

DECOMPOSITION THERMIQUE DU TRICHLORURE DE RUTHENIUM HEXAMMINE

J. TREHOUX, G. NOWOGROCKI, D. THOMAS et G. TRIDOT

*Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille,
Laboratoire de Méthodologie et Mesures Physiques de l'Ecole Nationale
Supérieure de Chimie de Lille, France*

(Reçu le 25 février 1969)

The thermal decomposition of $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ leads between 200 and 400° in inert gas to metallic ruthenium through the intermediates $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ and $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$. In the total decomposition



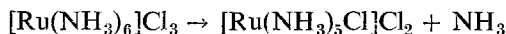
finely divided ruthenium is obtained above 240°. In oxygen the same intermediates are formed, the final product, however, being the metal and its dioxide.

La décomposition thermique des ammines de ruthénium n'a été étudiée que par Gleu et Breuel [1] qui se sont intéressés au sulfate de ruthénium hexamine pentahydraté.

La décomposition du trichlorure de ruthénium hexamine $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ est suivie par les méthodes d'analyse thermique classiques: analyse thermogravimétrique (A.T.G.), analyse thermique différentielle (A.T.D.), analyse chimique des gaz de pyrolyse, et sous différentes atmosphères contrôlées en vue de déterminer les intermédiaires de cette décomposition et la nature du produit final.

La thermobalance utilisée était du type Adamel Th. 46-2. L'appareil d'A.T.D. a été fabriqué au laboratoire avec un four Adamel. Les creusets reposent dans une masse métallique cylindrique. Les thermocouples employés sont du type "Chromel Alumel". Les quantités employées pour l'A.T.G. étaient toujours d'une millimole (environ 300 mg).

La première étape de la décomposition, sous atmosphère inerte (hélium ou azote désoxygéné), apparaît tant sur les courbes d'A.T.G. (Fig. 1 courbe A) que sur celles d'A.T.D. (Fig. 3 courbe A) pour des montées en température de l'ordre de 150°/h; elle implique le passage par le dichlorure de ruthénium chloropentammine:



Cette réaction est complète lorsque la décomposition est menée de manière isotherme vers 205°. Le spectre de diffraction X du produit trempé en c (Fig. 1 A) confirme qu'il s'agit bien de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ dont nous avons déjà déterminé [2] les paramètres du système de cristallisation et le groupe de symétrie ($a = 13.48 \text{ \AA}$, $b = 10.55 \text{ \AA}$, $c = 6.79 \text{ \AA}$; GS: Pnma ou Pna2₁).

Pour une vitesse de chauffage inférieure à $50^\circ/\text{h}$, un point d'inflexion *b* apparaît au milieu de *ac* (Fig. 1 A') qui correspond à la perte d'une demi-mole d'ammoniac. L'existence de ce phénomène intermédiaire est confirmée par l'exploitation des résultats de l'analyse thermogravimétrique. Une étude cinétique, menée suivant la méthode de Traore [3] permet de tracer des courbes $\log \left(-\frac{dc}{dt} \cdot \frac{1}{c} \right)$ en fonction de $\frac{1}{T}$, *c* étant le rapport de la masse de produit non décomposé à

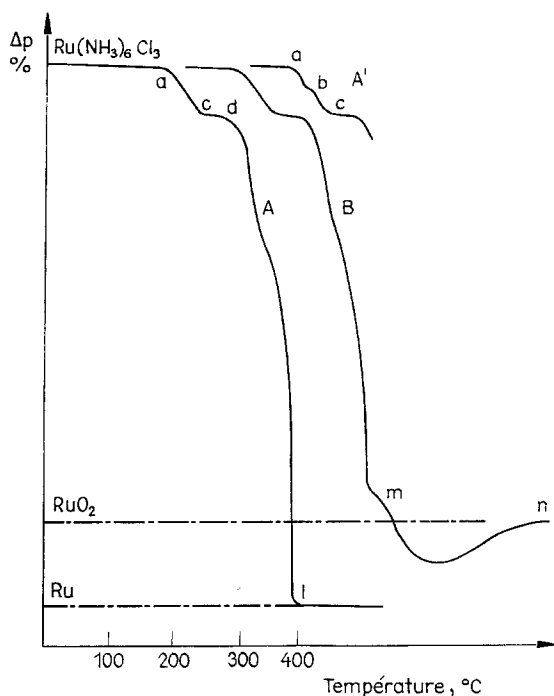


Fig. 1. Courbes A.T.G. A — $150^\circ/\text{h}$ sous hélium; A' — $50^\circ/\text{h}$ sous hélium; B — $150^\circ/\text{h}$ sous oxygène

la masse de produit restant; les valeurs de *c* sont déduites des courbes d'A.T.G. De manière à préciser l'influence de la hauteur de produit dans le creuset, donc du poids de substance, deux expériences sont menées à une allure de $60^\circ/\text{h}$ avec une millimole (Fig. 2 a) et cinq millimoles (Fig. 2 b) de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. Les résultats demeurent identiques dans les deux cas et les droites obtenues indiquent une cinétique du premier ordre. La rupture de pente montre que la réaction de décomposition s'effectue donc en deux étapes avec des vitesses différentes sans qu'il soit possible pour l'instant de déterminer s'il s'agit d'un composé nettement défini.

Quelle que soit l'allure de chauffage, il apparaît parfois sur la courbe, des points d'inflexion (Fig. 1 A partie d e de la courbe) dont la position variable est due au chevauchement des réactions et à la sublimation lente du chlorure d'ammonium formé. Cependant, l'analyse chimique et cristallographique montre que le résidu est constitué de ruthénium métallique.

Les étapes intermédiaires entre la chloropentammine et le ruthénium métallique sont décelées par A.T.D. pour une vitesse de chauffage de $150^\circ/\text{h}$. Les

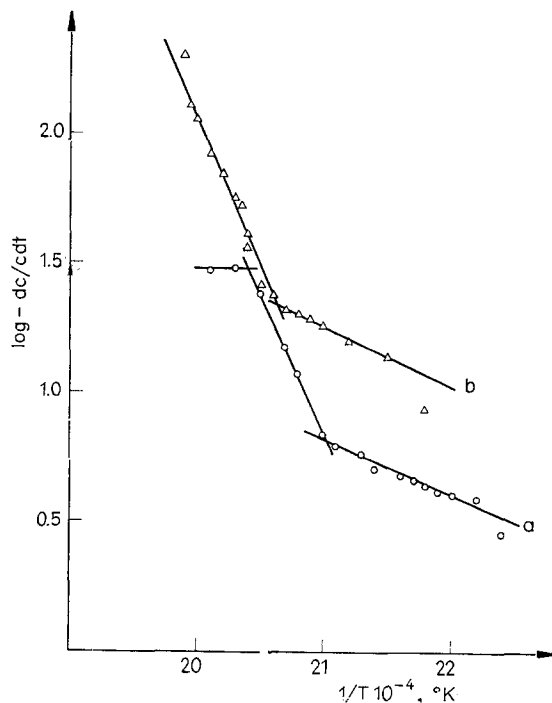
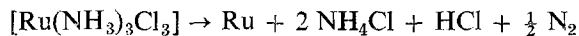


Fig. 2. Etude cinétique par A.T.G. a. 1 millimole au départ; b. 5 millimoles au départ

pertes de poids ab et bc se traduisent sur la courbe d'A.T.D. (Fig. 3) par les phénomènes endothermiques ab et bc. Le pic suivant, également endothermique, est dédoublé et semble correspondre au passage de la chloropentammine à la dichlorotétrammine (e) puis à la trichlorotriammine avec dégagement simultané d'ammoniac:



Dès le début du dernier phénomène endothermique l'apparition d'un dégagement de gaz chlorhydrique manifeste le début de décomposition de la triammine:



L'étude comparative faite sur le dichlorure de ruthénium chloropentammine comme produit de départ fournit de meilleurs résultats, le pic f e étant mieux résolu grâce à la bonne texture cristalline du produit de départ : le pic f'h' correspond à un départ de gaz chlorhydrique.

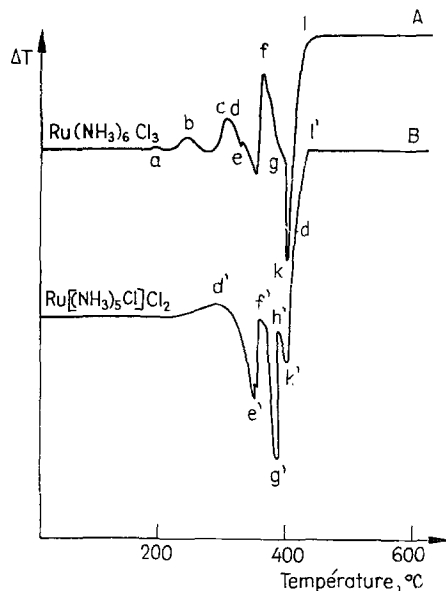


Fig. 3. Courbes A.T.D. sous hélium à 60°/h.
A. $\text{Ru}(\text{NH}_3)_6\text{Cl}_3$; B. $\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}_2$

La différence observée entre les deux courbes provient de ce que le chlorure d'ammonium ne se sublime qu'après le dégagement du gaz chlorhydrique en décomposant la chloropentammine, tandis qu'avec l'hexammine, la sublimation du chlorure d'ammonium intervient simultanément avec le dégagement de gaz chlorhydrique. La température de début de décomposition de la triammine est plus élevée dans ce dernier cas.

L'analyse chimique qualitative des gaz de pyrolyse montre bien le départ d'ammoniac en deux temps, puis de gaz chlorhydrique, et enfin de chlorure d'ammonium sublimé. L'analyse quantitative est effectuée par chauffage à 150°/h d'une millimole de chlorure de ruthénium hexammine dans un tube laboratoire avec entraînement par un courant rapide d'hélium des gaz dégagés. Le tube est réuni à un réfrigérant muni de deux plaques frittées (porosité 4) permettant d'arrêter le chlorure d'ammonium sublimé. A la sortie du réfrigérant, les gaz sont recueillis dans de l'acide sulfurique titré. L'analyse porte sur:

- la neutralisation de la solution d'acide sulfurique
 - le dosage par la méthode de Kjeldal des ions ammonium contenus dans cette solution neutralisée
 - la détermination des halogènes par potentiométrie avec le nitrate d'argent.
- Le résidu solide restant dans le tube laboratoire est analysé et les résultats obtenus pour une millimole de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ au départ sont les suivants:

composition des gaz recueillis:	2.02	10^{-3}	NH_3
	2.95	10^{-3}	NH_4^+
	0.95	10^{-3}	Cl^-
composition du résidu solide:	0.98	10^{-3}	Ru
	2.01	10^{-3}	NH_4^+
	2.00	10^{-3}	Cl^-

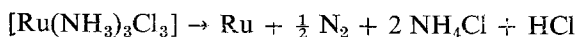
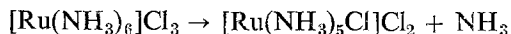
Les gaz de pyrolyse sont donc constitués pour une mole au départ, de trois moles d'ammoniac, une de gaz chlorhydrique et deux de chlorure d'ammonium.

La reproductibilité des résultats exige que le courant de gaz soit suffisamment rapide pour éviter la recombinaison de l'ammoniac et du gaz chlorhydrique à l'intérieur du tube laboratoire. Enfin l'analyse radiocristallographique se révèle peu efficace car tous les produits intermédiaires obtenus sauf la chloropentamine restent mal cristallisés.

Les résultats obtenus dans le cas de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ sont très analogues à ceux de Wendlandt et Franke [4] relatifs à l'hexammine de rhodium, mais ces auteurs ne mentionnent pas de formation intermédiaire de tétrammine et de triammine.

Le comportement sous oxygène est identique mais le ruthénium métallique se réoxyde lentement en dioxyde qui est totalement formé à 700° . Sur les courbes d'A.T.D., on remarque l'apparition de pics endothermiques très aigus, de faible intensité, correspondant d'abord à l'oxydation superficielle des grains de ruthénium puis à la combustion d'une nouvelle partie du métal mis à nu par la sublimation rapide du chlorure d'ammonium. Le changement de pente observé par A.T.G. vers 400° (Fig. 1 B) est donc imputable à la formation de la couche protectrice de RuO_2 qui freine la propagation de la réaction. La présence simultanée du métal et du dioxyde est mise en évidence par analyse radiocristallographique du produit prélevé au cours de l'oxydation.

En résumé, la décomposition du trichlorure de ruthénium hexammine sous courant de gaz inerte, semble donc se faire suivant les réactions:



La décomposition aboutit au ruthénium métallique; celui-ci, très finement divisé, présente des propriétés catalytiques en raison de son obtention à basse température. Sous courant d'oxygène, le ruthénium métallique se réoxyde en bioxyde RuO_2 vers 400° à mesure de sa formation, cette réaction n'étant totale qu'à 700° .

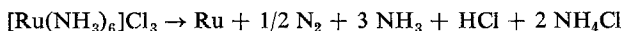
Bibliographie

1. K. GLEU et W. BREUEL, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 235 (1938) 211.
2. J. TREHOUX, G. NOWOGROCKI, D. THOMAS et G. TRIDOT, *Comptes rendus Acad. Sci. Paris*, 268 (1969) 216.
3. K. TRAORE, *Bull. Soc. Chim.*, 53 (1964) 274.
4. W. W. WENDLANDT et P. H. FRANKE Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 1885.

RÉSUMÉ — La décomposition thermique de $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, sous courant de gaz inerte, entre 200° et 400° , conduit au ruthénium métallique avec formation intermédiaire des composés

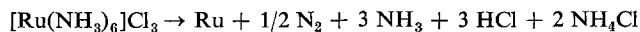


La décomposition totale,



ès 240° , permet d'obtenir du métal très divisé. Sous atmosphère d'oxygène les intermédiaires restent les mêmes mais le terme de la décomposition est un mélange de métal et de bioxyde.

ZUSAMMENFASSUNG — Die thermische Zersetzung von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ führt in inertem Gas zwischen 200 — 400° durch intermediäre Bildung von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$ zu metallischem Ruthenium. Durch die vollständige Zersetzung



erhält man von 240° an ein fein verteiltes Ruthenium. In Sauerstoff bilden sich dieselben Zwischenprodukte, das Endprodukt besteht hingegen aus einem Gemisch von Metall und Dioxid.

Резюме — Исследован термораспад комплексного соединения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$. В области температур 200 — 400° и в атмосфере инертного газа разложение исследуемого соединения приводит к образованию металлического рутения, через промежуточные продукты $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$, $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ и $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_3\text{Cl}_3]$. В случае полного разложения $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3 \rightarrow \text{Ru} + 1/2 \text{N}_2 + 3 \text{NH}_3 + \text{HCl} + 2 \text{NH}_4\text{Cl}$ металлический рутений был получен в тонкозернистом виде при температуре выше 240° . В атмосфере кислорода образуются те же самые промежуточные продукты. Конечным продуктом является не только металл, но и двуокись рутения.