d'une quantité donnée en acide thiolactique et en ajoutant des quantités croissantes en RuIII. De cette façon, il est possible de s'affranchir des réactions de complexation vers les forts pourcentages en ruthénium et ne considérer que la réaction de précipitation seule.

La figure 47 donne la composition du produit précipité par l'abscisse à l'origine de l'asymptote à la courbe  $d(450) = f(\text{Ru}/\text{TL})$ :

$$\frac{\text{Ru}}{\text{TL}} = 0,65$$

La valeur du produit de solubilité conditionnel à pH 1,88 est donnée par la relation:

$$s_{2,3} = |\text{RuIII}|^2 |\text{TL}|^3$$

$$s_{2,3} = \frac{27}{8} \left(\frac{1}{\epsilon l}\right)^5 d^2 (\Delta d)^3$$

La valeur moyenne expérimentale est trouvée égale à  $s_{2,3} = 7.10^{-16}$ . La courbe théorique tracée à partir de cette valeur coïncide avec la courbe expérimentale pour  $\text{Ru}/\text{TL} > 1,4$ . A partir de ce rapport, la réaction de précipitation existe seule.

Le précipité est isolé et les éléments Ru et S dosés:

$$\text{Rapport trouvé } \frac{\text{S}}{\text{Ru}} = 1,47 \qquad \text{Rapport théorique } \frac{\text{S}}{\text{Ru}} = 1,5$$

Le dosage confirme l'étude spectrophotométrique.

Les diverses vérifications effectuées nous permettent d'attribuer au composé la formule  $\text{Ru}_2(\text{SL})_3$ . En effet, il ne peut s'agir ni d'un sel soluble ni d'un sel acide: le dosage du soufre donne des résultats identiques avec les préparations au sulfate ou au perchlorate de ruthénium.

### A<sub>2</sub>- Etude des composés solubles

On effectue une méthode des variations successives (Fig 48):

$$\frac{d}{C_0 \ell} = \bar{\epsilon}(360\text{nm}) = f(x) \quad \text{où} \quad x = \frac{|\text{TL}|}{C_0}$$

avec une concentration faible en ruthénium:  $C_0 = 3.10^{-4}$  mole/l, à la longueur d'onde 360nm et à pH 1,88. La réaction n'est totale qu'en présence d'un gros excès en acide thiolactique. Dès lors, on peut assimiler la concentration en |TL| libre à la concentration en |TL| ajouté sans effectuer de corrections comme dans le cas des complexes thioglycoliques. L'influence de la précipitation du composé  $\text{Ru}_2(\text{TL})_3$  est éliminé par ce mode opératoire.

La composition du premier complexe est donnée par la méthode du logarithme limite (Fig 49). Quand  $x$  tend vers 0 la courbe  $\log(\bar{\epsilon} - \epsilon_0) = f(\log x)$  tend vers une droite d'équation:

$$\log(\bar{\epsilon} - \epsilon_0) = i \log x + C^{\text{te}}$$

dont la pente:

$$\frac{\delta \log \Delta \bar{\epsilon}}{\delta \log x}$$

tend vers 2 quand  $x$  tend vers 0. Donc  $i = 2$ . Le premier complexe soluble est donc le complexe  $\text{Ru}(\text{TL})_2$ .

La détermination des valeurs des constantes conditionnelles de formation est opérée par les mêmes méthodes analytiques que pour les complexes thioglycoliques.

$$\bar{\epsilon} \text{ est porté en fonction de } \psi_2 = \frac{\epsilon_0 - \bar{\epsilon}}{|\text{TL}|^2} \quad (\text{Fig 50})$$

Quand  $|\text{TL}| \rightarrow 0$ , la courbe tend vers une droite de pente  $1/K_2$ .

$$K_2 = 6.10^5$$

L'intersection de cette droite avec l'horizontale d'ordonnée  $\epsilon_0$  se fait pour une abscisse  $\psi_2^0$  telle que

$$\epsilon_0 = \epsilon_2 + \psi_2^0 \frac{1}{K_2}$$

d'où

$$\epsilon_2(360) = 3100$$

De même,  $K_3$  et  $\epsilon_3$  sont obtenus en portant



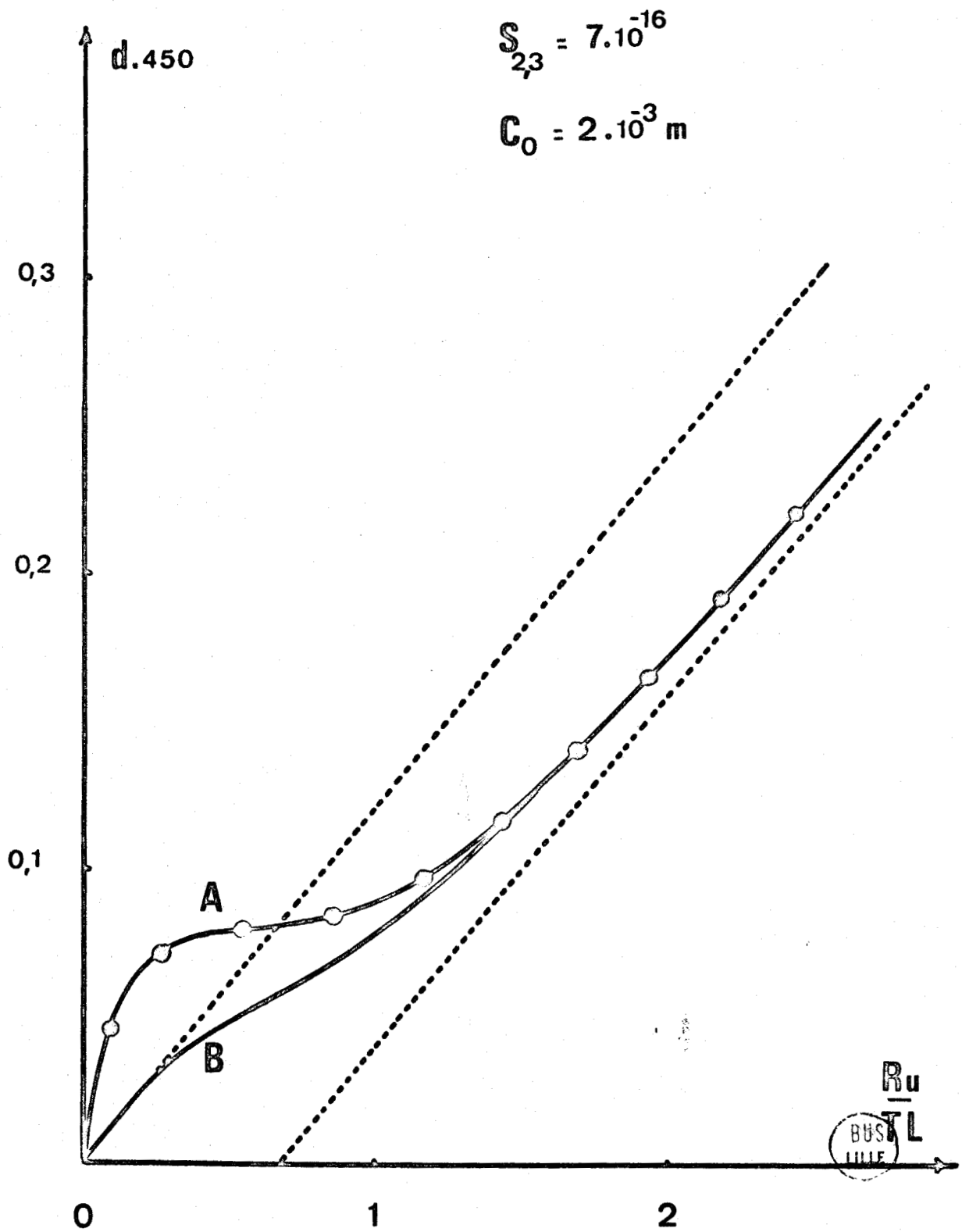
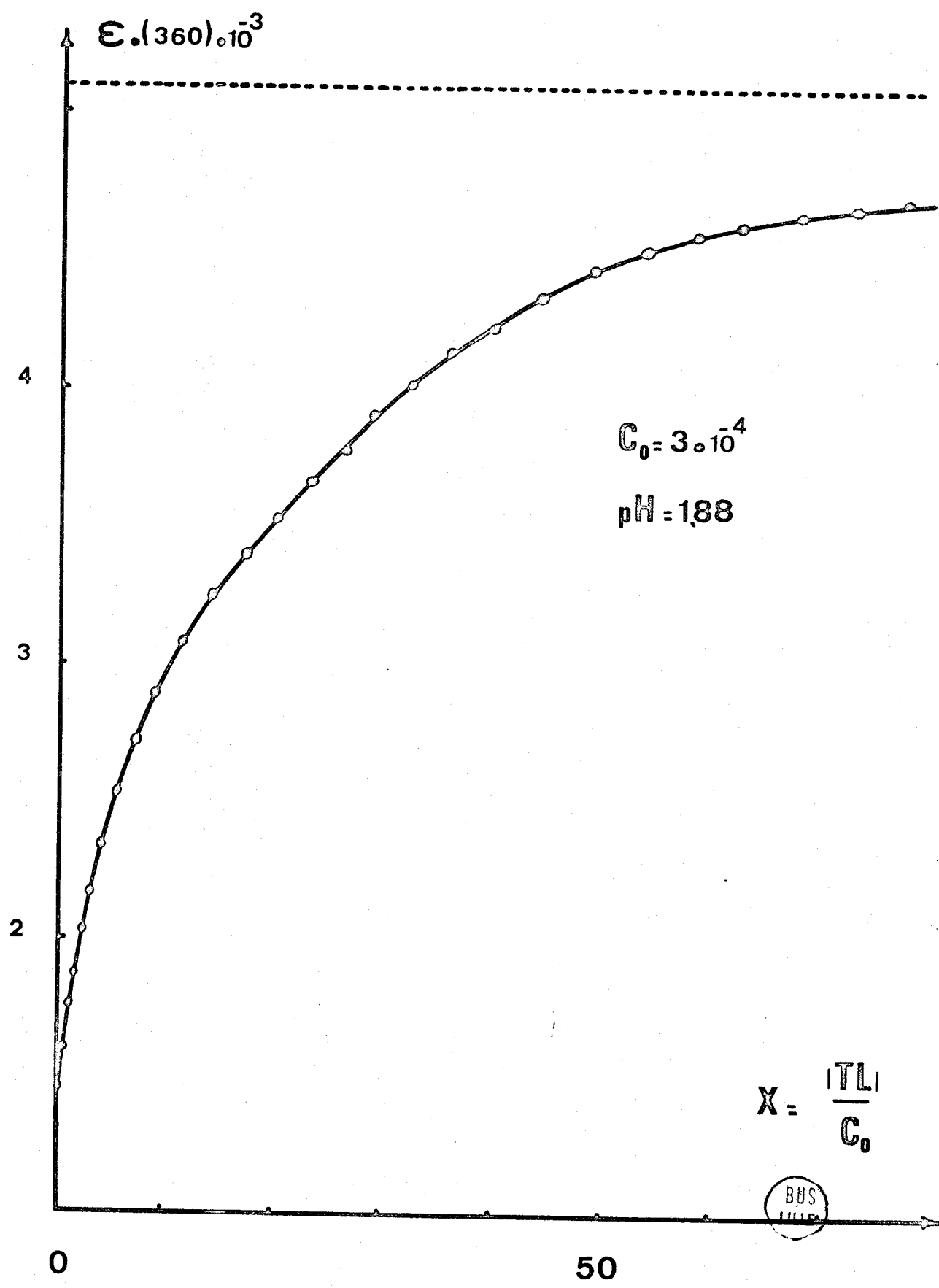


FIGURE 47



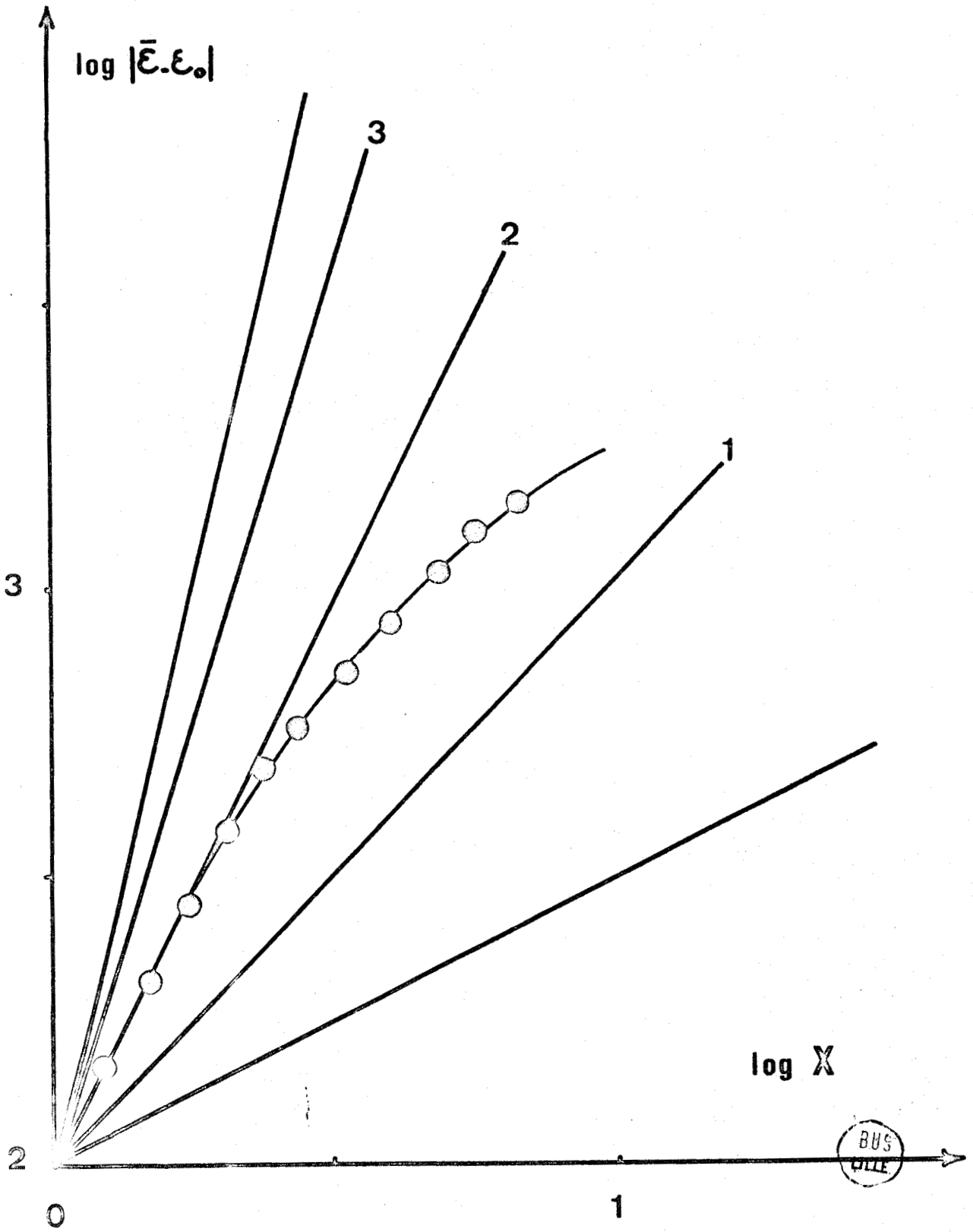


FIGURE 49

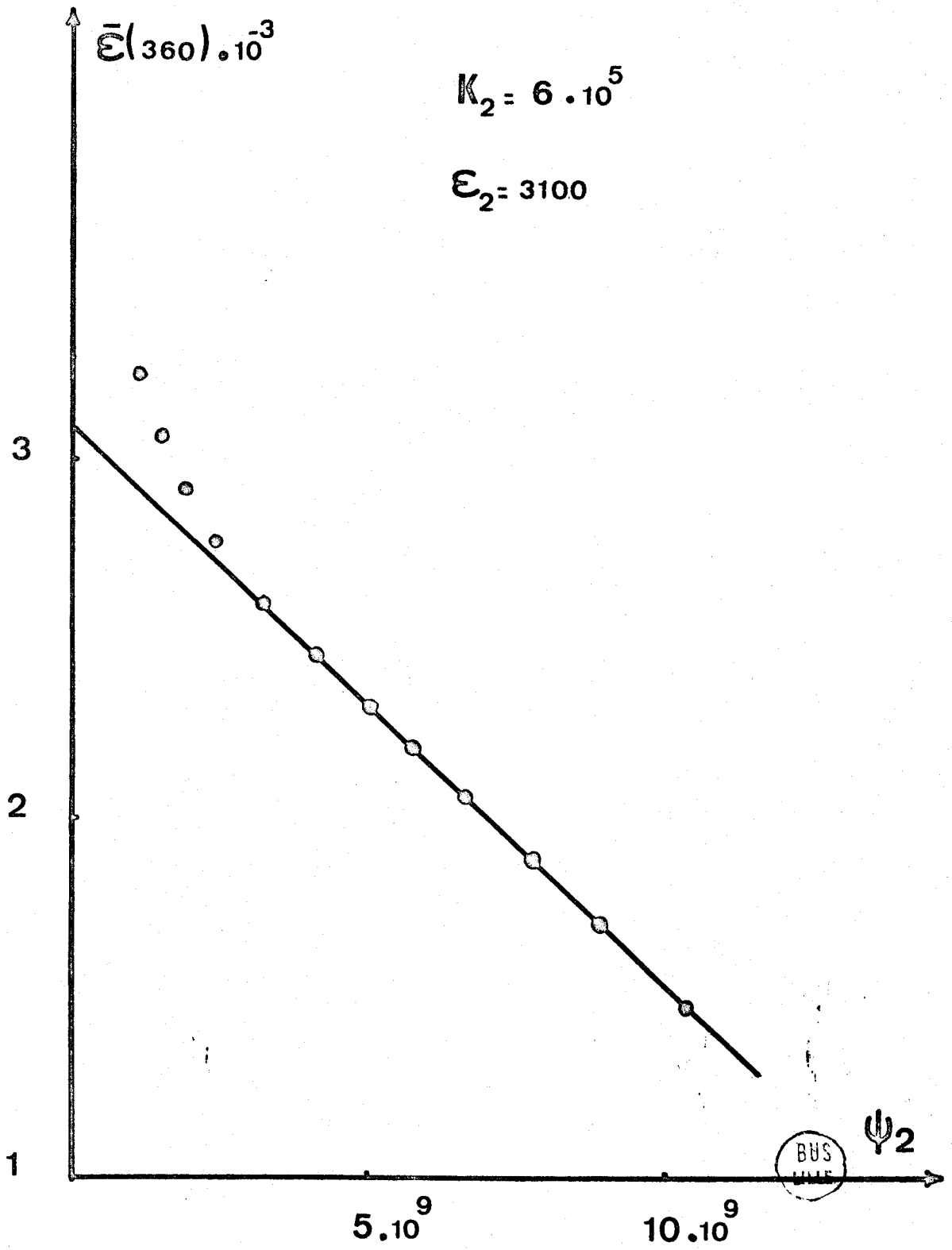


FIGURE 50

$$\bar{\varepsilon} = f(\psi_3) \quad \psi_3 = \left[ \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon}{|\text{TL}|^3} + K_2 \frac{(\varepsilon_2 - \bar{\varepsilon})}{|\text{TL}|} \right]$$

Les valeurs de  $K_3$  et  $\varepsilon_3$  trouvées par cette méthode sont peu précises car obtenues à partir de  $K_2$  et  $\varepsilon_2$  eux-mêmes déterminés expérimentalement; aussi doit-on employer la méthode donnant la constante d'ordre le plus élevé en premier.  $\varepsilon_3$  est déterminé précisément en extrapolant la courbe:

$$\bar{\varepsilon} = f\left(\frac{1}{X}\right) \quad \text{pour } \frac{1}{X} \rightarrow 0, \quad \varepsilon_3(360) = 5100$$

La fonction  $\bar{\varepsilon} = f(\psi_1')$  avec

$$\psi_1' = \frac{\varepsilon_3 - \bar{\varepsilon}}{Z} \quad \text{et} \quad Z = \frac{1}{|\text{TL}|}$$

permet d'atteindre la valeur de  $\varepsilon_2$  et du rapport  $K_3/K_2$ . En effet, quand  $Z \rightarrow 0$  la courbe de la figure 51 tend vers une droite de pente  $K_3/K_2 = 240$ . L'intersection de celle-ci avec l'horizontale d'ordonnée  $\varepsilon_3$  se fait pour une abscisse  $\psi_1^0$  telle que

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_2 + \psi_1^0 \frac{K_3}{K_2} \quad \varepsilon_2(360) = 3100$$

résultats concordant avec ceux obtenus avec la première méthode.

Il existe donc deux complexes solubles:

-  $\text{Ru}(\text{TL})_2$  avec une constante de formation conditionnelle à pH 1,88 et à force ionique  $I = 0,2$ :

$$K_2 = \frac{|\text{Ru}(\text{TL})_2|}{|\text{RuIII}||\text{TL}|^2} = 6.10^5$$

et de coefficient d'absorption moléculaire à 360nm:  $\varepsilon_2 = 3100$ .

-  $\text{Ru}(\text{TL})_3$  de constante de formation conditionnelle à pH 1,88:

$$K_3 = \frac{|\text{Ru}(\text{TL})_3|}{|\text{RuIII}||\text{TL}|^3} = 1,5.10^8 \quad \text{et} \quad \varepsilon_3(360) = 5100$$

A partir des constantes conditionnelles à pH 1,88:

$$s_{2,3} = 7.10^{-16} \quad K_2 = 6.10^5 \quad K_3 = 1,5.10^8$$

on peut déterminer la proportion des formes existantes en solution et précipitée

$$\alpha_0 = \frac{|\text{RuIII}|}{|\text{Ru total}|}$$

$$\alpha_{2,3} = \frac{|\text{Ru ppté}|}{|\text{Ru total}|}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_2 |\text{TL}|^2}{1 + K_2 |\text{TL}|^2 + K_3 |\text{TL}|^3}$$

$$\alpha_3 = \frac{K_3 |\text{TL}|^3}{1 + K_2 |\text{TL}|^2 + K_3 |\text{TL}|^3}$$

Si  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  sont indépendants de la concentration totale en ruthénium, il n'en est pas de même de  $\alpha_{2,3}$ .

## B - ETUDE pHMETRIQUE

Une étude pHmétrique (Fig 52 et 53) montre que le complexe stable le plus riche en ions thiolactate est le complexe 3/1 et montre en outre que la complexation a lieu par l'intermédiaire de la forme  $\text{SL}^{2-}$  de l'acide thiolactique. On utilise une variante de la méthode utilisée dans le cas des complexes thio-glycoliques. A partir d'une concentration constante en acide thiolactique, on fait varier la proportion de RuIII de 0 à 1/3 et l'on suit les variations du point d'équivalence  $E_q$ .

La courbe des variations de  $E_q$  en fonction du rapport Ru/SLH<sub>2</sub> (Fig 53) est une droite de pente 3 dont l'ordonnée à l'origine est bien évidemment 1.

En milieu suffisamment acide, pH < 4, on obtient les espèces mononucléaires suivantes:



La constante d'acidité du complexe  $\text{Ru}(\text{SLH})_3^0$  est déterminée par spectrophotométrie au moyen de la courbe  $\epsilon(360) = f(\text{pH})$ , obtenue en présence d'un gros excès en acide thiolactique (Fig 54 et 55).

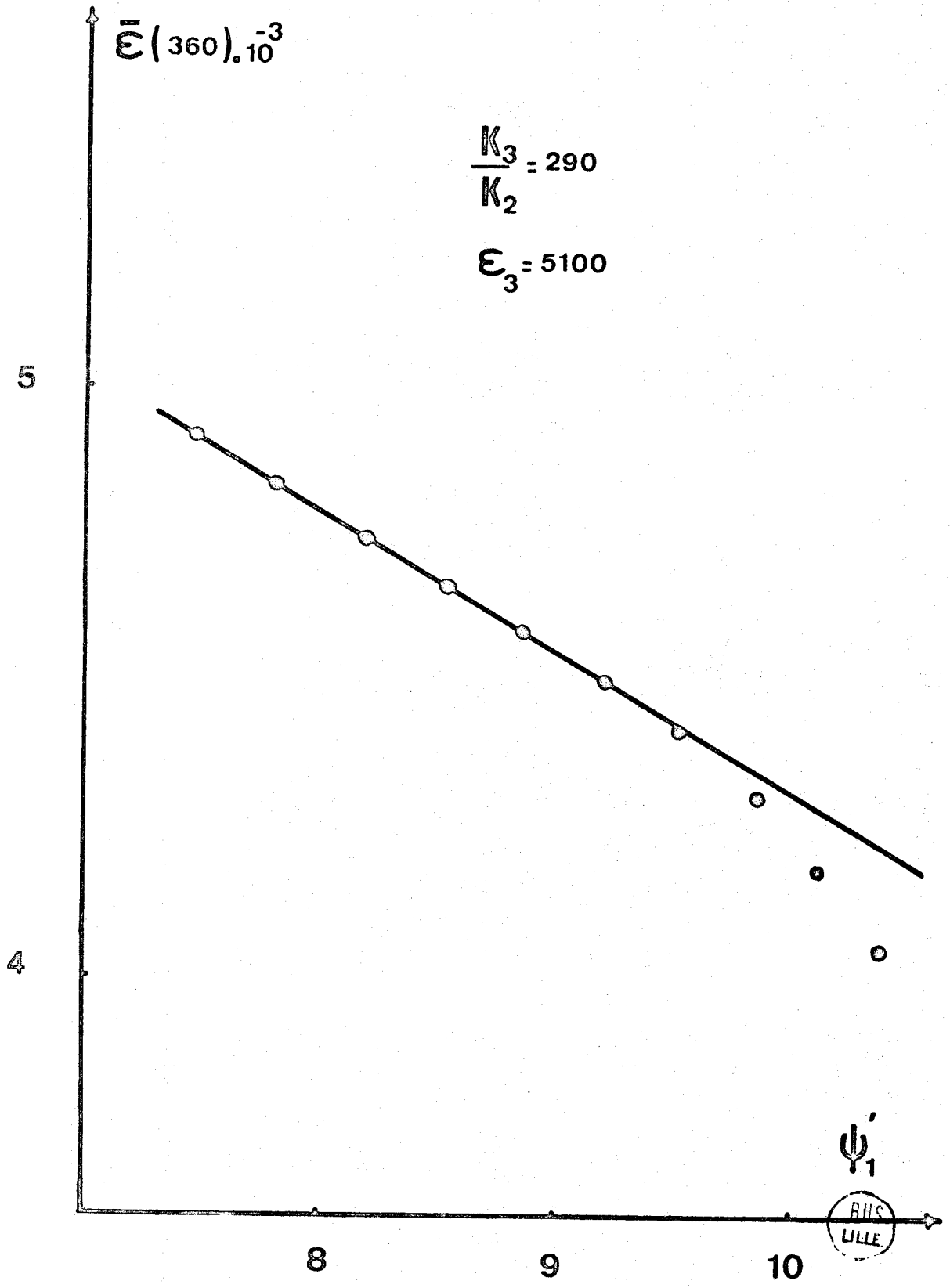


FIGURE 51

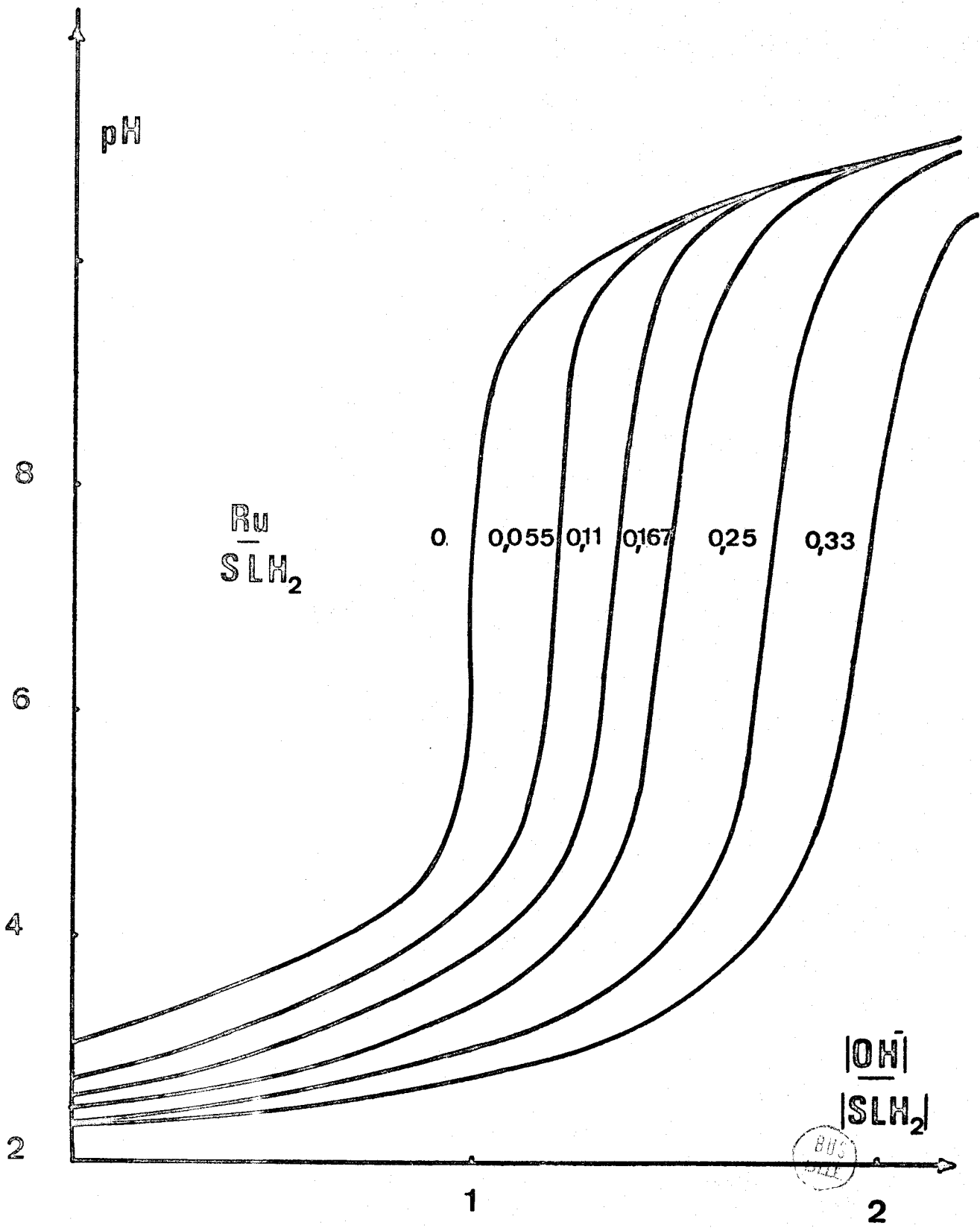


FIGURE 52



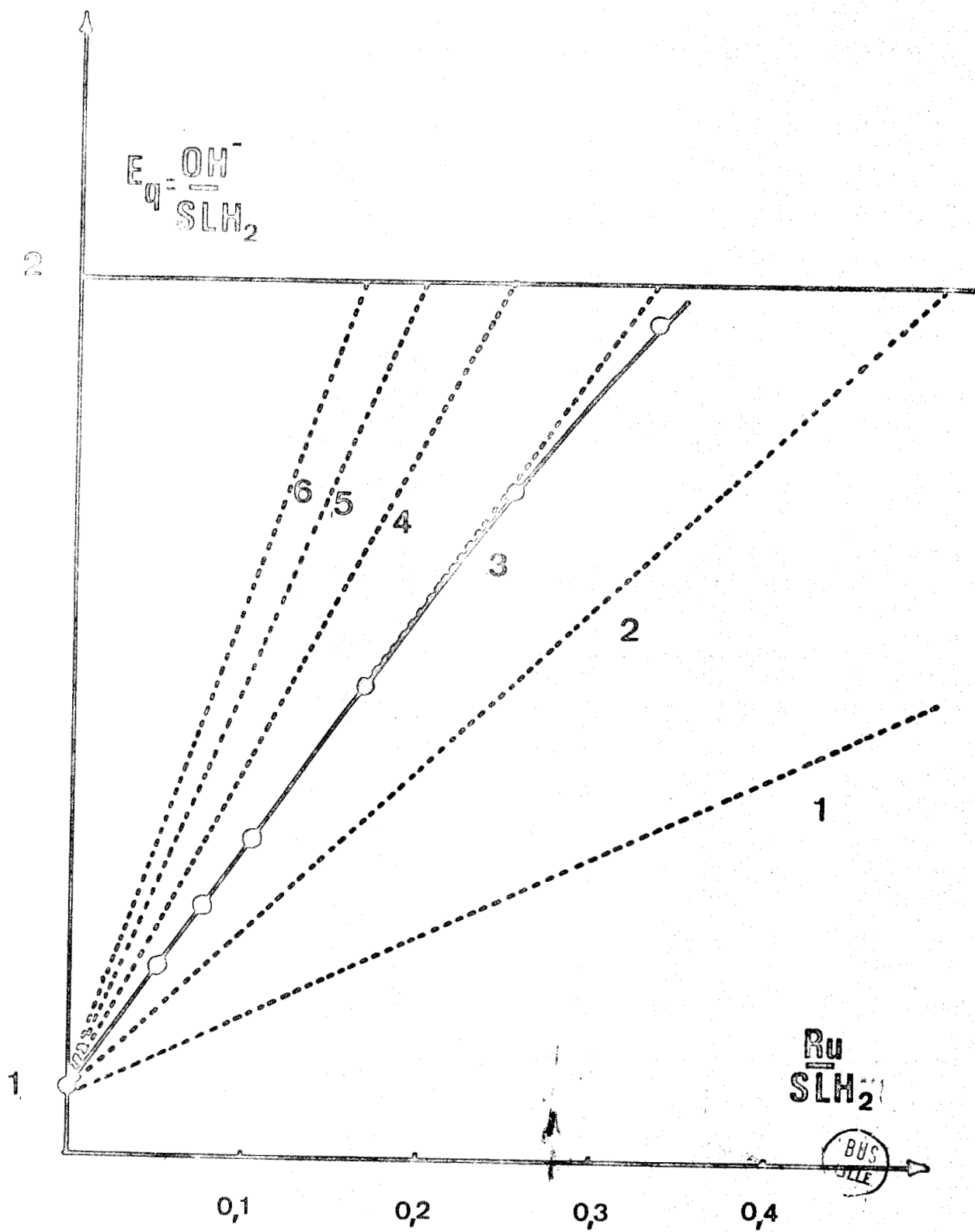


FIGURE 53

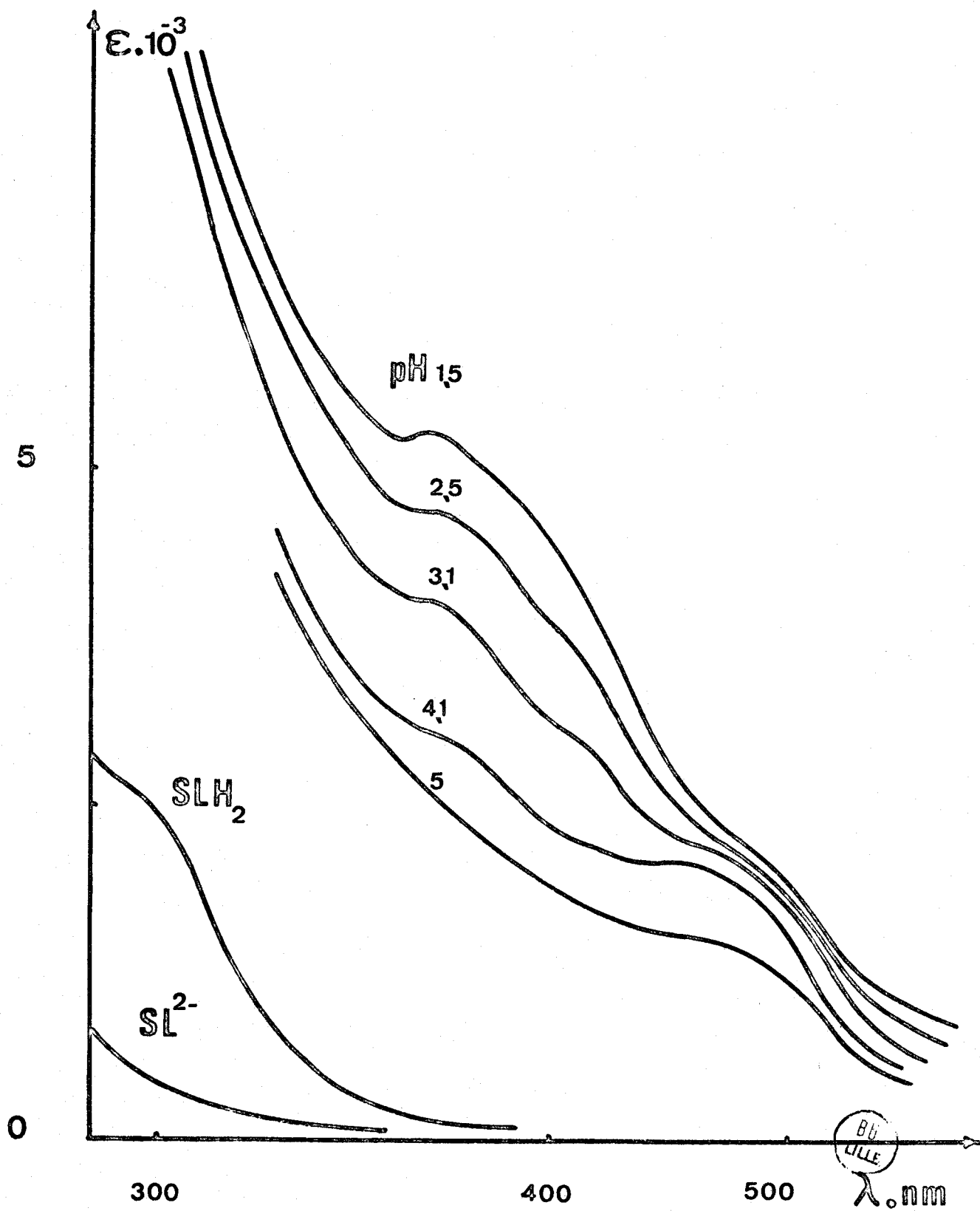


FIGURE 54

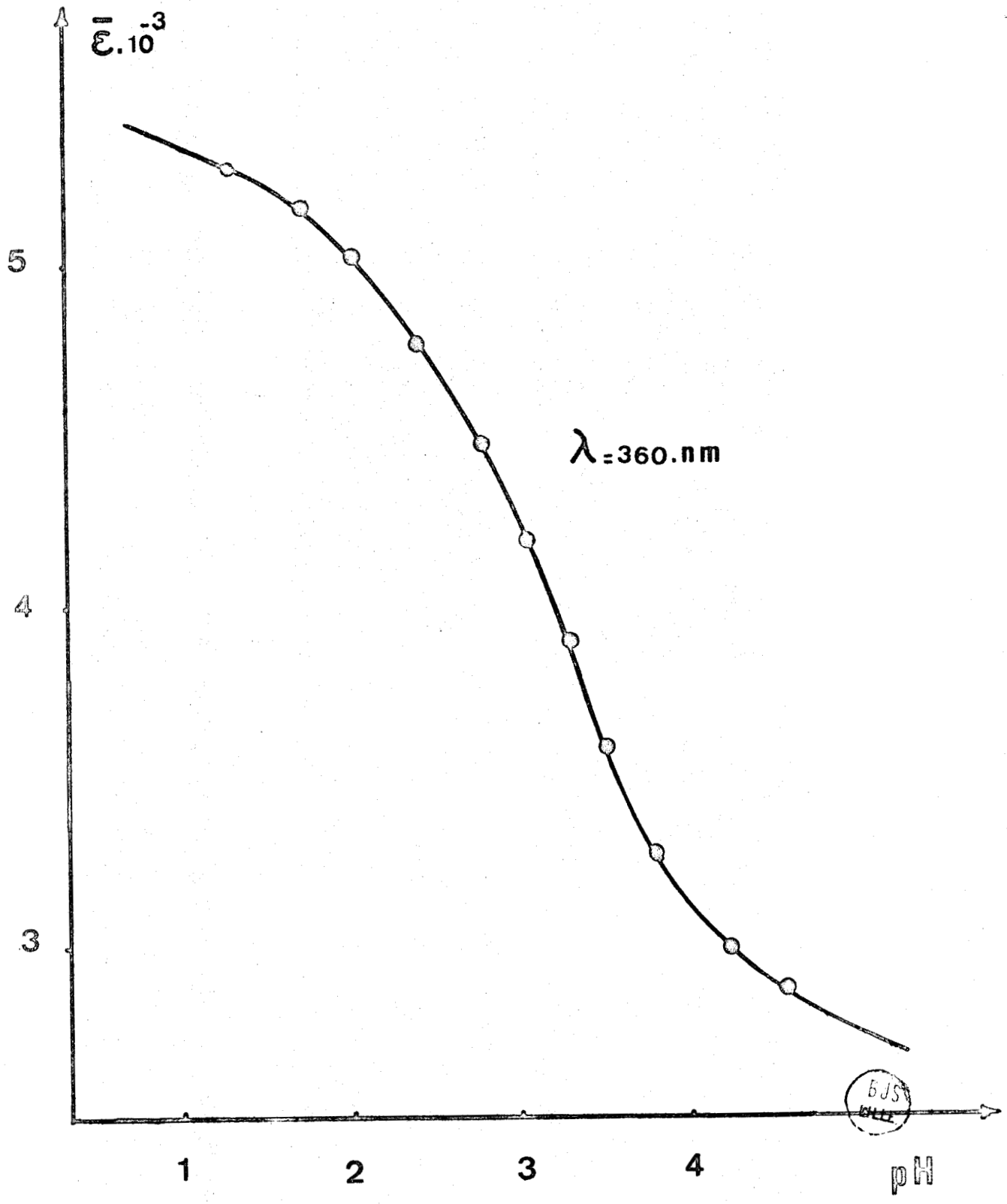
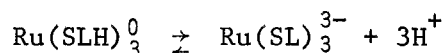


FIGURE 55

$$\bar{k}_A = 5.10^{-10}$$

est la constante d'acidité moyenne correspondant à la réaction:



A partir de cette donnée, le rapport des constantes de formation apparentes  $K_{3\text{SL}}$  et  $K_{3\text{SLH}}$  s'obtient facilement.

$K_{3\text{SL}}$  et  $K_{3\text{SLH}}$  sont respectivement les constantes apparentes de formation des espèces  $\text{Ru}(\text{SL})_3^{3-}$  et  $\text{Ru}(\text{SLH})_3^0$  définies par:

$$K_{3\text{SL}} = \frac{|\text{Ru}(\text{SL})_3^{3-}|}{|\text{Ru}^{3+}| |\text{SL}^{2-}|^3}$$

et

$$K_{3\text{SLH}} = \frac{|\text{Ru}(\text{SLH})_3^0|}{|\text{Ru}^{3+}| |\text{SLH}^-|^3}$$

$$\frac{K_{3\text{SL}}}{K_{3\text{SLH}}} = \frac{k_A}{k_2^3}$$

avec

$$k_A = \frac{|\text{Ru}(\text{SL})_3^{3-}| |\text{H}^+|^3}{|\text{Ru}(\text{SLH})_3^0|}$$

et

$$k_2 = \frac{|\text{SL}^{2-}| |\text{H}^+|}{|\text{SLH}^-|}$$

Cette relation permet l'obtention de  $K_{3\text{SL}}$  et  $K_{3\text{SLH}}$  connaissant la constante conditionnelle  $K_3$  à pH 1,88 et  $I = 0,2$ .

$$K_{3\text{SL}} = K_3 \frac{\left[ 1 + \frac{|\text{H}^+|}{k_2} + \frac{|\text{H}^+|^2}{k_1 k_2} \right]^3 \left[ 1 + \frac{X_1}{|\text{H}^+|} + \frac{X_2 X_1}{|\text{H}^+|^2} \right]}{\left[ 1 + \frac{|\text{H}^+|^3}{k_A} \right]}$$

$$K_{3\text{SL}} = 5.10^{34} \text{ et par suite } K_{3\text{SLH}} = 10^{14}$$

Le produit de solubilité conditionnel s'écrit:

$$s_{2,3} = s_{2,3SL} \left[ 1 + \frac{\chi_1}{|H^+|} + \frac{\chi_1 \chi_2}{|H^+|^2} \right]^2 \left[ 1 + \frac{|H^+|}{k_2} + \frac{|H^+|^2}{k_1 k_2} \right]^3$$

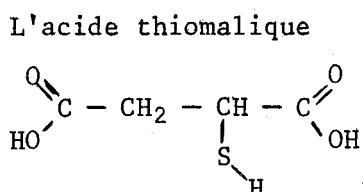
A pH 1,88 et à la force ionique  $I = 0,2$

$$s_{2,3} = 7 \cdot 10^{-16} \quad \text{et} \quad s_{2,3SL} = 3 \cdot 10^{-47}$$

COMPLEXES THIOMALIQUES DE L'ION RUTHENIUM Ru<sup>3+</sup>

Les complexes du ruthénium III se forment exclusivement. Le ruthénium IV est réduit instantanément en Ru III par les ions thiomalate.

A - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE



noté TM ou H<sub>3</sub>SM, libère en solution aqueuse les ions suivants:



Les conditions opératoires sont celles utilisées pour les complexes thioglycoliques et thiolactiques.

L'addition d'acide thiomalique à une solution de ruthénium III provoque l'apparition d'un précipité brun qui se redissout dans un excès en donnant des complexes solubles.

La méthode des variations continues effectuée à pH 1,88 met en évidence un maximum pour  $0,25 < m < 0,33$  et un minimum pour  $m = 0,5$ . Le maximum correspond aux espèces solubles et le minimum au précipité.

### A<sub>1</sub> - Etude du composé précipité

La détermination de la composition et du produit de solubilité conditionnel s'effectue à partir de la courbe des variations successives (Fig 56).

$$d = f \left( \frac{\text{Ru III}}{\text{TM}} \right)$$

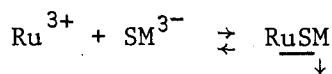
Elle indique le rapport Ru/TM = 1,03 entrant dans la composition du précipité par l'abscisse à l'origine de l'asymptote à la courbe  $d = f(\text{Ru}/\text{TM})$ .

On peut évaluer la valeur du produit de solubilité conditionnel:

$$s_1 = |\text{Ru III}| |\text{TM}| \quad s_1 = \frac{d \Delta d}{\varepsilon^2 \ell^2}$$

La valeur moyenne expérimentale est de  $s_1 = 8.10^{-7}$ . La courbe théorique tracée à partir de cette valeur coïncide avec la courbe expérimentale pour  $\text{Ru}/\text{TM} > 2$ .

Le précipité est isolé et les éléments Ru et S dosés. Le rapport trouvé expérimentalement est égal à  $S/\text{Ru} = 0,98$  alors que le rapport théorique est égal à 1, dosage qui confirme l'étude spectrophotométrique. La formule attribuée au précipité est Ru(SM).



La présence d'un sel double ou d'un sel acide est à exclure, le dosage du soufre donnant des résultats identiques avec les préparations au sulfate ou au perchlorate de ruthénium III.

Le précipité est amorphe aux rayons X, mais peut être caractérisé par son spectre d'absorption infra-rouge.

### A<sub>2</sub> - Etude des composés solubles

La courbe des variations successives sert de base aux études envisagées:

$$\bar{\varepsilon}(496) = f(x) \quad (\text{Fig 57})$$

Elle est effectuée à pH 1,88 avec une concentration en ruthénium la plus faible possible:

$$C_0 = 1,2.10^{-4}$$

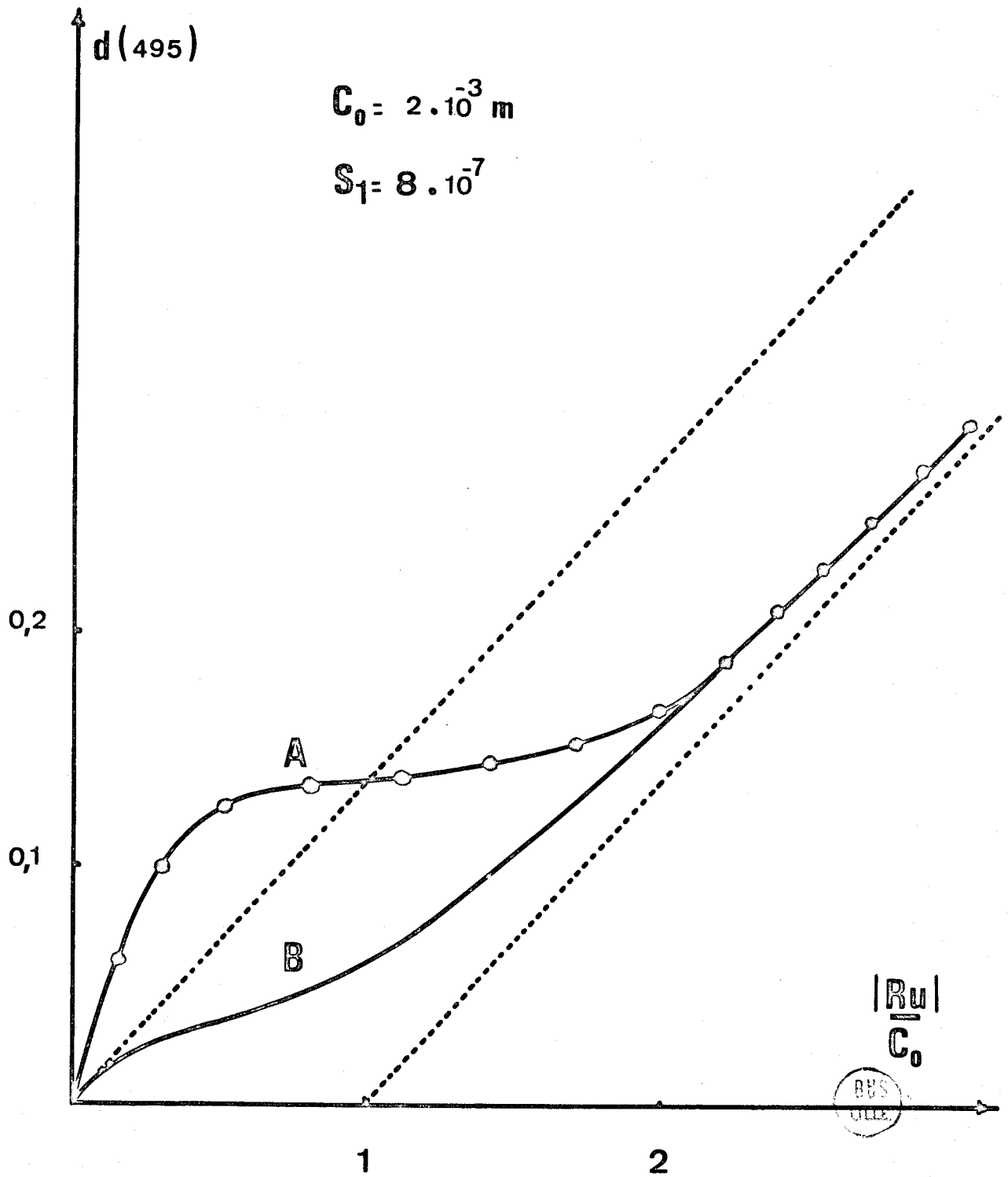


FIGURE 56



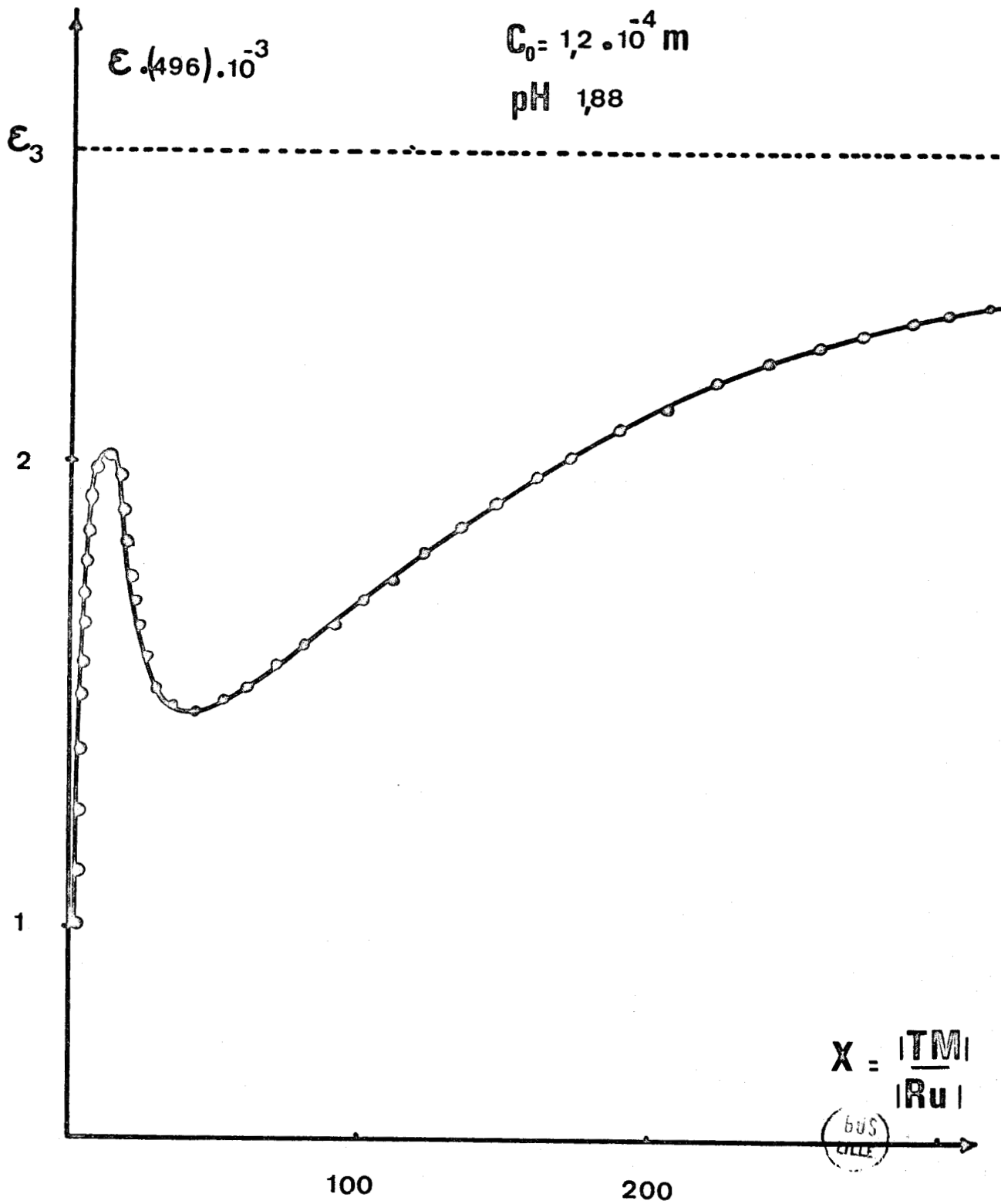


FIGURE 57

Toutefois, l'approximation  $|\text{TM}| \text{ libre} = |\text{TM}| \text{ ajouté}$  n'est pas légitime pour  $x < 30$ . Il est nécessaire alors d'effectuer une correction. L'aspect de la courbe est très caractéristique: elle indique la présence d'au moins trois composés.

La courbe (Fig 58)  $\bar{\varepsilon} = f(\psi_1)$  avec

$$\psi_1 = \frac{\varepsilon_0 - \bar{\varepsilon}_1}{|\text{TM}|}$$

tend vers une droite de pente  $1/K_1$ . La valeur approchée de  $K_1$  permet d'effectuer une correction suivant la relation

$$|\text{TM}| \text{ libre} = |\text{TM}| \text{ ajouté} - \frac{K_1 C_0 |\text{TM}|_t}{1 + K_1 |\text{TM}|_t}$$

On obtient, après correction

$$K_1 = 2,2.10^3$$

$\varepsilon_1(496)$  est obtenu par la relation

$$\varepsilon_0 = \varepsilon_1 + \psi_1^0 \frac{1}{K_1} \quad \varepsilon_1(496) = 2700$$

Les constantes conditionnelles de formation des composés  $\text{Ru}(\text{TM})_3$  et  $\text{Ru}(\text{TM})_2$  sont déterminées en partant de la constante d'ordre le plus élevé.

La courbe (Fig 59)

$$\bar{\varepsilon} = f(\psi'_1) \quad \text{avec} \quad \psi'_1 = \frac{\varepsilon_3 - \bar{\varepsilon}}{Z} \quad \text{et} \quad Z = \frac{1}{|\text{TM}|}$$

tend vers une droite quand  $Z \rightarrow 0$  de pente  $K_3/K_2$  (voir cas des complexes thioglycoliques).

$$\frac{K_3}{K_2} = 130 \quad \text{avec} \quad \varepsilon_2(496) = 1400$$

La courbe (Fig 60)

$$\bar{\varepsilon} = f(\psi'_2) \quad \text{avec} \quad \psi'_2 = \left[ \frac{\varepsilon_3 - \bar{\varepsilon}}{Z^2} \frac{K_3}{K_2} + \frac{\varepsilon_2 - \bar{\varepsilon}}{Z} \right]$$

tend vers une droite de pente  $K_2/K_1 = 170$  quand  $Z \rightarrow 0$

Il existe à ce pH 1,88 trois complexes solubles

- RuTM de constante de formation conditionnelle

$$K_1 = \frac{|\text{RuTM}|}{|\text{Ru III}||\text{TM}|} = 2,2 \cdot 10^3$$

et de coefficient d'absorption moléculaire à 496nm:  $\epsilon_1 = 2700$

- Ru(TM)<sub>2</sub>

$$K_2 = \frac{|\text{Ru(TM)}_2|}{|\text{Ru III}||\text{TM}|^2} = 3,7 \cdot 10^5 \quad \epsilon_2 = 1400$$

- Ru(TM)<sub>3</sub>

$$K_3 = \frac{|\text{Ru(TM)}_3|}{|\text{Ru III}||\text{TM}|^3} = 4,8 \cdot 10^7 \quad \epsilon_3 = 2660$$

A partir des constantes conditionnelles, il est facile de déterminer les proportions des différentes formes existant en solution et précipitée

$$\alpha_0 = \frac{|\text{Ru III}|}{|\text{Ru total}|} \quad \alpha_1 \text{ ppté} = \frac{|\text{Ru ppté}|}{|\text{Ru total}|}$$

$$\alpha_1 = \frac{K_1 |\text{TM}|}{1 + K_1 |\text{TM}| + K_2 |\text{TM}|^2 + K_3 |\text{TM}|^3}$$

$$\alpha_2 = \frac{K_2 |\text{TM}|^2}{1 + K_1 |\text{TM}| + K_2 |\text{TM}|^2 + K_3 |\text{TM}|^3}$$

$$\alpha_3 = \frac{K_3 |\text{TM}|^3}{1 + K_1 |\text{TM}| + K_2 |\text{TM}|^2 + K_3 |\text{TM}|^3}$$

## B - ETUDE PHMETRIQUE

Les courbes de neutralisation de solutions contenant des mélanges  $\text{SMH}^{2-}/\text{Ru III}$  par la soude montrent que le complexe stable le plus riche en ions thiomalate est le complexe 3/1.

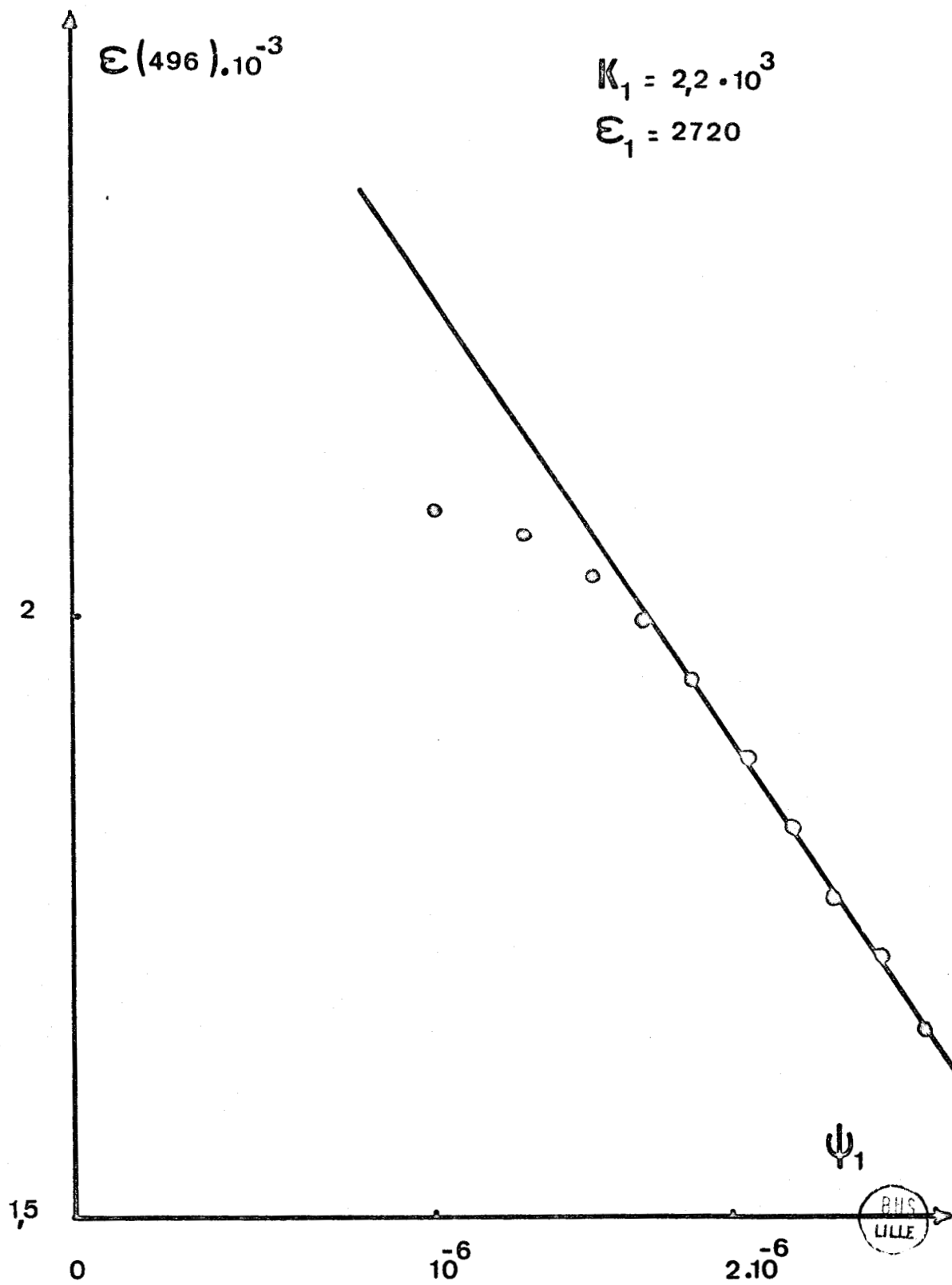


FIGURE 58

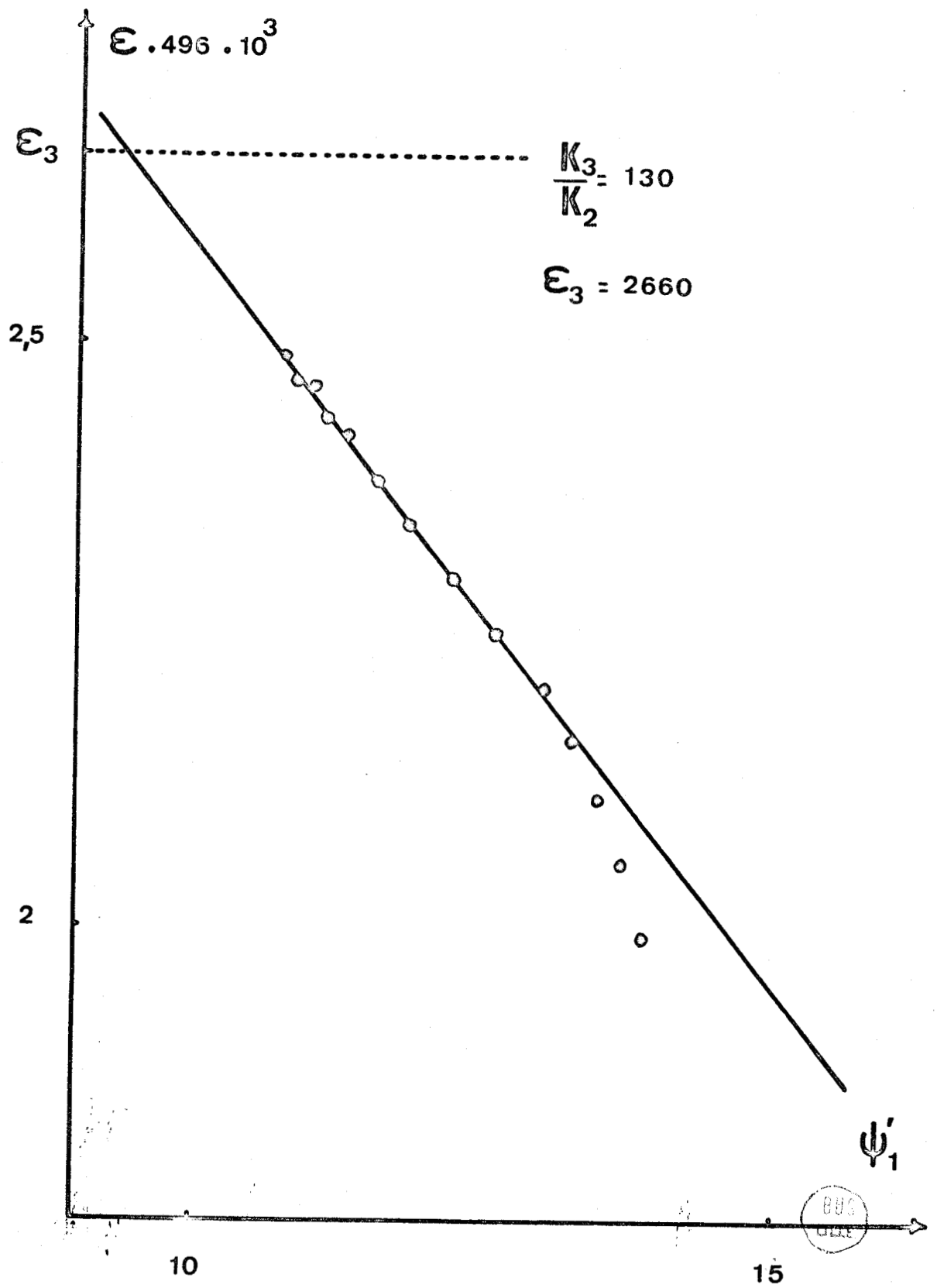


FIGURE 59



Les courbes de conductimétrie et de pHmétrie (Fig 61) effectuées à 60°C démontrent qu'il y a bien compétition entre les ions  $H^+$  et les ions  $Ru^{3+}$  dans la complexation de  $SM^{3-}$ . Les ions  $H^+$  sont libérés et remplacés par des ions  $Ru^{3+}$  ce qui se traduit sur les courbes de neutralisation par l'apparition d'acidité forte.

Les constantes d'acidité du complexe  $Ru(SMH_2)_3^0$  sont déterminées par les courbes  $\epsilon = f(pH)$ . Les spectres d'absorption U.V., tracés à différents pH, de solutions contenant des mélanges Ru - TM avec un excès important en acide thiomalique, présentent un point isobestique à 460nm avec  $\epsilon = 2240$  (Fig 62)

$\epsilon(496) = f(pH)$  (Fig 63) donne deux points d'inflexion pour  $pH = 1,5$  et  $pH = 3,9$ , qui correspondent aux constantes d'acidité du composé  $Ru(SMH_2)_3^0$



A partir de ces données, les rapports  $K_{3SMH}/K_{3SMH_2}$  et  $K_{3SM}/K_{3SMH}$  s'obtiennent par les relations

$$\frac{K_{3SMH}}{K_{3SMH_2}} = \frac{k_{1A}}{k_2} \quad \text{et} \quad \frac{K_{3SM}}{K_{3SMH}} = \frac{k_{2A}}{k_3}$$

$K_{3SMH_2}$ ,  $K_{3SMH}$ ,  $K_{3SM}$  sont respectivement les constantes de formation apparentes à la force ionique 0,2, des complexes  $Ru(SMH_2)_3^0$  -  $Ru(SMH)_3^{3-}$  -  $Ru(SM)_3^{6-}$

La constante conditionnelle de formation s'écrit

$$K_3 = \frac{|Ru(TM)_3|}{|RuIII| |TM|^3}$$

avec

$$Ru\ III = Ru^{3+} \left[ 1 + \frac{X_1}{|H^+|} + \frac{X_1 X_2}{|H^+|^2} \right]$$

$$|TM| = |SM^{3-}| \left[ 1 + \frac{|H^+|}{k_3} + \frac{|H^+|^2}{k_2 k_3} + \frac{|H^+|^3}{k_1 k_2 k_3} \right]$$

$$|\text{Ru(TM)}_3| = |\text{Ru(SM)}_3^{6-}| \left[ 1 + \frac{|\text{H}^+|^3}{k_{1A}} + \frac{|\text{H}^+|^6}{k_{1A}k_{2A}} \right]$$

donc

$$K_3 = \frac{|\text{Ru(SM)}_3^{6-}|}{|\text{Ru}^{3+}| |\text{SM}^{3-}|^3} \cdot \frac{\left[ 1 + \frac{|\text{H}^+|^3}{k_{1A}} + \frac{|\text{H}^+|^6}{k_{1A}k_{2A}} \right]}{\left[ 1 + \frac{|\text{H}^+|}{k_3} + \frac{|\text{H}^+|^2}{k_2k_3} + \frac{|\text{H}^+|^3}{k_1k_2k_3} \right]^3 \left[ 1 + \frac{\chi_1}{|\text{H}^+|} + \frac{\chi_1\chi_2}{|\text{H}^+|^2} \right]}$$

comme

$$K_{3SM} = \frac{|\text{Ru(SM)}_3^{6-}|}{|\text{Ru}^{3+}| |\text{SM}^{3-}|^3}$$

$$K_{3SM} = K_3 \frac{\left[ 1 + \frac{|\text{H}^+|}{k_3} + \frac{|\text{H}^+|^2}{k_2k_3} + \frac{|\text{H}^+|^3}{k_1k_2k_3} \right]^3 \left[ 1 + \frac{\chi_1}{|\text{H}^+|} + \frac{\chi_1\chi_2}{|\text{H}^+|^2} \right]}{\left[ 1 + \frac{|\text{H}^+|^3}{k_{1A}} + \frac{|\text{H}^+|^6}{k_{1A}k_{2A}} \right]}$$

$$K_{3SM} = 2.10^{41}$$

$K_{3SMH}$  et  $K_{3SMH_2}$  s'obtiennent par les relations établies précédemment:

$$K_{3SMH} = 2.10^{22} \qquad K_{3SMH_2} = 3.10^{13}$$

De la même manière on atteint  $s_{1SM}$  par l'intermédiaire de  $s_1$ , produit de solubilité conditionnel à pH 1,88.

$$s_1 = 7.10^{-8}$$

$$s_1 = s_{1SM} \left( 1 + \frac{\chi_1}{|\text{H}^+|} + \frac{\chi_1\chi_2}{|\text{H}^+|^2} \right) \left( 1 + \frac{|\text{H}^+|}{k_3} + \frac{|\text{H}^+|^2}{k_2k_3} + \frac{|\text{H}^+|^3}{k_1k_2k_3} \right)$$

$$s_{1SM} = 5.10^{-20}$$



A.  $|\text{SMH}_3| = 3 C_0$

B.  $|\text{SMH}_3| + |\text{Ru}| = 3 C_0 + C_0$

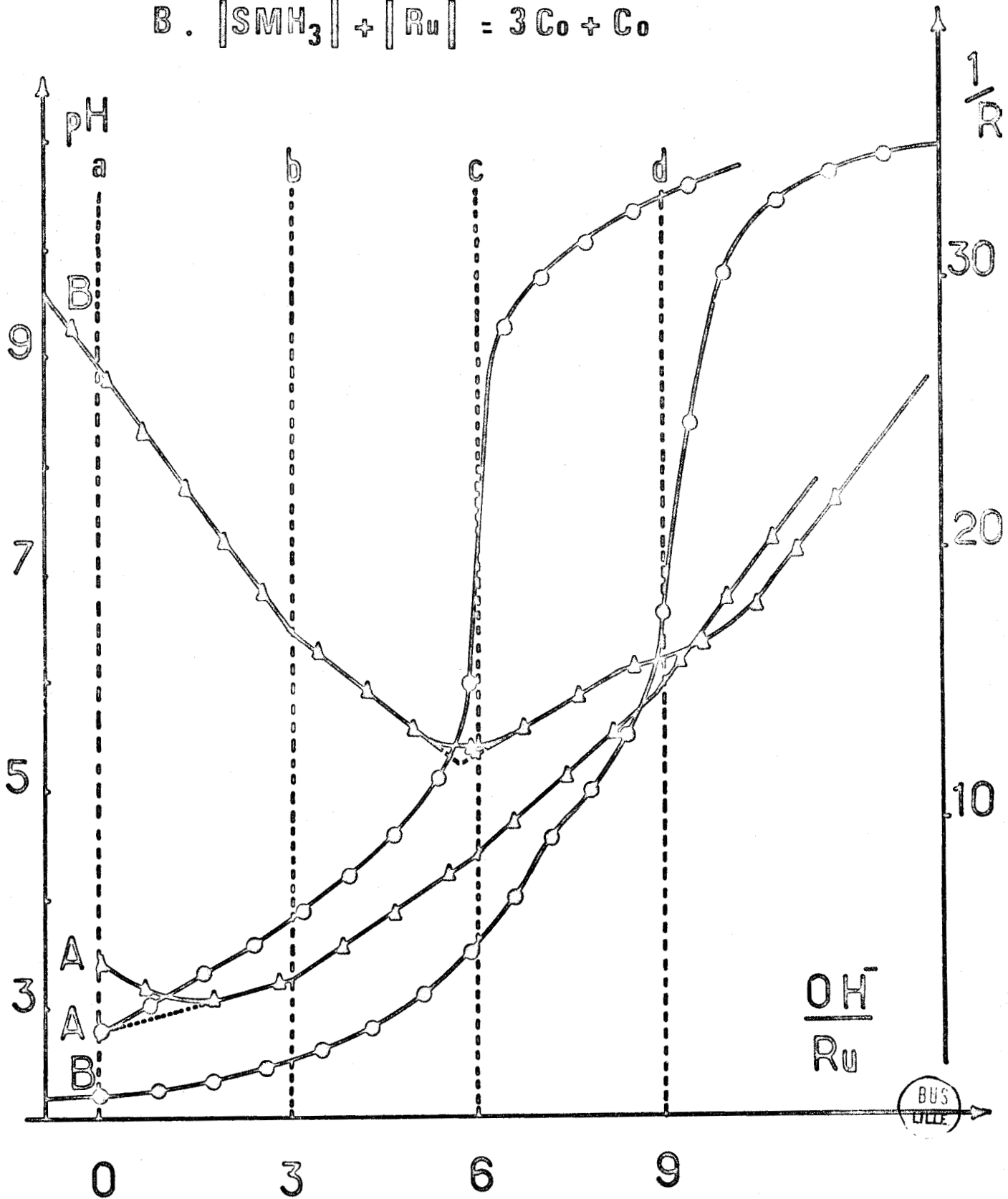


FIGURE 61

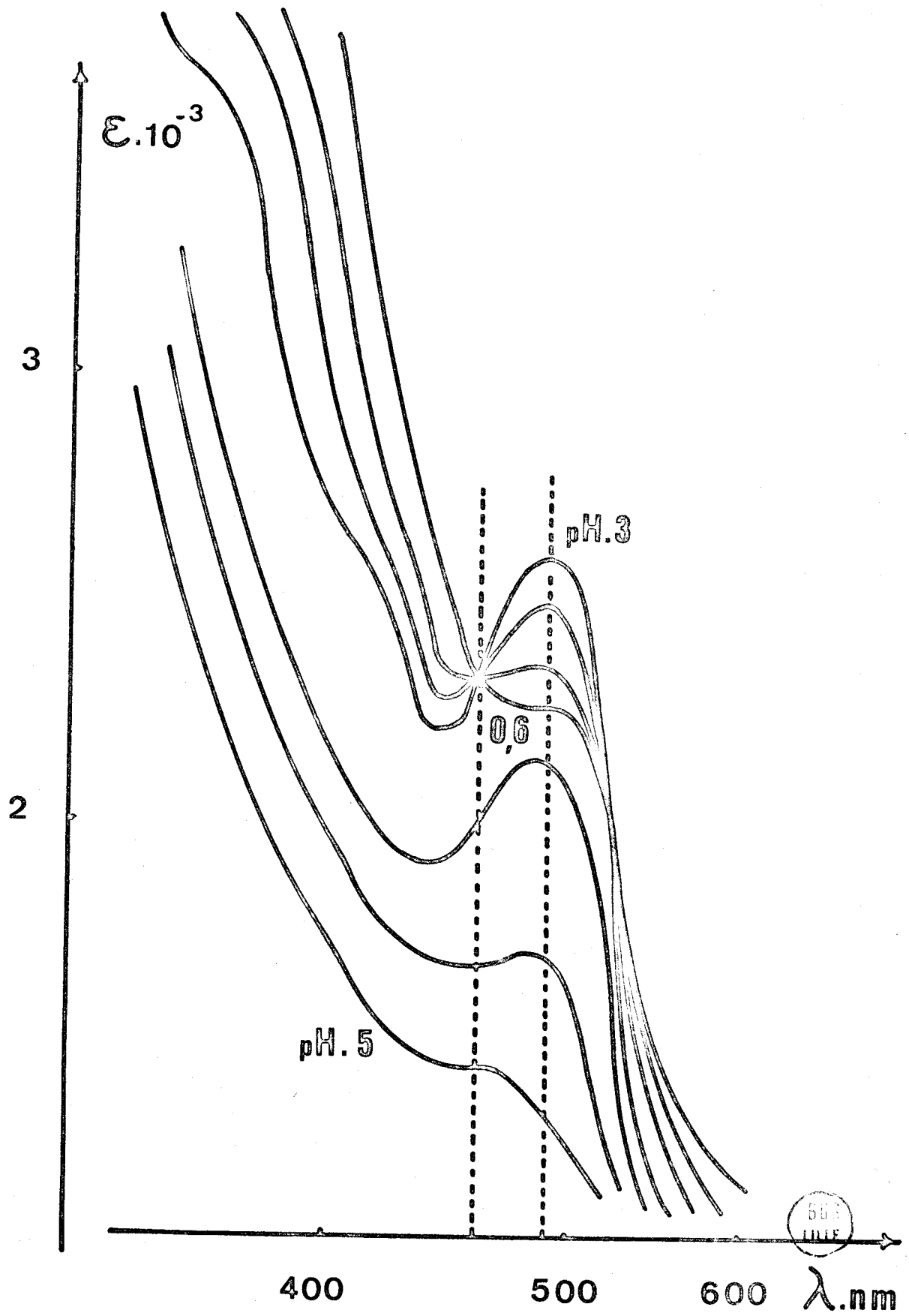


FIGURE 62

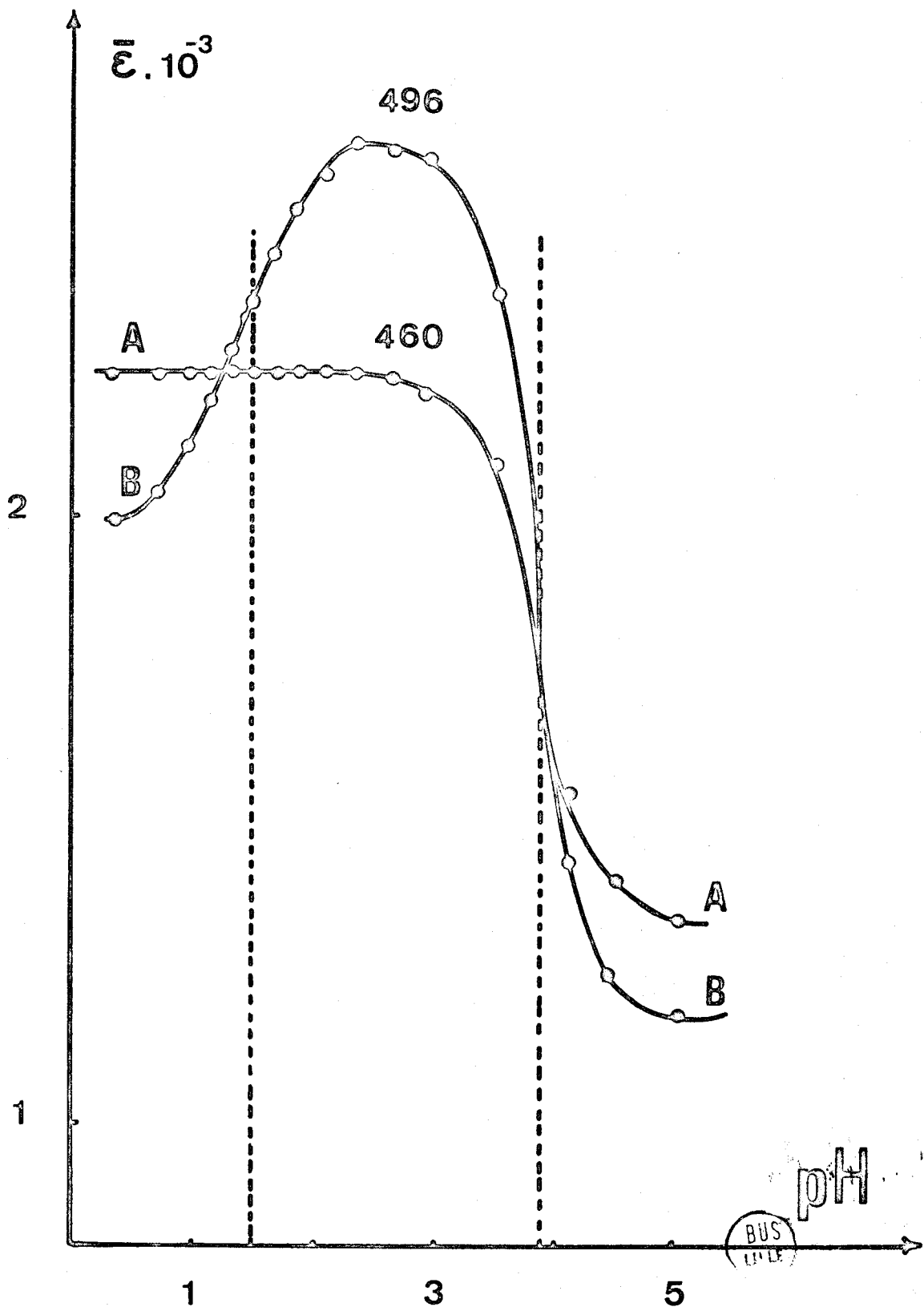


FIGURE 63

Il est bien évident qu'un tel calcul n'est réalisable que si une forme complexée existe seule en solution. C'est le cas du complexe le plus substitué en présence d'un gros excès de complexant. Il n'est pas possible d'envisager la détermination des constantes apparentes de formation de  $\text{Ru}(\text{SMH}_2)^{++}$ ,  $\text{Ru}(\text{SMH})^+$ ,  $\text{Ru}(\text{SM})^0$ ,  $\text{Ru}(\text{SMH}_2)_2^+$ ,  $\text{Ru}(\text{SMH})_2^-$  et  $\text{Ru}(\text{SM})_2^{3-}$  qui apparaissent toujours sous forme de mélange



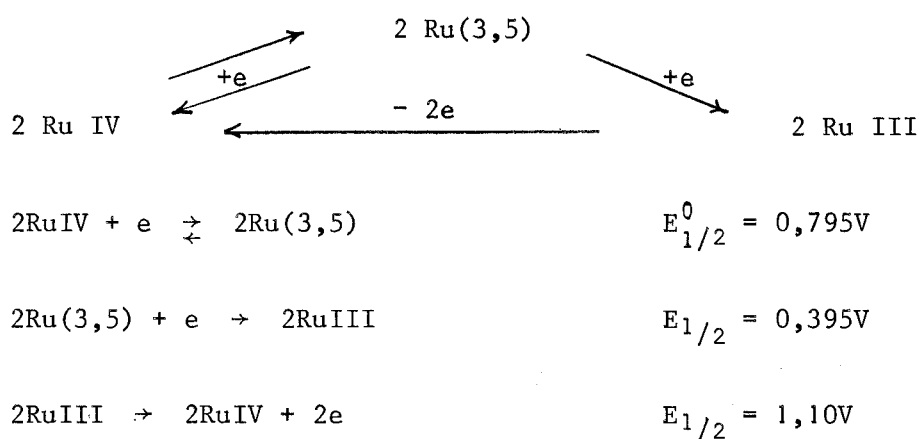
RESUME ET CONCLUSIONS



L'étude des valences inférieures du ruthénium en solution aqueuse a permis de dégager certaines propriétés importantes des ions  $\text{Ru}^{3+}$  et  $\text{Ru}^{4+}$ , en particulier leurs réactions d'hydrolyse, et de comprendre leur comportement en présence de complexant.

Ce travail n'a pu être réalisé que par la mise au point préalable d'une méthode de préparation de solutions "pures" de ruthénium III ou IV, c'est à dire ne contenant le ruthénium qu'à un seul degré d'oxydation.

Cette préparation a nécessité l'étude de la réduction du tétr oxyde de ruthénium, ainsi que du mécanisme de réduction électrochimique du ruthénium IV qui se résume par le schéma suivant:



La préparation électrochimique des solutions de Ru III et Ru IV à partir de  $\text{RuO}_4$  (en solution dans  $\text{CCl}_4$ ) comporte trois étapes:

- Tout d'abord, une réduction extraction à intensité imposée qui permet le passage du ruthénium de l'état d'oxydation VIII en phase organique à un mélange d'états d'oxydation (3, 3,5 et 4) en phase aqueuse sulfurique.

- Ensuite une coulométrie à potentiel imposé permet d'atteindre l'état d'oxydation désiré pur.



- Enfin, l'excès d'acide nécessaire pour les opérations précédentes est réduit par neutralisation partielle à la baryte.

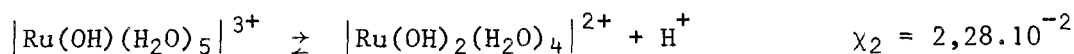
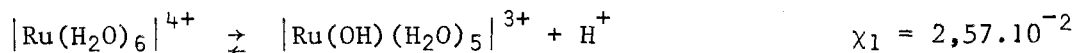
Ce mode opératoire assure l'existence d'un état d'oxydation unique en solution et en présence d'un excès d'acide aussi réduit que possible.

Les réactions de double décomposition entre les sulfates de ruthénium III et IV et divers sels de baryum permettent l'obtention de  $\text{Ru}(\text{ClO}_4)_4$ ,  $\text{RuCl}_4$ ,  $\text{RuBr}_4$ ,  $\text{Ru}(\text{NO}_3)_4$ ;  $\text{Ru}(\text{NO}_3)_3$ ,  $\text{Ru}(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{RuCl}_3$ ,  $\text{RuBr}_3$  et  $\text{RuI}_3$ .

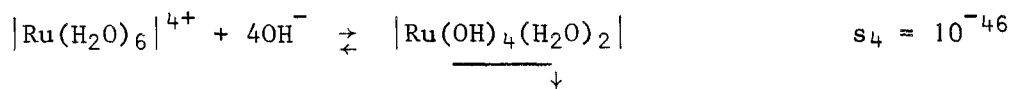
Il est à noter que les nitrates de ruthénium préparés jusqu'alors étaient en fait des nitrates de ruthénium nitrosyl  $\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_3)_3$ .

L'iodure de ruthénium III a pu être isolé et recristallisé. Les paramètres cristallins ont été déterminés: système hexagonal,  $a = 6,96 \text{ \AA}$ ,  $c = 6,20 \text{ \AA}$ ,  $c/a = 0,891$ .

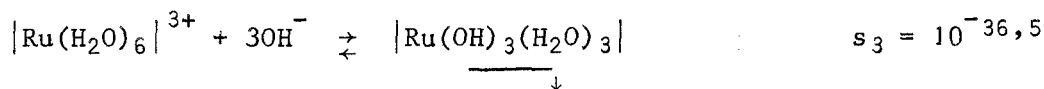
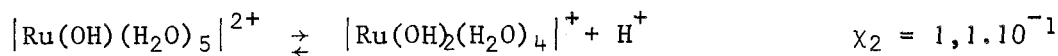
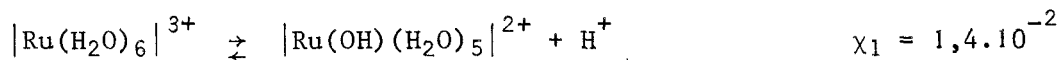
A partir des solutions de ruthénium III et IV préparées dans un grand état de pureté, il a été possible d'atteindre la nature des espèces ioniques effectivement présentes en solution. L'hydrolyse de l'ion  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{4+}$  s'interprète par les équations suivantes:



En définitive, précipite l'hydroxyde, phase ultime de l'hydrolyse



De même l'hydrolyse de l'ion  $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  s'interprète par:



L'étude systématique de la complexation des ions  $Ru^{4+}$  et  $Ru^{3+}$  a montré l'existence de nombreux composés, parfaitement définis, entre ces ions et des complexants organiques: acides carboxyliques, hydroxycarboxyliques et mercaptocarboxyliques.

Le ruthénium IV ne se combine qu'avec l'acide citrique en donnant le composé  $RuIV(Cit)_2$ . Pour les autres complexants utilisés, il est réduit préalablement en ruthénium III avant toute complexation, si bien que son action se résume à celle du ruthénium III.

Le tableau donne les valeurs des différentes constantes conditionnelles à pH 1,88, ou apparentes à la force ionique 0,2 des complexes du ruthénium III déterminées au cours de l'étude:

L'observation de ces résultats permet les remarques suivantes:

- Les complexants les plus actifs sont les acides mercaptocarboxyliques, avec, dans l'ordre d'activité décroissante: acides thioglycolique, thio-lactique, thiomalique. C'est dire que le pouvoir complexant diminue avec l'allongement de la chaîne carbonée.

- Les acides carboxyliques et hydroxycarboxyliques présentent un caractère complexant nettement moins marqué que les acides mercaptocarboxyliques; toutefois, les acides oxalique et citrique sont des cas particuliers de complexants relativement puissants qui ne permettent pas de conclure de façon définitive.

Le pouvoir complexant des différents corps utilisés: acides carboxyliques, hydroxycarboxyliques et mercaptocarboxyliques, caractérisé par les constantes de formation des complexes avec le ruthénium, peut aider à la connaissance des formes d'assimilation préférentielles de cet élément dans les organismes vivants.

Composés	1/1	3/2	2/1	3/1
Complexants				
Citrates				$K_3 = 2,5 \cdot 10^8$
Oxalates $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \end{array}$	$K_{1_{\text{ox}}} = 3 \cdot 10^4$			$K_{3_{\text{ox}}} = 6 \cdot 10^{10}$
Thioglycolates $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{SH} \end{array}$		$s_{2,3} = 10^{-17}$ $s_{2,3_{\text{SG}}} = 10^{-48}$	$K_2 = 8,5 \cdot 10^6$	$K_3 = 6 \cdot 10^9$ $K_{3_{\text{SG}}} = 3 \cdot 10^{34}$ $K_{3_{\text{SGH}}} = 10^{15}$
Thiolactates $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{SH} \end{array}$		$s_{2,3} = 7 \cdot 10^{-16}$ $s_{2,3_{\text{SL}}} = 3 \cdot 10^{-17}$	$K_2 = 6 \cdot 10^5$	$K_3 = 1,5 \cdot 10^8$ $K_{3_{\text{SL}}} = 10^{34}$ $K_{3_{\text{SLH}}} = 10^{14}$
Thiomalates $\begin{array}{c} \text{O} \quad \quad \text{O} \\ \parallel \quad \quad \parallel \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{SH} \end{array}$	$K_1 = 2,2 \cdot 10^3$ $s_1 = 7 \cdot 10^{-8}$ $s_{1_{\text{SM}}} = 5 \cdot 10^{-20}$		$K_2 = 3,7 \cdot 10^5$	$K_3 = 4,8 \cdot 10^7$ $K_{3_{\text{SM}}} = 2 \cdot 10^{41}$ $K_{3_{\text{SMH}}} = 2 \cdot 10^{22}$ $K_{3_{\text{SMH}_2}} = 3 \cdot 10^{13}$

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - NOWOGROCKI, TRIDOT; Bull. Soc. Chim. 1965 p.684
- 2 - NOWOGROCKI, TRIDOT; Bull.Soc. Chim. 1965 p.688
- 3 - NOWOGROCKI; Thèse, Lille 1967
- 4 - NOWOGROCKI, POTTIER, TRIDOT; Brevatome N°110590 du 15/6/67
- 5 - FRESENIUS, JANDER; Elements du huitième groupe, Berlin 1951
- 6 - HOWE, MERCER; J.Am. Chem. Soc. 47, 1925 p.2926
- 7 - GILCHRIST; Bur. Stand. J. Res. 12, 1934 p.283
- 8 - MYULLER, KOSTRIKIN; Zhur. Neorg. Kh. 4, 1959 p.23
- 9 - RUFF, VIDIC; Z. Anorg. Chem. 136, 1924 p.49
- 10 - STONER; 27, 1955 p.1186
- 11 - GUEBELY, HAISSINSKY; J. Chim. Phys. et Phys. Chim. Biol. 51, (6), p.290
- 12 - VAN DER WIEL; Chem. Weekblad. 48, 1952 p.597
- 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 - GILCHRIST; Bur. Stand. J. Res. 3, (6), 1929 p.993
- 15 - MARSHALL, RICKARD; Anal. Chem. 22, 1950 p.795
- 16 - WOODHEAD, FLETCHER; J. Chem. Soc. 991, 1961 p.5039
- 17 - LARSEN, ROSS; Anal. Chem. 31, (2), 1959 p.176
- 18 - CROWELL, YOST; J. Am. Chem. Soc. 72, 1950 p.3911
- 19 - MARTIN; J. Chem. Soc. 1952, p.3055
- 20 - WEHNER, HINDMAN; J. Am. Chem. Soc. 72, 1950 p.3911
- 21 - ATWOOD, DE VRIES; Thesis, Purdue University, 1960
- 22 - ATWOOD, DE VRIES; J. Am. Chem. Soc. 84, 1962 p.2659
- 23 - WALLACE, PROPST; J. Am. Chem. Soc. 91, 1969 p.3779
- 24 - LAZAREV, KHVOROSTIN; Zhur. Neorg. Khim. 13, (9), 1968 p.1297
- 25 - NIEDRACH, TEVEBAUGHT; J. Am. Chem. Soc. 73, 1951 p.2835
- 26 - GORTSEMA, COBBLE; J. Am. Chem. Soc. 81, 1959 p.5516
- 27 - GORTSEMA, COBBLE; J. Am. Chem. Soc. 89, 1961 p.4317

- 28 - ROSSOTTI F.J.C., ROSSOTTI; Acta Chem. Scand. 9, 1955 p.1166
- 29 - SCHWARZENBACH, BAUR; Helv. Chem. Acta. 39, 1956 p.722
- 30 - SHCHUKAREV, KOLBIN, RYABOV; Zhur. Neorg. Khim. 6, 1961 p.1013
- 31 - BELOT, PIGNON; Health Physics 15, 1968 p.443
- 32 - YAFFE, VOIGT; J. Am. Chem. Soc. 74, 1952 p.2500
- 33 - SCHENSKAIA, PISKUNOV; Zhur. Neorg. Khim. 19 (4), 1964 p.626
- 34 - MESARIC, BRANICA; Croatica Chemica Acta 30 (1), 1958 p.81
- 35 - MESARIC, BRANICA; Seconde Conférence des Nations Unies pour l'utilisation  
pacifique de l'énergie atomique. 15, 1958 p.81
- 36 - CHARONNAT; C.R.Congrès Soc. Sci. 1925 p.177
- 37 - WAGNEROVA; Coll. Czech. Chem. Comm. 27, 1962 p.1130
- 38 - AYRES, YOUNG; Anal. Chem. 22, 1950, p.1277
- 39 - YAFFE, VOIGT; J. Am. Chem. Soc. 74, 1952 p.3163  
74, 1952 p.5043

