



B.12

**OXYDES DU RUTHENIUM
ET PIEGEAGE DES COMPOSES VOLATILS
DU RUTHENIUM**

par

Charles COURTOIS

DIVISION DE CHIMIE

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses

Bibliographie CEA-BIB-213

1974

Da

SERVICE DE DOCUMENTATION

PLAN DE CLASSIFICATION DES RAPPORTS ET BIBLIOGRAPHIES CEA

(Classification du système international de documentation nucléaire SIDON/INIS)

A 11	Physique théorique	C 30	Utilisation des traceurs dans les sciences de la vie
A 12	Physique atomique et moléculaire	C 40	Sciences de la vie - autres études
A 13	Physique de l'état condensé	C 50	Radioprotection et environnement
A 14	Physique des plasmas et réactions thermonucléaires		
A 15	Astrophysique, cosmologie et rayonnements cosmiques	D 10	Isotopes et sources de rayonnements
A 16	Conversion directe d'énergie	D 20	Applications des isotopes et des rayonnements
A 17	Physique des basses températures		
A 20	Physique des hautes énergies	E 11	Thermodynamique et mécanique des fluides
A 30	Physique neutronique et physique nucléaire	E 12	Cryogénie
		E 13	Installations pilotes et laboratoires
B 11	Analyse chimique et isotopique	E 14	Explosions nucléaires
B 12	Chimie minérale, chimie organique et physico-chimie	E 15	Installations pour manipulation de matériaux radioactifs
B 13	Radiochimie et chimie nucléaire	E 16	Accélérateurs
B 14	Chimie sous rayonnement	E 17	Essais des matériaux
B 15	Corrosion	E 20	Réacteurs nucléaires (en général)
B 16	Traitement du combustible	E 30	Réacteurs nucléaires (types)
B 21	Métaux et alliages (production et fabrication)	E 40	Instrumentation
B 22	Métaux et alliages (structure et propriétés physiques)	E 50	Effluents et déchets radioactifs
B 23	Céramiques et cermets		
B 24	Matières plastiques et autres matériaux	F 10	Economie
B 25	Effets des rayonnements sur les propriétés physiques des matériaux	F 20	Législation nucléaire
B 30	Sciences de la terre	F 30	Documentation nucléaire
		F 40	Sauvegarde et contrôle
C 10	Action de l'irradiation externe en biologie	F 50	Méthodes mathématiques et codes de calcul
C 20	Action des radioisotopes et leur cinétique	F 60	Divers

Bibliographie CEA-BIB-213

Cote-matière de ce rapport : B.12

DESCRIPTION-MATIERE (mots clefs extraits du thesaurus SIDON/INIS)

<i>en français</i>	<i>en anglais</i>
[00] BIBLIOGRAPHIES	[00] BIBLIOGRAPHIES.
ADSORPTION	ADSORPTION
ADSORBANTS	ADSORBENTS
[01] OXYDES DE RUTHENIUM	[01] RUTHENIUM OXIDES
PROPRIETES PHYSIQUES	PHYSICAL PROPERTIES
PROPRIETES CHIMIQUES	CHEMICAL PROPERTIES
[02] FLUORURES DE RUTHENIUM	[02] RUTHENIUM FLUORIDES

Centre d'Études Nucléaires de Fontenay-aux-Roses
Division de Chimie
Département de Génie Radioactif
Section d'Études des Procédés Avancés

OXYDES DU RUTHENIUM
ET PIEGEAGE DES COMPOSES VOLATILS DU RUTHENIUM

par

Charles COURTOIS

- Novembre 1974 -

CEA-BIB-213 - COURTOIS Charles

OXYDES DU RUTHENIUM ET PIEGEAGE DES COMPOSES VOLATILS DU RUTHENIUM

Sommaire.- Dans ce rapport on passe en revue les oxydes de ruthenium et les différents matériaux utilisés pour le piégeage de composés volatils du ruthénium. Ces résultats sont rassemblés dans le but de comprendre le comportement du ruthénium au cours du retraitement des combustibles irradiés par volatilisation des fluorures.

1974

37 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-BIB-213 - COURTOIS Charles

OXIDES OF RUTHENIUM AND TRAPPING OF THE VOLATILE COMPOUNDS OF RUTHENIUM

Summary.- In this report are reviewed the oxides of ruthenium and the various materials used for trapping the volatile compounds of ruthenium. These results are listed in order to understand the behaviour of ruthenium in a fluoride volatility process.

1974

37 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

Dans ce rapport on passe en revue les oxydes de ruthenium et les différents matériaux utilisés pour le piégeage de composés volatils du ruthenium.

Ces résultats sont rassemblés dans le but de comprendre le comportement du ruthenium au cours du retraitement des combustibles irradiés par volatilisation des fluorures.

In this report are reviewed the oxides of ruthenium and the various materials used for trapping the volatile compounds of ruthenium.

These results are listed in order to understand the behaviour of ruthenium in a fluoride volatility process.

I - Ru O₂

C'est le composé oxydé du ruthénium le plus stable.

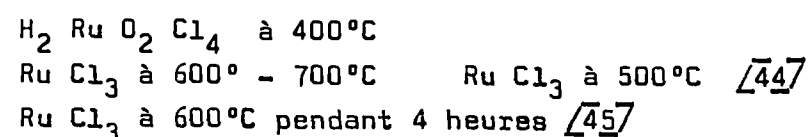
1 - PREPARATION

1.1) - Il a été préparé par Claus en grillant le sulfure ou en décomposant le sulfate par la chaleur [43].

1.2) - Par grillage du métal dans un courant d'oxygène, on obtient le dioxyde pur (Raushoff et Guthier). Guthier [43] a trouvé que l'oxydation du ruthénium en poudre finement divisée commence à 600°, et la vitesse d'oxydation augmente si rapidement avec la température qu'elle est 4000 fois plus grande à 1200 qu'à 700°C.

A l'air l'oxydation est lente, superficielle et incomplète.

1.3) - Par chauffage d'un chlorure de ruthénium dans un courant d'oxygène [43]



Cette oxydation est déjà sensible à 80°C.

1.4) - En ajoutant un excès de NaOH à une solution de RuCl₃, suivi par une filtration du Ru(OH)₃ et oxydation avec H₂O₂ : on obtient RuO₂ solide qu'il faut ensuite laver, filtrer et chauffer à 600°C dans une atmosphère d'oxygène pour séchage. [22]

1.5) - Aoyama a préparé le dioxyde en chauffant le chloro-ruthénate d'ammonium, ou le produit de l'action du chlorure d'hydrogène sur RuO₄, dans un courant d'oxygène à une température ne dépassant pas 540°C.

1.6) - RuO₂ est obtenu par décomposition explosive du RuO₄ au dessus de 108°C.

2 - PROPRIETES PHYSIQUES

RuO₂ est une poudre brun-noir très insoluble.

Chauffée sous vide à 958°C, cette poudre donne des cristaux bleus de RuO₂ anhydre.

Le solide est stable à l'air à la température ordinaire.

Le dioxyde se décompose au-dessus de 1000°C en métal et peroxyde Ru O₄ lequel stable au-dessus de 600°C, se décompose au-dessous en dioxyde et oxygène.

Au-dessus de 1540° le ruthénium métal est la seule phase solide en équilibre [46].

RuO₂ (s) → Ru (s) + O₂ (g). Cette réaction est spontanée à des températures supérieures à 600°C [47].

La pression de dissociation de l'oxyde atteint une atmosphère à 1450°C [29].

Remy et Köhn ont mesuré la pression de dissociation : p en mm Hg du dioxyde de 930 à 950°C [27]

t °C	930	934	944	950	956
P mm Hg	32	32	44,5	50	54
Réf.	[44]				[44]

Pression de dissociation en atm —

$$\log_{10} P_{O_2} \text{ (atm)} = - \frac{16,002}{T} - 1,802 \log_{10} T + 14,89 \quad [29]$$

de 1200 à 1400 °C

$$\log_{10} P \text{ (atm)} = - \frac{11,100}{T} + 4,83 \quad [48]$$

Cette équation a été établie en supposant que l'espèce vapeur était RuO.

RuO₂ gazeux n'a pas été identifié. Un calcul montre que

RuO₂ gazeux peut être détecté dans le système

Ru (s) + O₂ (gaz = 1 atm) au dessus de 2000 °C [24].

Quand il est chauffé le RuO₂ est réduit en métal par H₂ ou par CO.

- Constantes physiques et thermodynamiques -

Masse molaire = 133,10 g

Densité = 7,2 g cm⁻³

Enthalpie de formation ΔH₂₉₈⁰ (kcal/mole) :

$$- 72,4 \pm 0,4 \quad [44] \quad - 72,43 \pm 0,2 \quad [49] \\ - 73 \quad [22] \quad [44]$$

Solide - 72,9 ± 0,4 [27] - 72,2 ± 2,0 [29] -

- 72,1 [28] - 71,2 [50]

Gaz (40) valeur estimée [24]

Energie libre de formation ΔF₂₉₈⁰ (kcal/mole)

Solide - 59,3 ± 2,6 [29] - 58,9 [50] -

- 60,0 ± 1,0 [24] - 60,6 [44]

- 60,38 ± 0,2 [49] - 60 [22]

Gaz (38) valeur estimée [24]

Entropie S₂₉₈⁰ (u. e)

Solide + 12,5 [22], 12,5 ± 2,0 [29], 14,5 [51],

15,46 ± 0,2 [49]

Gaz (62,4 ± 5) valeur estimée [52]

68,2 [44]

Chaleur de formation de RuO₂ (gaz) à partir des atomes libres

$$- 243 \text{ kcal/mole} \quad [24] \quad - 230 + 15 \quad [52]$$

Capacité calorifique

$$\text{de } 298 \text{ à } 1200 \text{ °K} \quad C_p = 0,137472 + 19,7943 \times 10^{-6} T \\ - 4349,59 T^{-2} \text{ cal.g}^{-1} \cdot (\text{°K})^{-1} \quad [53]$$

$$\text{de } 600 \text{ à } 1200 \text{ °K} \quad C_p = 18,2472 + 2,62978 \times 10^{-3} T \\ - 5,77166 \times 10^5 T^{-2} \text{ cal.mole}^{-1} \cdot (\text{°K})^{-1}$$

$$C_p = 11,6 + 6,0 \times 10^{-3} T \text{ cal.mole}^{-1} \cdot (\text{°K})^{-1} \quad [54] \\ [22]$$

Fonctions thermodynamiques de RuO₂ de 298 à 1200°K [53]

Temp. °K	298	300	400	500	600	700	800
H _r ^o = H ^o ₂₉₈ cal/mole	0	23,3	1462,6	3121,0	4902,3	6765,0	8688,6
C _p ^o cal.mole ⁻¹ (°K) ⁻¹	18,57	12,65	15,73	17,30	18,87	18,96	19,50
S _T ^o - S ^o ₂₉₈ u. e	0	0,08	4,20	7,89	11,14	14,01	16,57

Temp. °K	900	1000	1100	1200
H _r ^o - H ^o ₂₉₈ cal/mole	10661,8	12676,7	14730,0	16818,4
C _p ^o cal.mole ⁻¹ (°K) ⁻¹	19,95	20,35	20,71	21,05
S _T ^o - S ^o ₂₉₈ u. e	21,02	21,02	21,98	24,79

[57] de 298 à 1200°K $H_T^o - H_{298}^o = 18,2926 T + 1,31742 \times 10^{-3} T^2 + 5,78711 \times 10^5 T^{-1} - 7512,06 \text{ cal/mole}$

[54] 600 à 1200°K $H_T^o - H_{298}^o = 18,2472 T + 1,31489 \times 10^{-3} T^2 + 5,77166 \times 10^5 T^{-1} - 7493,1 \text{ cal/mole}$

L'énergie libre molaire de formation du RuO₂ a été déterminée de 600 à 1000°C [49]

$$\Delta G_{\text{RuO}_2}^o = -71,440 + 38,97 T \pm 120 \text{ cal.}$$

Structure

RuO₂ a une structure rutile (la cellule unité est tétragonale)

$$a = 4,491 \text{ \AA} [55] \quad 4,51 \text{ \AA} [43] \quad 4,48 \text{ \AA} [53]$$

$$c = 3,107 \text{ \AA} [55] \quad 3,11 \text{ \AA} [43] \quad 3,11 \text{ \AA} [53]$$

distance Ru - O 1,917 et 1,999 Å [55]
le contact O-O le plus proche est 2,52 Å [55]
distance Ru-Ru la plus courte 3,107 Å

RuO₂, solide bleu cristallin très coloré, montre une susceptibilité magnétique très basse

$$X = 1,21 \times 10^{-6} \text{ cgs/g à } 298^\circ\text{K} [43]$$

$$X = 1,09 \times 10^{-6} \text{ cgs/g à } 300^\circ\text{K} [56]$$

La susceptibilité magnétique croît avec la température.

Résistivité électrique P_c (300°K) = 35,2 μohm cm [56]

Conductibilité spécifique de RuO₂ à 20°C =
1 × 10⁻⁵ à 400°C 4 × 10⁻³ ohm⁻¹ cm⁻¹ [43]

Température du Debye θ_D = 900 ± 50°K [56]

A la température ambiante, le moment magnétique est 0,78 magnétons de Bohr.

Étude de la réaction Ru (s) + O₂ → RuO₂ (s)

$$\left. \begin{aligned} \Delta H_{1570^\circ\text{K}}^o &= -67,4 \pm 1,0 \text{ kcal/mole} [29] \\ \Delta S_{1570^\circ\text{K}}^o &= -37,2 \pm 1,0 \text{ u. e} \end{aligned} \right\}$$

$$\Delta C_p = 3,7 \text{ cal.mole}^{-1} \cdot (\text{°K})^{-1} \text{ valeur estimée}$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta H^{\circ}_{298} &= - 72,2 \pm 2 \quad [29] \\ \Delta S^{\circ}_{298} &= - 43,3 \pm 2,0 \text{ u. e.} \quad [29] \end{aligned} \right\}$$

$$\Delta S^{\circ}_{298} = - 40,44 \pm 0,2 \quad [49], - 41,4 \quad [50]$$

Le dioxyde est inattaquable par les acides, fondu avec de la potasse, il fournit du ruthénate.

Avec le chlore il donne directement du trichlorure.

Quand il est chauffé le RuO_2 est réduit en métal par H_2 et par CO [43].

II - RuO_3

Masse molaire = 149,10 g.

RuO_3 solide n'a pas encore été préparé du fait de son instabilité (les valeurs données pour ce composé sont donc estimées).

RuO_3 gaz. L'individualité de ce composé fut établie par Schäfer et ses collaborateurs [28]. D'après eux $P_{\text{RuO}_3}(\text{gaz}) = P_{\text{RuO}_4}(\text{gaz})$ dans le système $\text{RuO}_2 + \text{O}_2$ (1 atm) à 1327°K

RuO_3 prédomine dans la phase gazeuse au-dessus de cette température et RuO_4 prédomine en dessous, des résultats similaires furent obtenus par Bell et Tagami [29].

$$\begin{aligned} \text{RuO}_3 \text{ solide} \quad [24] \quad \Delta H^{\circ}_{298} \text{ (kcal/mole)} &= (- 60) \\ S^{\circ}_{298} \text{ (u. e)} &= (19) \\ \Delta F^{\circ}_{298} \text{ (kcal/mole)} &= (- 42) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{RuO}_3 \text{ gaz} \quad \Delta H^{\circ}_{298} \text{ (kcal/mole)} &= - 18,0 \pm 4,0 \quad [29] \\ &= - 18,7 \quad [28], - 14 \quad [8] \\ S^{\circ}_{298} \text{ (u. e)} &= 63,7 \pm 4,0 \quad [29], \\ &= 68,3 \quad [28], 68 \quad [8] \\ \Delta F^{\circ}_{298} \text{ (kcal/mole)} &= - 13 \pm 5 \quad [24], \\ &= - 10,2 \quad [8]. \end{aligned}$$

$$C_p = 18,13 + 1,16 \cdot 10^{-3} T - 3,32 \times 10^{-5} T^{-2} \text{ (cal.mole}^{-1} \cdot (\text{°K})^{-1}) \quad [8]$$

Le potentiel d'ionisation de l'espèce gazeuse a été mesuré par choc d'ions = 11,2 ev [59].

1.2) - A partir de RuO₂

- RuO₄ se forme lors de la dissociation de RuO₂ à 1000°C.

- Oxydation de RuO₂ au persulfate suivie d'un séchage à l'anhydronne (perchlorate de magnésium anhydre) [9][16]

- Oxydation de RuO₂ avec du metapériodate de sodium en solution aqueuse et en présence de CCl₄ [3].

1.3) - A partir d'un composé du ruthénium.

- Distillation d'une solution de sulfate de ruthénium avec KMnO₄ et H₂SO₄; passage à travers un piège d'anhydronne et réception à la température de l'azote liquide [12].

- Oxydation d'un composé du ruthénium par un mélange d'acide nitrique fumant d'acide phosphorique et d'acide perchlorique [14][17]

- Distillation d'un composé du Ru, soit dans l'acide perchlorique, soit dans l'acide sulfurique avec ou sans bismuthate de sodium [15].

- Oxydation d'une solution de Ru(IV) en Ru(VIII) par KIO₄, sublimation du RuO₄ dans un courant d'air, puis séchage sur l'anhydronne [16].

- Réaction de RuF₅ sur l'eau [17].

2 - PROPRIETES PHYSIQUES

2.1) - D'après certains auteurs, RuO₄ se présente à l'état solide sous deux formes [1][3][19]

- Des aiguilles jaunes que l'on obtient par condensation de la vapeur, peu solubles dans l'eau (2,03 g pour 100 g H₂O à 20°C), très solubles dans les solvants organiques comme CCl₄

- Des globules brun-orange obtenus par solidification du peroxyde liquide en dessous de 27°C.

En fait l'existence de deux variétés allotropiques du RuO₄ a été infirmée [19]

Point de fusion 25,5°C [19][17][25], 4°C [16][19], 27°C [17]

Temp. de sublimation commençante sous 3 à 4 mm de Hg = 7°C [17]

2.2) - RuO₄ liquide est brun orange

Point d'ébullition : 135°C [17] 133,4 ± 1,0°C [16]
134°C [17]

Ce point d'ébullition est estimé car RuO₄ se décompose de façon explosive à 108°C [17] 107°C [17]

Tension de vapeur à cette température : 183 mm Hg [17]

2.3) - RuO₄ gazeux

Vapeurs jaunes, toxiques, ayant l'odeur de l'ozone et très instables.

La décomposition de RuO₄ est prépondérante au-dessous de 600°C en donnant RuO₂ (652°C [22]). Cette décomposition devient réversible pour des températures supérieures à 900°C.

A l'état solide RuO₄ est instable : sec, il peut être conservé plusieurs années à l'abri de la lumière en tube scellé.

Il se décompose sous l'action de la lumière et en présence d'humidité.

Tension de vapeur au-dessus du solide - [16]/[23]

Temp °C	5,2	5,5	10,1	10,5	15,7	16,0	16,6	18,0	19,3	19,4
P _{mm}	12,0	12,09	13,14	13,45	14,99	15,44	16,12	16,58	16,61	17,58
Hg										
Réf.	[16]	[16]								

Temp °C	19,9	20,0	20,9	21,1	23,0	24,2	24,5	24,7	25,4	25,5
P _{mm}	17,49	16,4	17,94	17,78	18,26	19,92	110,2	19,64	110,9	110,3
Hg										
Réf.		[16]/[16]			[16]/[16]				[16]	

ce qui donne $\log_{10} P = \frac{2875,8}{T} + 10,665 \pm 0,005$ [23]

P en mm Hg $\log_{10} P = \frac{2880,3}{T} + 10,673 \pm 0,019$ [16]

Tension de vapeur au-dessous du liquide - [16]/[23]

Temp °C	25,9	27,5	30,30	32,0	34,9	37,08	38,36	44,2	48,30
P _{mm}	110,9	111,5	114,6	114,9	118,2	121,9	121,7	128,9	136,1
Hg									
Réf.		[16]		[16]	[16]	[16]		[16]	

Temp °C	55,3	58,8	68,4	76,10	76,88	79,2	82,6	83,2	90,44	90,8
P _{mm}	149,9	159,4	192,7	1123	1126,4	1147	1169	1176	214	213,2
Hg										
Réf.		[16]	[16]	[16]					[16]	[16]

et nous avons :

$$\log_{10} P = - \frac{2847,9}{T} + 1,75 \log_{10} T - 0,008406 T + 8,737 \pm 0,009$$

- Constantes physiques et thermodynamiques -

masse molaire = 165,10 g

Densité = 5,77 g.cm⁻³

Enthalpie de fusion = 2,6 ± 0,8 kcal/mole [16]

Entropie de fusion = 8,7 ± 2,6 cal.mole⁻¹.deg⁻¹ [16]

Energie libre de sublimation $\Delta F_{298}^0 = 2,56 \pm 0,03$ kcal/mole [24]

Entropie de sublimation (u.e) = 44,3 ± 1,9 [16]

Enthalpie de sublimation (kcal/mole) = 13,2 ± 0,6 [16]/[24],

13,5 [21],

13,2 ± 0,2 [23]

Entropie de vaporisation (u. e) = 35,6 ± 0,7 [16]

Enthalpie de vaporisation (kcal/mole) = 10,6 ± 0,2 [16]

Capacité calorifique (cal.mole⁻¹.deg⁻¹)

gaz Cp = 23,04 + 2,156 × 10⁻³ T
- 4,647 × 10⁵ T⁻² — C^op = 18,41 [22]

C^op = 18,14 [26], 18,41 [17]

liquide Cp = 33 [22]

solide Cp = 20 [22]

Enthalpie de formation (kcal/mole) ΔH_{298}

gaz = - 45 [22], - 44,4 ± 2,0 [16]/[21],

- 43,2 [28], - 46,7 ± 5,0 [29]

liquide = - 54 [22], - 55 [21]

solide = - 59,6 [22], - 57,6 ± 1,3 [21], - 56,7 [28],
 - 52 ± 8 [30], - 59 [21],
 - 77 (analogie avec O_s O₄) [31]

Energie libre de formation (kcal/mole)

gaz = - 34,2 [22], - 33,8 ± 2,0 [24], - 33 [32]

liquide = - 36,6 [22]

solide = - 36,6 [22], - 36,4 ± 2,0 [24]

Entropie S₂₉₈^o (u. e)

gaz = 68,8 [22], 69,3 [28], 65,5 ± 5,0 [29],
 69,6 [26], 69,54 [11]

liquide = 46,7 [22]

solide = 27,9 [22], 33,8 ± 2,0 [28][26]

Chaleur de formation de RuO₄ gazeux à partir des atomes
 libres ΔH₂₉₈^o = - 110 kcal/atome g.O [24]

Energies libres de RuO₄ solide et liquide à 25°C

$$\Delta G_{298,S}^o = 2563 \pm 26 \text{ cal/mole [16]}$$

$$\Delta G_{298,L}^o = 2558 \pm 12 \text{ cal/mole [16]}$$

Les spectres Raman et infrarouge de la vapeur et du liquide
 ont été étudiés. Les quatre vibrations fondamentales sont :
 A₁ (V₁) + E (V₂) + 2 F₂ (V₃, V₄), toutes sont actives en
 Raman, alors que seules les 2 F₂ fondamentales sont actives
 en infrarouge.

Spectre infrarouge

RuO₄ vapeur V₃ = 920 cm⁻¹ [33][11] 919,7 cm⁻¹ [34]
 V₄ = 336 cm⁻¹ [11] 329,0 cm⁻¹ [34]

RuO₄ liquide V₃ = 912 cm⁻¹ [11] 313 cm⁻¹ [26]
 V₄ = 330,8 cm⁻¹ [11] 330 cm⁻¹ [26]

Spectre Raman

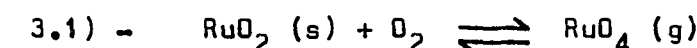
RuO₄ vapeur V₁ = 885,3 cm⁻¹ [11], 880 cm⁻¹ [33]

RuO₄ liquide V₁ = 881,8 [11], 890 [26]
 V₂ = 322,4 [11], 293 [26], 338 ± 4 [34]
 V₃ = 912,9 [11], 918 ± 2 [34]
 V₄ = 333 [11], 332 ± 3 [34]

Une étude a été faite également du spectre photoélectrique
 de RuO₄ vapeur excité par la radiation de He(I) [35].

Il faut citer deux études plus récentes du spectre électro-
 nique de RuO₄ [78][79].

3 - ETUDES DE QUELQUES REACTIONS



$$\Delta H_{298}^o = 25,5 \pm 3,0 [29], 28,8 \pm 0,3 [22] \text{ kcal/mole}$$

Valeurs de K_p pour cette réaction [22] $K_p = \frac{P_{RuO_4}}{P_{O_2}}$

Temp. °C	453	476	500	553	603	610	652	723
K _p	9,49 x10 ⁻⁸	3,59 x10 ⁻⁷	4,65 x10 ⁻⁷	9,65 x10 ⁻⁷	1,10 x10 ⁻⁶	2,47 x10 ⁻⁶	4,21 x10 ⁻⁶	9,42 x10 ⁻⁶

$$\Delta S_{298}^{\circ} = 4,0 + 3,0 \text{ u.e. } [297]$$

$$\Delta H_{1400}^{\circ} = 22,5 \pm 2,0 \text{ kcal/mole } [297]$$

$$\Delta S_{1400}^{\circ} = 0,2 \pm 2,0 \text{ e. u}$$

$$\text{Nous avons } \log_{10} \frac{P_{\text{RuO}_4}}{P_{\text{O}_2}} = - 4764 \text{ T}^{-1} - 0,236 [227]$$

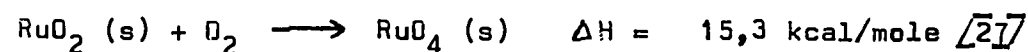
La décomposition de RuO₄ en RuO₂ est prépondérante en dessous de 600°C. Cette réaction devient réversible pour des températures supérieures à 900°C [17].

En faisant passer le gaz dans un tube en acier inoxydable, nous observons que la plus grande partie du RuO₄ se dépose dans une zone chauffée entre 450 et 500°C. Il y a également un dépôt à 150°C.

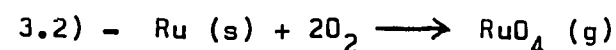
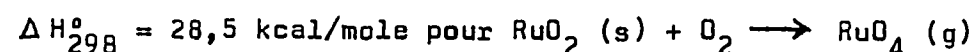
A 140°C la réaction de décomposition est d'ordre 0. avec une constante de vitesse K

$$k (\text{mn}^{-1}) = 7,119.10^{14} \cdot e^{-\frac{30,500}{RT}}$$

RuO₄ prédomine entre 900 et 1100°C [14]



ce qui donne en prenant 13,2 kcal comme enthalpie de sublimation de RuO₄



$$\Delta H_{298}^{\circ} (\text{kcal/mole}) = - 46,7 \pm 5 [297][37], - 43,2 [287]$$

$$\Delta S_{298}^{\circ} (\text{e. u}) = - 39,3 \pm 5,0 [297]$$

4 - STRUCTURE

La structure est tétraédrique.

Mais certains auteurs [38] ont conclu par diffraction d'électrons que RuO₄ n'était pas un tétraèdre régulier mais qu'il était tordu avec des distances Ru - O 1,66 et 2,74 Å, d'autres [33] pensent que la structure est bien celle d'un tétraèdre régulier.

5 - PROPRIETES CHIMIQUES

C'est un agent oxydant puissant.

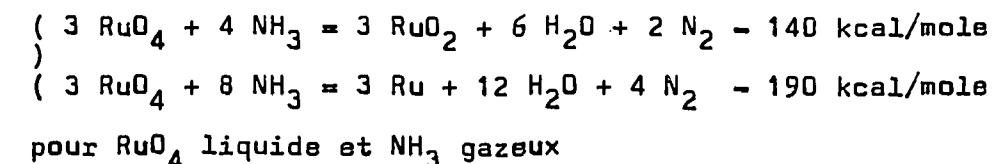
RuO₄ forme des complexes avec PF₃ [40], avec la pyridine [41].

Il est réduit par les bases en donnant l'ion ruthénate (RuO₄)²⁻

La plupart des acides le réduisent en Ru(IV). La volatilité de RuO₄ dans les solutions d'acide comme l'acide nitrique et perchlorique a été étudiée [42].

Avec l'acide iodhydrique concentré, la réaction est extrêmement vive et peut entraîner la décomposition explosive de RuO₄.

La réduction de RuO₄ par l'ammoniaque est rapide et complète et a un effet thermique appréciable



Le tétroxyde se dissout sans décomposition dans le brome, l'anhydride sulfureux liquide et le tétrachlorure de carbone. [43]

RuO_4 peut être converti de façon quantitative en ruthénate de sodium Na_2RuO_4 très soluble par simple contact avec une solution aqueuse 10 à 20 % en poids de sodium hydroxyde. [15][18].

IV - AUTRES COMPOSES OXYDES DU RUTHENIUM

On a dit que Ru_2O_3 était un produit d'oxydation du ruthénium dans l'oxygène mais l'étude aux rayons X de Lunde suggère que ni Ru_2O_3 , ni RuO n'existent à l'état solide [3].

Il n'y a pas de preuve réelle de l'existence de RuO , quoiqu'on ait dit qu'il peut être obtenu en chauffant le RuCl_2 dans CO_2 [3]; ou en ajoutant une base aux solutions bleues de RuCl_3 [3].

Des études à haute température du système ruthénium-oxygène ne donnent pas de preuves de son existence en phase gazeuse [28][29].

Cependant une bande de spectre attribuée à RuO gazeux a été observée [61] et un potentiel d'ionisation est estimé [59].

V - PIEGEAGE DE COMPOSES VOLATILS DU RUTHENIUM

1 - FLUORURES

La fixation de fluorures volatils du ruthénium a été étudiée sur des matériaux divers dans le but de décontaminer des courants gazeux de UF₆ ou de PuF₆ formés lors du retraitement des combustibles irradiés par voie sèche.

Nous définirons un facteur de décontamination

$$F.D = \frac{\text{Qté de Ru dans le courant gazeux initial}}{\text{Qté de Ru dans le courant gazeux à la sortie du piège}}$$

1.1) - Fixation des fluorures volatils du ruthénium sur des pièges froids. [62][67]

RuF₅ doit condenser par passage des gaz à travers un piège maintenu à - 10°C. Mais les quantités de ruthénium piégées ne correspondent pas aux quantités calculées en supposant que la phase solide est RuF₅.

Une petite fraction du ruthénium total forme un composé plus volatil que RuF₅ dans la réaction de fluoration à 500°C [62].

D'autres auteurs [67] pensent par contre que RuF₅ est le seul fluorure volatil formé lors des réactions de fluoration de Ru et RuO₂ de 350 à 600°C, d'après des mesures de transpiration à partir de pièges à des températures de - 78°C, 0°C et 50°C.

1.2) - Sorption sur des fluorures d'alcalino-terreux.
[63][64][65][66]

Par passage de mélanges gazeux de fluorures de ruthénium sur BaF₂, CaF₂ et MgF₂ de 100 à 150°C, des F.D respectifs de 374, 55, 9 ont été obtenus.

La réaction produit des hexafluororuthénates du métal correspondant, mais les complexes formés sont instables et tendent à se décomposer et à désorber par exposition à l'air.

Les espèces volatiles qui se dégagent alors n'ont pu être identifiées.

Des mesures de la pression de dissolution de ces différents complexes ont été faites [64]

$$\log P \text{ (Torr) } = A - B/T \quad T \text{ en } ^\circ K$$

Système	Intervalle de temp. (°C)	A	B
MgF ₂ - RuF ₅	165 - 301	3821	1445
CaF ₂ - RuF ₅	196 - 375	2265	845
BaF ₂ - RuF ₅	238 - 415	3994	2312

1.3) - Sorption sur LiF. [65][66][67][64]

Un fluorure de Ru peut être séparé de PuF₆ par passage du mélange sur un lit de LiF, le fluorure de Ru forme un complexe stable avec LiF, tandis que le Pu désorbe sous la forme de PuF₆.

300°C F.D. 100 à 2000
350 à 450°C F.D. de 250 à 3000

à 350°C qui semble être la température optimale, la capacité totale est de 21 mg Ru/g LiF, mais LiF ne retient pas le ruthénium jusqu'à sa capacité totale, le ruthénium commence à passer à travers le piège quand 70 à 80 % de la capacité totale a été atteinte.

Pression de dissociation $\log_{10} P(\text{Torr}) = A - B/T$
pour le système LiF - RuF₅ [64]
intervalle de temp. 289 - 360°C A = 5992
B = 2878

1.4) - Sorption sur NaF. [62][63][64][66][67][68][69][70][71]

NaF est un meilleur adsorbant que MgF₂.

à 100°C capacité totale 22 mg Ru/g NaF [67]
à 340°C semble être un bon adsorbant pour RuF₅ réduisant la concentration de Ru dans le gaz de 250 à 2 ppm. [63][64][70]
à 400°C F.D. de 200
la sorption du Ru sur NaF serait maximale à 450°C [71].

Le fluorure de ruthénium volatil utilisé dans ces études est sans doute RuF₅, donc l'efficacité de NaF pour piéger RuF₅ ne peut être étendue avec certitude à d'autres fluorures volatils du ruthénium ou oxyfluorures produits par fluoration des oxydes.

Le complexe NaF - RuF₅ formé est instable et tend à se décomposer et à désorber à l'air en donnant des espèces volatiles du Ru non identifiées [63].

Pression de dissociation du complexe formé. $\log_{10} P(\text{Torr}) = A - B/T$
intervalle de temp. 313 - 490°C A = 7015 B = 4004

1.5) - Laine de nickel et NiF₂. [67]

NiF₂ à 300°C
et laine de nickel à 150°C) sont des adsorbants inefficaces pour le ruthénium

1.6) - Cryolite et fluosilicate de sodium. [66]

Cryolite et fluosilicate de sodium de 82 à 121°C sont des adsorbants efficaces pour RuF₅.

Ces deux nouveaux adsorbants semblent fixer le ruthénium mieux que les fluorures de sodium ou de magnésium.

2 - OXYDES

Tous les articles concernent la rétention du RuO₄ et sa décomposition en RuO₂.

2.1) - Acier

La fixation du RuO₄ dépend beaucoup du type de l'acier [60].

Il a été obtenu à 80°C un F.D. de 200, mais l'acier absorbe de façon préférentielle l'eau des mélanges gazeux. [4]

2.2) - Alumine. [60]

Alumine calcinée à 400°C
température 115°C F.D. 100 - 110
Capacité en ruthénium 3,5 g Ru/m³
mais ce piège n'est pas adaptable à la récupération du ruthénium par lixiviation.

Alumine activée

température 115°C F.D. 300 - 600 capacité 28 g Ru/m³.

L'alumine activée se prête facilement à la récupération du ruthénium par lixiviation.

2.3) - Alumino-silicates de sodium ou calcium cristallins. [60]

Alumino-silicate de sodium température 115°C F.D. = 715
capacité 7 g Ru/m³

Alumino-silicate de calcium température 115°C F.D. = 800
capacité 3,9 g Ru/m³

Ces matériaux ne se prêtent pas à la récupération du ruthénium par lixiviation, d'autre part ils semblent adsorber d'autres composés qui ne sont pas du ruthénium.

2.4) - Charbon activé. [37]

200 mg de RuO₄ furent piégés sur 1 g de charbon actif avant d'atteindre la saturation.

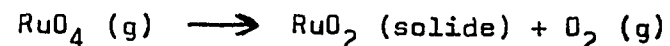
Cependant quelques minutes après, le charbon explosait avec une flamme.

2.5) - Oxyde de Fer. [72]

A une température de 300°C, l'oxyde de fer montre une mauvaise efficacité pour la rétention du RuO₄ volatilisé.

2.6) - Oxyde de Fer recouvert de silice. [72][36][25][20]
[13][11]

Le matériau agit comme support pour la réaction



puisqu'il fixe le solide produit.

De plus le RuO₂ fixé catalyse cette réaction de décomposition.

Pour avoir des efficacités de l'ordre de 99 % la température doit être supérieure à 200°C [36][25]. L'efficacité du filtre croît avec une augmentation de la température et du débit de gaz et avec une diminution de la quantité de RuO₄.

Cependant d'autres auteurs [11] affirment (pour des températures allant de 300 à 800°C) qu'augmenter la vitesse de passage par un facteur 20 (de 0,9 à 18 cm/s) n'affecte pas de façon significative la fixation de RuO₄.

Par ailleurs, aucun effet de température n'a été remarqué [13] entre des expériences à 150° et 250°C.

La décomposition se produit principalement dans la première couche de matériau filtrant : à 200°C 73 % du RuO₄ est décomposé dans les 2 premiers centimètres du lit. [25]

On peut être sûr que la capacité est supérieure à 47 mg de RuO₄/cm³ de matériau filtrant à 320°C 33 à 43 mg de Ru/g de charge. [72]

Des expériences ont été faites à des temp. supérieures [20] avec de l'oxyde de fer + alumino silicate.

vitesse de la vap. cm/s	température de réaction °C	% du Ru piégé
6	1000	97,8
30	800	97,5
60	600	98
150	400	98,5
12	800	98,5

expériences qui montrent que pour avoir des efficacités de l'ordre de 99,9 % il ne faut pas trop élever la température.

2.7) - Oxydes métalliques. [20][21]

RuO₄ peut être retenu sur un mélange solide d'un oxyde métallique de cobalt ou de chrome avec de l'aluminium, du bore, du zirconium ou du silicium à 100°C. [21]

D'autre part à des températures supérieures (800°C) le ruthénium est capturé par un oxyde métallique (Fe, Ni, Cr, Co, Ti), la réaction est irréversible.

Vitesse de passage des gaz : 12 cm/s

oxyde de Cr + alumino silicate	60,5	} pourcentages de Ru piégé
oxyde de Ni + " "	61,3	
oxyde de Co + " "	55,5	
oxyde de Ti + " "	47,1	

2.8) - Polyéthylène. [60]

A 110°C F.D. 200 - 426 14,2 g Ru/m³. La capacité totale n'est pas atteinte.

Il n'est pas possible de récupérer le ruthénium par lixiviation, cela est peut-être dû à une réaction chimique avec les doubles liaisons du polyéthylène, réduisant le tétr oxyde.

2.9) - Gel de silice. [4][6][7][10][31][39][60]

Le gel de silice apparaît comme étant un bon adsorbant pour RuO₄.

99 à 99,9 % du ruthénium peut être enlevé. La quantité de ruthénium adsorbé par unité de volume du gel de silice semble augmenter avec l'usage. Ce phénomène est attribué à une décomposition catalytique des espèces volatiles par la forme réduite de l'oxyde de ruthénium déjà déposé sur le gel de silice : RuO₂ [39].

Le ruthénium peut être récupéré facilement par lixiviation à l'eau, sans abîmer chimiquement le gel de silice.

récupération à 90 % après quelques heures [60]
de 50 à 75 % après plusieurs jours
d'adsorption [39]

La vitesse superficielle de vapeur n'aurait pas d'influence sur l'adsorption de ruthénium sur le silica gel dans le domaine 0,2 à 4 m s⁻¹. [6]

Cependant l'élution est plus facile à partir d'une colonne ayant été chargée lentement [4]

à 25°C F.D. de 8.000 à 100.000 [10]

à 25°C on note une meilleure efficacité quand le Silica Gel a été traité au formaldéhyde. [7]

70 à 80°C	100 F.D	10.000	1,416 kg de Ru/m ³ de gel de silice [4]
85 à 90°C			3,434 kg de Ru/m ³ de gel de silice [39]
115°C	F.D	1.200	[60]

En fait, pour avoir une bonne efficacité, la température devrait être légèrement supérieure à la température de rosée du gaz. [4][6]

Une bibliographie récente a été faite sur les composés fluorés et oxyfluorés du ruthénium [74]. Depuis celle-ci peu d'articles ont parus sur ce sujet. Il faut citer :

- un article sur la réaction du Ru avec BrF_3 , produits obtenus : RuF_5 et RuOF_4 , mais la formation de RuF_6 était aussi indiquée par la déposition d'un matériau brun-rouge sur la paroi du tube de réaction. [75]
- un article donnant les spectres électroniques de RuF_6^{3-} , RuF_6^{2-} et RuF_6^- (K RuF_6 , $\text{K}_2 \text{RuF}_6$ et $\text{K}_3 \text{RuF}_6$) [76]
- un article donnant le spectre électronique de RuF_5 liquide de 4.000 à 26.000 cm^{-1} [77].

REFERENCES

- [1] J. KRTIL, J. MENCL
Radiochem. Radioanal. Cett. 1971, 7 (3), 175-80
- [2] BRAUER
Handbook of Preparative Inorg. chem.
Academic Press, N.Y., 1965
- [3] W.P. GRIFFITH
The chemistry of the rarer platinum metals
1967 Interscience Publishers
- [4] Bill J. NEWBY, Darrel A. HANSON et Clyde E. MAY
U.S. Patent 2, 964, 130 (1960)
- [5] F.S. MARTIN, H. SCHECHTER
J. chem. Soc. 74, 3055 (1952)
- [6] RHODES - TID - 7593 1959
- [7] ORTINS de BETTENCOURT,
Antonio CEA - R - 3663 (1969)
- [8] T.D. AVTOKRATOV
Analytical Chemistry of ruthenium -
Israel Program of Scientific Translations 1963
- [9] C.J. ANDERSON, Richard del GROSSO, Martin H. ORTNER
Anal. Chem. 33, 646 - 7 (1961)
- [10] IRISH E.R.
HW - 70517 (1961)
- [11] A.R. BANCROFT, L.C. WATSON et C.W. HOELKE
AECL - 1233 (1961)
- [12] CONNICK
J. Amer. chem. Soc. 1952 - 74 - 5012
- [13] ELLIOT
AERE - R - 4098
- [14] WISH
USNRDL - TR - 441 (1960)
- [15] LARSEN
ANL - 581D (1957)

- [16] A.B. NIKOL'SKII
Zh. Neorgan. Khim. 8, 1045 - 8 (1963)
- [17] Mc. DOWELL, S. ROBIN
J. Chem. Phys. (1972), 56 (11), 5712-21
- [18] Marie. K. HARMON
TID - 7534 Book 1 262-76 (1957)
- [19] A.B. NIKOL'SKII
Zh. Neorgan. Khim. 8, 1289 (1963)
- [20] Woodland E. ERLEBACH et Danny T. NISHIMURA
U.S. Patent 3, 018, 161 (1962)
- [21] Marshall. L. SPECTOR, N.J. LIVINGSTON
U.S. Patent 3, 153, 566 (1964)
- [22] B.D. PENMAN, R.R. HAMMER
IN - 1013 (1962)
- [23] A.B. NIKOL'SKII
Zh. Neorgan. Khim. 10 (1), 290 - 2 (1965)
- [24] A.B. NIKOL'SKII et A.N. RYABOV
Zh. Neorgan. Khim. 10 (1), 3 - 9 (1965)
- [25] G.L. DeI BINO, G. PIERINI
EUR - 4547
- [26] M.H. ORTNER
J. Chem. Phys. 34, 556 - 8 (1961)
- [27] A.B. NIKOL'SKII et A.N. RYABOV
Zh. Neorgan. Khim. 9 (1), 7 - 11 (1964)
- [28] Harold SCHEAFER, Alfred TEBBEN et Wilfried GERARDT
Z. Anorg. Allgem. Chem. 321, 41 - 55 (1963)
- [29] W.E. BELL et M. TAGAMI
J. Phys. chem. 67 (11), 2432 - 6 (1963)
- [30] L. BREWER
Chem. Rev., 52, 1 (1953)
- [31] S.A. SHCHUKAREV
Zhur. Obshch. Khim., 28, 795 (1958)
- [32] BEAMISH et Mc. BRYDE
Anal. Chem. 25 - 1613 (1953)
- [33] R.E. DODD
Trans. Faraday Soc. 55, 1480 - 3 (1959)

- [34] Ira. W. LEVIN, Stanley ABRAMOWITZ
J. Chem. Phys. 1969, 50 (11), 4860 - 5 (Eng.)
- [35] E. DIEMANN, A. MUELLER
Chem. Phys. Lett (1973), 19 (4), 538 - 40 (Eng.)
- [36] DONATO A., BOCOLA W.
Energ. Nucl. (Milan) 18 : No. 6, 353 - 9 (1971)
- [37] W.E. GILL et D.E. WISEHART
HW - 32175
- [38] (a) BRAUNE et STUTE, Angew chem., 1938, 31, 528
(b) Interatomic Distances, Chem Soc. Spec. Publ.
no. 11, 1958 p. 197
- [39] D.W. RHODES and D.R. ANDERSON
IBO - 14510
- [40] HAIR M.L.
J. chem. Soc. 1958, 106
- [41] KODA Y.
Inorg. chem. 2, 1306 1963
- [42] KODA Y.
J. Inorg. Nucl. chem. 25, 314 (1963)
- [43] PASCAL
Nouveau traité de Chimie Minérale - Masson
- [44] S.H. SHCHUKAREV et A.N. RYABOV
Zhur. Neorg. Khim. 5, 1931 - 3 (1960)
- [45] HOLDOWAY M.J.
AERE - R - 6418
- [46] J.C. CHASTON
Platinum metals Rev. 9 (2), 51 - 6 (1965)
- [47] P.F. CAMPBELL, M.H. ORTNER et C.J. ANDERSON
Anal. chem. 33, 58 - 61 (1961)
- [48] C.B. ALCOCK et G.W. HOOPER
Proc. Roy. Soc. (Londres) A 254, 551 - 61 (1960)
- [49] D. CHATTERJI et R.W. VEST
J. Amer. ceram. Soc. 1971, 54 (2), 73 -4
- [50] Harold SCHAEFER, Gers SCHEIDEREIT et Wilfried GERHARDT
Z. Anorg. Allgem. Chem. 319, 317 - 36 (1963)

- [51] W.M. LATIMER
J. Amer. Chem. Soc. 73, 1480 - 82 (1951)
- [52] L. BREWER et G.M. ROSENBLATT
Chem. Rev., 61, 257 (1961)
- [53] D.R. FREDICKSON, M.G. CHASANOV
J. Chem. Eng. Data 1972, 17 (1), 21 - 2 (Eng)
- [54] TEVEBAUGH A.D.
ANL - 7775 pp. 64-86
- [55] F.A. COTTON et J.T. MAGNE
Inorg. chem. 5 (2), 317 - 18 (1966)
- [56] RYDEN William D.
Ann. Arbor, Mich, Order N° 70 - 11, 998
- [57] U. MERTEN et W.E. BELL
GA - 4500
- [58] J.H. NORMAN, H.F. STALEY et W.E. BELL
GA - 4449
- [59] DILLARD J.G.
J. Phys. Chem. 69, 3898 (1965)
- [60] HANSON D.A., B.J. NEWBY et K.L. RONDE
IDO - 14458
- [61] RAZIUNAS, MACUR et KATZ
J. Chem. Phys. 43, 1010, (1965)
- [62] STEINDLER M.J., ANASTASIA L.J., TREVORROW L.E.
CONF. 690 801
- [63] M.J. STEPHENSON, J.R. MERAÏMAN, H.L. KAUFMAN
K - 1713
- [64] BARGHUSEN J.J.
Reactor Fuel Process Technol., 11 : 54 - 9
(1967-68)
- [65] ANL 7450 pp. 21-38
- [66] James G. RIHA
U.S. Patent 3, 458, 291
- [67] JONKE A.A., SIMMONS J.W.
ANL - 7575
- [68] MAILEN J.C., CATHERS G.I.
ORNL - TM - 2170

- [69] G.I. CATHERS
TID - 7534 Book 2 560 - 73
- [70] BRATER D.C., KAUFMAN H.L., PASHLEY J.H.
K - 1666
- [71] NOGUEIRA E.D., CATHERS G.I.
ORNL - TM - 2169
- [72] RASTOGI R.C., SEHGAL J.D.
BARC - 400
- [73] STEPHENSON M.J., PASHLEY J.H.
K - 1775 1973
- [74] M. VALLADON, M. BOURGEOIS
CEA - BIB 201 1972
- [75] SAKURAI TSUTOMU
J. Nucl. Sci. Technol. 1973 10 (2) 130-1
- [76] ALLEN G.C., EL-SHURKAWY G.A., WARREN KEITH D.
Inorg. chem. 1973, 12 (10), 2231-7
- [77] PEACOCK R.D., SLEIGHT T.P.
J. Fluorine. Chem. 1971 1 (2), 243-5
- [78] FOSTER S., FELPS S.
J. Amer. chem. Soc. 1973 95 (17) 5521-4
- [79] FOSTER S., FELPS S., JOHNSON L.W.
J. Amer. chem. Soc. 1973 95 (20) 6578-82

Manuscrit reçu le 27 septembre 1974

Achévé d'imprimer
par
le CEA, Service de Documentation, Saclay
Novembre 1974

DEPOT LEGAL
4ème trimestre 1974

La diffusion, à titre d'échange, des rapports et bibliographies du Commissariat à l'Energie Atomique est assurée par le Service de Documentation, CEN-Saclay, B.P. n° 2, 91 190 - Gif-sur-Yvette (France).

Ces rapports et bibliographies sont également en vente à l'unité auprès de la Documentation Française, 31, quai Voltaire, 75007 - PARIS.

Reports and bibliographies of the Commissariat à l'Energie Atomique are available, on an exchange basis, from the Service de Documentation, CEN-Saclay, B.P. n° 2, 91 190 - Gif-sur-Yvette (France).

Individual reports and bibliographies are sold by the Documentation Française, 31, quai Voltaire, 75007 - PARIS.

Edité par

le Service de Documentat'on

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Boite Postale n° 2

91190 - Gif-sur-YVETTE (France)