



**Johnson Matthey**

since 1817

Le ruthénium, le rhodium, l'osmium et l'iridium - Novembre 2006

# JMB OVERVIEW

Metal  
Joining

Jewellery  
& Watches

Chemicals  
& Noble Metals

Refining



Electrodes de bougies d'allumage en iridium

## **Histoire**

Page 2

## **Propriétés**

Page 5

## **Applications**

Page 7

## **Extraction**

Page 9

## **Demande**

Page 10

## **Evolution des prix de 2000 à 2006**

Page 11

## HISTOIRE



William Hyde Wollaston, FRS (membre de la Société Royale), 1766-1828

L'histoire des différents métaux du «groupe du platine», dont le palladium, le rhodium, le ruthénium, l'iridium et l'osmium, est étroitement liée à celle du platine lui-même. Jusqu'au début du 19<sup>ème</sup> siècle, ces métaux apparaissaient principalement en combinaison avec le platine, sous la forme de composants plutôt inconnus d'artéfacts de platine, ou bien en tant qu'impuretés de l'or de rivière. Au Moyen-Age, seuls les métaux précieux que sont l'or et l'argent présentaient un intérêt. Les Espagnols appelèrent «platina», ou platine, les petites particules blanches qu'ils ôtaient péniblement de l'or en paillettes en Amérique du Sud. Le platine a été longtemps jeté, ou bien utilisé abusivement par des faussaires, avant de faire l'objet de recherches successives à partir du milieu du 18<sup>ème</sup> siècle. A cette époque, le terme de platine englobait les différents métaux du groupe du platine.

William Wollaston entreprit en 1797 de coopérer avec un autre Britannique, Smithson Tennant. Leurs objectifs étaient de produire du platine façonnable, et de mener à bien d'autres travaux de recherche.

La veille de Noël de l'an 1800, ils achetèrent, pour la somme non-négligeable de 795 £, 185 kg de minerai de platine de rivière de Nueva Granada (la Colombie actuelle) contenant 80 % de platine. Wollaston remarqua que, même si le matériau se dissolvait en grande partie dans l'eau régale (un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique), il restait une partie noire et solide. Wollaston étudia alors la solution et Tennant la partie insoluble.

Wollaston découvrit le palladium en 1802 et le rhodium (du grec: rhodon qui signifie «rose») en 1803. Pour séparer le platine, le palladium et le rhodium, Wollaston procédait de la manière suivante avec la solution. L'acide était neutralisé avec de l'hydroxyde de sodium, puis du chlorure d'ammonium y était ajouté. Le chloroplatinate d'ammonium se séparait alors. Après l'ajout de cyanure mercuride, le cyanure de palladium se séparait également. Il restait alors du chlorure de rhodium, qui, réduit avec de l'hydrogène, permit enfin d'isoler le rhodium.

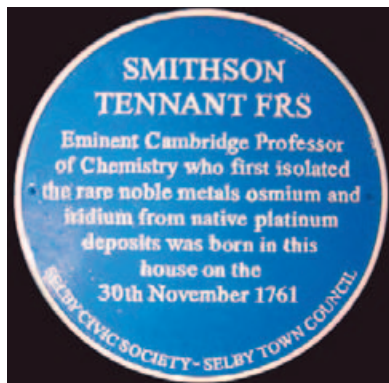
Wollaston grandit dans le Norfolk avant d'étudier la médecine à l'université de Cambridge. Il ne se maria jamais. Alors qu'il vivait à Londres, il abandonna la médecine et s'intéressa à l'astronomie, la botanique, la chimie, la cristallographie, la mécanique, la métallurgie, la minéralogie, l'optique et la physique. Wollaston inventa divers instruments de mesure et élaborait plus de 50 études techniques. Il apporta des contributions importantes à la compréhension du spectre de la lumière et à la technologie de la pile. Il découvrit le premier acide aminé. L'étendue et la multiplicité de ses découvertes firent de lui un des savants les plus influents de son temps.

L'iridium et l'osmium ont été découverts en 1803 par Smithson Tennant, un chimiste britannique. L'iridium a été nommé ainsi d'après le mot latin «iris» signifiant arc-en-ciel. Le pouvoir colorant élevé des sels d'iridium inspira Tennant qui lui donna le nom d'iridium. L'osmium doit son nom à l'odeur de radis qui provient de son oxyde volatil présent en faible concentration (du grec osmeo: «je sens»).

Le résidu noir résultant de la décomposition du minerai de platine dans l'eau régale fut tout d'abord pris pour du graphite. Tennant découvrit cependant que le résidu contenait au moins deux composants métalliques. L'osmium pouvait être séparé sous forme d'oxyde par distillation avec de l'acide azotique. L'iridium pouvait être transformé en solution en fondant le résidu avec des alcalis et en le traitant avec des acides. L'ajout de chlorure d'ammonium à la solution permettait d'obtenir un précipité qui, une fois recuit, donnait de la poudre d'iridium pur.

L'utilisation la plus connue et la plus ancienne de l'iridium est probablement comme élément d'addition dans un alliage comportant 90 % de platine et 10 % d'iridium, utilisé par George Matthey dans le mètre étalon original. Au milieu du 19<sup>ème</sup> siècle, Matthey était le seul à disposer du savoir-faire nécessaire dans le domaine des métaux du groupe du platine pour fondre la quantité nécessaire d'alliage à base de platine pour la coulée des ébauches. A partir de celles-ci, dans l'arsenal royal de Woolwich, il lamina et forgea les pièces en platine et iridium pour leur donner des dimensions de 25 x 25 mm. Le profil en X fut finalement obtenu en rabotant, ce qui représentait un travail très pénible pendant pas moins de 448 heures. Le 4 octobre 1879 eut lieu la livraison au gouvernement français, qui se déclara entièrement satisfait.

Matthey fabriqua alors 30 versions du mètre étalon original. Parmi elles, le numéro 6 fut choisi, car sa longueur à zéro degré Celsius correspondait exactement à celle du «Mètre des Archives», qui prévalait depuis plus d'un siècle comme norme officielle mondiale. La longueur du mètre étalon original est définie aujourd'hui avec précision en relation avec la vitesse de la lumière: 1 mètre est l'équivalent de la distance que la lumière parcourt dans le vide pendant  $1/299.792.458$  seconde. «Souvent, les scientifiques considèrent le mètre étalon original comme un anachronisme, mais il reste toujours l'unité de mesure actuelle, avec un écart d'un peu plus de  $1/100.000.000$  (par rapport à la longueur absolue du mètre)», explique le Dr Clapham, un chercheur reconnu de notre époque. Il poursuit: «C'est la reconnaissance de l'exceptionnelle expérience de George Matthey et de ses métallurgistes.»



Smithson Tennant naquit le 30 novembre 1761 dans la Finkle Street de Selby, Yorkshire. Il mourut le 22 février 1815 à Boulogne, à la suite d'un accident d'équitation.

Tennant perdit précocement ses deux parents. Il étudia d'abord la médecine à l'université d'Edimbourg, puis la chimie à Cambridge. En 1813, il y fut nommé professeur. Il faisait souvent preuve de son talent pour l'improvisation, en utilisant tout simplement son mouchoir ou un morceau de sa chemise lorsqu'il manquait de papier-filtre.

En collaboration avec William Hyde Wollaston, il démontra qu'un diamant est composé de carbone pur. Il y parvint en oxydant des masses identiques de charbon et de diamants, ce qui produisait à chaque fois uniquement la même masse de  $\text{CO}_2$ .

Son nom fut donné au minéral appelé la tennantite  $(\text{Cu,Fe})_{12}\text{As}_4\text{S}_{13}$ , le cuivre gris arsénifère.

Il n'existe aucun portrait de Tennant. Sa maison natale abrite maintenant un pub... et les occasions de faire la fête ne manquent pas.

Le ruthénium (de «Ruthenia», le mot latin désignant la Russie qui est également l'ancien nom de l'Ukraine) fut découvert et isolé en 1844 par Karl Ernst Klaus. Il démontra que l'oxyde de ruthénium contenait un nouveau métal, et en isola 6 grammes à partir du résidu du platine brut insoluble dans l'eau régale.

Jöns Jakob Berzelius et Gottfried Osann avaient déjà partiellement découvert le ruthénium dès 1827. Eux aussi procédèrent par dissolution du platine brut dans l'eau régale, et ils étudièrent le résidu insoluble. Alors que Berzelius ne trouvait là aucun métal inhabituel, Osann était convaincu d'avoir trouvé trois nouveaux métaux en même temps. Il donna à l'un d'entre eux le nom de ruthénium.

Il se pourrait également que, en 1807, le chimiste polonais Jędrzej Sniadecki ait obtenu l'élément 44, qu'il appela vestium, à partir du minerai de platine. Néanmoins, ses travaux n'ont jamais été confirmés. Il retira ultérieurement ses prétentions à la découverte d'un nouvel élément.



Karl Klaus (22 janvier 1796 – 24 mars 1864) était un chimiste russe, professeur à l'université d'Etat de Kazan.

## PROPRIETES

La comparaison des propriétés de tous les métaux du groupe du platine, à savoir le ruthénium, le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine, avec l'argent (argentum) et l'or (aurum) indique des différences importantes:

	Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt	Ag	Au
<b>Propriété</b>								
Nombre atomique	44	45	46	76	77	78	47	79
Poids atomique	101.1	102.9	106.4	190.2	192.2	195.1	107.9	197.0
Densité en g/cm <sup>3</sup> à 25°C	12.45	12.41	12.02	22.61	22.65	21.45	10.49	19.32
Point de fusion en °C	2310	1960	1554	3050	2443	1769	962	1064
Conductivité thermique à 300 °K W/m/K	105	150	76	87	148	73	429	317
Résistance électrique à 20 °C μΩcm	6.80	4.33	9.33	8.12	4.71	9.85	1.6	2.2
Dureté recuit en HV	220	101	41	>250	220	41	26	20
Résistance à la traction recuit en N/mm <sup>2</sup>	378	410	184	-	491	140	160	140

Pour des renseignements complémentaires en ligne sur les propriétés des métaux du groupe du platine, veuillez consulter le site suivant:

[www.platinummetalsreview.com/jmpgm/index.jsp](http://www.platinummetalsreview.com/jmpgm/index.jsp)



Le ruthénium est un métal dur, cassant, gris-blanc du groupe du platine. Il existe avec 4 modifications cristallines. A la température ambiante, il conserve sa surface métallique lisse et ne ternit pas. S'il est porté au rouge dans un courant d'oxygène, cela produit un tétraoxyde de ruthénium volatil, instable et toxique, qui peut se décomposer de manière explosive en bioxyde de ruthénium et en oxygène sous l'effet de la lumière. Le ruthénium est stable dans tous les acides minéraux au-dessous de 100 °C. Mais il se dissout dans les matières en fusion alcalines, en particulier en présence de liaisons ayant des effets oxydants supplémentaires, comme le bioxyde de sodium Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ou le chlorate de sodium NaClO<sub>3</sub>. A des températures élevées, il est également oxydé par les halogènes. Il est ajouté dans les alliages de platine et de palladium afin de les durcir. Dans les alliages à base de titane, une concentration de 0,1 % de ruthénium augmente considérablement la résistance à la corrosion.

Des placages en ruthénium peuvent être produits par électrolyse ou décomposition thermique. Un alliage composé de ruthénium et de molybdène est supraconducteur.



Le rhodium est un métal gris-blanc, résistant, et également très brillant et dur. En raison de ces propriétés, sa surface reste inaltérable et brillante. La conductibilité thermique et électrique, ainsi que le facteur de réflexion, sont plus élevés que dans le cas des autres métaux du groupe du platine. C'est seulement à des températures supérieures à 600 °C que le rhodium réagit avec l'oxygène pour donner un oxyde ( $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ) qui se décompose à nouveau à des températures supérieures. Les acides minéraux n'attaquent pas le rhodium. Même avec de l'eau régale très chaude, la dissolution de la poudre de rhodium est très lente. Ce métal se dissout dans les masses fondues de cyanure, d'alcali, de soude et de sulfate d'hydrogène potassique.



L'osmium métallique est également un métal brillant à hautes températures, ayant la couleur bleu-gris de l'acier et une densité et une dureté extrêmes. Il peut être fabriqué sous forme compacte par fusion dans un four à arc ou à bombardement électronique. La poudre métallique, facile à fabriquer, s'oxyde déjà à la température ambiante pour donner un tétraoxyde d'osmium  $\text{OsO}_4$  très toxique, malodorant et volatil, qui est en ébullition dès 130 °C.

L'osmium possède le point de fusion le plus élevé et la pression de vapeur la plus faible de tous les éléments de la famille du platine. Le degré d'oxydation le plus stable est +4, mais tous les degrés de 0 à +8 sont connus.

Dans sa composition isotopique naturelle, l'osmium métallique est l'élément ayant la densité la plus élevée.



L'iridium est difficile à travailler à cause de sa dureté et de sa tendance à la fracture. C'est un métal blanc avec une pointe de jaune. Il est biocompatible. Chauffé au rouge, il s'oxyde partiellement pour donner du  $\text{IrO}_2$  noir qui se décompose à nouveau au-dessus de 1140 °C. Tout comme l'osmium, l'iridium soumis à la chaleur est volatil en tant qu'oxyde, surtout lorsque la teneur en oxygène est élevée. Néanmoins, contrairement à l'osmium, il se dépose à nouveau dans des endroits froids, sous forme de métal ou de  $\text{IrO}_2$ .

Plongé dans des acides minéraux ou de l'eau régale, il est résistant. Néanmoins, il se dissout dans des masses fondues de chlorure, si du chlore est ajouté. L'iridium est considéré comme l'élément ayant la densité la plus élevée, étant donné qu'un certain isotope de l'iridium est le plus dense de tous les éléments purs, avec 22,65  $\text{kg/dm}^3$ . Dans sa composition isotopique naturelle, l'iridium doit cependant céder la place d'élément le plus dense à l'osmium.

## APPLICATIONS



Disques durs LMR



La majeure partie de la demande de ruthénium provient du secteur de l'électronique. Dans diverses conditions d'exploitation, le ruthénium possède des propriétés électriques excellentes et constantes, et il résiste également à la corrosion. Alors que, jusqu'à présent, le ruthénium était principalement utilisé dans les résistances électriques et les circuits intégrés, ses applications se diversifient de plus en plus. En voici quelques exemples :

- L'utilisation de la technique PMR («perpendicular media recording») au lieu de la technique LMR («longitudinal media recording») traditionnelle permet de multiplier la capacité des disques durs par le facteur 15.
- Le ruthénium est utilisé pour le revêtement d'électrodes dans la fabrication d'affichages à cristaux liquides.

Dans l'industrie chimique, le ruthénium est souvent utilisé comme suit :

- pour le revêtement d'électrodes utilisées pour la fabrication de solutions à base de chlore et de soude caustique;
- comme catalyseur, en combinaison avec de l'iridium, pour la fabrication d'acide acétique (procédé Cativa)
- comme activateur dans le procédé Fischer-Tropsch, pour la fabrication de carburant Diesel à partir d'un hydrocarbure de synthèse (un mélange de CO et de H<sub>2</sub> produit à partir du méthane).

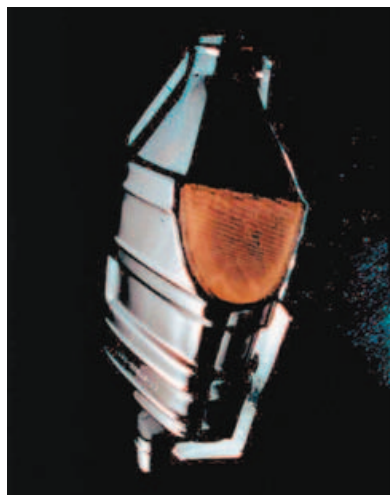
Le trichlorure de ruthénium est le point de départ de la fabrication d'encre noire pour l'industrie de la céramique.

La résistance à la corrosion du titane est augmentée lorsqu'il est allié avec du ruthénium.

Le platine est très souvent allié avec 5 % de ruthénium, pour la fabrication de pièces de montres ou d'alliances en platine, etc.

Actuellement, des tests sont effectués sur des ailettes de turbines destinées à des moteurs à réaction d'avions, qui sont recouvertes d'une couche d'alliage comportant du ruthénium. Si ces essais réussissent, les températures d'utilisation encore plus élevées permettront de réduire la consommation de kérosène.

Le ruthénium s'utilise également dans les piles à combustible. En tant qu'additif, il rend les anodes de platine plus résistantes aux produits toxiques des catalyseurs, et en particulier au monoxyde de carbone. Cela améliore la longévité et l'efficacité des piles. Dans le cas des piles à combustible DMFC («direct methanol fuel cell»), le ruthénium permet d'utiliser du méthanol comme source d'énergie, à la place de l'hydrogène.



Catalyseur automobile

La technologie GTL («gas to liquid») est un nouveau procédé très important. Ce terme signifie la transformation de gaz naturel en carburant liquide, comme le Diesel. Là aussi, le ruthénium, entre autres, fait partie intégrante du catalyseur nécessaire à la transformation.



Le rhodium est utilisé principalement pour les pots catalytiques, dans l'industrie automobile. Il est particulièrement approprié comme catalyseur pour la réduction d'oxydes d'azote pour donner de l'azote. Ces oxydes produisent les pluies acides et le smog. Les normes d'émissions de gaz de plus en plus strictes dans de nombreux pays concernant les oxydes d'azote ont provoqué ces dernières années une augmentation de la demande de rhodium.

Les alliages à base de platine et de 10 % ou 20 % de rhodium permettent des températures d'utilisation maximales de 1550/1650 °C. De telles températures existent dans l'industrie de la verrerie. Le verre fondu est très corrosif, et les pièces critiques des installations sont soit fabriquées dans un alliage composé de platine et de rhodium, soit recouvertes d'un tel alliage. Avec des épaisseurs de couches inférieures à 0,35 mm, cela permet de réaliser des économies importantes de matériau par rapport aux pièces solides en Pt/Rh. L'augmentation de la demande de rhodium de la part des fabricants asiatiques de verre, ces dernières années, provient de la croissance rapide dans le domaine des écrans à plasma.

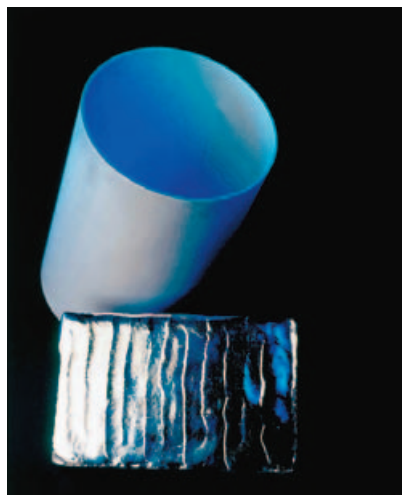
Le rhodium est également utilisé comme catalyseur dans l'industrie chimique:

- Des filets fabriqués en alliage de platine et de rhodium sont nécessaires pour la production d'acide azotique et cyanhydrique.
- Le rhodium est le métal le plus efficace pour l'hydrogénation aromatique.
- Il intervient dans le procédé Monsanto pour la production d'acide acétique.
- Il est utilisé pour l'hydrogénation sélective d'une liaison double parmi plusieurs autres, dans le cadre de la production d'ivermectine.

Le rhodium intervient dans de nombreuses applications en petites quantités. Allié au platine, le rhodium est utilisé dans des couples thermoélectriques et des appareils de laboratoire. Dans la galvanisation, le rhodium est utilisé principalement pour le revêtement d'or et d'argent, afin de rendre la surface dure et résistante.



L'osmium est principalement utilisé dans la fabrication de revêtements en or sur du verre. De petites quantités sont utilisées dans les alliages au tungstène afin d'en augmenter la dureté, en microscopie pour fixer les matières organiques, et en photographie. En raison de sa toxicité élevée, il est utilisé seulement en petites quantités dans l'industrie chimique. Sharpless a obtenu en 2001 le prix Nobel pour ses travaux sur l'oxydation asymétrique des liaisons doubles C-C (dihydroxylation) avec de l'OsO<sub>4</sub>.



Creuset en iridium



Des creusets en iridium sont nécessaires pour la fabrication, à des températures élevées, de monocristaux comme le YAG («yttrium aluminium garnet»). De telles substances sont à la base du fonctionnement des scanners PET (tomographie d'émission par positrons) utilisés en médecine, en dentisterie et dans l'industrie. La fabrication de cristaux de lithium pour l'électronique nécessite également des creusets en iridium.

Les alliages à base de platine et d'iridium sont utilisés dans les électrodes de bougies d'allumage. Ils permettent d'atteindre une longévité allant jusqu'à 150 000 km. De tels alliages sont nécessaires aussi dans les couples thermoélectriques, afin de pouvoir mesurer précisément des températures pouvant atteindre 2100 °C.

La fabrication de mémoires RAM, ou plus précisément FRAM (RAM ferroélectriques), intègre de plus en plus souvent de l'iridium.

En biomédecine, des pièces en platine et iridium sont présentes dans les stimulateurs cardiaques et les cathéters.

Dans l'industrie chimique, l'iridium est utilisé comme catalyseur d'hydrogénation énantiosélectif (métolachlor). La production d'acide acétique basée sur le rhodium (procédé Monsanto) a été remplacée dans de nombreux cas par le procédé BP, plus efficace. Le catalyseur Cativa utilisé alors est un composé d'iridium avec une certaine part de ruthénium. La production totale d'acide acétique dépasse les 6 millions de tonnes par an.

Les moteurs de fusées utilisées pour le lancement de satellites doivent fonctionner à des températures extrêmement élevées, afin d'augmenter leur puissance. Les tuyères des fusées sont fabriquées en iridium, afin de résister aux conditions extrêmes de chaleur et d'oxydation.

## EXTRACTION

Le ruthénium, le rhodium, l'iridium et l'osmium sont normalement extraits en même temps que le platine et le palladium dans trois zones géographiques:

- Norilsk Nickel extrait des minerais dans la presqu'île de Taïmyr, en Sibérie du Nord, Russie.
- En Afrique du Sud, des métaux précieux et non-précieux sont fabriqués par Anglo Platinum, Impala Platinum, Lonmin, Northam Platinum, Aquarius Platinum, ARM Platinum, Southern Platinum, PGM et d'autres entreprises.
- En Amérique du Nord, les métaux susmentionnés sont produits au Canada (Lac des Iles et Sudbury) et aux USA, dans le Montana.



## DEMANDE

Voici une synthèse globale de la demande par secteurs, en milliers d'onces:

### Ruthénium

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	%
<b>Demande</b>							
Electrochimie	97	92	116	120	96	96	12.2
Electronique	233	134	140	252	253	265	33.6
Piles à combustible	1	1	1	4	6	10	1.3
Verre (écrans plats)	0	0	0	25	175	182	23.1
Disques durs	0	0	0	0	39	59	7.5
Catalyseurs de procédés	79	61	101	143	123	117	14.8
Autres	35	61	62	73	59	59	7.5
<b>Demande totale</b>	<b>445</b>	<b>349</b>	<b>420</b>	<b>617</b>	<b>751</b>	<b>788</b>	<b>100</b>

### Rhodium

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	%
<b>Demande</b>							
Catalyseurs automobiles, total	793	566	599	660	758	821	86.5
récupération	(79)	(88)	(99)	(124)	(140)	(137)	-
Chimie	39	44	39	39	43	47	5.0
Electronique / appareils électriques	7	6	6	6	8	9	0.9
Verre	42	41	37	26	46	55	5.8
Autres	10	10	10	13	14	17	1.8
<b>Demande totale</b>	<b>812</b>	<b>579</b>	<b>592</b>	<b>620</b>	<b>729</b>	<b>812</b>	<b>100</b>

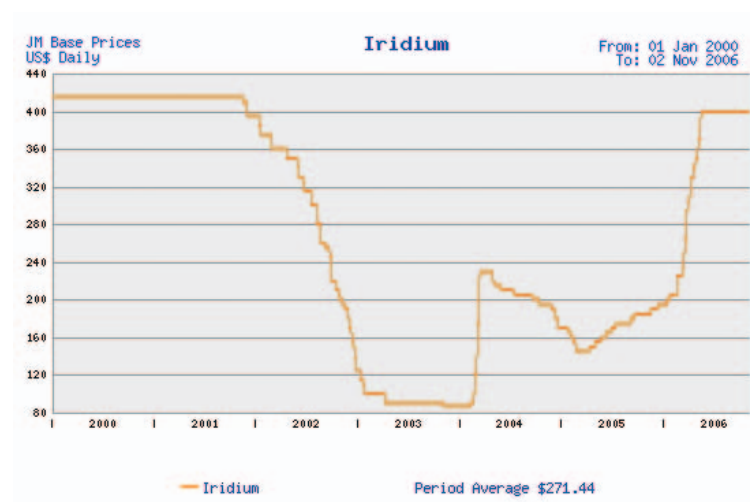
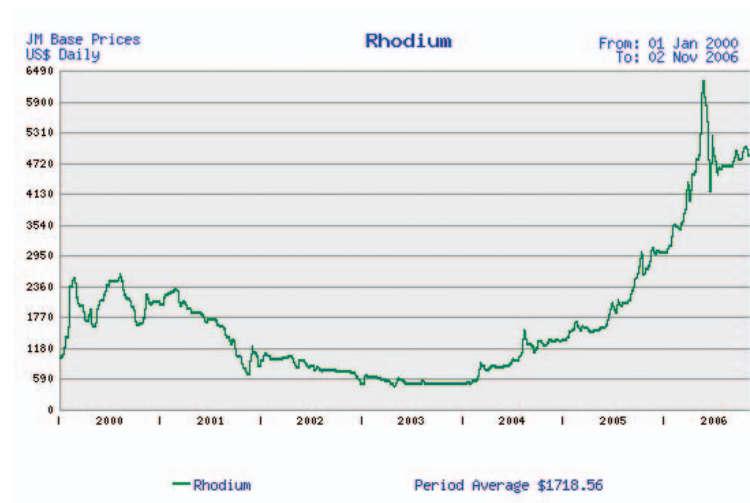
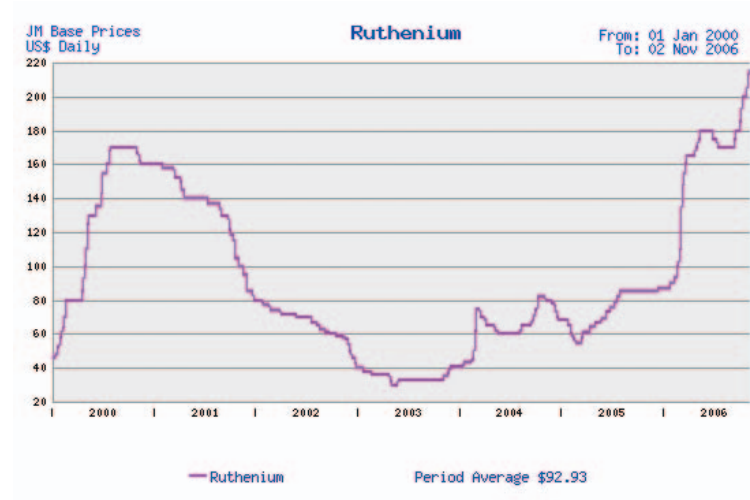
### Iridium

	2000	2001	2002	2003	2004	2005	%
<b>Demande</b>							
Industrie automobile	11	8	6	12	14	15	12.0
Chimie	35	32	32	43	51	53	42.4
Electronique	59	28	21	28	30	32	25.6
Autres	21	18	20	23	25	25	20.0
<b>Demande totale</b>	<b>126</b>	<b>86</b>	<b>79</b>	<b>106</b>	<b>120</b>	<b>125</b>	<b>100</b>

Johnson Matthey publie des informations détaillées sur l'offre et la demande:

[www.platinum.matthey.com/publications/](http://www.platinum.matthey.com/publications/)

## EVOLUTION DES PRIX DE 2000 A 2006



## Copyright:

Johnson Matthey & Brandenberger AG  
Glattalstrasse 18  
Postfach 485  
CH-8052 Zürich  
Telefon +41 (0)44 307 19 19  
Telefax +41 (0)44 307 19 20

[info@matthey.com](mailto:info@matthey.com)  
[www.johnson-matthey.ch](http://www.johnson-matthey.ch)

Rédaction: John Fineron

Le plus grand soin a été apporté à la conception de cette publication ce qui ne garantit pas l'exactitude de son contenu. Le rédaction décline toute responsabilité à cet égard.

Impression et reproduction autorisées seulement avec mention de la source.