

COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

B.16

CONTRIBUTION A L'ETUDE
DE LA FLUORATION DU RUTHENIUM
ET DE SON DIOXYDE

par

Charles COURTOIS

DIVISION DE CHIMIE

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses

Rapport CEA-R-4814

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

Rapport CEA-R-4814

Cote-matière de ce rapport : B.16

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

<i>en français</i>	<i>en anglais</i>
[00] TRAITEMENT DES COMBUSTIBLES IRRADIES PROCEDE PAR VOLATILISATION DES FLUORURES	[00] REPROCESSING FLUORIDE VOLATILITY PROCESS
[01] RUTHENIUM OXYDES DE RUTHENIUM FLUORATION CINETIQUE DES REACTIONS CHIMIQUES	[01] RUTHENIUM RUTHENIUM OXIDES FLUORINATION CHEMICAL REACTION KINETICS
[02] FLUORURES DE RUTHENIUM PROPRIETES CHIMIQUES TENSION DE VAPEUR SPECTRES INFRAROUGES	[02] RUTHENIUM FLUORIDES CHEMICAL PROPERTIES VAPOR PRESSURE INFRARED SPECTRA

T H E S E

PRESENTÉE

CEA-R-4814 - COURTOIS Charles

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FLUORATION DU RUTHENIUM ET DE SON DIOXYDE

Sommaire.- Les composés formés au cours de la fluoration du ruthénium et de son dioxyde sont étudiés. La composition de ces composés est élucidée grâce à l'analyse chimique. RuF_3 est le principal composé obtenu, mais il se forme un produit secondaire qui est RuF_4 . La pression de vapeur de ce produit est donnée entre 178 et 221°K, et nous avons tracé son spectre infrarouge.

1977

63 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

CEA-R-4814 - COURTOIS Charles

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE FLUORINATION OF RUTHENIUM AND ITS DIOXIDE

Summary.- Compounds formed during fluorination of ruthenium and its dioxide are studied. By chemical analysis the constitution of these compounds is cleared up. RuF_3 is the main compound formed, but we obtained a secondary product which is RuF_4 . The vapor pressure of this product is given between 178 and 221°K, and its infrared spectrum is drawn.

1977

63 p.

Commissariat à l'Energie Atomique - France

MM. KIKINDA

Président

LEFEBVRE

GOURISSE

Examineurs

BOURGEOIS

T H E S E

PRESENTEE

A L'ECOLE CENTRALE DES ARTS ET MANUFACTURES

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR INGENIEUR

par

Charles COURTOIS

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FLUORATION
DU RUTHENIUM ET DE SON DIOXYDE**

Soutenue le 26 octobre 1976, devant la Commission d'Examen

MM. KIKINDAI

Président

LEFEBVRE

GOURISSE

BOURGEOIS

Examineurs

- Rapport CEA-R-4814 -

Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses
Division de Chimie
Département de Génie Radioactif
Service d'Hydrométallurgie et de Chimie des Transuraniens

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FLUORATION
DU RUTHENIUM ET DE SON DIOXYDE

par

Charles COURTOIS

- Décembre 1977 -

TABLE DES MATIERES

	<u>Page</u>
Introduction	1
Première Partie - Etude bibliographique	3
I - Les principaux composés fluorés, oxyfluorures et oxydes du ruthénium	3
II - Réactions de fluoration	5
III - Propriétés physiques	7
III.A - Tensions de vapeur	7
III.B - Propriétés thermodynamiques	8
IV - Problèmes posés par le ruthénium dans les manipulations de voie sèche	10
Deuxième Partie - Manipulations de fluoration du ruthénium	11
I - Description de l'appareillage et mode opératoire	11
II - Résultats cinétiques	13
II.1 - Rappels	13
II.2 - Résultats	14
II.3 - Conclusions	15
III - Etude des produits réactionnels formés	17
III.1 - Principe	17
III.2 - Appareillage	17
III.3 - Mode opératoire	17
III.4 - Détermination du nombre de composés formés	18
III.4.a - résultats	18
III.4.b - interprétation et conclusion	19
III.5 - Etude du corps le plus volatil	20
III.5.a - confirmation de l'hypothèse d'adsorption	21
III.5.b - adsorption sur les composés du ruthénium	21
III.5.c - conclusion	22
III.6 - Etude du deuxième corps	22
III.6.a - mode opératoire	22
III.6.b - résultats	23
III.6.c - interprétation	25
III.6.d - autres observations	27
III.6.e - comparaison avec l'osmium	28
III.6.f - compléments bibliographiques et conclusion	28

III.7 - Conclusion	29
Troisième partie - Propriétés du RuF_8	31
I - Détermination de la courbe de tension de vapeur	32
II - Spectre infrarouge	32
II.1 - Résultats expérimentaux	32
II.2 - Calcul de constantes de forces	32
II.3 - Conclusion	36
Quatrième partie - Conclusions	37

REMERCIEMENTS

Les travaux exposés dans ce mémoire ont été réalisés dans les laboratoires du Département de Génie Radioactif, Section d'Etude des Procédés Avancés, du Centre d'Etudes Nucléaires de Fontenay-aux-Roses.

Je tiens à remercier le Commissariat à l'Energie Atomique, et plus particulièrement Messieurs SAUTERON, FAUGERAS, BOURGEOIS et ROUX qui m'ont permis de mener à bien ce travail.

J'exprime aussi toute ma sympathie au personnel des laboratoires qui, par son aide et son amitié, a facilité ma tâche.

Monsieur le Professeur LAFFITTE, membre de l'Institut, a accepté d'assurer la présidence d'honneur de la commission d'examen ; Messieurs les Professeurs GOURISSE et LEFEBVRE ont bien voulu examiner mon travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma reconnaissance.

Monsieur le Professeur KIKINDAI m'a guidé de ses conseils et de ses encouragements avec une constante bienveillance, tout au long de cette étude.

Je désire qu'il trouve ici, ainsi que Monsieur KIKINDAI l'expression de ma très profonde et très respectueuse gratitude.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA FLUORATION DU RUTHENIUM ET DE SON DIOXYDE

INTRODUCTION

Le traitement des combustibles issus des centrales nucléaires après irradiation est effectué afin de récupérer et de décontaminer les éléments fissiles et fertiles qui s'y trouvent.

Une grande partie des éléments de la classification périodique sont présents dans ces combustibles irradiés et proviennent des produits de fission et des constituants des matériaux de gainage.

Les abondances et les activités des produits de fission dépendent du taux d'irradiation et du temps de refroidissement préalable subi par le combustible.

Parmi les produits de fission, le ruthénium joue un rôle particulièrement important dû à son abondance, son activité et à la complexité de sa chimie.

Le ruthénium de nombre de masse 103 est un émetteur β , γ qui a une période de quarante jours. L'isotope de nombre de masse 106 est un émetteur β , γ qui a une période d'une année.

Le traitement des combustibles irradiés peut se faire de deux manières :

- par un procédé dit de voie aqueuse faisant intervenir divers processus hydro-métallurgiques,
- par un procédé dit de voie sèche.

Le procédé de voie sèche qui est le seul que nous considérerons ici, couvre deux techniques principales de retraitement :

- la pyrométallurgie qui fait intervenir des traitements métallurgiques effectués à haute température,
- la volatilisation des halogénures et en particulier des fluorures.

Cette dernière méthode utilise les différences de propriétés physiques, chimiques et physico-chimiques que présentent les fluorures de l'uranium, du plutonium et des produits de fission.

Dans le cas de la volatilisation simultanée par du fluor gazeux des hexafluorures d'uranium et du plutonium, la séparation de ces deux composés peut être effectuée par réduction sélective de l'hexafluorure de plutonium en tétrafluorure solide, l'hexafluorure d'uranium restant gazeux.

Cette réduction sélective peut être réalisée soit par décomposition thermique de PuF_6 , soit à l'aide d'un réactif chimique.

Au cours de cette opération, les fluorures des produits de fission auront des comportements dépendant de leurs volatilités respectives.

Il est donc important pour expliquer le comportement du ruthénium de mieux connaître certaines propriétés de ses fluorures et oxyfluorures.

Dans une première partie, nous ferons une étude bibliographique des propriétés essentielles des fluorures, oxyfluorures et oxydes du ruthénium.

Puis dans une deuxième partie, après avoir décrit l'appareillage original que nous avons mis au point pour cette étude, nous présenterons diverses expériences permettant d'étudier le nombre et la nature des composés du ruthénium formés au cours de la fluoration.

Ceci nous a permis de mettre en évidence un composé fluoré du ruthénium RuF_6 dont l'existence n'avait été que soupçonnée jusqu'à présent.

Nous présenterons dans une troisième partie quelques propriétés de ce corps.

PREMIERE PARTIE

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Le ruthénium a été découvert par OSANN en 1828 et caractérisé par CLAUSS en 1844.

C'est le plus rare des métaux de la famille du platine. Sa concentration moyenne sur la terre est de $1,8 \cdot 10^{-6}$ contre $5 \cdot 10^{-5}$ pour le platine.

Ce métal de numéro atomique 44 et de poids atomique 101,1 appartient au groupe VIII des métaux de transition.

Il est situé dans une colonne de la classification périodique entre le fer et l'osmium. Ses propriétés sont voisines de celles de l'osmium.

Sa configuration électronique est la suivante :

$1 s^2, 2 s^2, 2 p^6, 3 s^2, 3 p^6, 3 d^{10}, 4 s^2, 4 p^6, 4 d^7, 5 s^1$

Le nombre de coordination du ruthénium est 8.

Comme l'osmium il présente des exemples de tous les états de valence jusqu'à 8.

Nous allons présenter les divers composés fluorés, oxyfluorés et oxydes du ruthénium connus.

I - LES PRINCIPAUX COMPOSES FLUORES, OXYFLUORES ET OXYDES DU RUTHENIUM

Les composés fluorés du ruthénium sont au nombre de quatre [26], il existe un seul oxyfluorure et trois oxydes sont cités dans la littérature.

Ces composés seront classés ici par nombre d'oxydation croissant du métal, nous donnerons dans chaque cas l'aspect du composé, ses températures de fusion et d'ébullition, ainsi que sa méthode de préparation la plus classique.

a) nombre d'oxydation III

RuF₃ : il s'agit du fluorure le moins volatil, c'est un solide brun foncé cristallisé stable à l'air dans cet état [1].

Les points de fusion et d'ébullition calculés sont 1300 et 1675 °K [2].

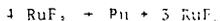
Ce composé est obtenu par réduction du pentafluorure grâce au ruthénium métal, à l'iode en excès, ou à divers agents organiques [1].

b) nombre d'oxydation IV.

b.1 : RuF_4 est un solide de couleur jaune sable [1]. Les valeurs des points de fusion et d'ébullition sont estimées à 825 et 1050 °K [2].

Il a été préparé par action de l'iode sur un excès de pentafluorure de ruthénium, en solution dans le pentafluorure d'iode [3].

Certains auteurs le considèrent comme le produit de fluoration du ruthénium par le fluor entre 725 et 905 °K et envisagent également sa formation par dismutation du trifluorure entre 875 et 975 °K [4] [24].



réaction au cours de laquelle le trifluorure serait volatilisé.

Il peut être conservé sans inconvénient dans du verre à température ambiante dans un appareillage rigoureusement sec [1].

b.2 : RuO_2 est le composé oxydé du ruthénium le plus stable. C'est une poudre brun-noir très insoluble. Il n'a pas été identifié sous forme gazeuse.

Le grillage du métal dans un courant d'oxygène conduit au dioxyde pur [5].

RuO_2 est obtenu également par décomposition explosive de RuO_4 au-dessus de 581 °K.

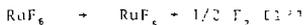
c) Nombre d'oxydation V.

Le pentafluorure de ruthénium RuF_5 est un solide vert émeraude à température ordinaire. Le liquide est visqueux, vert également, et présente un phénomène de surfusion très accentué, la vapeur est incolore [6] [7]. Le solide à l'état massif et le liquide sont vert foncé, finement divisé, le solide est vert pâle [8]. Les points de fusion et d'ébullition sont 359,5 et 500 °K [6].

La méthode de préparation la plus simple consiste à faire réagir directement du fluor sur le métal à température supérieure à 280 °C. Elle a été utilisée par de nombreux chercheurs [6] [7] ... [12].

RuF_5 est le corps principal obtenu par action du fluor sur Ru ou RuF_4 .

RuF_5 est produit par la décomposition thermique de l'hexafluorure RuF_6 , réaction qui a lieu à 200 °C :



Le pentafluorure du ruthénium sec et pur est stable et peut être conservé et manipulé à température ambiante dans du matériel en verre rigoureusement sec [6] [7]. Le pentafluorure réagit en présence de la moindre trace d'eau, sans doute avec formation de RuO_2 et dégagement du tétraoxyde RuO_4 [9]. Cette réaction se produit immédiatement quand il est exposé à l'air.

d) Nombre d'oxydation VI

d.1 - RuF_6 : A l'état solide il est brun foncé, sa vapeur est rouge-brun et ressemble à du brome [10]. Son point de fusion est à 327 °K [11] [13]. Son point d'ébullition n'a pas été déterminé.

La préparation de ce composé, qui date de 1961, a été effectuée en chauffant du ruthénium métallique en poudre dans une atmosphère de fluor à une pression de 300 mm Hg dans un cylindre en quartz. Un doigt froid arrivait à proximité de la nacelle en nickel contenant le métal et chauffée par induction. Tout le reste de l'appareillage était maintenu à la température de l'azote liquide. Ce corps semble

difficile à obtenir [13].

L'hexafluorure de ruthénium est un corps instable qui peut cependant être conservé longtemps à température ambiante, la décomposition restant faible. Il attaque rapidement le pyrex à température ordinaire [13].

d.2 - RuOF₄ : c'est le seul oxyfluorure connu.

Le solide se présente sous la forme de cristaux incolores ou verts très pâles. Le liquide est vert également et ne présente aucune surfusion. Les cristaux se forment immédiatement en-dessous du point de fusion parfois avec une teinte rouge. La vapeur est incolore [6]. Son point de fusion est 388 °K. Son point d'ébullition est 457 °K [6].

Il faut remarquer que de nombreux essais de préparation d'oxyfluorures de ruthénium, notamment à partir de RuO₂ + F₂ ont échoué. En présence d'oxygène, la réaction du ruthénium métallique avec un mélange en proportions égales de trifluorure de brome et de brome est violente et donne comme résidu un solide vert pâle ou rose pâle. La séparation de l'oxyfluorure à partir de ce mélange est longue [6]. Ce corps est très sensible à la vapeur d'eau avec laquelle il forme un composé rouge foncé non identifié [6].

d.3 : RuO₃

RuO₃ solide n'a pas encore été préparé du fait de son instabilité.

RuO₃ gaz : l'individualité de ce composé fut établie par Schäfer et ses collaborateurs [16]. RuO₃ gaz prédominerait dans la phase gazeuse dans le système RuO₂ + O₂ à température supérieure à 1327 °K [16] [17].

c) Nombre d'oxydation VIII

RuO₄ : RuO₄ se présenterait à l'état solide sous deux formes

- aiguilles jaunes obtenues par condensation de la vapeur, peu solubles dans l'eau,
- globules brun-orange obtenus par solidification du peroxyde liquide en dessous de 300 °K [18] [19].

En fait l'existence de deux variétés allotropiques du RuO₄ a été mise en doute [20].

RuO₄ liquide est brun orange. Ses vapeurs sont jaunes, toxiques, ont l'odeur de l'ozone et sont très instables.

Son point de fusion est 298,6 °K [20] 300 °K [22].

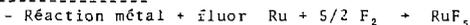
Son point d'ébullition est estimé à 406,5 °K [21] 407 °K [22], car RuO₄ se décompose de façon explosive à 381 °K [18] 380 °K [22].

Les méthodes de préparation de ce composé sont nombreuses [22], il apparaît notamment lors de la réaction de RuF₅ sur l'eau [22].

II - REACTION DE FLUORATION

Examinons les diverses réactions classiques pouvant intervenir lors de la fluoration du ruthénium métallique ou de l'oxyde de ruthénium RuO₂. Les réactions dont nous parlerons ici sont celles citées dans la littérature, nous pouvons distinguer les réactions de fluoration du ruthénium et de son dioxyde et les réactions du pentafluorure RuF₅.

a) Réactions métal + flu.



Le nombre d'oxydation du ruthénium passe de 0 à V.

Cette réaction ne devient appréciable qu'au-dessus de 250 °C mais certains essais selon cette méthode n'auraient produit que RuF₃ [24].

La cinétique serait régie par la diffusion des gaz au travers d'une couche d'un produit solide formé à la surface du métal. Pour une surface constante, la vitesse de réaction peut être exprimée par la loi $\Delta m = Kxt$ (où Δm est la perte de poids de l'échantillon) [25].

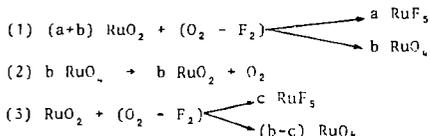
L'énergie d'activation a été trouvée égale à 0,975 Kcal.mole⁻¹ [26]. Pour cette réaction de fluoration les phénomènes secondaires sont importants en-dessous de 400 °C.

L'influence de l'oxygène dans le gaz de fluoration est nulle du point de vue cinétique [25], mais l'oxygène a de l'importance pour la nature des produits de réaction [27].

Par action du fluor seul le produit majeur obtenu est RuF₃, tandis qu'en présence d'oxygène, on obtiendrait le mélange RuF₃ - RuO₄ [28].

b) Réaction oxyde de ruthénium + fluor

Steidl et Jarry pensent qu'entre 350 et 400 °C le fluor réagirait sur l'oxyde pour former les mêmes produits de réactions qu'avec le métal seul [12]. D'autres auteurs [27][28] suggèrent le mécanisme suivant où RuO₄ est à la fois produit de réaction et produit intermédiaire



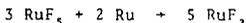
Le ruthénium passerait du nombre d'oxydation IV au nombre d'oxydation V dans RuF₃ et VIII dans RuO₄.

L'étude cinétique suggère une attaque uniforme du grain sur toute sa surface suivant la loi $(1-\alpha)^{1/3} = 1 - kt$ où α est le degré d'avancement de la réaction. La valeur de k obtenue est 5.10⁻⁴ s⁻¹ à 400 °C.

L'énergie d'activation calculée est de 16,8 Kcal.mole⁻¹ [26].

c) Réaction du pentafluorure RuF₅

Divers essais ont montré que le passage à un état plus oxydé du ruthénium à partir de RuF₃ était difficile à réaliser sans qu'il y ait dismutation. En particulier le fluor est sans action sur le pentafluorure jusqu'à 350 °C [26]. En revanche la réduction de RuF₅ semble plus facile à réaliser



nombres d'oxydation	V	0	III
---------------------	---	---	-----

Cette réaction de réduction du pentafluorure par le ruthénium métal aurait lieu à 260 °C [8].

Réaction du type *gaz + solide + solide*, elle interviendrait dans le mécanisme de fluoration du ruthénium en pentafluorure [29].

La réduction de RuF₅ par décomposition thermique selon la réaction $\text{RuF}_5 \sim \text{RuF}_3 + \text{F}_2$ n'a pas lieu avant 400 °C [30].

III - PROPRIETES PHYSIQUES

III.A - Tensions de vapeur

Au cours du retraitement des combustibles par volatilisation des fluorures le ruthénium a un comportement qui dépend de la volatilité des composés formés. Il est donc important de relever les valeurs des tensions de vapeur indiquées en bibliographie.

Tous les composés du ruthénium ont des volatilités différentes, mais seuls RuF_2 , RuF_6 , RuOF_4 et RuO_4 ont des valeurs de tension de vapeur connues, dans un certain intervalle de température.

Les relations liant $\log_{10} P$ en mmHg et T en °K indiquées ci-dessous ont été calculées par nos soins, à partir des valeurs indiquées dans la littérature. Nous citons également les relations données par certains auteurs. Ces expressions sont en accord avec celles que nous avons calculées.

Les différents corps sont cités par ordre de volatilité décroissante.

III.A.1. - RuF_6 [13]

$$\log_{10} P = 8,58 - \frac{1967}{T} \text{ entre } -78 \text{ et } 17,6 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\log_{10} P = 8,54 - \frac{2066}{T} \text{ entre } 0 \text{ et } 17,6 \text{ }^\circ\text{C}$$

III.A.2. - RuOF_4

$$\log_{10} P = 9,61 - \frac{2974}{T} \text{ entre } 31 \text{ et } 109 \text{ }^\circ\text{C}$$

Holloway et Peacock [6] ont indiqué :

$$\text{pour le solide } \log_{10} P = 9,22 - \frac{2857}{T} \text{ entre } 20 \text{ et } 110 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{pour le liquide } \log_{10} P = 8,60 - \frac{2616}{T} \text{ entre } 120 \text{ et } 160 \text{ }^\circ\text{C}$$

III.A.3. RuO_4

$$\log_{10} P = 10,89 - \frac{2947}{T} \text{ entre } 5 \text{ et } 26 \text{ }^\circ\text{C}$$

Nikolskii donne les relations suivantes [21] et [31]

$$\log_{10} P = 10,665 - \frac{2875,8}{T} \pm 0,005 \text{ au-dessus du solide}$$

$$\log_{10} P = 8,737 - \frac{2847,9}{T} + 1,75 \log_{10} T - 0,008406 T \text{ au-dessus du liquide} \\ (T > 26 \text{ }^\circ\text{C})$$

III.A.4. RuF_5

$$\log_{10} P = 9,09 - \frac{3141}{T} \text{ entre } 49,8 \text{ et } 175 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Holloway et Peacock ont indiqué [6]

$$\text{au-dessus du solide } \log_{10} P = 9,35 - \frac{3238}{T} \text{ entre } 17 \text{ et } 157 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$\text{au-dessus du liquide } \log_{10} P = 9,54 - \frac{3329}{T} \text{ entre } 90 \text{ et } 160 \text{ }^\circ\text{C}$$

Ces valeurs des tensions de vapeur ont été reportées sur un graphique (Fig.1).

Nous indiquons également la valeur des températures de fusion et d'ébullition quand elles sont connues.

III.B - Propriétés thermodynamiques

Après cette revue bibliographique des différents composés du ruthénium et de certaines de leurs propriétés, nous constatons qu'un grand nombre de réactions sont susceptibles de se produire lors de la fluoration du ruthénium métal ou de son oxyde.

Indépendamment des quelques réactions que certains auteurs ont citées et dont nous avons parlé précédemment, nous pouvons envisager bien d'autres réactions mettant en jeu les divers composés connus.

A l'aide des valeurs thermodynamiques connues pour certains corps, nous allons essayer de clarifier cette situation en calculant quelles sont les réactions thermodynamiquement les plus probables.

Rappelons qu'une réaction est thermodynamiquement impossible à une certaine température quand sa variation d'énergie libre est négative.

Comme nous le verrons par la suite dans la partie expérimentale de notre exposé, nos études vont être effectuées dans un réacteur de volume constant et à des températures allant de 300 à 450 °C.

Nous allons donc calculer la variation ΔA d'énergie libre dans le cas d'une transformation isotherme à volume constant et ceci pour trois valeurs de la température 300, 400 et 500 °C.

$$\Delta A = \Delta U - T \Delta S = \Delta H - V \Delta P - T \Delta S$$

ΔH variation d'enthalpie

ΔS variation d'entropie

nous avons
$$\Delta H_{298}^T = \int_{298}^T C_p dT$$

$$\Delta S_{298}^T = \int_{298}^T C_p/T dT$$

Les valeurs numériques ont été trouvées dans la littérature [2] [26].

Les valeurs de ΔA en Kcal.mole⁻¹ calculées pour trois températures sont données dans le tableau joint.

Nous constatons que la réaction $Ru + 5/2 F_2 + RuF_5 (g)$ qui est citée unanimement dans la bibliographie comme étant la réaction la plus importante intervenant dans la fluoration du ruthénium métal au-dessus de 300 °C, n'est pas thermodynamiquement la plus probable. Il existe un certain nombre d'autres réactions qui devraient avoir lieu de préférence. Citons notamment la réaction $Ru + 2 F_2 + RuF_4$. Mais nous avons considéré les réactions uniquement d'un point de vue thermodynamique, les différences de cinétique de réaction pouvant modifier complètement cet ordre de probabilité.

De deux réactions thermodynamiquement possibles, l'une, pourvu qu'elle possède une cinétique nettement plus rapide, pourra avoir lieu à la place d'une autre pourtant thermodynamiquement plus probable.

C'est sans doute ce qui se produit ici.

Ce tableau nous indique par ailleurs les réactions thermodynamiquement impossibles à ces températures - notamment la réaction $4 RuF_3 + Ru + 3 RuF_4$, citée dans la littérature comme se produisant entre 600 et 700 °C apparaît impossible aux températures plus basses où nous travaillons.

Réactions	300 °C	400 °C	500 °C
$3 \text{ RuF}_5(\text{g}) + 2 \text{ Ru} + 5 \text{ RuF}_3(\text{s})$	- 287,8	- 271,3	- 255,4
$\text{Ru} + 2 \text{ F}_2 \rightarrow \text{RuF}_6(\text{s})$	- 190,1	- 183,6	- 177,2
$\text{Ru} + 2 \text{ F}_2 \rightarrow \text{RuF}_6(\text{g})$	- 172,4	- 174,4	- 170,5
$\text{Ru} + 3/2 \text{ F}_2 \rightarrow \text{RuF}_5(\text{s})$	- 170,6	- 163,6	- 156,8
$\text{Ru} + 5/2 \text{ F}_2 \rightarrow \text{RuF}_5(\text{g})$	- 150,9	- 147,8	- 144,6
$\text{Ru} + 3/2 \text{ F}_2 \rightarrow \text{RuF}_4(\text{s})$	- 148,1	- 142,9	- 137,8
$\text{Ru} + 3/2 \text{ F}_2 \rightarrow \text{RuF}_4(\text{g})$	- 53,7	- 53,2	- 52,8
$\text{Ru} + \text{O}_2 \rightarrow \text{RuO}_2(\text{s})$	- 46,7	- 42,5	- 37,8
$\text{Ru} + 3/2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{RuO}_3(\text{g})$	- 9,5	- 8,9	- 8,7
$\text{Ru} + 2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{RuO}_4(\text{g})$	- 10,8	- 7	- 3,2
$\text{Ru} + 2 \text{ O}_2 \rightarrow \text{RuO}_4(\text{s})$	- 15,4	- 7,8	- 0,04
$\text{Ru} + 3 \text{ F}_2 \rightarrow \text{RuF}_6(\text{g})$	+ 3,4	+ 1,1	- 1,4
$\text{RuO}_2(\text{s}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{RuO}_4(\text{g})$	+ 36	+ 35,3	+ 34,6
$4 \text{ RuF}_3(\text{s}) + \text{Ru} \rightarrow 3 \text{ RuF}_4(\text{s})$	+ 22	+ 20,9	+ 19,7
$\text{RuO}_2(\text{s}) + \text{O}_2 \rightarrow \text{RuO}_4(\text{s})$	+ 31,5	+ 34,5	+ 37,5
$4 \text{ RuF}_3(\text{s}) + \text{Ru} \rightarrow 3 \text{ RuF}_4(\text{g})$	+ 57,1	+ 48,4	+ 39,7

IV - PROBLEMES POSES PAR LE RUTHENIUM DANS LES MANIPULATIONS DE VOIE SECHE

Le comportement du ruthénium au cours du retraitement des combustibles irradiés par voie sèche n'est pas bien connu.

Lors de la fluoration du combustible mélange uranium, plutonium, produits de fission, nous obtenons les hexafluorures UF_6 , PuF_6 et des fluorures volatils et non volatils des produits de fission. Le plutonium est séparé de l'uranium par réduction sélective de PuF_6 en PuF_4 solide.

La décontamination du PuF_6 solide et de l' UF_6 gazeux en ruthénium n'est pas bonne. Le ruthénium est présent dans tous les produits obtenus et à tous les stades du procédé.

Si tous les auteurs considèrent que RuF_5 est le produit principal obtenu lors de la fluoration du ruthénium ou de l'oxyde, la nature des produits secondaires pouvant être formés n'est pas élucidée.

En présence d'oxygène, nous obtiendrions un mélange $RuF_5 - RuO_2$.

Mais les propriétés physico-chimiques du seul pentafluorure ou du mélange pentafluorure - peroxyde de ruthénium ne permettent pas de rendre compte du comportement du ruthénium qui semble se compliquer du fait de la présence d'oxygène.

Aucune étude systématique n'a jamais été faite sur le nombre et la nature des composés formés par fluoration du ruthénium ou de l'oxyde. C'est cette étude que nous avons entreprise.

Nous allons examiner la fluoration du ruthénium métallique et de l'oxyde RuO_2 , en l'absence ou en présence d'oxygène, d'abord d'un point de vue cinétique, puis sur le plan du nombre et de l'identification des produits fluorés formés.

Nous avons réalisé pour cela un appareillage original, spécialement conçu par nous pour travailler sur les composés fluorés du ruthénium en l'absence de vapeur d'eau.

Grâce à cette étude nous pourrions mettre en évidence un composé du ruthénium plus volatil que ceux connus. La détermination de la formule chimique de ce corps nous permet d'affirmer qu'il s'agit de RuF_6 .

Nous donnons ensuite les propriétés de ce corps que nous avons pu étudier.

DEUXIEME PARTIE

MANIPULATIONS DE FLUORATION DU RUTHENIUM

I - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE ET MODE OPERATOIRE

La fluoration du ruthénium métal ou de son oxyde, grâce à une quantité de fluor imposée au départ, va être effectuée dans une enceinte close de volume connu, chauffée et maintenue à température fixée. Nos manipulations auront lieu entre 300 et 500 °C. La réaction du fluor sur le ruthénium devient appréciable au-dessus de 300 °C et notre installation ne nous permet pas de dépasser 500 °C.

1.A - Description de l'appareillage (schéma figure 2)

Les propriétés chimique des composés du ruthénium montrent une caractéristique commune. Ils réagissent rapidement avec de la vapeur d'eau même à l'état de traces.

Par ailleurs, la grande réactivité du fluor et des produits fluorés nous a obligés de veiller plus particulièrement à l'absence de réaction de ces corps avec les parois de l'installation. Ces impératifs nous ont imposé quelques caractéristiques précises de l'appareillage réalisé.

Le nickel résiste bien à la corrosion due au fluor et aux produits fluorés jusqu'à 550 °C, du fait de la formation d'une couche protectrice de fluorure de nickel. Le monel qui est un alliage à base de nickel et de cuivre a des propriétés de résistance à la corrosion voisines bien qu'un peu moins bonnes.

Le réacteur de fluoration a été réalisé en nickel.

Il est constitué d'un cylindre terminé à une de ses extrémités par un cône. L'ensemble peut être chauffé de manière uniforme jusqu'à 550 °C, au moyen d'un élément chauffant enroulé sur la paroi extérieure. La présence de parois froides facilite, en effet, la condensation éventuelle des produits formés.

Le volume de cette enceinte est de 720 cm³.

Un thermocouple permet de connaître la température à l'intérieur du réacteur. Un système de régulation maintient celle-ci à une valeur fixée.

L'autre extrémité du réacteur est reliée à une vanne à passage droit en nickel dont la température peut être maintenue à une valeur choisie inférieure à 550 °C.

Cette vanne débouche sur un cylindre en monel constituant un sas. L'autre extrémité de ce sas donne sur une boîte à gants dont l'atmosphère est contrôlée grâce à un récipient contenant un desséchant, et à un balayage d'azote. Cet azote a été préalablement débarrassé de la vapeur d'eau qu'il pouvait contenir par passage sur un desséchant.

Le sas nous permet d'introduire dans le réacteur une nacelle en nickel contenant le produit à fluorer, grâce à une tige poussoir coulissante.

Cette nacelle peut être retirée après manipulation à l'aide d'un aimant mobile coulissant à l'intérieur de la tige poussoir. Ce poussoir se manoeuvre depuis l'intérieur de la boîte à gants. Grâce à un système de joints, le sas peut être maintenu sous vide pendant que la tige coulisse. Un schéma de cette partie de l'installation est donné sur la figure 3.

Ainsi toutes ces opérations seront effectuées sans mise à l'air du réacteur de fluoration.

Nous n'introduisons pas de vapeur d'eau dans le réacteur avant chaque manipulation : ce qui est important pour la conservation des composés fluorés du ruthénium.

D'autre part, la couche protectrice de fluorure de nickel formée sur les parois par une fluoration préalable et qui limite les réactions des produits fluorés du ruthénium avec l'enceinte n'est pas détériorée par une remise à l'air. Nous pouvons espérer obtenir ainsi une bonne passivation de l'appareillage.

Les produits fluorés du ruthénium peuvent éventuellement être manipulés et pesés en l'absence de vapeur d'eau dans la boîte à gants qui contient une balance. Toutes les canalisations reliant les différentes parties de notre installation sont en monel.

Le vide peut être fait séparément sur presque toutes les parties de l'appareillage et notamment sur le sas, reliant le réacteur à la boîte à gants.

L'étanchéité est assurée par des joints en cuivre écrasés entre des couteaux en monel.

Au cours des manipulations, un système de pompage primaire sert à entraîner le fluor résiduel et celui-ci est absorbé par passage sur des colonnes d'alumine activée. Ce système primaire maintient le vide dans l'installation jusqu'à une valeur de 10^{-2} Torr environ.

Un dégazage plus poussé est obtenu à l'aide d'un système de pompage secondaire comprenant une pompe primaire et une pompe secondaire à diffusion d'huile. Le vide peut atteindre grâce à ce système la valeur de 5.10^{-5} Torr environ.

Une canalisation unique sortant du réacteur par l'intermédiaire d'une vanne chauffée permet l'introduction des gaz réactifs et le soutirage des produits réactionnels gazeux.

Un ensemble de tuyaux et de vannes en monel, pouvant être chauffés à 350 °C, conduit aux divers moyens d'analyse ou de piégeage de la phase gaz. Le volume de cette partie est de 120 cm³.

Un capteur de pression différentiel peut être mis en communication avec cette partie de l'ensemble, de manière à connaître la pression dans l'enceinte. Avant introduction, le fluor passe sur une colonne de NaF pour le débarrasser du HF qu'il pourrait contenir.

Nous avons également la possibilité d'introduire dans l'appareillage de l'oxygène ou de l'azote sec.

I.B - Mode opératoire

Au cours du déroulement d'une manipulation plusieurs opérations successives sont effectuées.

L'appareillage est d'abord passivé sous fluor. Le four étant maintenu à 500 °C et les canalisations afférentes à 350 °C, du fluor est envoyé dans l'instal-

lution sous une pression de 1 atmosphère environ. Ce fluor est renouvelé plusieurs fois, jusqu'à ce qu'il n'y ait plus aucune baisse de pression pendant le séjour du fluor dans l'appareillage. Le vide est ensuite réalisé sur l'installation.

Après pesée sur la balance contenue dans la boîte à gants, le réactif en poudre est introduit dans le réacteur par l'intermédiaire du sas. La poudre est dégazée dans le réacteur sous vide à 500 °C, pendant deux heures au minimum, avant le commencement de la manipulation.

La réaction proprement dite est ensuite effectuée par introduction dans le réacteur du gaz réactionnel ($O_2 + F_2$ ou F_2). Nous introduisons une quantité connue de gaz que nous laissons séjourner dans le réacteur au-dessus du produit solide, pendant toute la manipulation, sans en ajouter par la suite.

Pendant la réaction, la température du four est contrôlée en continu et la pression est lue à des intervalles de temps réguliers, grâce au capteur différentiel. La réaction est considérée comme terminée quand cette pression ne varie pratiquement plus au cours du temps.

Le gaz réactionnel est alors entraîné par pompage vers l'un ou l'autre des systèmes d'analyse en ligne prévus (microsublimation, infrarouge) que nous décrirons ultérieurement.

Le vide est à nouveau réalisé sur toute l'installation avant l'arrêt des chauffages, et ce vide est maintenu jusqu'au refroidissement complet de l'ensemble, pour éviter la déposition de produits volatils.

II - RESULTATS CINÉTIQUES

Nous allons étudier la cinétique de fluoration du ruthénium métal ou de l'oxyde RuO_2 , en présence et en absence d'oxygène dans le gaz réactionnel.

Après avoir introduit une quantité connue de gaz au-dessus du solide, nous pourrions connaître le degré d'avancement de la réaction en fonction du temps, en suivant la variation de pression totale lue sur le capteur de pression à des intervalles réguliers.

Le four est maintenu à une température constante pendant toute la manipulation.

II.1 - Rappels

La cinétique hétérogène gaz-solide se prête à une approche théorique dans le cas simple où il s'agit d'une attaque uniforme de toute la surface du solide.

L'évolution d'une réaction hétérogène revient en fait à calculer à chaque instant les variations de l'étendue de l'interface réactionnel. Nous envisageons pour ce calcul la réaction d'un grain.

On peut admettre qu'un grain de solide de forme quelconque puisse se caractériser, du moins en première approximation par trois dimensions a_0 , b_0 et c_0 , de telle sorte que son volume soit $v_0 = \phi_f a_0 b_0 c_0$ [32] ϕ_f étant un facteur caractéristique de la forme géométrique des particules du solide considéré.

Les dimensions a , b , c , s'expriment en fonction du temps par :

$$\begin{aligned} a &= a_0 - K_i t \\ b &= b_0 - K_i t \\ c &= c_0 - K_i t \end{aligned}$$

K_i = vitesse d'avancement de l'interface réactionnel, ce qui représente la vitesse

à laquelle diminuent les dimensions des grains.

Si a_0 désigne la plus petite des trois dimensions du grain, nous pouvons poser :

$$\begin{aligned} b_0 &= a_0 + \lambda a_0 \\ c_0 &= a_0 + \mu a_0 \end{aligned}$$

ou au bout du temps t

$$\begin{aligned} b &= a + \lambda a_0 \\ c &= a + \mu a_0 \end{aligned}$$

Soit m la masse du réactif solide non encore transformé à l'instant t . Si a est la densité du réactif on a $m = dv$

$$m = d\phi_f \{ a^3 + a^2 a_0 (\lambda + \mu) + a a_0^2 \lambda \mu \}$$

α étant le degré d'avancement de la réaction $1 - \alpha = \frac{m}{m_0}$

$$\text{avec } m_0 = dv_0 = d\phi_f a_0^3 (1 + \lambda + \mu)$$

$$\text{donc } 1 - \alpha = \frac{(a/a_0)^3 + (a/a_0)^2 (\lambda + \mu) + (a/a_0) \lambda \mu}{1 + (\lambda + \mu) + \lambda \mu}$$

la réaction du grain se termine au bout du temps $t = \frac{a_0}{k_1}$

soit $T = \frac{k_1}{a_0} t$ le temps réduit, il vient alors :

$$1 - \alpha = \frac{(1-T)^3 + (1-T)^2 (\lambda + \mu) + (1-T) \lambda \mu}{1 + (\lambda + \mu) + \lambda \mu}$$

Cette formule permet de calculer les courbes théoriques correspondant à la réaction des grains dont les rapports des dimensions sont différents.

Les courbes théoriques ont été tracées par Delmon pour différentes valeurs de λ [22]. La comparaison de nos résultats expérimentaux avec ces courbes nous confirme que nous pouvons assimiler notre poudre à un ensemble de grains sphériques : $\lambda = \mu = 0$ (figure 4).

Examinons ces deux cas limites

- $\lambda = \mu = 0$ grains sphériques

$$\text{l'équation se réduit à } 1 - \alpha = (1-T)^3$$

soit $\frac{k_1}{a_0} t = -1 - (1-\alpha)^{1/3}$. Cette loi correspond à une attaque uniforme de toute la surface des sphères dès le début de la réaction.

- $\lambda = \mu = \infty$ solide sous forme de plaques

$$\alpha = T \Rightarrow m_0 - m = k_1 \frac{m_0}{a_0} t \quad \text{soit } m = k t$$

Les formules précédentes s'appliquent chaque fois que le grain se réduit de manière homothétique

$$k_1 \frac{a}{a_0} = k_1 \frac{b}{b_0} = k_1 \frac{c}{c_0} = K_{rel}$$

II.2 - Résultats

Les résultats expérimentaux qui vont être exposés ont été obtenus, comme nous l'avons dit, en suivant la variation de la pression dans le réacteur au cours du temps.

soit α le degré d'avancement de la réaction

$$1 - \alpha = \frac{m}{m_0} = \frac{\text{quantité de solide n'ayant pas encore réagi à } t}{\text{quantité de solide initiale}}$$

α est donc proportionnel à $\frac{P_i - P}{P_i - P_f}$

P_i = Pression initiale

P = Pression au temps t

P_f = Pression finale

Nous porterons sur un graphique dans chaque cas $1 - (1 - \alpha)^{1/3}$ en fonction du temps.

II.2.a - Ruthénium + fluor

- à 450 °C (figure 5)

Nous avons effectué plusieurs essais à cette température avec des grains de taille inférieure à 50 microns.

Nous obtenons une loi de la forme $1 - (1 - \alpha)^{1/3} = \frac{k_i}{a_0} t$

Quatre essais nous donnent des pentes de droite, donc des valeurs du rapport $\frac{k_i}{a_0}$ très voisines, nous obtenons $\frac{k_i}{a_0} = 0,0378 \text{ min}^{-1}$

- à 350 °C (figure 6)

Les essais effectués nous donnent $\frac{k_i}{a_0} = 0,0257 \text{ min}^{-1}$

Nous pouvons calculer l'énergie d'activation selon Arrhénius pour la réaction ruthénium + fluor.

Le calcul effectué grâce aux valeurs de $\frac{k_i}{a_0}$ obtenues pour deux températures 450 °C et 350 °C, nous donne pour l'énergie d'activation E selon la formule ($K = k_0 e^{-E/RT}$)

$$E = 24 \text{ kcal/mole.}$$

II.2.b - Ruthénium + oxygène + fluor (figure 7)

Oxygène et fluor sont introduits en proportions égales dans le réacteur à 450 °C.

Nous obtenons $\frac{k_i}{a_0} = 0,0356$, valeur qui n'est pas significativement différente de celle trouvée dans le cas $\text{Ru} + \text{F}_2$ à la même température.

II.2.c - Oxyde de ruthénium + RuO_2 (figure 8)

Oxyde de ruthénium RuO_2 + Fluor (figure 8) à 450 °C.

Nous trouvons $\frac{k_i}{a_0} = 0,0440 \text{ min}^{-1} \Rightarrow \frac{k_i}{a_0} = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$

- oxyde de ruthénium RuO_2 + Oxygène + Fluor à 450 °C

Oxygène et fluor sont introduits en quantités égales dans le réacteur.

Nous trouvons $\frac{k_i}{a_0} = 0,0325 \text{ min}^{-1}$

II.3 - Conclusions

II.3.a - Ruthénium métallique

Dans le cas du ruthénium métallique en poudre, nous trouvons une cinétique qui correspond à la loi $(1-\alpha)^{1/3} = 1 - \frac{k_i}{a_0} t$, ce qui est plus logique que la loi trouvée dans la littérature $\Delta m = kt$ qui correspond à une attaque uniforme d'un solide sous forme de plaques.

L'énergie d'activation trouvée ($E = 24 \text{ kcal.mole}^{-1}$) correspond à une cinétique régie par la vitesse de la réaction chimique. La diffusion des réactifs n'est pas une étape limitante du phénomène.

Cependant, nous remarquons que la pente de la courbe donnant $1-(1-\alpha)^{1/3}$ en fonction de t , n'atteint une valeur constante qu'au bout d'un certain temps : quatre minutes environ. Ceci correspond à une accélération en début de réaction, ne suivant pas la loi $(1-\alpha)^{1/3} = 1 - T$.

Nous avons vérifié que le fluor n'était pas consommé par le réacteur qui avait été passivé au préalable. Nous pouvons expliquer ce fait par la forme irrégulière des grains sphériques, leur surface au début de la réaction est alors beaucoup plus importante que celle d'une sphère d'où l'accélération constatée. La réaction de volatilisation se produit d'abord sur les irrégularités du grain, si bien qu'au bout d'un certain temps ces irrégularités disparaissent, la surface diminue et nous nous rapprochons du modèle de la sphère donc de la loi cinétique théorique.

La présence d'oxygène dans le mélange gazeux réactionnel ne change rien à la cinétique de fluoration du ruthénium métal, ce qui confirme la conclusion bibliographique à ce sujet.

11.5.B - Oxyde de ruthénium

Les valeurs expérimentales correspondent mieux dès le début aux lois théoriques rendant compte d'une attaque uniforme de particules sphériques, la valeur de la constante $\frac{k_i}{a_0} = 7,3 \cdot 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$ est en accord avec les valeurs trouvées par ailleurs.

Nous rappelons que l'énergie d'activation E dans ce cas est égale à $16,8 \text{ kcal/mole}^{-1}$ [25].

Ce qui est une valeur voisine de celle trouvée dans le cas ruthénium plus fluor, nous nous trouvons encore dans le cas d'une cinétique régie par la vitesse de la réaction chimique.

La présence d'oxygène dans le gaz réactionnel semble ralentir légèrement la réaction. La cinétique de la réaction oxyde + fluor + oxygène est plus lente que celle de la réaction oxyde + fluor.

L'attaque du fluor sur le ruthénium et l'oxyde de ruthénium en poudre correspond à une cinétique de la forme $(1-\alpha)^{1/3} = 1 - T$. Les valeurs de l'énergie d'activation voisines 24 et $16,8 \text{ kcal.mole}^{-1}$ respectivement prouvent que la cinétique est régie par la vitesse de la réaction chimique. Dans le cas du ruthénium métallique, la présence d'oxygène dans le mélange gazeux ne change rien à la cinétique de fluoration.

III - ETUDE DES PRODUITS REACTIONNELS FORMES

III.1 - Principe

Les composés du ruthénium formés sont contenus gazeux dans notre réacteur à 450 °C.

Notre but est de connaître le nombre et la nature des composés formés. Nous allons faire cette étude grâce à une méthode de microsublimation qui présente un grand intérêt dans l'analyse des gaz condensables.

Le procédé de microsublimation consiste à condenser à température aussi basse que possible une petite quantité du produit à analyser. On réchauffe ensuite progressivement cet échantillon en mesurant la pression de sublimation des différents constituants et en entraînant d'une façon continue les vapeurs formées par pompage.

Chaque constituant du mélange se volatilise séparément, la pression de chaque produit sublimé croît régulièrement jusqu'au moment où le premier cristal de ce constituant se volatilise.

Les vapeurs étant éliminées au fur et à mesure de leur formation, la pression de vapeur revient alors rapidement au zéro. On obtient ainsi un pic de microsublimation (33) (34).

III.2 - Appareillage

Le schéma de l'appareillage que nous avons utilisé et que nous allons décrire est reproduit sur la figure 9.

Un volume étalon permet d'introduire dans l'appareil de microsublimation une quantité connue de gaz. Comme nous avons fluoré des quantités faibles de ruthénium ou de son oxyde, ce volume correspondra le plupart du temps pour nous au volume total de notre réacteur de fluoration.

Un système séparateur permet de condenser l'échantillon à analyser et de le réchauffer ensuite progressivement de manière à séparer les différents constituants. Nous avons utilisé dans ce but un tube en U en monel de petit diamètre (4 mm intérieur) qui pouvait être plongé dans un récipient contenant de l'azote liquide.

Un thermocouple placé entre les deux branches du tube permet de connaître la température de celles-ci.

Une jauge de pression, dont la mesure est linéaire et indépendante de la nature du gaz, est utilisée pour mesurer la pression de vapeur.

Les canalisations menant du réacteur à ce dispositif sont chauffées pour éviter le piégeage possible de certains produits gazeux avant l'entrée dans le tube en U.

Pour des températures expérimentales dépassant celle du laboratoire, il est nécessaire, également, de chauffer la canalisation conduisant du tube en U au détecteur pour éviter qu'un nouveau piégeage des produits qui viennent de se sublimer ne se produise avant que ceux-ci atteignent le détecteur.

III.3 - Mode opératoire

Au cours du déroulement de la manipulation, il faut tenir compte des conditions opératoires conduisant à une bonne séparation des produits piégés.

Deux conditions sont nécessaires pour obtenir une séparation optimale des produits piégés et des expériences reproductibles. Le gradient de température

du piège doit être très étalé, de telle manière que les zones de piégeage des vapeurs se chevauchent le moins possible.

La vitesse de remontée en température du piège ne doit pas être trop rapide et le plus possible reproductible sans qu'il soit nécessaire qu'elle soit strictement linéaire en fonction du temps.

Notre tube en U est placé dans une gaine en aluminium portant extérieurement un enroulement chauffant. Cette gaine a une épaisseur diminuant le long du tube de manière à augmenter le gradient de température le long de celui-ci.

Dans nos manipulations nous avons plongé uniquement le bas de la gaine en aluminium dans un récipient contenant de l'azote liquide, et laissé le gradient de température s'établir le long du tube.

Ensuite le mélange gazeux contenu dans le réacteur de fluoration, aspiré par une pompe à vide située de l'autre côté du piège, circule à travers celui-ci. Les produits condensables à la température de l'azote liquide restent dans le piège. Tout le tube en U est ensuite mis à basse température en relevant le récipient d'azote liquide.

Lors du réchauffement, nous pourrions ainsi contrôler la température du piège sur toute la longueur à partir de la température de l'azote liquide. Au moment de l'analyse, nous enlevons l'azote liquide et le réchauffement se fait à l'air du laboratoire. Le chauffage est utilisé quand il est nécessaire de poursuivre l'expérience vers des températures plus élevées.

La pression à la sortie du tube en U et la température du piège sont enregistrées sur le même graphique.

III.4 - Détermination du nombre de composés formés

III.4.a - Résultats

Les microsUBLIMATIONS, comme nous l'avons vu, ont été effectuées en entraînant, au fur et à mesure de leur formation, les vapeurs par pompage sous vide. Le vide maintenu au-dessus du tube en U est compris dans nos manipulations, suivant les cas, entre 3 et $4 \cdot 10^{-2}$ Torr. Nous avons vérifié, avec des corps dont la tension de vapeur est connue, CO_2 , SO_2 , le bon fonctionnement de l'ensemble de microsUBLIMATION et l'étalonnage en température du thermocouple. Comme la pression extérieure imposée, pendant la microsUBLIMATION est comprise entre 3 et $4 \cdot 10^{-2}$ torr, il est important de calculer grâce aux données bibliographiques connues pour les composés du ruthénium, quelle est la température du solide donnant une tension de vapeur de 3 ou de $4 \cdot 10^{-2}$ torr.

Composé	RuF_6	RuO_4	RuOF_4	RuF_5
température du solide à 4×10^{-2} torr	- 73°C	- 33°C	4°C	+ 29°C
température du solide à 3×10^{-2} torr	- 73°C	- 36°C	- 6°C	+ 25°C

(III.A). Nous avons utilisé les formules données dans la première partie. Nous voyons qu'une variation de pression comprise entre ces deux valeurs a peu d'influence sur la température de sublimation du composé.

Toutes nos expériences ont été effectuées avec 100 mg de produit ruthénium ou RuO₂.

Nous allons indiquer, dans les deux tableaux ci-dessous et pour chaque expérience faite, le nombre et la température de sortie des différents pics de microsublimation observés.

La pression initiale du fluor est indiquée dans chaque cas.

Réactions	Ruthénium + Fluor à 450 °C							Ru + F ₂ à 350 °C			
	P initiale en torr	594	565	528	526	513	508	507	264	145	100
Température de sortie des pics en °C	-160 - 90	-90 -32<	-170 - 92	- 98	-160 - 90	-156 - 94	- 98	-165 - 94	- 90	- 160 - 90	- 160 - 90
	+ 30	+28	+ 40	+ 30	+ 40	+ 28	+ 30	+ 28	+ 35	+ 30	+ 28

Réactions	RuO ₂ + F ₂ à 45 °C				Ru+O ₂ +F ₂ 450 °C	
	P initiale en torr	608	517	116	-	547
Température de sortie des pics en °C	-166 - 94	-160 - 98	-160 - 92	-153 - 94	- 92	-166 - 94
	+ 30	+ 40		+ 30		

Dans toutes les expériences, les trois pics observés sont nettement séparés et différenciés.

Sur la figure 10 nous voyons un spectre caractéristique de microsublimation obtenu après une réaction Ru + F₂.

Sur la figure 11 nous avons enregistré le résultat d'une manipulation effectuée avec Ru + O₂ + F₂.

Il y avait 700 ppm d'oxygène dans le ruthénium métallique avant dégazage dans l'installation, dans le fluor le taux d'oxygène est inférieur à 2 000 ppm.

III.4.b - Interprétation et conclusion

Les manipulations effectuées sur le ruthénium métallique ont dans l'ensemble montré toutes trois pics, l'un sortant à - 160 °C, l'autre à - 94 °C, le troisième vers + 30 °C. Dans une expérience sur le ruthénium métallique à 350 °C,

nous avons obtenu uniquement ce corps.

D'après les données de tension de vapeur, le corps se sublimant vers $+ 30^{\circ}\text{C}$ est RuF_5 . Les deux autres corps ont des tensions de vapeur ne concordant pas avec les valeurs connues pour les autres composés du ruthénium.

Nous avons observé, dans deux expériences, la présence d'un corps sortant vers $- 40^{\circ}\text{C}$ qui serait sans doute RuO_4 . Ce corps était en quantité très faible par rapport aux précédents.

Dans le cas $\text{RuO}_2 + \text{F}_2$ nous retrouvons les mêmes composés que précédemment. Certains auteurs ont supposé un mécanisme où RuO_4 est à la fois produit et intermédiaire de réaction [27] [28]. Or nos expériences ne confirment pas cette hypothèse : nous n'avons pas mis en évidence RuO_4 dans nos conditions expérimentales.

Dans le cas de la réaction $\text{Ru} + \text{O}_2 + \text{F}_2$ nous n'observons plus le pic sortant vers $+ 30^{\circ}\text{C}$. Par contre le composé à $- 94^{\circ}\text{C}$ est toujours présent. RuF_5 ne semble plus être produit dans ce cas.

Cette méthode qui nous a permis de mettre en évidence la formation de trois composés, lors de la fluoration du ruthénium ou de son oxyde, ne peut nous donner d'autres renseignements sur la nature de ces corps.

Par comparaison avec les tensions de vapeur connues, RuF_4 a pu être identifié. Les deux autres composés ont des tensions de vapeur ne correspondant pas aux valeurs connues pour les composés du ruthénium.

Notre effort va maintenant porter sur la mise au point d'autres méthodes permettant la caractérisation de ces composés.

En conclusion, nous avons pu mettre en évidence RuF_5 comme produit de réaction dans le cas de l'attaque du ruthénium ou de l'oxyde de ruthénium par le fluor. Ceci est en accord avec les conclusions bibliographiques.

RuO_4 n'apparaît pas comme produit de réaction.

Nous avons mis en évidence deux autres composés dont la tension de vapeur ne correspond pas à celle indiquée pour les composés connus du ruthénium.

Les composés fluorés formés sont les mêmes dans le cas de l'oxyde de ruthénium RuO_2 que dans le cas du ruthénium métal.

III.5 - Etude du corps le plus volatil

Rappelons qu'il s'agit du composé se sublimant à $- 160^{\circ}\text{C}$ sous une pression de 3 à $4 \cdot 10^{-2}$ torr.

Nous avons piégé nos produits dans le tube en U de microsublimation à la température de l'azote liquide.

Le point d'ébullition de l'azote liquide est à $- 195,8^{\circ}\text{C}$ et la température atteinte par notre piège au point le plus froid est voisine de $- 181^{\circ}\text{C}$.

Dans notre réacteur, il nous reste toujours après réaction du fluor sur le ruthénium une certaine quantité du fluor gazeux, que nous entraînons avec les composés du ruthénium dans notre piège froid.

Le point d'ébullition du fluor liquide est de $- 187,9^{\circ}\text{C}$. Donc, en principe le fluor ne sera pas retenu par notre piège.

Cependant la température basse à laquelle se sublime ce corps, égale ou inférieure à $- 160^{\circ}\text{C}$, nous pousse à émettre l'hypothèse qu'il s'agit, non pas d'un composé défini du ruthénium, mais d'une adsorption physique ou chimique du fluor.

A l'aide des manipulations que nous allons décrire, nous chercherons,

d'abord à confirmer cette hypothèse d'adsorption. Nous essayerons ensuite de préciser, dans le cas d'une adsorption, si celle-ci se produit sur les parois en monel du tube ou sur les composés du ruthénium.

III.5.a - Confirmation de l'hypothèse d'adsorption

Dans les manipulations effectuées, après avoir chassé le produit se sublimant à -160°C , nous allons faire passer du fluor dans le piège à la température de l'azote liquide.

La présence, à nouveau, du corps se sublimant à -160°C , nous confirmerait l'hypothèse d'adsorption de fluor.

Pour réaliser cet essai, nous effectuons une manipulation de microsublimation identique à l'une de celles décrites dans le paragraphe III.4 de la deuxième partie, en fluorant soit du ruthénium métallique, soit de l'oxyde de ruthénium (les deux manipulations seront effectuées successivement).

De la même façon que précédemment, nous piégerons tout le contenu gazeux du réacteur dans le tube en U à la température de l'azote liquide.

La manipulation de microsublimation est commencée en enlevant l'azote liquide ; le piège se réchauffe progressivement à l'air du laboratoire ; comme d'habitude le premier composé apparaît vers -160°C .

Toute cette manipulation est effectuée sans faire passer du fluor gazeux dans l'appareillage. Le vide est maintenu à une valeur de 4.10^{-2} torr environ. Dès que le premier composé est évacué vers la pompe à vide, et avant la sortie du deuxième corps à -90°C , le piège est à nouveau replongé dans l'azote liquide. Quand la température du piège est redescendue à une valeur voisine de celle de l'azote liquide, nous faisons passer une quantité connue de fluor gazeux à travers le tube en U. Après passage du fluor, le tube est à nouveau mis sous vide et nous recommençons la manipulation de microsublimation en enlevant le piège froid.

Dans toutes les manipulations effectuées, nous avons vu réapparaître le composé sortant à -160°C sous forme d'un pic de microsublimation. Le composé se sublimant à -160°C sous une pression de 4.10^{-2} torr n'est donc pas un composé du ruthénium, mais simplement du fluor adsorbé à basse température.

III.5.b - Adsorption sur les composés du ruthénium

A l'aide de la manipulation précédente, nous avons donc pu simplement confirmer notre hypothèse d'adsorption physique ou chimique de fluor à basse température.

Il faut maintenant déterminer s'il s'agit seulement d'une adsorption sur les parois en monel du tube en U de microsublimation ou si les produits fluorés du ruthénium piégés jouent leur rôle dans ce phénomène. Pour cela, nous allons encore utiliser notre appareillage de microsublimation.

Nous chassons tous les composés du ruthénium pouvant être contenus dans le tube en U, en chauffant celui-ci jusqu'à 200°C sous une pression de 3×10^{-2} torr environ. Nous plongeons ensuite le tube en U dans l'azote liquide. Quand le piège de microsublimation a atteint une température voisine de celle de l'azote liquide, nous faisons passer dans celui-ci la même quantité de fluor gazeux que précédemment. La manipulation de microsublimation est ensuite commencée en enlevant le récipient d'azote liquide.

Dans toutes les manipulations faites, nous avons remarqué à nouveau la présence de fluor adsorbé, mise en évidence par la sortie d'un pic de sublimation à $- 160^{\circ}\text{C}$.

Le pic observé est plus petit que dans le cas précédent.

Pour la même quantité de fluor gazeux, ayant circulé à travers le piège froid, la quantité de fluor adsorbé est plus faible en l'absence de composés du ruthénium séjournant dans le tube en U. Mais il existe une adsorption de fluor sur les parois en monel du piège. L'adsorption du fluor se produit sur les parois du tube, mais aussi sur les composés fluorés du ruthénium se trouvant à l'intérieur de celui-ci.

III.5. - Conclusion

Ces manipulations nous ont permis de déterminer rapidement la nature du corps se sublimant à température basse dans nos expériences de microsUBLIMATION, il s'agit de fluor adsorbé dans le tube et sur les produits fluorés du ruthénium.

Des trois composés observés, il nous reste donc, après ces manipulations, à déterminer la nature du composé se sublimant vers $- 92^{\circ}\text{C}$, sous une pression de 4×10^{-2} torr. Nous avons trouvé que le corps le plus volatil est du fluor adsorbé, et nous pensons que le corps moins volatil est RuF_3 .

III.6 - Etude du deuxième corps

Il s'agit du corps se sublimant vers $- 94^{\circ}\text{C}$ sous une pression de 3 à 4.10^{-2} torr environ.

Le but de notre étude est de déterminer la formule chimique de ce composé, en essayant de trouver le rapport $\frac{\text{Ru}}{\text{F}}$ en masse. Pour cela nous allons faire un dosage chimique du ruthénium et du fluor dans notre composé.

Nous vérifierons par la même occasion, à l'aide de cette méthode, que le corps le moins volatil que nous avons mis en évidence dans nos manipulations de microsUBLIMATION est bien RuF_3 , comme nous le pensons d'après ses valeurs de tension de vapeur.

Notre problème expérimental est le suivant : séparer et isoler le composé à identifier, puis le mettre en solution afin de faire une analyse chimique. Toutes ces opérations, jusqu'à la mise en solution, doivent se faire sans remise à l'air, car il est à craindre que, comme tous les composés fluorés du ruthénium, ce corps soit très sensible aux traces de vapeur d'eau.

Cette nécessité de travailler en l'absence de vapeur d'eau qui complique beaucoup la manipulation du composé, nous a obligé à mettre au point une technique expérimentale particulière.

III.6.a - Mode opératoire (figure 12)

Pour séparer et isoler ce corps, nous allons faire une microsUBLIMATION sur le mélange gazeux contenu dans notre réacteur. Cette opération est effectuée sous un vide de 4×10^{-2} torr et après dégazage de l'appareillage, donc en l'absence de vapeur d'eau.

Nous avons vu, en effet, que les trois composés obtenus après sublimation sortent à des moments bien différents quand le réchauffement du piège est suffisamment lent ; ce qui nous permettra de les séparer.

Nous recueillierons le produit qui nous intéresse dans un second piège froid. Ce second piège est constitué d'un tube en U en verre pyrex qui s'adapte sur notre installation grâce à un raccord verre métal.

Le bas du tube en verre sera plongé dans l'azote liquide et son autre extrémité est reliée à une pompe primaire de manière à entraîner le gaz sortant du tube de microsublimation vers le piège en verre. Grâce à un cordon chauffant, toute la partie du tube en verre située au-dessus de l'azote liquide peut être chauffée.

La microsublimation est effectuée de la manière habituelle jusqu'au moment de la sortie du corps qui nous intéresse : piègeage des gaz à travers le tube en monel à la température de l'azote liquide, réchauffement du piège soumis à un pompage sous vide, sortie du pic vers -160°C . A cet instant et pendant toute la durée de sublimation du corps qui nous intéresse, nous pomperons à travers le second piège froid en verre, de manière à recueillir le composé dans celui-ci. Ensuite nous scellerons sous vide, au chalumeau, l'ampoule en verre contenant notre produit isolé.

Pendant cette manipulation, la partie du tube en verre contenant notre produit reste plongée dans l'azote liquide ; les zones préalablement rétrécies, que nous chauffons au chalumeau pour sceller le tube, sont suffisamment loin de la surface de l'azote liquide pour rendre cette opération faisable. Il est possible ensuite, en changeant notre tube en verre, avant de continuer la microsublimation, de recueillir de la même façon, dans le nouveau tube en verre, le corps le moins volatil qui doit être RuF_5 .

Avant toute manipulation, les tubes de verre en U sont chauffés jusqu'à 120°C et dégazés sous vide, pour les débarrasser de toute la vapeur d'eau qu'ils pourraient contenir.

Nos produits sont maintenant séparés et isolés. Il nous faut mettre en solution ces produits, sans remise à l'air afin de pouvoir effectuer une analyse chimique. Cette opération va s'effectuer en cassant l'ampoule en verre plongée dans une solution, à l'aide d'un agitateur. Un courant gazeux d'azote entraîne les vapeurs qui auraient pu se dégager de la première solution vers un deuxième piège.

La dissolution s'effectue dans un milieu H_2SO_4 2 N contenant Na_2SO_3 1N. Le sulfite de sodium est un réducteur capable d'empêcher le ruthénium de se mettre à l'état de valence 8 et de se volatiliser sous forme RuO_4 .

La solution de contrôle (NaOH 1 N) nous confirme qu'ainsi il n'y a ni fluor, ni ruthénium ayant quitté la première solution et qui auraient été entraînés par le courant d'azote. Le dosage du ruthénium est effectué par absorption atomique et le dosage du fluor à l'aide d'une électrode spécifique. Des détails complémentaires sur ces méthodes sont donnés en annexe.

III.6.b - Résultats

Pour la plupart des manipulations effectuées nous avons recueilli et isolé successivement les deux composés se sublimant à $+30^{\circ}\text{C}$ et -94°C afin de vérifier, dans le premier cas, s'il s'agit bien de RuF_5 comme nous le pensons, et de déterminer la formule chimique du deuxième composé.

Toutes les manipulations ont été effectuées à 450°C .

Nous avons noté pour chaque manipulation la quantité de ruthénium

introduite dans la nacelle, la pression de départ dans le réacteur et la pression finale, ce qui nous permet d'indiquer la variation de pression expérimentale.

Nous donnons les résultats des dosages ruthénium et fluor pour les deux corps que nous considérons, ainsi que le rapport en masse $\frac{Ru}{F}$ calculé.

- RuO₂

N° de la manipulation	1	2	3	4	5	
Quantité introduite en mg	400	400	300	300	300	
Ruthénium en moles 10 ⁻⁵	304	304	228	228	228	
Pression au départ en Torr	772	167	390	405	620	
Pression finale en Torr	650	131	280	244	425	
Δp exp mm Hg	122	36	110	161	185	
RuF ₅	Ru (mg) F (mg)	270 251	36 36		103 101	57 55
$\frac{Ru}{F}$ (RuF ₅)		1,08	1		1,02	1,04
autres corps	Ru (mg) F (mg)	36 55	31 45	30 52	25 41	25 41
$\frac{Ru}{F}$		0,68	0,69	0,58	0,62	0,62

- Ru

N° de la manipulation		6	7	8
Quantité introduite en mg		300	400	170
Ruthénium en moles x 10 ⁻⁵		297	396	168
Pression au départ en torr		560	650	600
Pression finale en torr		248	200	304
Δ p(exp) Torr		312	450	296
RuF ₅	Ru (mg) F (mg)	7,5 7,5	172 168	
$\frac{Ru}{F}$	(RuF ₅)	1	1,02	
autres corps	Ru (mg) F (mg)	36 49	53 77	20 30
$\frac{Ru}{F}$		0,73	0,7	0,67

Nous pouvons calculer le rapport $\frac{Ru}{F}$ en masse pour différents composés fluorés du ruthénium.

Composé	RuF ₃	RuF ₄	RuF ₅	RuF ₆	RuF ₇	RuF ₈
$\frac{Ru}{F}$	1,77	1,33	1,06	0,89	0,76	0,66

Aussi bien pour le ruthénium métallique que pour l'oxyde de ruthénium, nos résultats confirment que le corps se sublimant à plus haute température est RuF₅ ; c'est ce que nous pensons d'après les valeurs de la tension de vapeur.

Nos résultats nous prouvent que l'autre composé ayant une tension de vapeur plus faible est RuF₃.

III.6.c - Interprétation

Supposons que, dans le cas de la fluoration de l'oxyde de ruthénium RuO₂, nous ayons les deux réactions



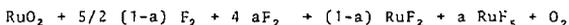
Appelons à la proportion du ruthénium transformé par la seconde réaction pour donner RuF₈.

La proportion a est aussi égale au rapport

$$\frac{\text{Quantité du ruthénium contenue dans RuF}_8^-}{\text{Quantité totale de ruthénium}}$$

La quantité de ruthénium contenue dans RuF₈ est connue expérimentalement d'après nos dosages. Ceci nous permettra de calculer pour chaque manipulation la valeur de a.

Globalement, nous supposons que se produit la réaction suivante :



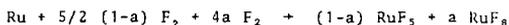
La diminution du nombre de moles gazeuses que crée cette réaction est $\frac{1}{2} \times (1+3a)$ où x est le nombre de ruthénium au départ.

Nous pouvons donc calculer à partir de la valeur de a trouvée, la variation de pression que nous devrions avoir au cours de cette réaction. Nous comparerons cette variation de pression rapportée à 450 °C et au volume du réacteur au Δ p expérimental que nous avons indiqué dans nos tableaux de résultats.

Pour RuO₂, nous indiquons dans le tableau ci-dessous les valeurs de a expérimentales et les valeurs calculées de Δ P.

Numéro de la manipulation	1	2	3	4	5
a	0,119	0,103	0,131	0,110	0,110
Δ p calculé en torr	129	28	101	95	95

Dans le cas du ruthénium métallique le calcul de la variation de pression a été fait grâce à la réaction



La diminution du nombre de moles gazeuses est $\frac{3}{2} \times (1+a)$ où x est le nombre de moles de ruthénium au départ.

La proportion a qui a la même signification que précédemment, a été calculée de la même façon.

Nous indiquons, dans le tableau ci-dessous, la valeur de a et la vapeur de Δ p (calculé) rapportée à 450 °C et au volume de notre réacteur.

Numéro de la manipulation	6	7	8
a	0,120	0,133	0,118
Δ p calculé en torr	314	425	180

Nous voyons que dans la plupart des cas, les chiffres expérimentaux et théoriques sont concordants, confirmant que les réactions qui se produisent lors de la fluoration du ruthénium métal ou de son oxyde RuO₂ sont bien celles que nous avons indiquées.

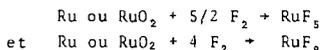
Dans trois essais, la variation de pression expérimentale est supérieure à la variation de pression calculée.

Nous pouvons expliquer ce fait de deux façons :

- une condensation de RuF_5 peut se produire sur les parties les plus froides de l'installation, ce qui fait diminuer notre pression expérimentale plus que prévu. Si nous n'avons pas laissé l'équilibre de température s'établir dans le réacteur suffisamment longtemps avant le début de la manipulation, la partie la plus froide peut être la nacelle qui se trouve au milieu du four chauffé extérieurement.
- nos manipulations sont effectuées à une pression inférieure à celle de l'atmosphère dans le four, le reste de l'installation étant maintenu sous vide par pompage. La difficulté expérimentale est de réaliser l'étanchéité du réacteur fermé par deux vannes. Si une très légère fuite se produit au niveau de ces vannes, il est possible qu'à la fin du temps de manipulation, cela se traduise par une diminution de pression plus importante que prévue dans le réacteur.

Les valeurs de α calculées sont voisines et proches d'une valeur moyenne de 0,118.

Nous pouvons penser qu'à température fixée (toutes nos manipulations ont été effectuées à 450 °C) il s'établit un équilibre entre les deux réactions



le ruthénium étant transformé en RuF_6 avec un pourcentage de 12 % environ.

L'analyse chimique des deux composés du ruthénium obtenus par fluoruration du ruthénium métallique ou de l'oxyde RuO_2 a montré que RuF_5 était le corps principal obtenu, mais il se forme en quantité plus faible un composé plus volatil qui est RuF_6 , un équilibre s'établissant entre les deux réactions de formation de RuF_5 et de RuF_6 .

III.6.d - Autres observations

Dans le cas de RuF_5 , l'examen du produit recueilli dans le verre montre un solide vert foncé, comme prévu dans la littérature. La vapeur est incolore. Dans le cas du RuF_6 , nous avons observé la condensation d'un produit jaune clair, la vapeur étant incolore. Ce produit isolé sous vide, dans l'ampoule en verre, se décompose à la température ordinaire, en donnant un composé qui est RuF_5 . Ceci a été confirmé par diffraction X.

Deux spectres de diffraction X, l'un du produit recueilli comme étant RuF_5 , l'autre du produit obtenu par décomposition de RuF_6 dans le verre, sont identiques et concordent avec les données de diffraction X publiées pour RuF_5 [6] [7].

Ainsi dans le verre, la réaction $\text{RuF}_6 \rightarrow \text{RuF}_5 + 3/2 \text{ F}_2$ semble se produire spontanément à température ordinaire, sans doute avec réaction du fluor sur les parois du tube en pyrex. Mais le produit RuF_6 que nous avons observé ne peut être un composé d'addition à froid à l'état solide du type $\text{RuF}_5 \cdot 3/2 \text{ F}_2$ ou RuF_6 , F_2 , car ce produit garde son identité par sublimation sous vide, dans des canalisations chauffées à 300 °C, entre le piège de microsublimation en monel et le tube en verre pyrex.

Une autre possibilité reste à écarter : RuF_6 pourrait provenir d'une réaction du fluor avec RuF_5 à la température de l'azote liquide dans le piège de microsublimation, et ne pas se trouver dans le mélange gazeux provenant de la fluoration du ruthénium ou de RuO_2 , avant piégeage. Pour éliminer cette possibilité, nous allons faire une expérience complémentaire.

Après une fluoration du ruthénium, nous piégeons tous les produits de la réaction dans le tube en U de microsublimation à la température de l'azote liquide. Puis nous effectuons une microsublimation en enlevant le récipient d'azote liquide. Le piège se réchauffe à l'air du laboratoire. Nous observons la sortie des deux pics habituels, l'un vers $-170^\circ C$, l'autre vers $-90^\circ C$. Quand la température a atteint $0^\circ C$, nous refroidissons à nouveau le piège à l'azote liquide. Seul reste dans le piège à cet instant RuF_5 . Nous faisons alors passer et séjourner du fluor gazeux, dans le tube en U.

La microsublimation, recommencée ensuite, en enlevant l'azote liquide nous montre deux pics, l'un vers $-160^\circ C$, l'autre vers $+30^\circ C$. Il n'y a plus de composé sortant à $-90^\circ C$. Donc RuF_6 ne provient pas d'une réaction du fluor sur RuF_5 à la température de l'azote liquide.

III.6.e - Comparaison avec l'osmium

L'osmium est situé en dessous du ruthénium dans la classification périodique et a des propriétés chimiques voisines.

Il est intéressant de comparer les fluorures connus de l'osmium et du ruthénium, afin de savoir si l'osmium a un fluorure à l'état de valence 8.

Nous voyons qu'il existe pour l'osmium un oxyfluorure OSO_3F_2 où le métal présente le degré d'oxydation + VIII et que le fluorure où le métal est le plus oxydé est OSF_7 .

Etat d'oxydation	Ruthénium	Osmium
VIII	RuF_8, RuO_4	OSO_3F_2, OSO_4
VII		$OSF_7, OSOF_5$
VI	$RuF_6, RuOF_4$	OSF_6
V	RuF_5	OSF_5
IV	RuF_4	OSF_4
III	RuF_3	

III.6.f - Compléments bibliographiques et conclusion

Tous les auteurs pensent que RuF_5 est le corps principal obtenu lors de la fluoration du ruthénium ou de RuO_2 .

Cependant il est possible que RuF_6 ait pu échapper à leurs observations, du fait des méthodes de fluoration et de piégeage employés.

C'est ce que nous allons examiner maintenant, avant de conclure.

Tous les essais de fluoration du ruthénium ont été faits dans un courant de fluor gazeux, contrairement à nos expériences réalisées en statique. La méthode statique a l'avantage de ne pas diluer les composés du ruthénium dans le fluor.

Bernhardt [10] a préparé RuF_5 à l'aide d'une circulation de fluor à 350°C sur du ruthénium métal, à la pression de 650 mm de mercure, et le RuF_5 était recueilli dans un piège à -90°C .

Holloway et Peacock [6] préparé RuF_5 en faisant passer un mélange HF-F_2 dilué par de l'azote sur du ruthénium métallique entre 280 et 900°C .

Holloway, Peacock et Swall [7] ont fluoré du ruthénium métallique à 300°C par du fluor dilué dans un mélange oxygène-azote.

Ces derniers auteurs ont recueilli RuF_5 , mais ne semblent pas s'être intéressés aux produits gazeux pouvant rester dans le fluor.

Sakurai et ses collaborateurs [35] ont fluoré un mélange $\text{PuO}_2 - \text{RuO}_2$ à 350°C par un courant de fluor à 600 mm Hg. Le ruthénium était piégé dans un récipient à 0°C .

Tous ces auteurs ont recueilli RuF_5 dans des pièges dont la température n'était pas suffisamment basse pour fixer notre composé plus volatil RuF_6 .

Farrar [8] prépare le RuF_5 , de manière analogue à Bernhardt [10], mais dans les préparations de RuF_5 qu'il a effectuées il a toujours remarqué que de petites quantités d'un composé du ruthénium ont été transportées à travers le piège froid à -80°C . Ce composé se déposait le long des lignes d'évacuation de fluor sous forme d'un dépôt jaune clair.

Ce composé, dans une manipulation suivante, fut recueilli dans un piège à oxygène liquide à la température de -183°C , et soumis à l'analyse. Les résultats indiquèrent un rapport molaire ruthénium fluor de 1 à 7,3. Farrar pense que ce produit doit être RuF_6 .

L'existence du RuF_6 a donc été soupçonnée par un auteur, tandis que les autres se sont principalement intéressés à la préparation de RuF_5 , en se plaçant dans des conditions expérimentales peu favorables au piégeage et à l'isolement d'un composé plus volatil.

Notre étude nous a permis de montrer que, au cours de la fluoration du ruthénium ou de RuO_2 , il y a formation d'un composé volatil qui a été identifié chimiquement comme RuF_6 . Ce corps ne peut être un composé d'addition à l'état solide du type $\text{RuF}_3 \cdot 3/2 \text{F}_2$. C'est un corps jaune clair à l'état solide, sa vapeur est incolore. Ce fluorure correspond à l'état d'oxydation maximal + VIII du ruthénium. Des méthodes physico-chimiques devraient permettre de préciser la structure de ce composé.

III.7 - Conclusion

Dans cette partie, nous avons étudié le nombre et la nature des composés formés par fluoration du ruthénium ou de son oxyde RuO_2 .

Une méthode de microsublimation effectuée sur les gaz condensables issus de cette fluoration, nous a montré que nous avons trois composés différents que nous retrouvons aussi bien dans le cas du ruthénium que de l'oxyde RuO_2 .

La volatilité très grande du premier corps nous a fait penser à du fluor adsorbé sur l'appareillage et sur les autres composés du ruthénium. Des manipula-

tions nous ont permis de confirmer cette hypothèse. Les données bibliographiques de tension de vapeur nous suggèrent que le corps le moins volatil est RuF_4 . Seul le composé intermédiaire ne peut être alors identifié.

Une autre méthode expérimentale nous a permis d'établir par analyse chimique que ce corps est RuF_6 , et de confirmer que le corps le moins volatil est RuF_5 .

RuF_5 est le composé principal obtenu. Mais, contrairement à l'opinion de certains auteurs, dans nos conditions expérimentales il ne se forme pas de RuO_4 comme produit secondaire ; il apparaît par contre du RuF_6 plus volatil.

L'existence du RuF_6 qui n'avait été que soupçonnée jusqu'alors est établie.

Nous allons dans la partie suivante donner quelques propriétés de ce nouveau composé, au point de vue tension de vapeur et spectre Infrarouge.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DES PROPRIETES DE RuF₆

I - DETERMINATION DE LA COURBE DE TENSION DE VAPEUR

Nous avons vu qu'au cours du retraitement des combustibles irradiés par voie sèche, les fluorures des produits de fission ont des comportements dépendant de leurs volatilités respectives.

Nous venons de mettre en évidence un nouveau composé fluoré du ruthénium RuF₆; il est important de chercher à connaître sa courbe de tension de vapeur. Cette détermination se fera après avoir isolé le produit grâce à la microsublimation.

Après avoir éliminé le fluor se sublimant à - 160 °C, par réchauffement du piège de microsublimation nous laisserons RuF₆ se vaporiser dans une enceinte reliée à un capteur de pression différentiel à membrane. A une température du tube en U contenant RuF₆ nous associerons la pression correspondante.

Pour obtenir un réchauffement du piège de microsublimation plus lent que dans les expériences précédentes, nous mettons autour de la gaine en aluminium qui entoure le tube en U, une deuxième gaine en cuivre.

Le schéma de cet appareillage est donné sur la figure 13. Les diverses expériences effectuées nous ont donné les résultats indiqués dans le tableau ci-dessous. Du fait de la très faible quantité de RuF₆ piégée, nous n'avons pu obtenir de valeurs au-dessus de 2 torrs de pression.

P torr	2,910 ⁻⁴	0,1	0,3	0,5	0,7	0,9	1,1	2
t en °C	- 95	- 85	- 74	- 68	- 64	- 60	- 58	- 52

Ce qui donne pour RuF₆

$$\log_{10} P \text{ en torr} = 7,67 - \frac{1636}{T} \text{ entre } - 95 \text{ et } - 50 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Cette courbe a été tracée sur la figure 13.

Nous avons porté sur la figure 14 cette courbe et les autres courbes de tension de vapeur des composés du ruthénium.

RuF₆ est le corps le plus volatil.

La pente de la courbe de tension de vapeur nous permet de calculer l'enthalpie de sublimation de RuF₆

$$H_S = 7,5 \text{ kcal/mole}$$

II - SPECTRE INFRAROUGE DE RuF₆

II.1 - Résultats expérimentaux

Les spectres infrarouges ont été effectués à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer 377 de 4 000 à 400 cm⁻¹ et avec un spectrophotomètre Perkin Elmer 221 de 500 à 230 cm⁻¹. Nous avons utilisé des fenêtres en fluorine, ces fenêtres résistent bien à l'attaque du fluor et des produits fluorés, mais sont opaques au rayonnement infrarouge en-dessous de 1 000 cm⁻¹.

De 1 000 à 450 cm⁻¹, nous avons utilisé des fenêtres en AgCl, mais avec les composés fluorés du ruthénium, un dépôt se forme sur ces fenêtres qui s'obscurcissent. Peut-être s'agit-il de la formation de AgRuF₆.

De 450 à 230 cm⁻¹, l'AgCl ne transmet plus le rayonnement infrarouge, nous avons eu alors recours à des fenêtres en polyéthylène qui malgré leur absorption assez forte nous ont permis d'obtenir le spectre de notre produit. Ces fenêtres résistaient apparemment assez bien à l'attaque des produits fluorés.

Nos spectrophotomètres ont été utilisés en double faisceau. Deux cellules identiques étaient toujours placées dans chacun des faisceaux. L'une servait de cellule de référence. L'autre, la cellule de mesure, pouvait être préalablement passivée à l'aide de fluor et ensuite mise sous vide pour obtenir un bon dégazage. Les cellules étaient constituées de cylindres en monel avec 10 cm de longueur entre les deux fenêtres. Des spectres de référence, obtenus avec la cellule de mesure mise sous vide, sont tracés avant et après chaque manipulation, nos produits sont séparés grâce à la microsublimation.

Le spectre fait avec RuF₆ ne montre aucun pic, il est identique au spectre de référence obtenu avec la cellule de mesure - mise sous vide - RuF₆ est sans doute déposé dans notre installation (la cellule infrarouge était froide).

Le spectre de RuF₆ montre trois pics à 1 285, 1 030 et 385 cm⁻¹.

Un spectre de RuF₆ est indiqué sur la figure 15.

II.2 - Calcul de constantes de forces

Nous allons essayer d'attribuer ces pics à des vibrations précises de la molécule RuF₆, en nous servant du calcul des modes normaux de vibration et des constantes de forces pour une molécule X Y 8.

Avant cela, et pour mener à bien ce calcul, nous allons calculer les constantes de forces pour les composés fluorés du ruthénium et de l'osmium dont les spectres infrarouges sont connus dans la littérature. Nous avons pu trouver les fréquences de vibration soit en infrarouge, soit en raman, pour RuF₆, OSF₆ et OSF₇.

Le calcul effectué pour RuF₆ et OSF₆ va nous montrer que ces deux molécules possèdent des valeurs de constantes de forces voisines. Nous nous servirons ensuite de certaines valeurs des constantes de forces trouvées, après calcul, pour OSF₇, afin de mener à bien le calcul des constantes de forces dans le cas de RuF₆.

II.2.a - RuF₆ et OSF₆

Pour RuF₆ nous avons comme fréquences de vibration : [38] [39]

$\nu_1 = 675$ cm ⁻¹ active en Raman,	$\nu_2 = 624$ active en raman,
$\nu_3 = 735$ active en infrarouge,	$\nu_4 = 275$ cm ⁻¹ active en infrarouge,
$\nu_5 = 283$ active en Raman,	$\nu_6 = 186$ inactive

Nous constatons que nous ne retrouvons pas ces vibrations infrarouges dans notre spectre.

Pour OSF_6 [37] : $\nu_1 = 733$, $\nu_2 = 631$, $\nu_3 = 721$, $\nu_4 = 268$, $\nu_5 = 252$, $\nu_6 = 230$.

L'analyse des modes normaux de vibration pour une molécule XY_6 (de symétrie O_h) a été faite par Claassen entre autres [36].

Les constantes d'interaction se réfèrent aux paires de coordonnées suivantes :

- f_{dd} = liaison avec liaison à angles droits
- f_{αα} = angle avec un angle adjacent et dans le même plan
- f_{dα} = angle avec une des liaisons formant ses côtés
- δ = liaison avec liaison opposée
- γ = angle avec un angle dans le même plan, mais non adjacent
- ρ = angle avec une liaison dans son plan, mais ne formant pas un de ses côtés
- κ = angle avec un angle dans un plan perpendiculaire mais avec une liaison en commun
- ε = angle avec un angle dans un plan perpendiculaire mais sans liaison en commun.

Nous pouvons alors écrire les relations suivantes entre les constantes de force et les longueurs d'onde des vibrations de la molécule.

$$a_{1g} : m\lambda_1 = f_d + \delta + 4f_{dd}$$

$$e_g : m\lambda_2 = f_d + \delta - 2f_{dd}$$

$$f_{1u} : m\lambda_3 + m\lambda_4 = 2\{1+4(m/M)\}(f_\alpha - \gamma + 2K - 2\varepsilon) + \{1+2(m/M)\}(f_d - \delta) - 16(m/M)\{f_{d\alpha} - \rho\}$$

$$m\lambda_3 m\lambda_4 = 2\{1+6(m/M)\}(f_d - \delta)(f_\alpha - \gamma + 2K - 2\varepsilon) - 4\{f_{d\alpha} - \rho\}^2$$

$$f_{2g} : m\lambda_5 = 4(f_\alpha + \gamma - 2f_{\alpha\alpha})$$

$$f_{2u} : m\lambda_6 = 2(f_\alpha - \gamma - 2K + 2\varepsilon)$$

où m est la masse de l'atome Y

M est la masse de l'atome X

et nous avons $\lambda = 4\pi^2 C^2 \sigma^2$

Nous prendrons comme Claassen [36] $f_{d\alpha} - \rho = 0,03$ md/Å par analogie avec les autres fluorcures du type XF_6 .

Les constantes de forces sont exprimées en md/Å.

	Ruthénium RuF_6	OSF_6
f_d	4,487	4,91
δ	0,117	0,06
$f_\alpha - \gamma$	0,235	0,299
$f_{\alpha\alpha} - \gamma$	0,005	0,053
$K - \varepsilon$	0,021	0,002
$f_{d\alpha} - \rho$	0,03	0,03
f_{dd}	0,124	0,259

Nous voyons que les constantes de forces des deux molécules RuF_6 et OSF_6 sont voisines.

II.2.b - OSF_6

Nous nous servirons de certaines valeurs trouvées ici, pour le calcul de RuF_6 . Nous connaissons pour OSF_6 les valeurs des longueurs d'onde des vibrations infrarouges [40] que nous attribuerons comme suit :

$$\sigma_3 (A''_2) \ 715 / \sigma_4 (A''_2) \ 366 / \sigma_5 (E'_1) \ 550 / \sigma_6 (E'_1) \ 262 / \sigma_7 (E'_1) \ 483$$

L'analyse des modes normaux de vibration a été faite par Khanna [41] pour une molécule XY, pentagonale bipyramide.

Nous avons :

$$G (A''_2) = \begin{bmatrix} \mu_y + 2 \mu_x & -\sqrt{20}\mu_x/d_0 \\ -\sqrt{20}\mu_x/d_0 & (2\mu_y + 5\mu_x)/d_0^2 \end{bmatrix}$$

$$G (E'_1) = \begin{bmatrix} \mu_y + 5 \mu_x/2 & & \\ 5\sqrt{5}\mu_x/4d_0 \sin \alpha & (4\mu_y \sin^2 2\alpha + \mu_x)/d_0^2 & \\ -(5/\sqrt{2})(\mu_x/d_0) & -5\sqrt{10}\mu_x/4d_0 D_0 \sin \alpha & (5\mu_y + 10\mu_x)/2D_0^2 \end{bmatrix}$$

Les matrices G sont symétriques

$$F (A''_2) = \begin{bmatrix} f_d - f_{dd} & 0 \\ 0 & D_0^2 f_\beta \end{bmatrix}$$

$$F (E'_1) = \begin{bmatrix} f_d + 2f_{dd} \cos \alpha + 2f'_{dd} \cos 2\alpha & 0 & 0 \\ 0 & d_0^2 f_\alpha & 0 \\ 0 & 0 & D_0^2 f_\beta \end{bmatrix}$$

où d_0 est la longueur de la liaison équatoriale

D_0 la longueur de la liaison apicale

$$\alpha = 72^\circ$$

$$\frac{d_0}{D_0} = 1, \quad \mu_y = \frac{1}{m}, \quad \mu_x = \frac{1}{M}$$

La résolution de l'équation $|FG - \lambda I| = 0$ nous permet de calculer les constantes de forces. Dans cette équation $\lambda = 4 \pi^2 c^2 \sigma^2$ où σ sont les longueurs d'onde des vibrations infrarouges : nous obtenons :

$$fD - f_{DD} = 4,641$$

$$f_\beta = 0,659$$

$$f_d + 2 f_{dd} \cos \alpha + 2 f'_{dd} \cos 2\alpha = 2,115$$

$$f_\alpha = 1,609$$

Nous n'avons pas trouvé, dans la littérature, le calcul de ces constantes de forces.

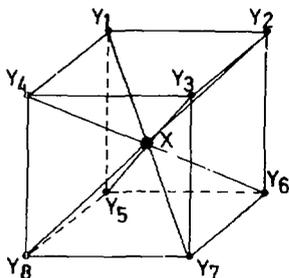
11.2.c - RuF₆

Nous allons, pour finir, considérer la molécule RuF₆ et essayer d'attribuer les longueurs d'onde que nous avons trouvées expérimentalement à deux vibrations normales de la molécule RuF₆.

Le nombre de coordination du ruthénium est 8, ce dernier peut adopter théoriquement l'une des configurations suivantes :

- hybridation d⁴sp³, les directions des liaisons sont celles joignant le centre d'un dodécaèdre à ses huit sommets,
- hybridation d⁵p³ = antiprisme
- structure cubique.

Nous supposons que la molécule RuF₆ est cubique, de manière à pouvoir mener le calcul des constantes de forces d'une manière simple.



Remarquons que sur les neuf vibrations normales d'une telle molécule, deux seulement σ_5 et σ_6 sont actives en infrarouge. σ_1 , σ_3 , σ_4 et σ_8 sont actives en raman, σ_2 , σ_7 et σ_9 sont inactives.

L'analyse des modes normaux de vibration pour une molécule cubique a été faite par Pistorius [42].

Le calcul est complexe dans le cas général.

Nous ferons une deuxième hypothèse simplificatrice, en supposant que toutes les constantes des forces, sauf f_d , f_α et f_β sont nulles.

Nous obtenons alors un système d'équations simples, reliant f_d , f_α et f_β aux longueurs d'onde des modes normaux de vibration.

$$A_{2g} : \lambda_1 = f_d \mu_y$$

$$A_{2u} : \lambda_2 = f_d \mu_y$$

$$E_g : \lambda_3 = 3\mu_y (f_\alpha + f_\beta)$$

$$E_u : \lambda_4 = 3\mu_y f_\beta$$

$$F_{1u} : \lambda_5 + \lambda_6 = f_d (\mu_y + 8\mu_x/3) + (f_\alpha + 2f_\beta) (\mu_y + 16\mu_x/3)$$

$$\lambda_5 \lambda_6 = \mu_y f_d (\mu_y + 8\mu_x) (f_\alpha + 2f_\beta)$$

$$F_{2g} : \lambda_7 + \lambda_8 = \mu_y (f_d + 2f_\alpha + 2f_\beta)$$

$$\lambda_7 \lambda_8 = 2\mu_y^2 f_d (f_\alpha + f_\beta)$$

$$F_{2u} : \lambda_9 = 3\mu_y f_\alpha$$

Pour calculer les valeurs des constantes de forces de la molécule RuF_8 , nous prendrons $\frac{f_{\beta}}{f_{\alpha}} = 0,41$ par analogie avec la valeur trouvée pour l'osmium OSF_7 . Nous avons vu en effet que les valeurs des constantes de forces étaient voisines pour les deux fluorures RuF_6 . Nous avons alors :

- 1) en prenant pour ν_5 , ν_6 , les valeurs 1285 et 1030 cm^{-1} le calcul des constantes f_d , f_{α} et f_{β} à l'aide des équations précédemment citées, nous conduit à un système impossible, donc l'attribution que nous avons faites des longueurs d'onde 1285 et 1030 cm^{-1} aux vibrations ν_5 et ν_6 n'est pas bonne ;
- 2) si nous prenons pour ν_5 et ν_6 les deux valeurs 1285 et 385 cm^{-1} le calcul des constantes f_d , f_{α} et f_{β} nous conduit à $f_d = 12,053 \text{ md/\AA}$,

ce qui est une valeur trop importante, compte tenu des résultats trouvés pour RuF_6 , OSF_6 et OSF_7 ;

- 3) prenons alors pour ν_5 et ν_6 les valeurs 1030 et 385 cm^{-1} , nous obtenons alors :

$$f_d = 7,636$$

$$f_{\alpha} = 0,565$$

$$f_{\beta} = 0,232$$

Le calcul des autres vibrations de la molécule RuF_8 nous donne alors :

$$A_{1g} : \nu_1 = 896 \text{ active en Raman}$$

$$A_{2u} : \nu_2 = 826 \text{ inactive}$$

$$E_g : \nu_3 = 462 \text{ active en raman}$$

$$E_u : \nu_4 = 249 \text{ inactive}$$

$$F_{1u} : \nu_5 = 1030 \text{ active en infrarouge}$$

$$\nu_6 = 385 \text{ active en infrarouge}$$

$$F_{2g} : \nu_7 = 826 \text{ active en Raman}$$

$$\nu_8 = 378 \text{ active en Raman}$$

$$F_{2u} : \nu_9 = 389 \text{ inactive}$$

Nous voyons que nous pouvons raisonnablement attribuer les deux vibrations expérimentales 1030 et 325 cm^{-1} de RuF_8 aux modes normaux de vibrations ν_5 et ν_6 (F_{1u}), en supposant la molécule cubique.

La vibration expérimentale à 1285 cm^{-1} provient alors sûrement de la somme des deux modes normaux de vibration (ν_5 et ν_4 par exemple).

11.3 - Conclusion

Nous avons réussi expérimentalement à tracer le spectre infrarouge de RuF_8 , en phase gaz. Ce spectre nous a montré trois vibrations à 1285, 1030 et 385 cm^{-1} . Le calcul des modes normaux de vibration effectué sur la molécule RuF_8 nous a permis de supposer que la vibration à 1285 cm^{-1} résultait de la somme de deux vibrations normales.

Nous avons pu, de plus, attribuer les deux vibrations 1030 et 385 cm^{-1} à deux modes normaux de vibration théoriques de la molécule RuF_8 .

QUATRIEME PARTIE

CONCLUSIONS

Cette étude, effectuée dans le but de mieux comprendre le comportement du ruthénium ou de son oxyde RuO_2 , au cours des réactions de fluoration, nous a permis de faire apparaître les principaux résultats suivants :

Les études cinétiques nous ont montré que l'attaque du fluor sur le ruthénium et l'oxyde de ruthénium en poudre correspond à une loi de la forme $(1 - \alpha)^{1/3} = 1 - K t$ (α étant le degré d'avancement de la réaction).

Nous avons trouvé, pour l'attaque du fluor sur le ruthénium en poudre, une énergie d'activation de 24 kcal/mole, ce qui prouve que cette cinétique est régie par la vitesse de la réaction chimique.

Dans ce cas, la présence d'oxygène dans le mélange gazeux ne change rien à la cinétique de fluoration. Une étude du nombre de composés formés lors de la fluoration à 450 °C nous a montré trois corps. Nous avons pu établir que le premier corps était du fluor adsorbé à froid sur les parois de l'installation, et sur les autres composés du ruthénium. Même dans le cas de la fluoration de l'oxyde de ruthénium, RuO_2 n'est pas présent comme produit de réaction.

Nous n'avons pu mettre en évidence, d'autre part, la présence de composés oxyfluorés. L'analyse chimique nous a permis de confirmer que RuF_3 est le corps principal obtenu. Mais nous avons pu établir l'existence de RuF_6 qui est le composé fluoré du ruthénium où le métal a le degré d'oxydation maximal + VIII.

Ce corps apparaît avec des proportions de l'ordre de 12 % dans nos manipulations de fluoration. L'existence de RuF_6 n'avait été que soupçonnée jusqu'alors. Ce corps constitue, pour l'instant, le composé le plus fluoré des métaux de la famille du platine.

Nous avons pu ensuite déterminer la courbe de tension de vapeur de RuF_6 pour des températures basses allant de - 95 à - 50 °C. Le spectre infrarouge de ce composé sous forme vapeur a été effectué de 4 000 à 250 cm^{-1} . Nous avons pu mettre en évidence trois pics d'absorption à 1285, 1050 et 385 cm^{-1} .

Le calcul des constantes de force de la molécule RuF_6 , supposée cubique a permis d'attribuer ces fréquences d'absorption à certains modes normaux de vibration théoriques. Ainsi, nous avons pu établir qu'un composé du ruthénium plus volatil que ceux connus se forme en proportion non négligeable lors de la fluoration. La connaissance des propriétés physiques de ce fluorure doit permettre d'expliquer le comportement du ruthénium lors du retraitement des combustibles irradiés par voie sèche et contribuer à résoudre les problèmes posés par la contamination en ruthénium les matières fissiles récupérées.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] ANSLEY, PEACOCK and ROBINSON
Chemistry and Industry 1952, 1002
- [2] GLASSNER
Rapport ANL - 5750
- [3] HOLLOWAY, PEACOCK
J. Chem. Soc. 1963, 3892 - 3893
- [4] Rapport ORNL - 4586, pp. 1-32
- [5] FASCAL
Nouveau traité de chimie minérale - Masson
- [6] HOLLOWAY, PEACOCK
J. Chem. Soc. 1963, 527 - 530
- [7] HOLLOWAY, PEACOCK, SMALL
J. Chem. Soc. 1964, 644 - 648
- [8] FARRAR et collaborateurs
Rapport AECD - 3468
- [9] PORTE, GREENBERG, HUBBARD
J. Phys. Chem. 1965, 69-7, 2309 - 2310
- [10] Rapport ANL - 7375 pp. 46-94
et Rapport ANL - 6627 p. 159
- [11] STEIDL, JARRY
Rapport ANL 7575, pp. 47-76
- [12] CLAASSEN et collaborateurs
J. Amer. Chem. Soc. 1961, 83, 10, 2390
- [13] SIEGEL, NORTHROP
Inorg. Chem. 1966, 5, 12, 2187 - 2188
- [14] HEFSORTH, ROBINSON
J. Inorg. Nucl. Chem. 1957, 4, 1, 24-29
- [15] SCHAFER, TEBBEN et GERARDT
Z. Anorg. Allgem. Chem. 321, 41-55 (1963)
- [16] BELL et TAGAMI
J. Phys. Chem. 67 (11), 2432-6 (1963)
- [17] ORTINS de BEITENCOURT Antonio
CEA-R-3663 (1969)
- [18] W.P. GRIFFITH
The chemistry of the rare earth plutonium metals 1967 - Interscience Publishers

- [20] A.B. NIKOL'SKII
Zh. Neorgan. Khim. 8, 1289 (1963)
- [21] A.B. NIKOL'SKII
Zh. Neorgan. Khim. 8, 1045 - 8 (1963)
- [22] Mc DOWELL, S. ROBIN
J. Chem. Phys. (1972) 56 (11) 5712-21
- [23] COURTOIS
CEA-BIB-213
- [24] Rapport ORNL - 4344, p. 153
- [35] Rapport CEA-N-1148, p. 330
- [26] VALLADON BOURGEOIS
CEA-BIB-201
- [27] RUDZITIS, KINCINAS, STEIDL
Rapport ANL - 7675, p. 42
- [28] Rapport ANL - 7550, p. 28
- [29] JARRY STOCKBAR
Rapport ANL - 7425, p. 55
- [30] Rapport ANL - 7583, p. 86
- [31] A.B. NIKOL'SKII
Zh. Neorgan. Khim. 10 (1), 290-2 (1965)
- [32] DELMON
Introduction à la cinétique hétérogène
- [33] DELVALLE
Rapport CEA-R-2308
- [34] Rapport CEA-N-890
- [35] T. SAKURAI, A. TAKAHASHI et Y. KOMAKI
J. of Nuclear Science and Technology, 11, 2, 74-76 février 1974
- [36] H. CLAASSEN
J. Chem. Phys. 30, 4, 1959, p. 958
- [37] B. WEINSTOCK, H.H. CLAASSEN, J.G. MALM
J. Chem. Phys. 32, 1, janvier 1960, p. 181
- [38] WEINSTOCK, CLAASSEN, CHERNICK
J. Chem. Phys. 1963, 38, 1470 - 1475
- [39] MAGARAJAN
J. Chem. Phys. 1965, 42(5), 1805-1818
- [40] O. GLEMSE, H.W. ROASKY, K.H. HELLBERT et H.U. WERTHER
Chemische Bericht, 99 - 2652 (1966)
- [41] R.K. KHANNA
J. Mol. Spectroscopy, 8, 134 (1962)

[42] PISTORIUS
Bull. Soc. Chim. Belges, 68, 630 (1959)

Manuscrit reçu le 6 décembre 1976

ANNEXE 1

PRODUITS UTILISES

Le ruthénium et l'oxyde de ruthénium RuO_2 ont été fournis par FLUKA et JONHSON MATTEY.

Le fluor était du fluor commercial fourni par PECHINEY UGINE KUHLMANN ; il contenait moins de 2 000 ppm d'oxygène.

Les produits chimiques, soude, acide sulfurique, sulfite de sodium qui nous ont servi à la dissolution provenaient de chez PROLABO.

ANNEXE 2

MATERIEL UTILISE

Pour faire le vide sur notre installation, nous avons utilisé comme pompes primaires, des pompes rotatives BEAUDOUIN à palettes et à deux étages, d'un débit de $4 \text{ m}^3/\text{h}$.

L'appareil de mesure de vide était un médiovac 5 de chez SOGEV.

La pompe secondaire est une pompe à diffusion d'huile LEYBODIFF 30 L de chez LEYBOLD - HERAEUS.

L'appareil de mesure de vide est un amplivac 7 SOGEV.

Les vannes à passage direct en nickel nous ont été fournies par la maison DUCROUS. Les autres vannes provenaient de F.W.

Pour la microsublimation nous avons utilisé comme détecteur un minipyrovac 17 fourni par SOGEV.

ANNEXE 3

DOSAGE DU RUTHENIUM

Ce dosage a été fait par absorption atomique à partir de nos solutions acides.

La spectroscopie d'absorption atomique est basée sur la mesure de l'absorption de la radiation de résonance par des atomes libres à l'état gazeux.

Pour le ruthénium, nous avons utilisé une lampe donnant la radiation de résonance à 349,8 nanomètre. Cette lampe a été fournie par DELHOMME.

L'appareil d'absorption atomique est un BECKMANN 448. Une flamme évapore et dissocie les différents composés dans le rayon lumineux provenant de la lampe.

Nous avons utilisé pour produire cette flamme un mélange acétylène air, la température de flamme est de 2125 °C.

Pour le dosage du ruthénium il faut utiliser une flamme stoechiométrique. Nous avons pris un rapport des débits d'acétylène et d'air égal à 1/5.

La concentration théorique donnant un signal correspondant à 1 % d'absorption est 1,7 ppm.

Nous avons utilisé des solutions étalons de ruthénium réalisées dans le même milieu sulfurique + sulfite de sodium que les solutions à doser.

Les solutions étalons comprenaient 5, 10, 20, 30 et 50 ppm de ruthénium. Nous nous sommes aperçus qu'au-dessus de 30 ppm la réponse du spectroscope n'était plus linéaire. En-dessous par contre, elle l'était parfaitement.

Nous nous sommes assurés que les ions F^- , contenus dans nos solutions à doser, ne pouvaient créer des interférences gênantes.

Pour cela nous avons réalisé des séries de solution étalon comprenant 5, 10, 20, 30 et 50 ppm de ruthénium et des quantités croissantes de fluor allant jusqu'à 100 ppm ; nous n'avons constaté aucune interférence.

ANNEXE 4

DOSAGE DU FLUOR

Nous avons utilisé une électrode spécifique au fluorure de lanthane. Cette électrode était reliée à un millivoltmètre.

L'élément de référence est une électrode du type Ag/AgCl.

Le domaine de concentration dans lequel la réponse suit une loi linéaire couvre l'intervalle allant de 1 M à 10^{-5} M.

Le pH des solutions à étudier doit être compris entre 5 et 8. Nous utilisons une solution tampon, pour ajuster le pH et pour éliminer les variations de force ionique dues aux autres ions présents dans l'échantillon.

Ce tampon est réalisé comme suit : dans un béccher d'un litre contenant environ 500 ml d'eau distillée, ajouter 57 ml d'acide acétique concentré, 58 g de chlorure de sodium. Ajouter doucement NaOH 5 M à cette solution, en contrôlant le pH jusqu'à ce qu'il soit compris entre 5 et 5,5.

Nous ferons nos mesures en mettant soit 1 ml, soit 5 ml de la solution à doser, dans 50 ml du tampon, nous pouvons donc considérer la force ionique comme constante.

Nous nous sommes rapidement aperçus en ajoutant du ruthénium à nos solutions étalons de fluorures, que le ruthénium interférait de manière importante dans le dosage des fluorures.

En effet, l'électrode ne dose que les ions F^- libres en solution, et le ruthénium complexe ces ions F^- .

Nous avons ajouté à la solution tampon 4 g d'un agent complexant le Diéthylène-triamine pentacetic Acid. Ce corps va complexer préférentiellement le ruthénium, libérant ainsi les ions F^- dans la solution.

Nous nous sommes assurés de l'efficacité de ce produit en réalisant une série de solutions étalons du fluorure de sodium contenant des quantités croissantes du ruthénium allant jusqu'à 200 ppm.

En opérant avec 50 ml du tampon contenant notre agent complexant, nous avons constaté que le ruthénium était sans influence sur le dosage des ions fluorures.

Tous nos dosages de fluor ont ensuite été effectués en suivant cette méthode.

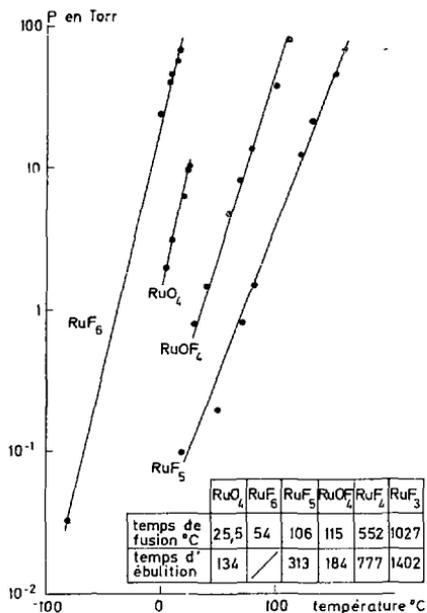


Figure 1

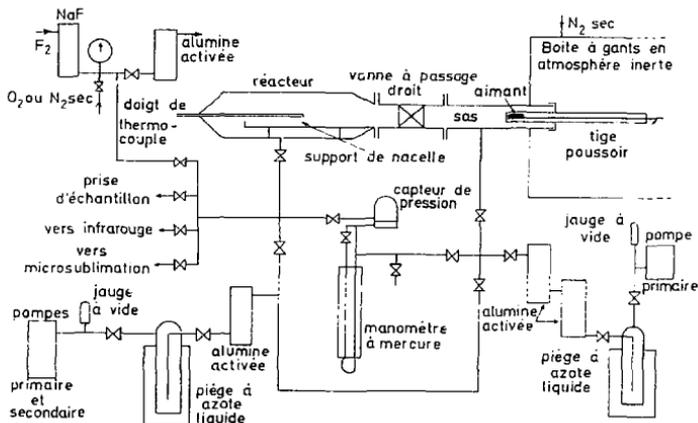


Figure 2

Schéma général de l'appareillage

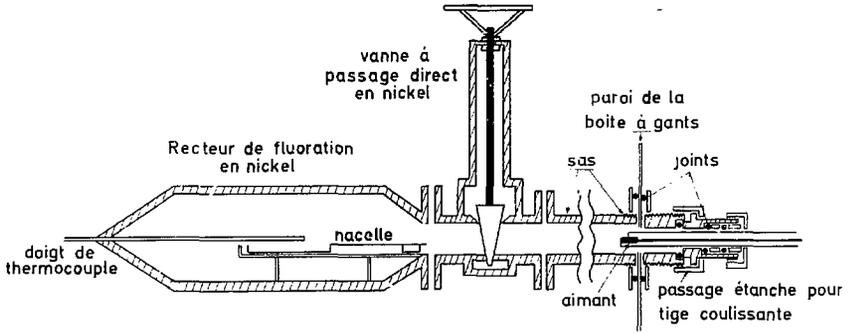


Figure 3
Détails du système d'introduction des produits

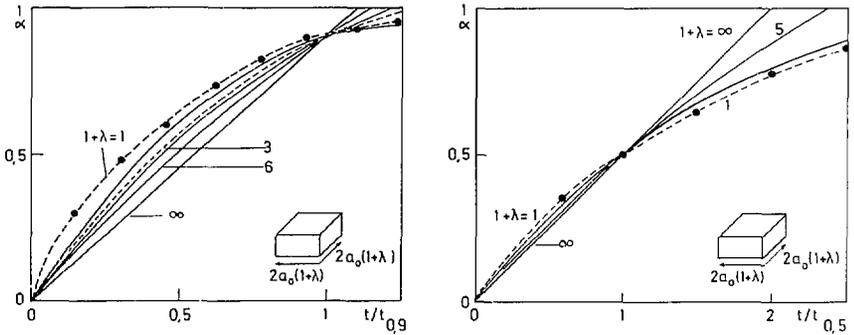


Figure 4
Influence du rapport des dimensions
du grain

$t_{0,9}$ temps au bout duquel $\alpha = 0,9$

$t_{0,5}$ temps au bout duquel $\alpha = 0,5$

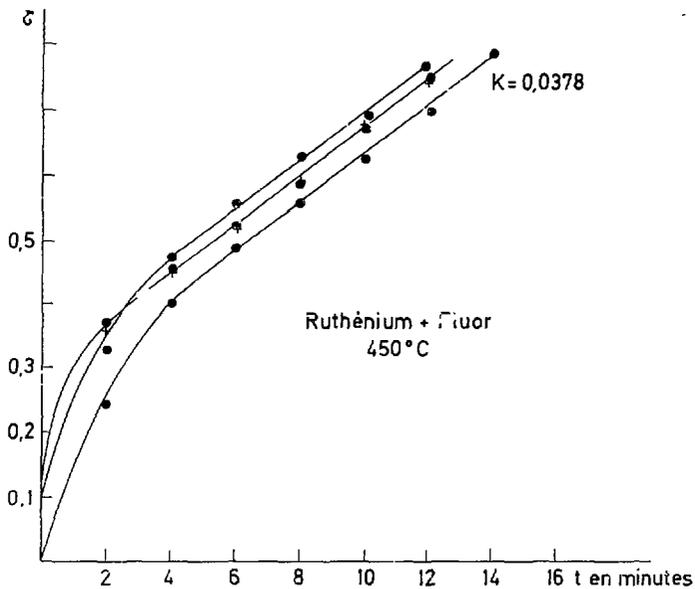


Figure 5

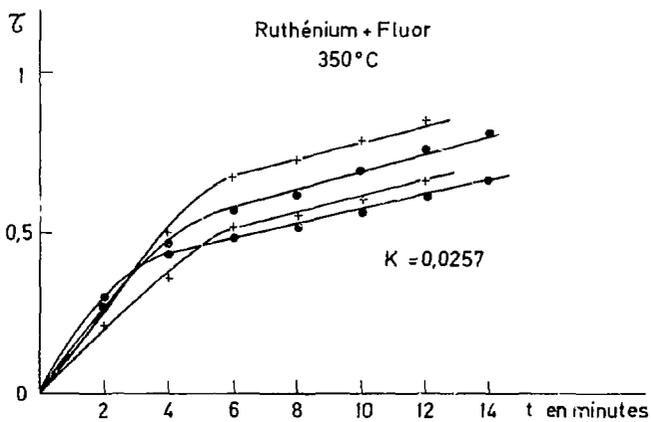


Figure 6

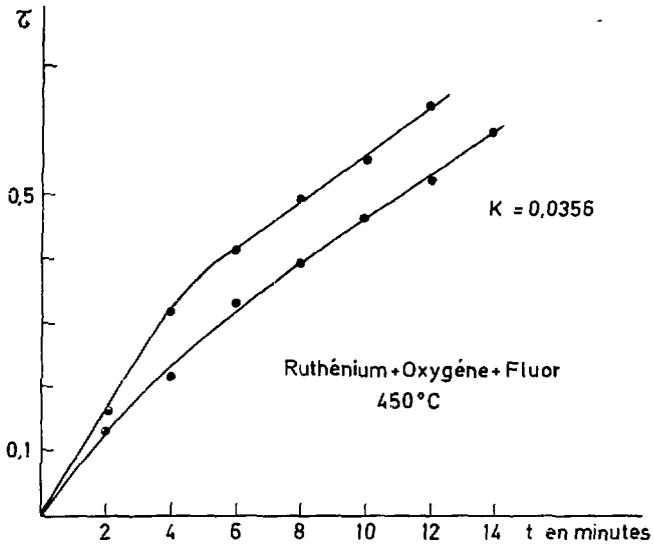


Figure 7

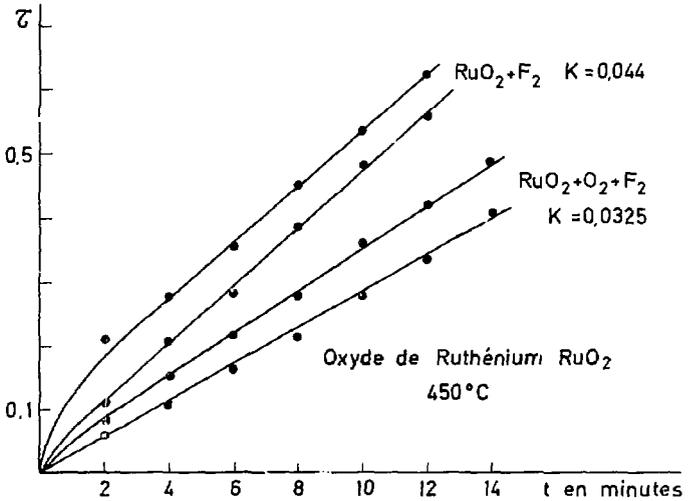


Figure 8

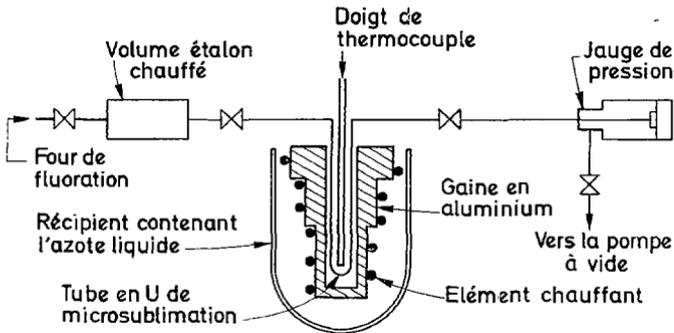


Figure 9

APPAREIL DE MICROSUBLIMATION

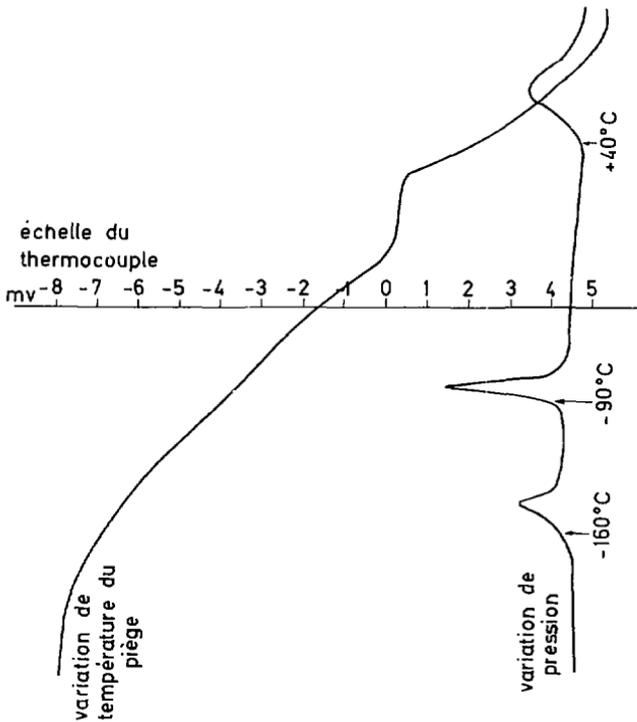


Figure 10

EXPERIENCE DE MICROSUBLIMATION - R_u+P₂

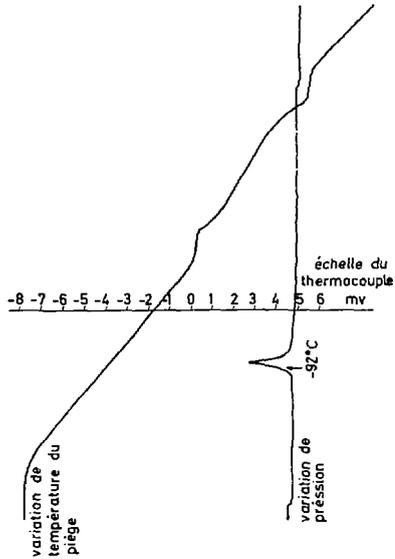


Figure 11

EXPERIENCE DE MICROSUBLIMATION - $Fu+O_2+F_2$

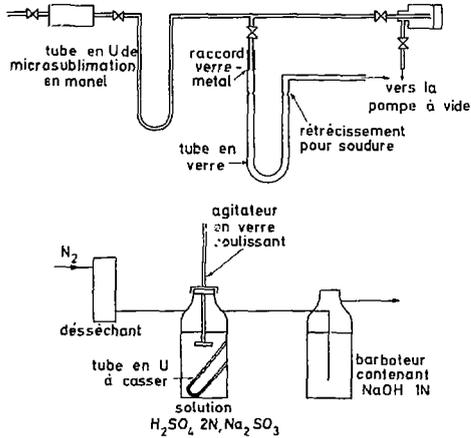


Figure 12

PROCEDE DE PIEGEAGE DES COMPOSES

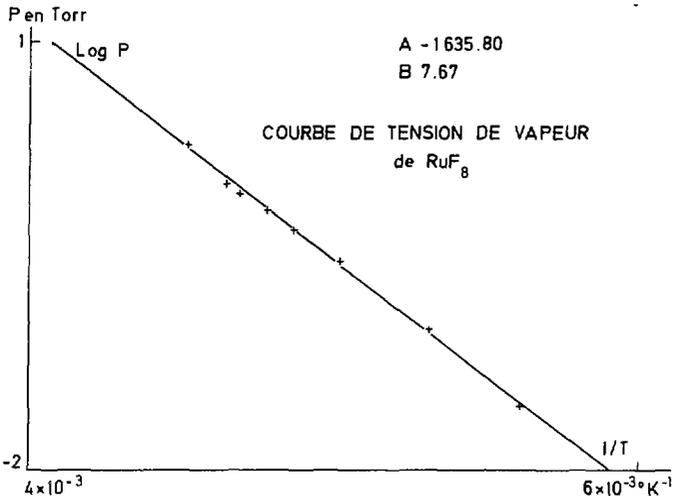


Figure 13

COURBE DE TENSION DE VAPEUR DE RuF_8

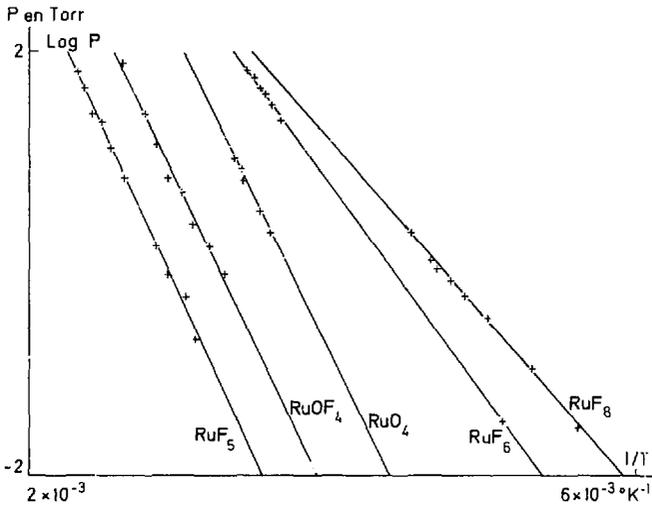


Figure 14

COURBES DE TENSION DE VAPEUR
DES COMPOSES DU RUTHENIUM

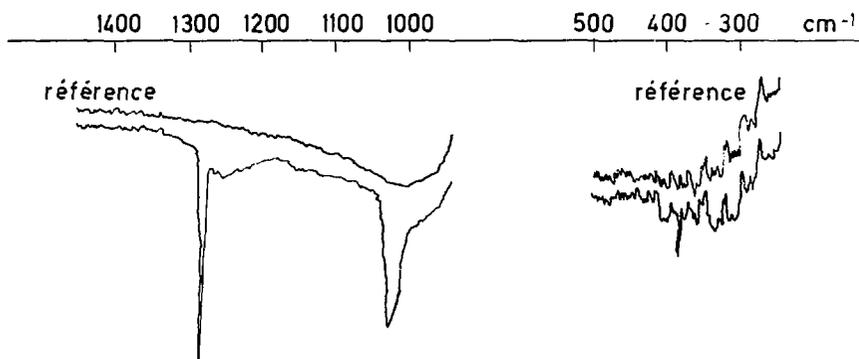


Figure 15
SPECTRE INFRAROUGE DE RuF₆

Achevé d'imprimer

par

le CEA, Service de Documentation, Saclay

Décembre 1977

DEPOT LEGAL

4ème trimestre 1977

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.

57
Edité par

le Service de Documentation

Centre d'Etudes Nucléaires de Saclay

Boite Postale n° 2

91190 - Gif-sur-YVETTE (France)