

50.376  
1958  
5

50376  
1958  
5

T H E S E S  
Présentées

A L A F A C U L T E D E S S C I E N C E S  
D E L ' U N I V E R S I T E D E L I L L E

Pour obtenir

LE TITRE D'INGENIEUR-DOCTEUR

Par

Roger DURAND  
Ingénieur-Chimiste (E.N.S.C.L.)  
Licencié ès Sciences  
Ingénieur aux Etablissements Kuhlmann

1ère Thèse : Contribution à la connaissance des chromates  
et bichromates alcalino-terreux

2ème Thèse : Propositions données par la Faculté

Soutenues le

devant la Commission d'Examen

MM. H. LEFEBVRE  
R. ARNOULT  
G. TRIDOT  
A. MICHEL

Président

Examineurs



A Mon Maître

Monsieur André MICHEL

Professeur à la Faculté des Sciences de Paris

Respectueuse et profonde gratitude

A MES PARENTS

Témoignage de Reconnaissance

A MA FEMME  
et A MES ENFANTS

Témoignage d'Affection

Nous prions notre maître , Monsieur André MICHEL , Professeur à la Faculté des Sciences de Paris , de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde et respectueuse reconnaissance pour la direction qu'il a donnée à nos recherches et l'intérêt constant qu'il nous a témoigné en nous prodiguant conseils et encouragements .

Nous prions Monsieur le Doyen LEFEBVRE , Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille , de bien vouloir trouver ici l'expression de notre déférente gratitude pour l'intérêt qu'il n'a cessé de nous témoigner et l'honneur qu'il nous fait en présidant notre Jury de Thèse .

Qu'il nous soit permis d'adresser nos plus vifs remerciements à la Société des Etablissements KUHLMANN pour l'aide qu'elle a apportée dans la préparation de notre thèse ; ces remerciements vont en particulier à Monsieur BROCARD , Directeur du Département des Recherches et du Développement aux Etablissements KUHLMANN ; à Monsieur BENOIT , Directeur du Laboratoire Central de Recherches des Etablissements KUHLMANN ; à Monsieur BAUWENS , Chef du Service de Chimie Minérale au Laboratoire Central de Recherches des Etablissements KUHLMANN

Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur DUHAMEL , Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Lille , pour ses nombreux conseils avisés ; à Monsieur LENSEN , Chef de Travaux à la Faculté des Sciences de Lille , pour nous avoir fait profiter de son expérience ; à Madame CHOAIN pour son dévouement inlassable ; à Madame DELFOSSE



pour sa constante sollicitude et à nos camarades de Laboratoire  
Mmes LESAGE et FRUCHART et MM FRUCHART , OSDOIT , POIX et LORTHIOIR  
pour leur amicale collaboration .

- INTRODUCTION -

Les dérivés oxygénés du chrome sont des composés d'une grande importance industrielle . Ils entrent dans la composition des bains d'électrolyse (préparation du chrome pur , chromage électrolytique). Les chromates trouvent un emploi en peinture comme pigments jaunes. Le bleu de chrome est obtenu en calcinant un mélange complexe de chromate de baryum. En calcinant le bichromate avec différents produits on obtient de nombreux colorants (vert Guignet, vert turquoise verts Irlandais etc ...) . Les bichromates , utilisés comme oxydants, entrent dans la fabrication de matières colorantes (alizarine , noir d'aniline ..) , d'explosifs (pyrodyalite , pétroclastite , carbonites ) etc ... D'autre part , ils ont la propriété d'insolubiliser la gélatine par exposition à la lumière et ont permis ainsi la photolithographie . Les mordants de chrome sont utilisés dans l'impression des textiles ... Cependant , les bichromates trouvent leurs débouchés les plus importants en tannerie . Les chromates entreraient également dans la composition de certains ciments où ils joueraient un rôle analogue aux sulfates .

Les dérivés oxygénés du chrome présentent également un intérêt en chimie pure . Le chercheur possède un large domaine de comparaison

d'une part avec les métaux de transition du groupe VI (Mo , W ,U) et avec ses voisins (Mn , V) , d'autre part avec la famille des oxonides en particulier avec les dérivés correspondants du soufre ( $\text{CrO}_3$ ,  $\text{SO}_3$ -chromates , sulfates - bichromates , persulfates ...)

Les chromates et bichromates alcalins ont été l'objet de fort nombreuses recherches . Par contre , les dérivés alcalino-terreux correspondants n'ont retenu que très peu l'attention des chercheurs. C'est pourquoi nous avons entrepris une étude de leurs propriétés physicochimiques .

Nous nous sommes tout d'abord attachés à préciser les méthodes de préparation des chromates et bichromates alcalinoterreux en prenant comme matière première : soit des produits chimiquement purs , soit la chromite (chromite de fer) qui est le minéral de chrome. Nous avons obtenu des sels hydratés dont l'analyse thermique différentielle et l'analyse thermopondérale ont donné l'évolution thermique . Les rayons X (méthode de Bragg ) ont été appliqués à l'étude de cristaux uniques ; la méthode "Debye-Sherrer" a permis de contrôler l'évolution thermique .

Dans un premier chapitre , fort court , nous signalerons les particularités de nos techniques d'étude ; puis nous exposerons en deux chapitres successifs nos recherches sur les chromates , puis sur les bichromates alcalino-terreux .



- CHAPITRE PREMIER -

T E C H N I Q U E S

---

INTRODUCTION

Notre étude des chromates et bichromates alcalinoterreux comprend :

- a) La préparation des différents sels ,préparation propre à chaque composé et qui sera exposée au deuxième et troisième chapitre .
- b) L'étude de l'évolution thermique des sels hydratés et anhydres par des méthodes communes à tous les sels .
- c) L'étude de la structure aux rayons X par les méthodes classiques Debye-Scherrer et Bragg .

La meilleure technique d'étude des transformations d'un corps est l'analyse thermique différentielle où l'on compare le comportement, en fonction de la température, du composé à étudier avec celui d'un étalon convenablement choisi qui ne subit aucune évolution .

L'analyse thermique différentielle indique la présence d'anomalies qu'il faut interpréter rigoureusement: c'est pourquoi le composé

est étudié d'une part à la thermobalance qui donne des précisions sur l'évolution chimique , d'autre part aux rayons X .Ces deux méthodes permettant par la mise en commun des résultats de fixer les étapes de l'évolution thermique .

### 1°) ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Nous avons utilisé l'appareil Saladin-Le Châtelier muni d'un enregistreur des coordonnées .Cet appareil fournit directement sur des plaques photographiques I3/I8 ,en fonction de la température T d'un étalon , la différence  $T - t = \Delta T$  entre la température de l'étalon et celle t de l'échantillon : l'étalon et l'échantillon sont placés dans un bloc métallique qui se trouve dans la zone homogène d'un four électrique (four à résistance bobinée jusqu'à 900° C , four à baguettes qui permet d'atteindre 1600° C ) .

Nous avons adapté l'appareil pour travailler dans une large zone de température (20° - 1600° C) tout en ayant le maximum de précision .

#### a - Etalonnage en températures

Nous devons explorer une zone de température allant de l'ambiante jusqu'à 1500°-1600° C . Or la courbe obtenue est étalée au maximum sur 18 cm : ainsi chaque transformation sera déterminée avec une précision assez faible en température ( $\pm 10^{\circ}$  C) . D'autre part la superposition de plusieurs anomalies est à craindre en particulier à basse température où de nombreux phénomènes se succèdent . Pour pallier cet inconvénient , nous avons fractionné la courbe en



éléments successifs . Par shuntage du couple simple dont la soudure chaude plonge dans l'étalon sont obtenues plusieurs échelles qui s'étalent sur les 18 cm de l'axe des abscisses . Nous avons choisi quatre sensibilités qui nous permettent d'explorer les domaines de température suivants :

- I - de 20° C à 200° C
- 2 - de 20° C à 400° C
- 3 - de 20° C à 600° C
- 4 - de 20° C à 1600° C

Quatre enregistrements sont faits pour chaque corps : c'est la synthèse des résultats qui sera exposée .

Etant donné les caractéristiques électriques du galvanomètre d'enregistrement , pour avoir le maximum de sensibilité nous avons employé , au lieu des couples habituels Pt/Pt-Rh , des couples thermoélectriques constitués au moyen de fil d'alliages au Ni/Cr : ATE et BTE d'Imphy, pour les sensibilités 1 , 2 et 3 - la f.e.m. enregistrée est environ 5 fois plus importante - . Comme ceux-ci sont détruits pour des températures supérieures à 900° C , l'essai en sensibilité 4 est effectué avec des couples Pt/Pt-Rh .

L'étalonnage se fait par points fixes . Les températures sont déterminées à  $\pm 1^\circ$  C pour les sensibilités 1 - 2 - 3 et à  $\pm 4^\circ$  C en sensibilité 4 .

b - Sensibilité en ordonnée

Le couple différentiel a l'une de ses soudures plongeant dans l'échantillon et l'autre dans l'étalon . Il fixe la différence  $\Delta T = T - t$  . Cet écart  $\Delta T$  aux différents points de transformation est important et très repérable . La grande sensibilité du couple ATE//BTE//ATE (sensibilités 1 , 2 , 3) permet de saisir un effet thermique de l'ordre de la calorie. En sensibilité 4 nous avons employé le couple Pt//Pt-Rh//Pt

c - Choix de l'étalon

L'étalon doit être avant tout exempt , dans le domaine de température exploré, de toute transformation .

Nous avons utilisé :

- le carbonate de sodium anhydre jusqu'à 600° C
- l'alumine calcinée pour les températures supérieures à 600° C

Pour réaliser une symétrie thermique , les masses des échantillons , étalon et échantillon , sont prises dans un rapport inverse des chaleurs spécifiques ( $\text{CO}_3\text{Na}^2$  anhydre : 0,275 cal/g ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinée : 0,202 cal/g ) .

Les différents composés : étalon et échantillon ont une conductibilité thermique suffisamment voisine pour qu'il n'en résulte aucun déséquilibre thermique .

d - Vitesse de chauffage

Dans nos premiers essais , nous avons remarqué que lorsque la vitesse de chauffage augmente , la température à laquelle se produit une transformation déterminée s'élève . En diminuant suffisamment la vitesse de chauffe on constate que la température d'une anomalie se fixe . Il existe une vitesse critique qu'il ne faut pas dépasser. Elle est , d'après nos déterminations , de 1° C /minute .

Nos essais seront conduits avec une élévation lente et progressive de la température de 0°6 C/minute de manière à avoir un échauffement régulier , le chauffage du four à résistance est réalisé au moyen d'un rhéostat automatique . Un rhéostat à plots , admettant une forte intensité , est utilisé pour le chauffage du four à baguettes : afin d'avoir une montée linéaire de la température nous avons fait varier linéairement le carré de l'intensité en fonction du temps

2°) THERMOBALANCE

Nous avons utilisé l'appareil Chevenard , avec enregistrement sur papier photographique 24/30 cm , qui donne directement la courbe:

variation de poids :  $\Delta P = f(\text{temps})$

L'enregistrement est effectué sur un cylindre qui tourne d'un mouvement uniforme .

La température T est une fonction linéaire du temps , le four étant muni d'un régulateur de température avec cycle imposé . Cet



appareil permet d'explorer le domaine de température  $20^{\circ}\text{C}$  -  $1000^{\circ}\text{C}$  .

L'analyse thermopondérale doit être conduite avec une vitesse de chauffe inférieure à la vitesse critique de  $1^{\circ}\text{C}/\text{minute}$  . Pour des vitesses supérieures , la température d'une transformation n'est pas reproductible . La courbe thermogravimétrique est obtenue avec une élévation progressive de la température de  $0,6^{\circ}\text{C}/\text{minute}$  déjà utilisée pour l'établissement de la courbe thermique différentielle .

Nos premiers essais ont montré que dans le cas des deshydratations , la température d'une même transformation variait d'un essai à l'autre ; elle diminuait lorsque la surface à l'air libre de l'échantillon - donc la "surface d'évaporation" - croissait . Afin d'avoir correspondance des températures avec celles de l'analyse thermique différentielle , nous avons utilisé un tube en U , l'échantillon ayant une surface libre de  $0,5\text{ cm}^2$  .

.Lorsque plusieurs phénomènes se produisent dans un domaine de température relativement restreint , nous avons intérêt à étaler la courbe suivant l'axe des abscisses qui est l'axe du temps (et de la température) . Cet étalement est réalisé en augmentant la vitesse de rotation du cylindre enregistreur : on utilise 1 tour en 3 heures au lieu d'un tour en 24 heures ; on peut aussi diminuer la vitesse de chauffage : une élévation de température de  $0,13^{\circ}\text{C}/\text{minute}$  est employée au lieu de  $0,6^{\circ}\text{C}/\text{minute}$  . Les anomalies se situent aux mêmes températures car ces 2 vitesses de chauffe sont inférieures à la vitesse critique .

### 3°) COMPARAISON DES COURBES: ANALYSE THERMIQUE ET ANALYSE THERMOPONDERALE

La courbe d'analyse thermique différentielle donne des renseignements plus nombreux que la courbe thermogravimétrique . Elle met en évidence : d'une part les transformations réversibles , d'autre part les déshydratations . Il faut remarquer que lors d'une déshydratation qui se produit à température inférieure à  $100^{\circ} \text{C}$  , nous pourrions différencier la destruction de l'hydrate d'avec le départ de l'eau . En effet , la vaporisation de l'eau n'est pas instantanée elle se poursuit après la fin du phénomène de déshydratation . L'allure de la courbe thermique différentielle révèle les deux phénomènes alors que la courbe thermopondérale indique un départ d'eau progressif .

Cependant les courbes : thermique différentielle et thermopondérale sont indispensables et se complètent . En effet , après chaque phénomène endothermique observé à l'analyse thermique différentielle il faut :

1°) Déterminer si nous sommes en présence d'une transformation réversible en enregistrant le refroidissement .

2°) Identifier , dans le cas d'une évolution irréversible , le produit formé par l'analyse thermopondérale et la diffraction X .



- CHAPITRE II -

ETUDE DES CHROMATES ALCALINOTERREUX

---

Bien que de nombreux travaux aient été consacrés aux chromates alcalinoterreux , principalement au chromate de calcium ,leur préparation par voie thermique et certaines propriétés (solubilité ,évolution thermique ...) sont assez mal connues .

KHROUSTCHOUFF , MARTINOFF (1) et MORRIS (2) ont préparé les chromates alcalinoterreux pour la première fois par voie humide par double décomposition . BOURGEOIS (3) les aurait obtenus cristallisés en fondant le chromate de sodium et le chlorure alcalinoterreux correspondant .

On peut les obtenir par oxydation thermique du sesquioxyde de chrome et l'oxyde alcalinoterreux . Les conditions de préparation du chromate de calcium par cette méthode ont été partiellement étudiées par VASENINE (4) à (6) . Le chromate de calcium se forme lors de la préparation du chromate de sodium à partir de la chromite par suite de l'introduction d'une faible quantité de chaux dans le

mélange initial : minerai et carbonate de sodium . Cette formation a suscité de nombreuses recherches , surtout dans les laboratoires industriels . Nous pouvons citer les travaux de MARVIN et UDY (7) qui ont étudié l'influence de la température et de la composition des mélanges à oxyder , AVERBUKH (8) qui a montré l'influence de la gangue de la chromite sur le processus de calcination oxydante des mélanges et de PUDOVKINA (9) qui donne la constitution minéralogique de la masse calcinée . Dans cette préparation à partir du minerai de chrome , le chromate de calcium n'est présent qu'en quantité faible vis à vis du chromate de sodium et , à notre connaissance , les conditions de préparation du chromate de calcium , - par oxydation thermique du mélange : chromite + chaux - , n'ont jamais été étudiées systématiquement . C'est pourquoi nous nous sommes attachés à préciser cette méthode de préparation .

Le chromate de calcium anhydre forme des cristaux quadratiques jaunes dont la maille élémentaire contient quatre molécules . CLOUSE a déterminé les paramètres : en 1930 (10) il donne :

$$a = 7,10 \quad c = 6,19 \quad c/a = 0,871$$

et en 1932 (11) il donne :

$$a = 7,25 \pm 2 \quad c = 6,34 \pm 2 \quad c/a = 0,875$$

Les chromates de strontium et de baryum cristallisent dans le système monoclinique

A température élevée le chromate de calcium se dissocierait en donnant une série de composés du type général : " $x \text{CrO}_3$   $y \text{Cr}_2\text{O}_3$   $z \text{CaO}$ " (I3) à (I6) . D'après MYLIUS et VON WROCHEM (I2) il se dissout dans l'eau à raison de 2,27 g pour 100 g de solution saturée à 18° C et sa solubilité décroît à mesure que la température s'élève .

Nous nous sommes proposé la détermination des conditions optima de préparation du chromate de calcium par voie thermique , à partir du minerai de chrome . Afin d'interpréter rigoureusement les phénomènes observés il nous a paru indispensable de préciser certaines propriétés du chromate de calcium : structure , solubilité, évolution thermique ... qui sont assez mal connues . La détermination des propriétés physicochimiques sera effectuée sur du chromate de calcium obtenu par voie humide . Notre étude se divise donc en deux paragraphes :

- Etude du chromate de calcium précipité
- Préparation du chromate de calcium par voie thermique .

Cette étude sera chaque fois étendue aux chromates de strontium et de baryum .



A. - ETUDE DES CHROMATES ALCALINOTERREUX PRECIPITES

La réaction de double décomposition entre le chromate de sodium et un chlorure alcalinoterreux :



conduit à un chromate alcalinoterreux précipité qui est purifié par lavage jusqu'à élimination complète des ions  $\text{Cl}^-$ .

I. ETUDE STRUCTURALE

I°) Chromate de calcium

Le chromate de calcium cristallise dans le système quadratique . CLOUZE (IO) et (II) a donné deux groupes de valeurs des paramètres a et c avec une erreur de  $\pm 0,02 \text{ \AA}$  sur les valeurs des paramètres publiées. Afin de préciser les paramètres , les diagrammes de poudres , avec le chlorure de sodium comme étalon , ont été obtenus à l'aide du monochromateur à lame de quartz courbée réalisant un rayonnement rigoureusement monochromatique ( $\text{Cu K}\alpha_1$ ) . Le dépouillement du cliché se fait au microphotomètre et la précision des paramètres est de  $0,001 \text{ \AA}$  . Les indices de Miller des plans successifs sont déterminés à l'aide des abaques de HULL (I7) (Tableau I) .

TABLEAU I

N° des raies	Intensité	Indices de Miller des plans
I	TF	2 0 0
2	tf	0 0 2
3	M	I 2 I
4	TF	I I 2
5	f	2 2 0
6	F	2 0 2
7	f	3 0 I
8	TF	I 3 2
9	M	4 0 0
IO	f	2 4 0

Notation des intensités :

TF = très forte ,      F = forte ,      M = moyenne  
f = faible      ,      tf = très faible

Les valeurs des paramètres déduites du dépouillement du cliché  
sont :

$$a = b = 7,229$$

$$c = 6,281$$

$$c/a = 0,869$$



On constate que les paramètres se situent entre ceux publiés par CLOUSE en 1930 et 1931 .Par contre le rapport c/a est inférieur à ceux indiqués par cet auteur .

## 2°) Chromates de strontium et de baryum

Les chromates de strontium et de baryum cristallisent dans le système monoclinique . La complexité du diagramme X ne nous a pas permis de déterminer les paramètres de la maille élémentaire .

## II. EVOLUTION THERMIQUE DES CHROMATES ALCALINOTERREUX "PRECIPITES"

### 1°) MISE EN EVIDENCE D'EAU "CHIMISORBEE"

#### a) Chromate de calcium

α) Le chromate de calcium précipité et séché à l'air est étudié à l'analyse thermique différentielle et à la thermobalance jusqu'à 700° C . Les résultats sont exprimés par les courbes : a et b Figure I .

L'analyse thermodéterminale montre un départ progressif d'eau qui n'est complet qu'à 525° C . Ce phénomène est endothermique comme l'indique l'analyse thermique différentielle . Le chromate de calcium précipité et séché à l'air contient une quantité d'eau variable avec l'échantillon mais voisine de 5 % en poids , quantité qui correspondrait approximativement à celle de l'hydrate  $\text{CaCrO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$  . Cependant nous ne sommes pas en présence d'un hydrate défini car les diagrammes X du chromate précipité et du chromate calciné à 600° sont identiques . En effet , le dépouillement des clichés conduit aux

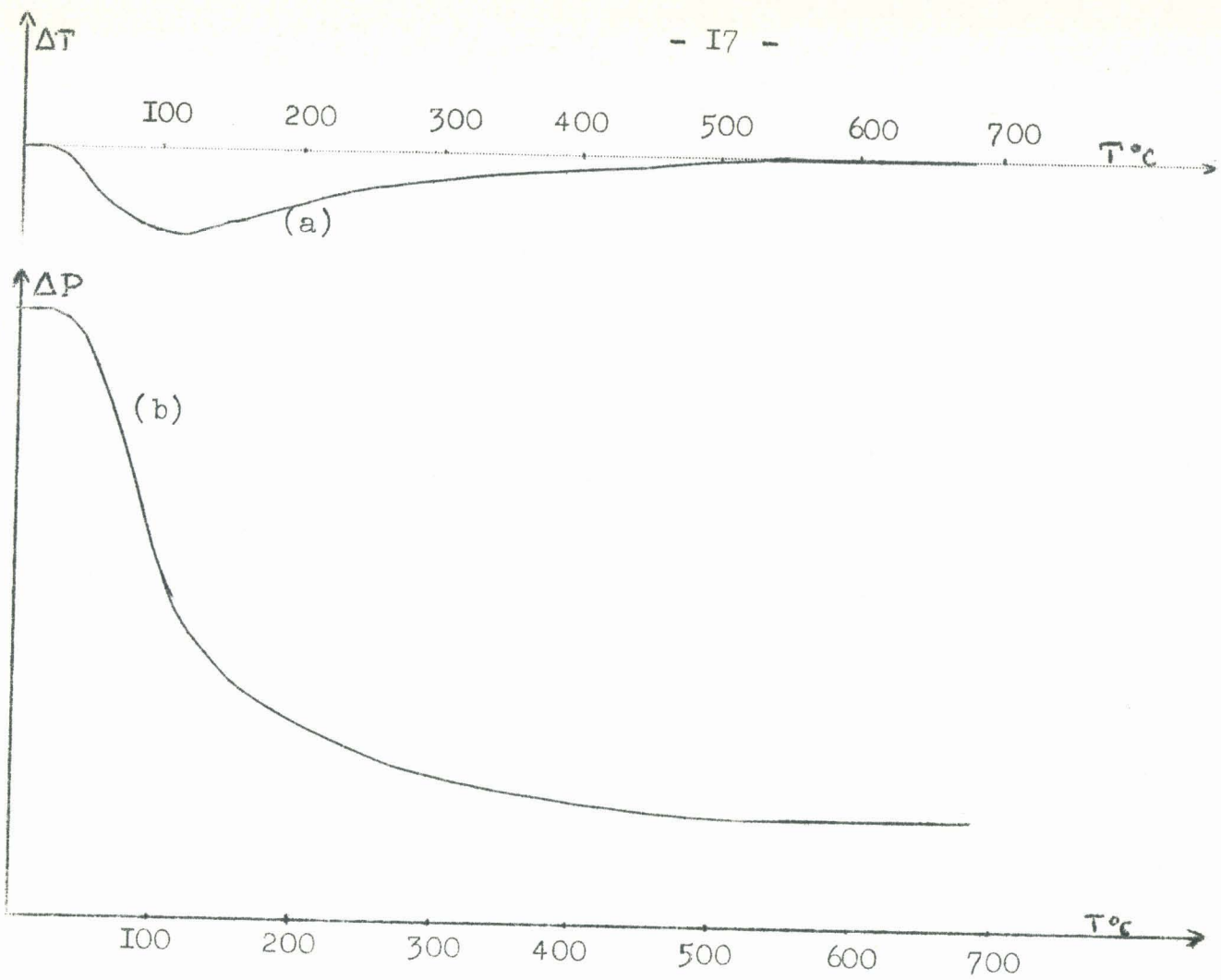
mêmes paramètres :

$$a = b = 7,229$$

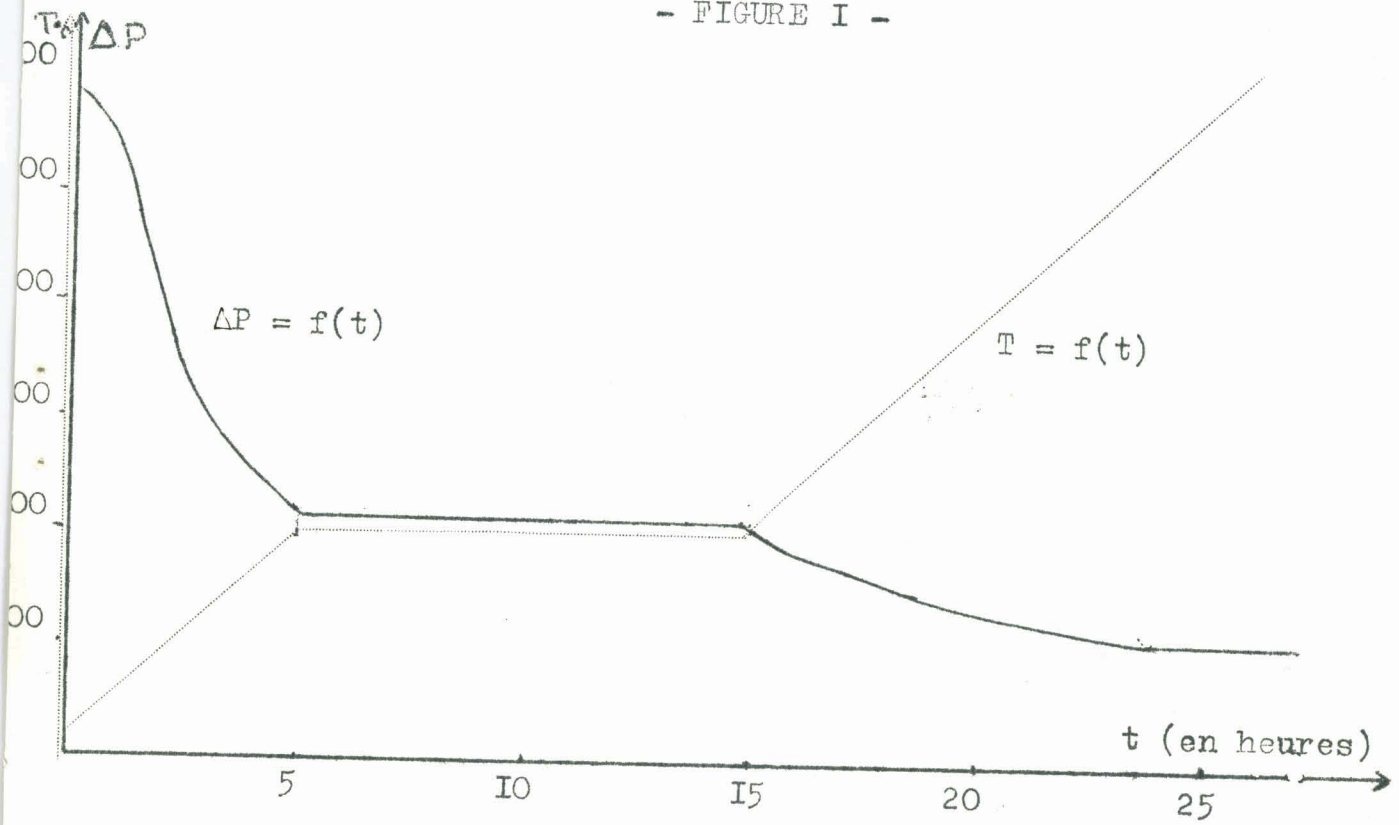
$$c = 6,281$$

A 100° C il reste environ 2 % d'eau et pour obtenir  $\text{CrO}_4\text{Ca}$  anhydre il est indispensable de chauffer jusqu'à 525° C ; on aurait pu croire en effet , que le maintien à une température supérieure à 100° C (200° C par exemple) conduirait à une déshydratation complète . En maintenant , lors d'une analyse thermopondérale , la température à 200° C , nous n'enregistrons pas de variation de poids (Figure 2) . D'autre part , le phénomène n'est pas réversible . En effet , le chromate de calcium calciné à 600° C s'il est mis dans l'eau ne reprend pas l'eau qu'il a perdu et ceci bien que le contact solide liquide soit assuré par agitation continue . En effet , après 60 jours de contact , le composé étudié à l'analyse thermopondérale ne révèle aucune perte de poids par élévation de la température . Le chromate de calcium ne s'est donc pas rehydraté .

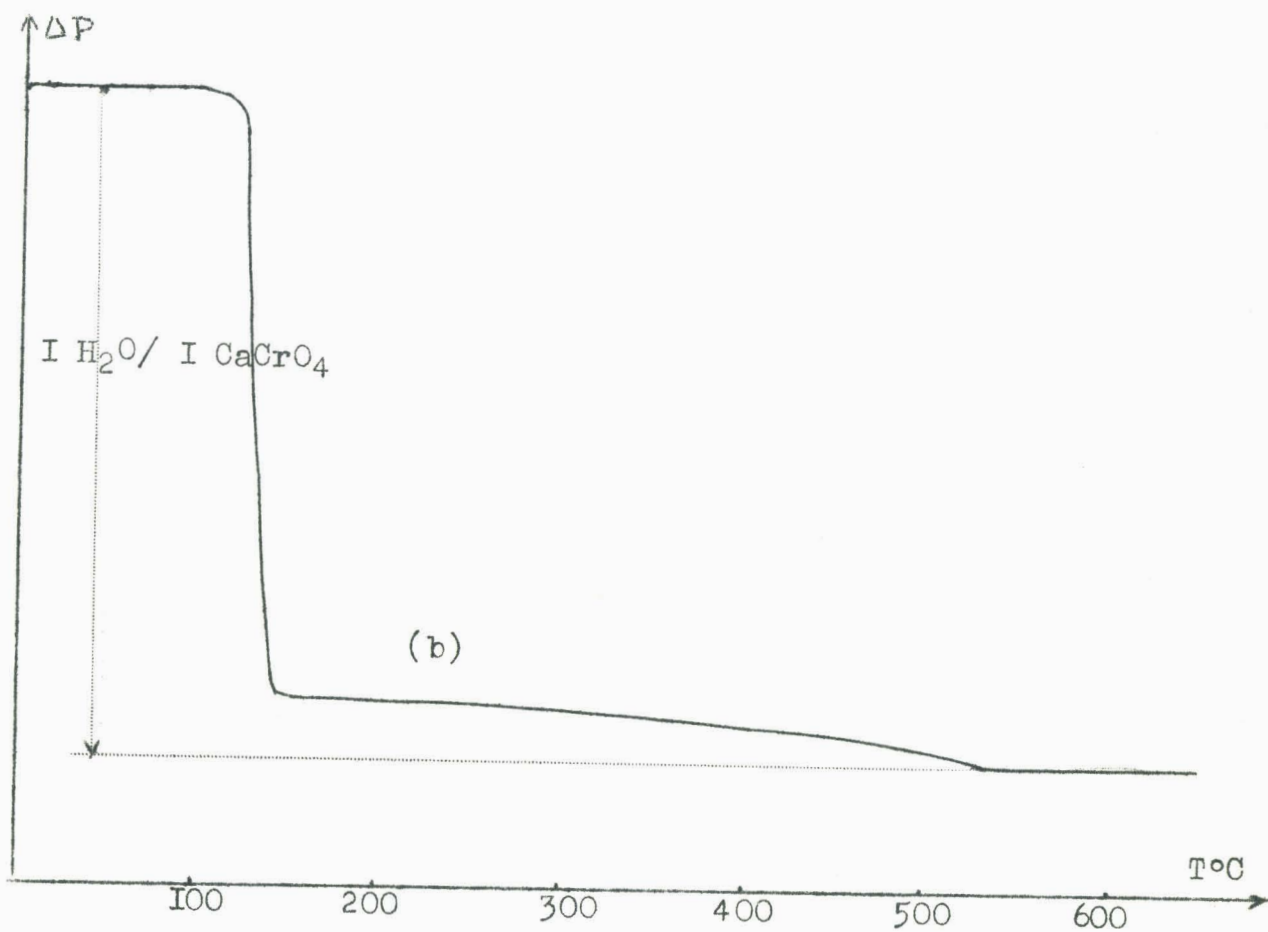
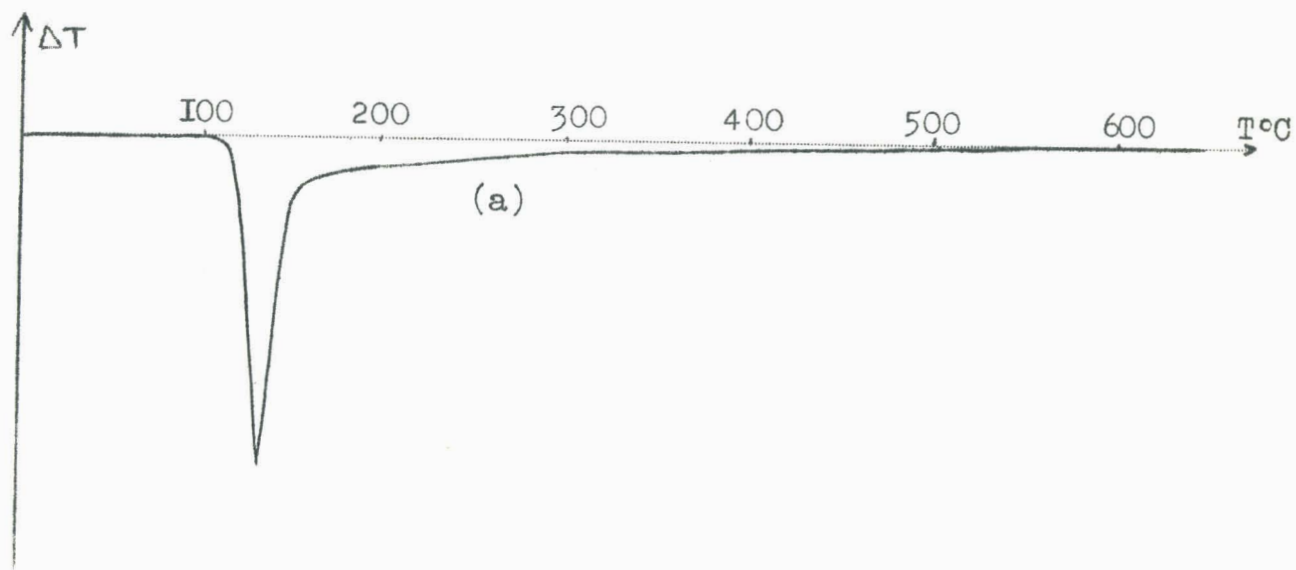
Il semblerait que le chromate de calcium précipité soit lié à une certaine quantité d'eau bien que celle-ci ne fasse pas partie intégrante de la molécule . Il était intéressant de vérifier si ce phénomène existe lorsque le chromate de calcium est obtenu par calcination d'un hydrate défini . C'est dans ce but que nous avons étudié le chromate de calcium monohydraté .



- FIGURE I -



- FIGURE 2 -



- FIGURE 3 -

β) Etude du composé  $\text{CrO}^4\text{Ca H}^2\text{O}$

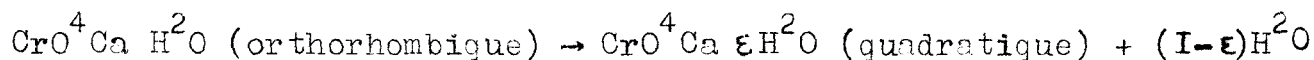
Le monohydrate est obtenu par cristallisation à 70° C d'une solution de chromate de calcium . L'hydrate  $\text{CaCrO}^4 \text{H}^2\text{O}$  est identifié par diffraction X : il cristallise dans le système orthorhombique avec les paramètres suivants :

$$a = 7,99$$

$$b = 12,77$$

$$c = 8,11$$

L'analyse thermique différentielle et l'analyse thermopondérale permettent de suivre l'évolution de l'hydrate (Figure 3 - a - b) . De 116° C à 146° C nous sommes en présence de la transformation :



A 146° C la transformation est complète . En effet , l'étude par diffraction X montre uniquement le composé  $\text{CrO}^4\text{Ca}$  .Cependant , il faut atteindre encore 525° C pour que le départ d'eau soit complet . Comme dans le cas de  $\text{CaCrO}_4$  précipité , les cristaux quadratiques de  $\text{CaCrO}_4$  qui sont en présence d'eau au moment de leur formation en retiennent une certaine quantité .

b) Généralisation aux chromates de strontium et de baryum

Les chromates de strontium et de baryum montrent les mêmes phénomènes .Cependant on constate une diminution de la température à laquelle le chromate vraiment anhydre est obtenu : chromate de strontium 410° C , chromate de baryum : 300° C .



c) Interprétation des résultats

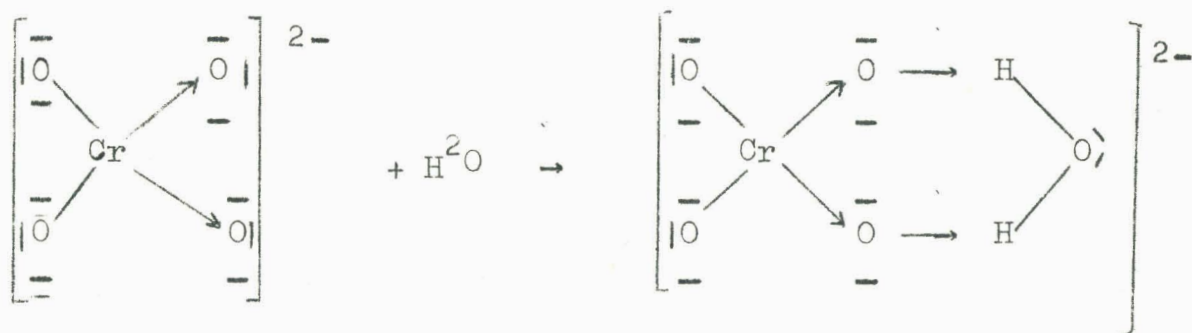
L'eau contenue dans  $\text{CrO}_4^{4-}\text{Ca}$  n'est pas de l'eau de constitution proprement dite . On pourrait penser que les molécules d'eau sont adsorbées superficiellement . En effet , les chromates sont à l'état de poudres présentant une grande surface . Or , il existe à la surface des solides un champ électrique susceptible d'attirer les molécules polaires et en particulier l'eau . Ainsi il se formerait une couche plus ou moins complète de molécules d'eau ce qui expliquerait les variations observées de la teneur en eau d'une préparation à l'autre . Vraisemblablement nous sommes en présence d'un phénomène de surface mais il est peu probable que les liaisons soient uniquement physiques . En effet , l'adsorption physique est un phénomène de basse température et les liaisons sont extrêmement faibles . Or , le départ de l'eau nécessite une élévation de température importante ; il pourrait donc y avoir une liaison par électrons à la surface du solide entre une molécule d'eau et une molécule de chromate . L'eau serait alors **adsorbée chimiquement** ou "chimisorbée" . Des considérations thermodynamiques montrent que la liaison des molécules chimisorbées est en général 10 à 20 fois plus importante que la liaison des molécules adsorbées physiquement ce qui expliquerait la nécessité d'une élévation de la température pour éliminer la totalité de l'eau .

L'eau se lie-t-elle à l'anion ou au cation ?

Une molécule d'eau peut se lier à l'anion par liaison hydrogène au cation lorsque l'oxygène de l'eau joue le rôle de donneur vis à vis

du cation .

L'anion  $(\text{CrO}_4)^{2-}$  est identique à  $(\text{SO}_4)^{2-}$  . Or  $(\text{SO}_4)^{2-}$  pourrait donner avec l'eau un anneau coordonné par liaison hydrogène (20) . Peut-on étendre cette hypothèse au chromate dans le cas de l'eau chimisorbée ? Nous aurions le schéma suivant :



Dans ce cas les 3 chromates alcalinoterreux seraient obtenus anhydres à la même température ou presque ; or nous constatons un abaissement de la température de déshydratation ; il est probable que la molécule d'eau se lie au cation alcalinoterreux :



Cette hypothèse explique bien lorsqu'on envisage les chromates de Ca , Sr , Ba la diminution de la température de déshydratation . En effet , lorsqu'on passe du Ca au Sr et au Ba , le noyau s'entoure d'une couche électronique supplémentaire , le rayon augmente par effet écran , la force électroattractive du cation diminue : la liaison s'affaiblit donc .

Nous avons vu que cette eau chimisorbée ne modifie pas les constantes cristallographiques des chromates puisque c'est un phénomène de surface , par contre , nous allons voir qu'elle modifie leurs propriétés physiques et en particulier la solubilité et la vitesse de dissolution dans l'eau .

d) Influence de "l'eau chimisorbée" par le chromate de calcium sur la solubilité et la vitesse de dissolution dans l'eau .

α) Vitesse de dissolution

Les essais sont effectués en utilisant de l'eau distillée et du chromate de calcium précipité qui est soit séché à l'air , soit calciné à 600° C . Le chromate de calcium et l'eau sont introduits dans un vase hermétiquement clos . L'agitation est assurée par un agitateur électromagnétique .

Les résultats sont exprimés par les valeurs portées dans les tableaux 2 et 3 qui nous ont permis de tracer les courbes représentant la variation du poids dissous en fonction de temps -figure 4- . Les poids sont rapportés à  $\text{CrO}_4^{4-}\text{Ca}$  pur et sec et 1 litre de solution à 20°C.

CONCLUSION

La vitesse de dissolution dans l'eau du chromate de calcium précipité séché à l'air est plus grande que celle du chromate préalablement calciné à 600° C . Cependant dans les deux cas elle est extrêmement lente ; en effet 40 à 60 jours sont nécessaires pour atteindre l'équilibre .



TABLEAU 2

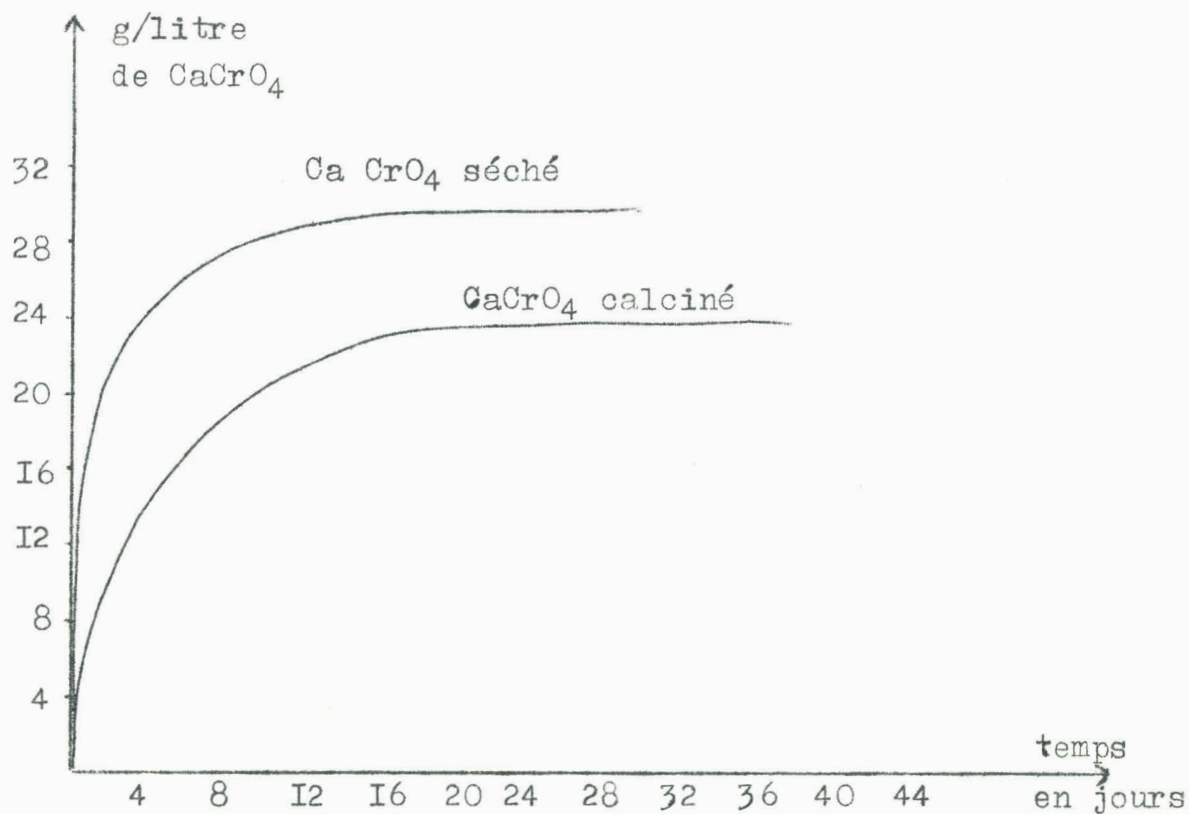
CHROMATE DE CALCIUM SECHE A L'AIR

Temps	I H 30	3 H	I Jour	2 J	3 J	4 J
$\text{CrO}^4\text{Ca}$ g/litre	I2,60	I4,40	20,20	2I,80	22,75	23,60
Temps	6	8	IO	I2	I4	I6
$\text{CrO}^4\text{Ca}$ g/litre	24,75	25,65	26,30	26,95	27,25	27,40
Temps	I8	20	25	30	35	45
$\text{CrO}^4\text{Ca}$ g/litre	27,65	27,80	27,83	27,85	27,85	27,85

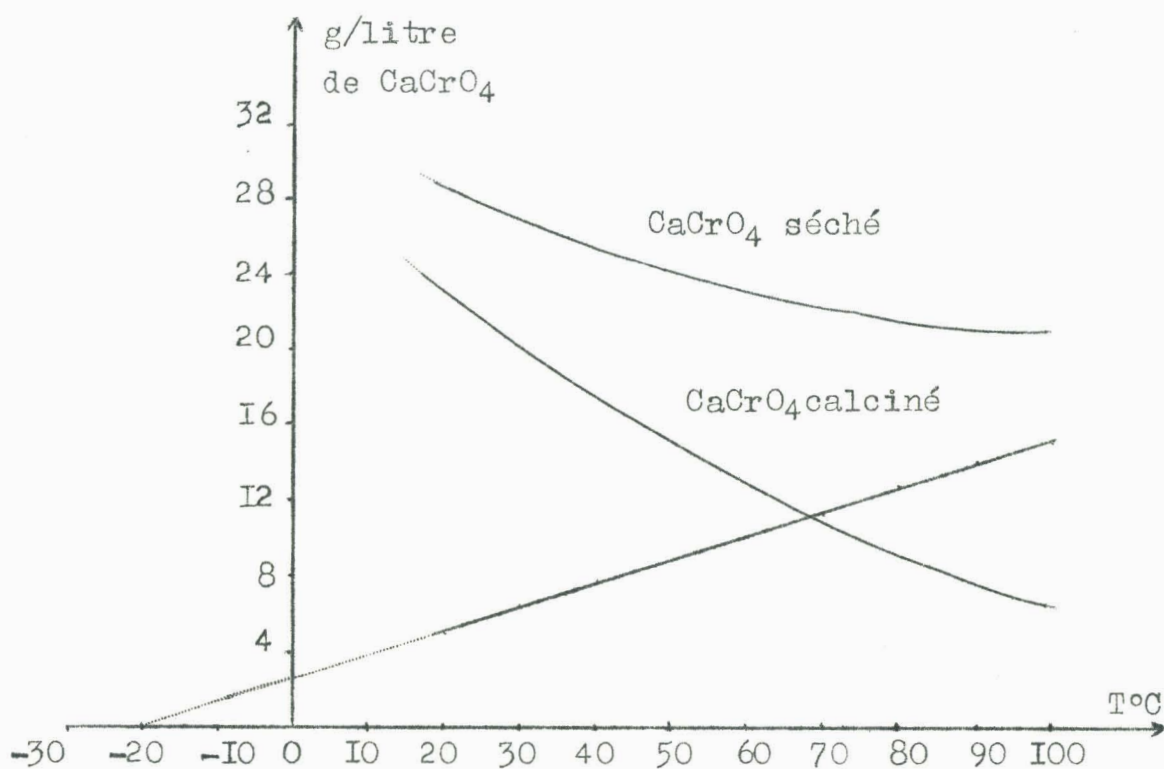
TABLEAU 3

CHROMATE DE CALCIUM CALCINE A 600° C

Temps en jours	2	4	6	8	IO	II	I5
$\text{CrO}^4\text{Ca}$ g/litre	IO,82	I4,33	I6,80	I8,75	20,I7	20,80	22,45
Temps en jours	20	25	30	35	40	60	65
$\text{CrO}^4\text{Ca}$ g/litre	23,25	23,62	23,80	23,87	23,90	23,90	23,90



- FIGURE 4 -





La solution saturée à 20° C contient :

27,85 g/litre de  $\text{CrO}^4\text{Ca}$  dans le premier cas  
et 23,90 g/litre de  $\text{CrO}^4\text{Ca}$  dans le deuxième cas .

Après 60 jours au contact de l'eau le chromate de calcium , qui avait été préalablement porté à 600° C , ne s'est pas réhydraté .

3) Variation de la solubilité avec la température

La variation de solubilité est étudiée dans un thermostat , chauffé électriquement , avec bain d'huile de paraffine et agitation continue . La régulation de la température est assurée par un "bilame" Deux thermomètres plongent respectivement dans le bain et dans la solution : ils doivent indiquer la même température .

Les résultats sont exprimés en grammes de  $\text{CrO}^4\text{Ca}$  pur par litre de solution dans le tableau 4 : chromate séché à l'air et le tableau 5 : chromate calciné à 600° C . Les courbes correspondantes -Figure 5 - montrent la variation de la solubilité avec la température .

TABEAU 4

$\text{CrO}^4\text{Ca}$  précipité séché

Température ° C	20°10	40°15	60°	80°20	100°
$\text{CrO}^4\text{Ca}$ g/litre	27,85	25,45	23,18	21,90	21,35

TABLEAU 5

$\text{CrO}_4^{4-}\text{Ca}$  calciné à  $600^\circ$

Température en $^\circ\text{C}$	$20^\circ\text{I}0$	$40^\circ05$	$60^\circ\text{I}5$	$80^\circ20$	$100^\circ$
$\text{CrO}_4^{4-}\text{Ca}$ g/litre	23,90	17,75	13,05	9,30	6,65

Interprétation des résultats et conclusion

La solubilité du chromate de calcium diminue lorsque la température s'élève, mais cette diminution est plus importante pour le chromate de calcium calciné à  $600^\circ\text{C}$ . La différence de solubilité est une fonction linéaire de la température (courbe c Figure 5). . . En admettant que la différence de solubilité reste linéaire pour des températures inférieures à  $20^\circ\text{C}$ , l'extrapolation vers les basses températures montre que cette droite coupe l'axe des températures à  $-20^\circ\text{C}$ . Il existerait une température  $T_0 = 20^\circ\text{C}$  à laquelle la chimisorption de l'eau par le chromate de calcium s'annulerait. Dans ces conditions le chromate de calcium précipité à  $-20^\circ\text{C}$  serait anhydre. La vérification expérimentale n'est pas réalisable car il y a cristallisation de glace ou de chromate de sodium hydraté. Cependant, théoriquement cette hypothèse peut être retenue. En effet, le phénomène de chimisorption ne débute qu'à partir d'une température  $T_0$  qui est la température de transition entre l'adsorption physique et l'adsorption activée. Cette remarque confirmerait la présence d'eau chimisorbée.

## 2°) EVOLUTION THERMIQUE DES CHROMATES ALCALINOTERREUX " CALCINES "

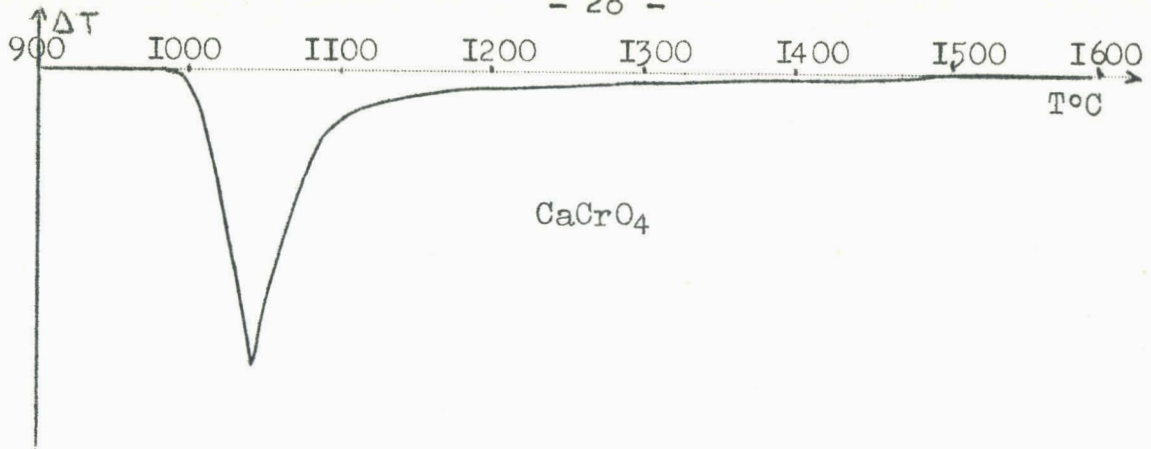
Cette étude est faite , entre 20° C et 1600° C , à l'aide de l'analyse thermique différentielle . Le contrôle des composés est effectué par l'analyse chimique et par diffraction X .

### a) Chromate de calcium

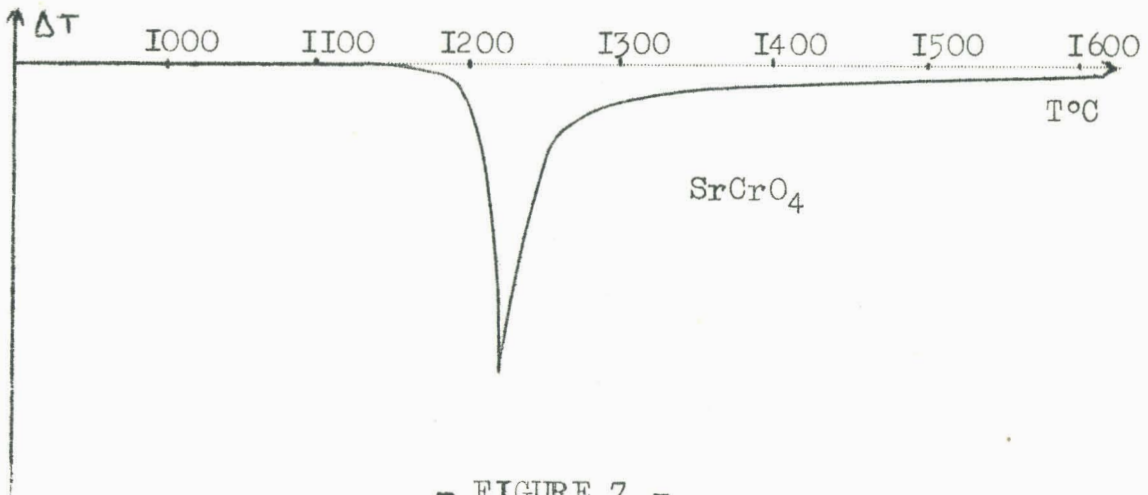
La courbe d'analyse thermique différentielle - Figure 6 - révèle l'existence d'une anomalie qui débute à 1000° C atteint son maximum à 1040° C , décroît très rapidement jusque vers 1096° C et ensuite diminue très lentement en fonction de la température . Nous sommes en présence de deux phénomènes :

- A 1000° C fusion du chromate de calcium qui est un phénomène réversible et qui peut être observé directement .

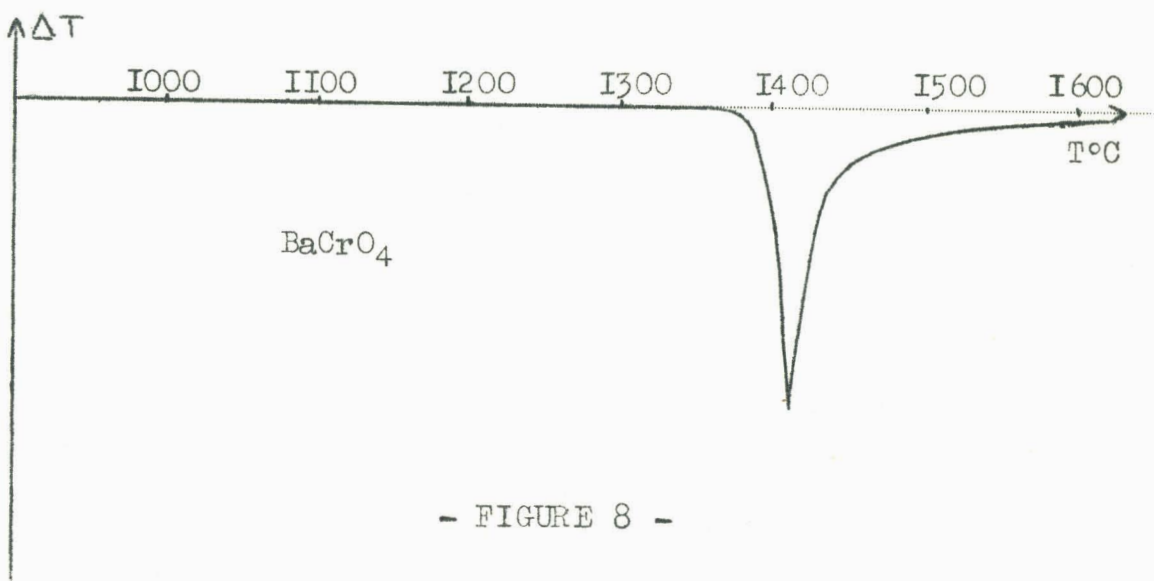
- Au delà de 1000° C le chromate fondu se décompose pour former du chromite de calcium . Cette réaction d'abord rapide se ralentit et il faut atteindre 1500° C pour que le chromate soit complètement décomposé . L'étude par diffraction X d'une série de composés obtenus par calcination du chromate de calcium de 1000° C à 1500° C montre que les raies correspondant à  $\text{CrO}^4\text{Ca}$  s'affaiblissent progressivement tandis qu'apparaissent et s'intensifient les raies correspondant au chromite . Nous n'avons observé aucun déplacement des raies de diffraction qui montreraient la présence de solutions solides , ni la présence d'autres raies indiquant de nouvelles phases . De nombreux auteurs ont décrit des composés intermédiaires de formule générale



- FIGURE 6 -



- FIGURE 7 -



- FIGURE 8 -



$(Cr^{2O^3})^x$  ,  $(CrO^3)^y$  ,  $(CaO)^z$  qui , d'après WATSON (14) , ne seraient pas des composés définis mais une série de solutions solides . Les diagrammes X nous permettent de rejeter cette hypothèse .

b) Généralisation aux chromates de strontium et de baryum

L'analyse thermique différentielle effectuée sur les chromates de strontium et de baryum calcinés à  $600^{\circ} C$  permet d'enregistrer des phénomènes analogues à ceux donnés par le chromate de calcium .

Pour le chromate de strontium - Figure 7 - l'évolution débute à  $1190^{\circ} C$  atteint son maximum à  $1220^{\circ} C$  , se ralentit mais ne se termine qu'à très haute température . Dans le cas du chromate de baryum - Figure 8 - le phénomène endothermique débute à  $1380^{\circ} C$  se développe jusqu'à  $1410^{\circ} C$  puis s'atténue jusqu'à  $1440^{\circ} C$  : l'évolution n'est pas terminée à  $1600^{\circ} C$  .

L'interprétation des résultats se fait comme dans le cas du chromate de calcium .

Après fusion , les chromates alcalinoterreux se décomposent pour former les chromites correspondants . La vitesse de la réaction décroît rapidement et la décomposition n'est totale qu'à très haute température .

CONCLUSION

L'étude de l'évolution thermique des chromates alcalinoterreux obtenus par double décomposition , a permis de mettre en évidence l'existence d'eau chimisorbée à la surface du solide , eau liée



vraisemblablement aux atomes du métal alcalinoterreux . Cette eau modifie les propriétés physiques des chromates , en particulier la solubilité et la vitesse de dissolution dans l'eau (cas du chromate de calcium) . Cette eau ne fait pas varier les constantes cristallographiques des chromates .

Le chromate de calcium cristallise dans le système quadratique les paramètres de la maille élémentaire sont :

$$a = b = 7,229 \quad , \quad c = 6,281 \quad , \quad c/a = 0,869$$

Les chromates de calcium , strontium et baryum ne perdent leur eau chimisorbée qu'à 525° C , 410° C et 300° C . Calcinés à ces températures et remis au contact de l'eau celle-ci n'est plus "chimisorbée" : le phénomène n'est pas réversible .

Leurs points de fusion respectifs sont : 1000° C , 1190° C et 1380° C . Ils se décomposent à partir de ces températures pour former les chromites correspondants . La vitesse de la réaction décroît rapidement et la décomposition n'est totale qu'à très haute température . Nous notons une élévation de la température de décomposition des bichromates de calcium , strontium et baryum . La stabilité croît donc dans le même sens , comme pour les sulfates alcalinoterreux .

B. - PREPARATION DES CHROMATES ALCALINOTERREUX PAR VOIE SECHE

Le but de cette étude est la recherche des conditions optima de préparation du chromate de calcium , de baryum et de strontium à partir du minerai de chrome : "la chromite" . Dans un premier paragraphe, nous examinerons l'action de CaO sur  $Cr^{2O3}$  , étude qui facilitera nos recherches .

I. OXYDATION THERMIQUE DES MELANGES : " $x Cr^{2O3} + y CaO$ "

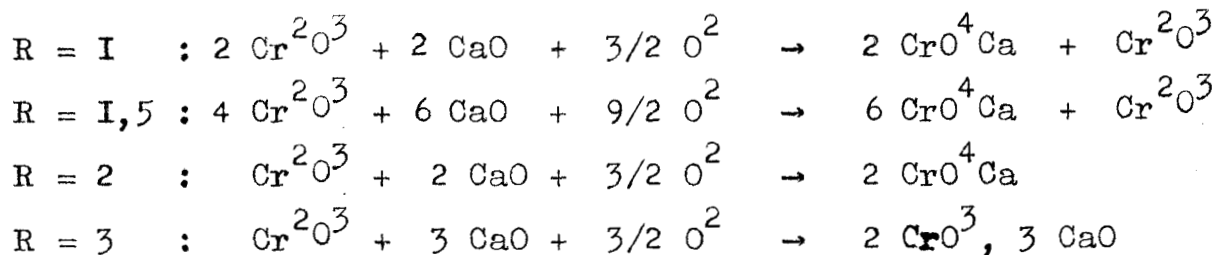
Pour étudier l'oxydation thermique de l'oxyde de chrome en présence d'oxyde de calcium , nous avons utilisé de la chaux en poudre R.P. (Prolabo) et du sesquioxyde de chrome préparé par calcination de l'hydroxyde précipité .

Nous avons effectué des mélanges dont le rapport moléculaire  $R = CaO / Cr^{2O3}$  est égal à :

I            -            I,5            -            2            et 3

Les composés sont intimement mélangés et chauffés à 900° C dans un courant d'air (la température de "cuisson" doit être inférieure à la température de décomposition du chromate de calcium) . Après 24 heures de chauffe , le mélange est broyé au mortier d'agate afin de l'homogénéiser . La progression de l'oxydation est contrôlée par diffraction X . Cette opération est répétée 15 à 20 fois afin d'obtenir un diagramme X dont l'aspect ne change plus . Le dépouillement des

clichés de rayons X permet de donner le processus d'oxydation thermique de  $\text{Cr}^{2}\text{O}^3$  en présence de CaO :



Ce processus confirme celui publié par VASENINE (6)

## II. - PREPARATION DU CHROMATE DE CALCIUM A PARTIR DE CHROMITE NATURELLE

+ OXYDE DE CALCIUM

La complexité des mélanges ne nous permet pas de faire de contrôle par des méthodes physiques (Rayons X , analyse thermique différentielle) . L'analyse chimique sera seule mise à contribution pour étudier le processus de formation des chromates .

Afin d'avoir des résultats reproductibles , nos recherches seront effectuées avec le même minerai : chromite dite "Riche de Tiebaghi " , ayant la composition pondérale suivante :

$\text{Cr}^{2}\text{O}^3$	.....52,00 %
$\text{SiO}^2$	..... 4,14
$\text{Al}^{2}\text{O}^3$	.....11,06
FeO	.....12,32

Fe libre : traces (provenant des broyeurs)

MgO	.....	18,54
MnO	.....	0,22
TiO <sup>2</sup>	.....	0,12
CaO	.....	0,00
P <sup>2</sup> O <sup>5</sup>	.....	0,00

Refus tamis n° 200 (AFNOR module 20) = 22,4 %

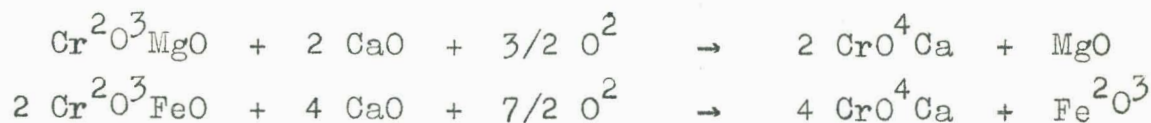
L'analyse de ce minerai montre que le fer est en quantité insuffisante pour former le composé Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup>FeO. En réalité nous sommes en présence d'une solution solide du type :



Afin de simplifier l'écriture des réactions, nous considérerons le minerai comme un mélange : de chromites de fer et de magnésium en solution solide et de gangue.

a) Réaction - but de l'étude

La réaction globale du procédé est la suivante :



Nous sommes en présence de trois phénomènes concomitants :

- dislocation du spinelle avec formation de Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup> x CaO
- oxydation des composés Cr<sup>2</sup>O<sup>3</sup> x CaO en chromate de calcium
- oxydation du fer en Fe<sup>2</sup>O<sup>3</sup>

Nous nous proposons de trouver un mélange idéal :



Chromite + chaux (CaO ou  $\text{CO}_3\text{Ca}$ ) + adjuvants

afin qu'après oxydation thermique , la chromite soit totalement décomposée et que le rendement d'oxydation de  $\text{Cr}^{3+}$  en  $\text{Cr}^{6+}$  soit le plus élevé possible . Nous devons donc déterminer :

- la composition du mélange
- la composition de la phase gazeuse
- la température de "chauffage"
- le temps de réaction

b) Détails opératoires

Préparation des mélanges . Les produits mélangés au mortier sont introduits dans un flacon avec des billes de verre . Le flacon , placé horizontalement , est soumis à une double rotation : une rotation autour de son axe de symétrie et une rotation excentrique . Ainsi , on obtient une homogénéité parfaite au bout de 2 heures .

La " cuisson " est effectuée dans un four électrique à résistance qui permet de travailler dans la zone de température  $20^\circ\text{C}$ - $900^\circ\text{C}$  avec régulateur de température (pyromètre Chevenard) et dans un four à baguettes pour les températures supérieures . Le contrôle de la température est effectué à l'aide d'un couple Pt/Pt-Rh . Les essais sont effectués dans une capsule en platine permettant de traiter environ 10 g du mélange .

Un courant d'air sec (séchage sur chlorure de calcium et acide sulfurique concentré avec arrêt du brouillard sulfurique) est envoyé

dans le tube laboratoire (tube en porcelaine étanche) en régime turbulent . Le nombre de Reynolds est de 40.000 , donc dix fois supérieur à la limite : régime transitoire - régime turbulent .

c) Analyse des masses cuites

Les "masses oxydées" sont caractérisées par :

$R_o$  = rendement d'oxydation

$R_I$  = rendement de décomposition de la chromite

$R_o$  = pourcentage de chrome qui se trouve à l'état " $Cr^{6+}$ " par rapport au chrome total .

$R_I$  = pourcentage de chrome à l'état " $Cr^{6+}$ " et à l'état " $Cr^{3+}$ " autre que le composé  $Cr^{2O_3}FeO$  : c'est le chrome des chromites de calcium et des complexes  $(CrO_3)_x (Al^{2O_3})_y$  (alcali) , attaqué par l'acide chlorhydrique .

Le chrome à l'état de  $Cr^{6+}$  et  $Cr^{3+}$  ( $Cr^{3+}$  autre que  $Cr^{2O_3}FeO$ ) est solubilisé dans l'acide chlorhydrique dilué , le dosage direct de  $Cr^{6+}$  et le dosage de  $Cr^{6+}$  et  $Cr^{3+}$  après oxydation de  $Cr^{3+}$  en  $Cr^{6+}$  sont effectués par volumétrie à l'aide d'une solution de sel ferreux en présence de diphénylamine sulfonée .

Le chrome total est obtenu par attaque du mélange par le peroxyde de sodium fondu dans un creuset de nickel .

Tous les dosages sont effectués en double .

Nous allons exposer les différents essais montrant l'influence:

- de la composition du mélange
- de la température de "cuisson"
- d'adjuvants

## I°) COMPOSITION DU MELANGE

Nous appellerons "alcali en quantité théorique", l'alcali nécessaire pour neutraliser tous les oxydes acides en obtenant les composés simples suivants :  $\text{CrO}^3\text{CaO}$  ,  $\text{Fe}^2\text{O}^3\text{CaO}$  ,  $\text{SiO}^2\text{CaO}$  ,  $\text{Al}^2\text{O}^3\text{CaO}$  ,  $\text{TiO}^2\text{CaO}$  , ce qui représente 0,961 moles de chaux pour 100 grammes de chromite . En réalité les composés obtenus sont plus complexes et dépendent des conditions opératoires (formation de  $\text{SiO}^2 \times \text{CaO}$  ,  $\text{Al}^2\text{O}^3 \text{ y } \text{CaO}$  , silicoaluminates ...)

Le calcium sera introduit soit à l'état de  $\text{CaO}$  , de  $\text{Ca(OH)}^2$  ou de  $\text{CO}^3\text{Ca}$  . Cependant , comme on opère généralement à  $1000^\circ \text{C}$  , c'est à l'état de  $\text{CaO}$  que le calcium agit .

### a) Influence du pourcentage de calcium

La cinétique des réactions est étudiée à  $1000^\circ \text{C}$

I) Composition des mélanges étudiés . Nous considérerons les 3 mélanges suivants :

- Mélange I : 1 Ca pour 1 Cr , soit un défaut de calcium de 28,7 % sur la quantité théorique .
- Mélange II : la quantité théorique
- Mélange III : 1 Ca pour 1 atome d'élément qui donne un oxyde acide (Cr , Si , Al , Fe , Ti) , soit un excès de 20,4 %



sur la quantité théorique .

Le calcium est introduit à l'état de carbonate précipité ( $\text{CO}_3\text{Ca}$  Prolabo) .

2) Résultats (Figure 9) . Les courbes : Figure 9 représentent les résultats . En abscisse, nous avons porté les temps de contact , et , en ordonnée , le rendement  $R_0$  ou  $R_I$  . Les rendements  $R_0$  et  $R_I$  croissent rapidement pendant les trois premières heures ; ensuite , ils tendent vers une limite . Les réactions sont pratiquement terminées au bout de 12 à 15 heures .

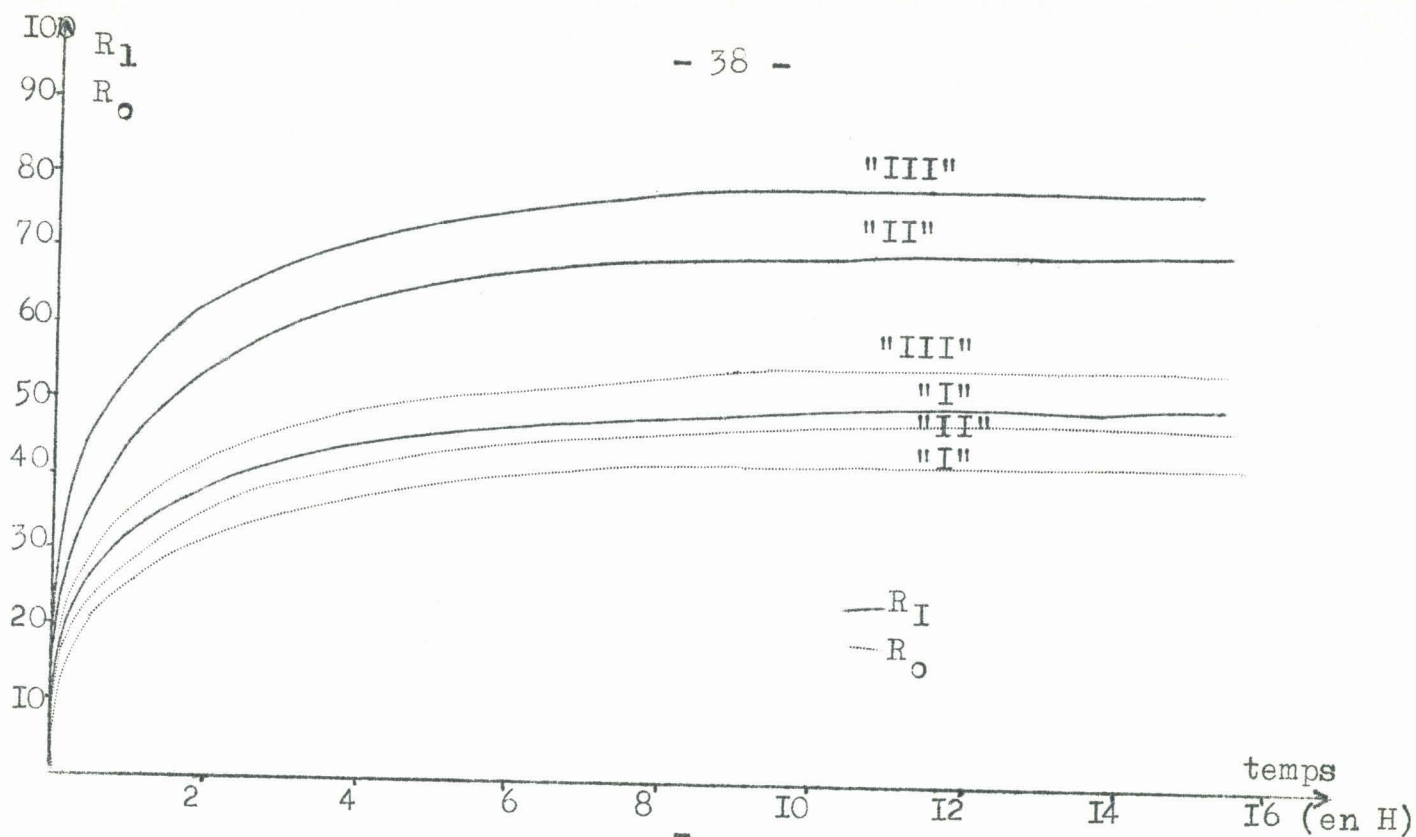
Le tableau 6 donne les résultats obtenus après 1 heure et 10 heures de contact .

TABLEAU 6

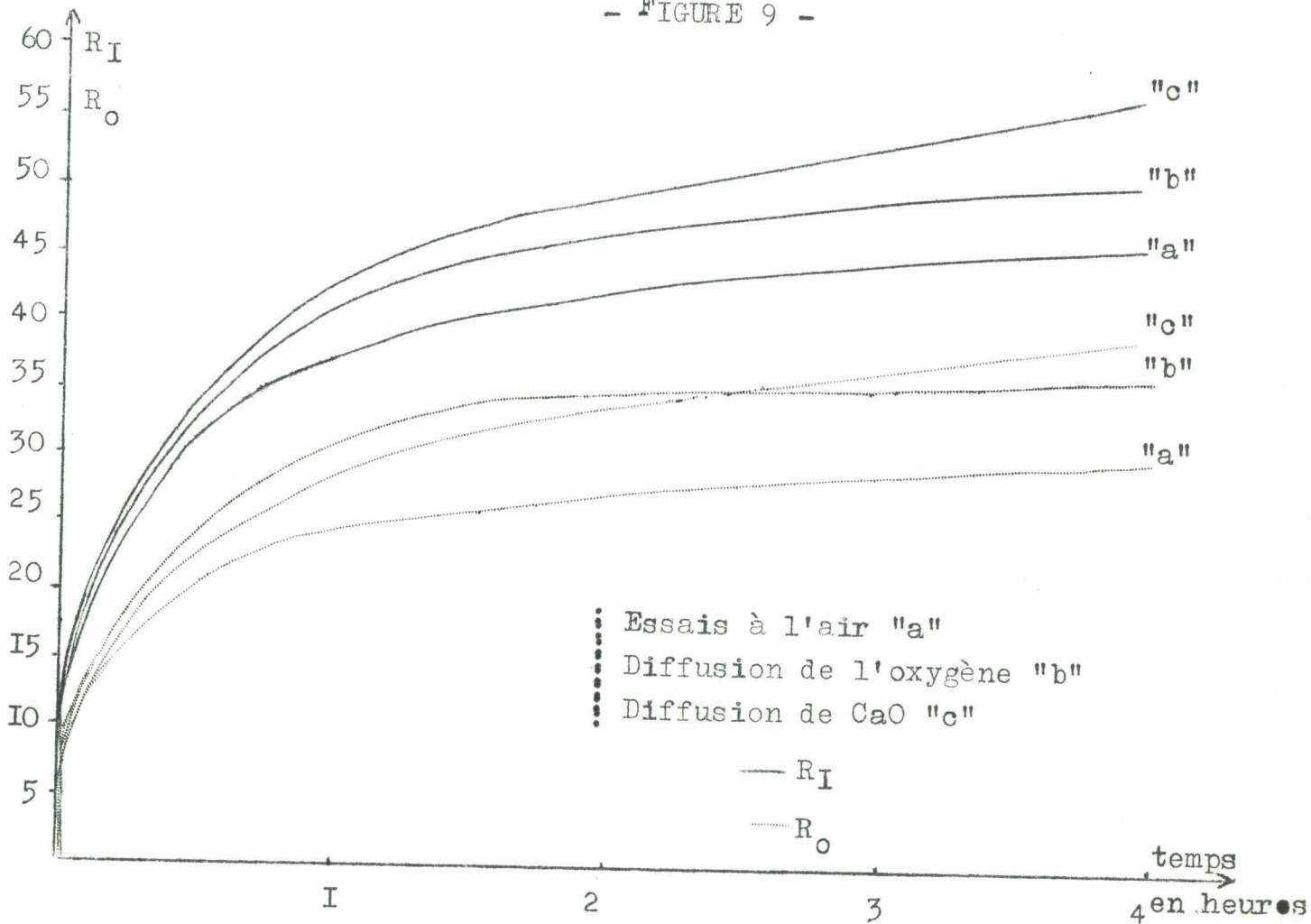
Temps de contact	1 Heure		10 Heures	
	$R_0$	$R_I$	$R_0$	$R_I$
Mélange I	26,00	30,20	42,75	49,45
Mélange II	28,35	45,15	48,65	70,75
Mélange III	34,35	55,10	55,25	79,55

On constate que les rendements de décomposition de la chromite ( $R_I$ ) et d'oxydation en chromate ( $R_0$ ) sont proportionnels à la quantité de chaux ajoutée ; cependant  $R_0$  croît moins vite que  $R_I$  ce qui





- FIGURE 9 -



Essais à l'air "a"  
Diffusion de l'oxygène "b"  
Diffusion de CaO "c"

- FIGURE 10 -

nous permet de supposer :

- une mauvaise diffusion de la chaux
- une mauvaise diffusion de l'oxygène

b) Mise en évidence de la mauvaise diffusion de la chaux et de l'oxygène . (Figure IO)

La cinétique des réactions est étudiée à 1000° C sur le mélange chromite - CaO en quantité théorique .

I. Dans une première série d'essais , nous remplaçons l'air par un courant " d'oxygène pur " .

Pendant les deux premières heures , nous notons une augmentation progressive du rendement d'oxydation  $R_o$  par rapport au traitement par l'air . Ensuite , la diffusion de l'oxygène ne semble plus jouer beaucoup et les deux courbes  $R_o = f(T)$  se déplacent parallèlement .

On constate également un accroissement du rendement de décomposition de la chromite  $R_I$ . Ce phénomène est très explicable : en effet, lors de l'oxydation en chromates de certains chromites tel que  $Cr_2O_3$  4 CaO (22) , (23) , il y a libération de CaO qui peut , à son tour , réagir sur  $Cr_2O_3$  FeO . Cependant ,  $R_I$  croît moins vite que  $R_o$  (gain à l'équilibre : 8 %) .

2. La mauvaise diffusion de la chaux est mise en évidence en porphyrisant la masse traitée au mortier d'agate tous les 1/4 d'heure. On constate que  $R_o$  et  $R_I$  augmentent assez rapidement pendant les deux premières heures pour croître ensuite linéairement . Dans la partie

linéaire des courbes , nous avons approximativement les équations suivantes :

$$R_0 = 2,3 t + 30$$

$$R_I = 3,5 t + 42$$

t représente le temps

Si les variations de  $R_0$  et  $R_I$  restaient linéaires , il faudrait dans ces conditions expérimentales , 17 heures pour décomposer toute la chromite et 31 heures pour l'oxyder complètement en chromate , temps qui restent extrêmement longs .

3. Nous aurions intérêt :

- à brasser la masse traitée pendant la " cuisson "
- à avoir des particules très fines pour favoriser la diffusion .

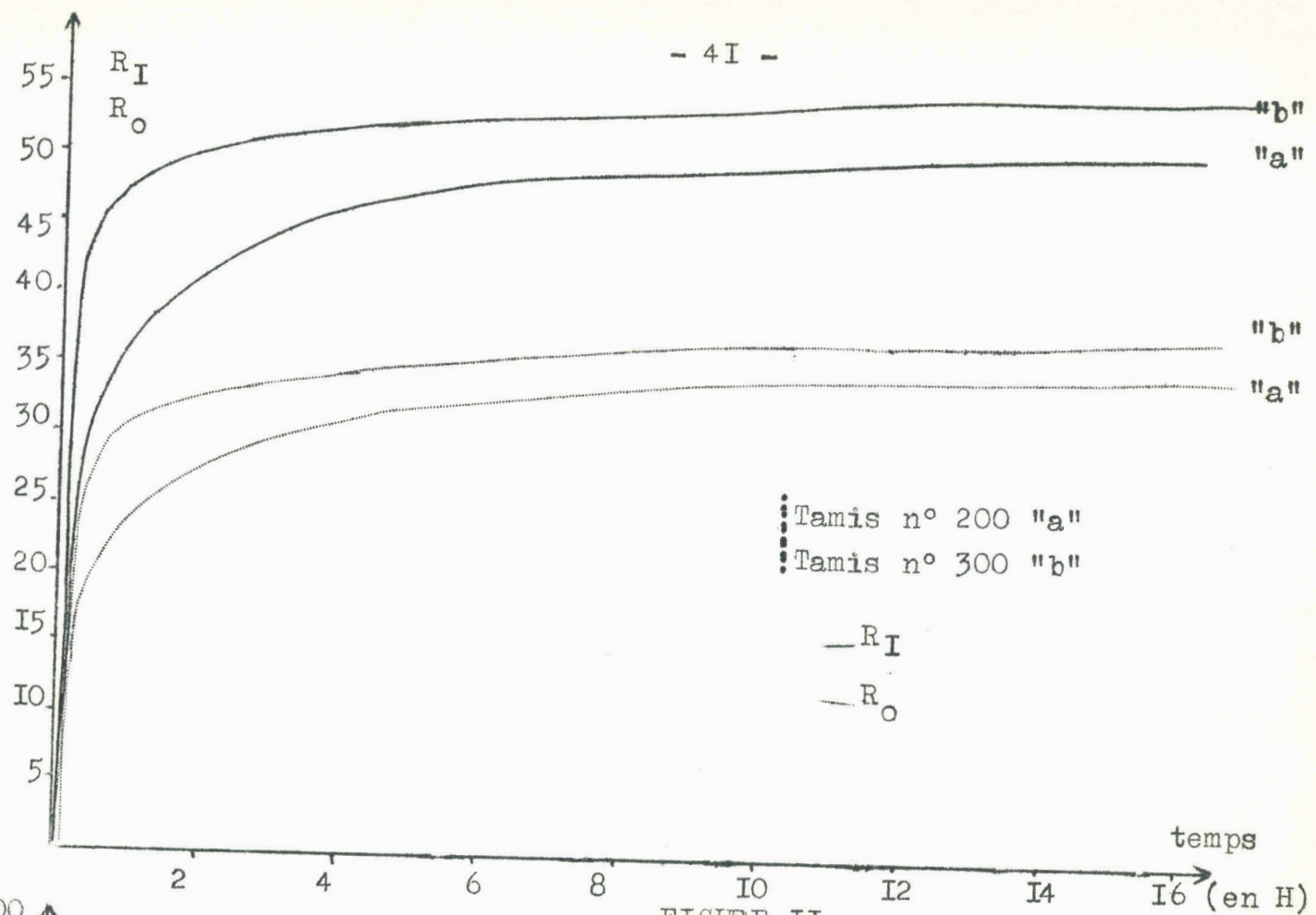
c) Influence de la grosseur des particules

Les essais sont effectués à 1000° C sur un mélange : chromite-CaO en quantité théorique . La chromite et la chaux sont préalablement tamisées au tamis n° 300 .

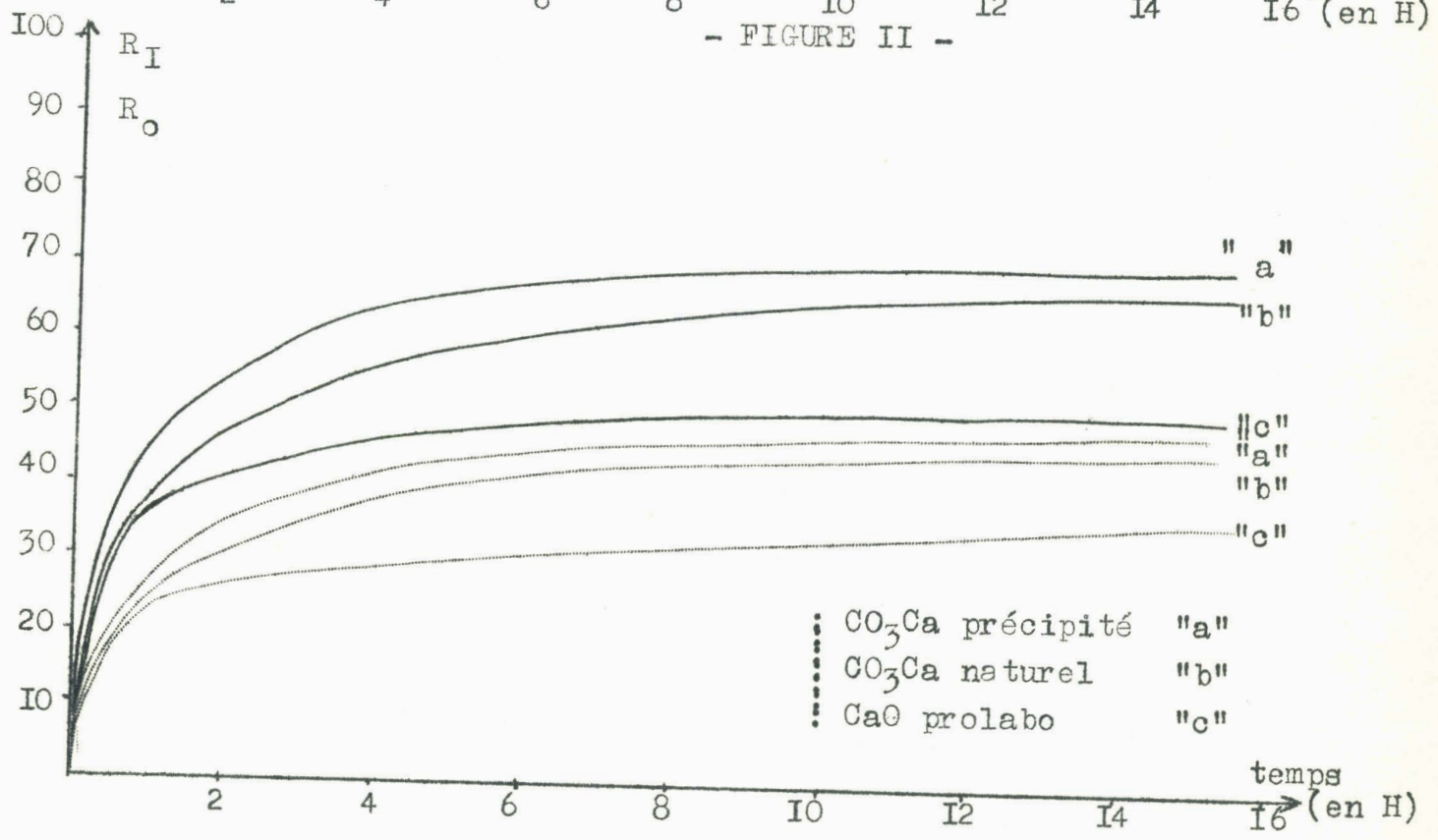
I. Résultats (Figure II) . Nous constatons :

α) en fin de réaction , un gain moyen de 9,50 % sur  $R_0$  et  $R_I$

β) que l'augmentation des rendements est maximum au bout de la première heure : 32 % pour  $R_I$  et 29 % pour  $R_0$  . Le



- FIGURE II -



- FIGURE I2 -



coefficient angulaire de la tangente à la courbe pendant la première heure est très grand . Donc nous enregistrons un gain sérieux sur le temps de contact . La courbe de la variation de  $R_I$  présente une véritable "cassure" au bout d'une heure .

2. Conclusion . Il y a un avantage très net à tamiser les produits au tamis n° 300 car on constate une augmentation remarquable des rendements qui est maximum au bout d'une heure . La finesse des produits traités est telle qu'on ne peut pas espérer les broyer plus finement . Cependant , nous allons voir que nous pouvons indirectement agir sur la grosseur des particules .

d) Comparaison de l'action de  $CaO$  et  $CO^3Ca$

Les essais ont lieu à  $1000^\circ C$  dans un courant d'air sec sur un mélange : chromite - chaux ou carbonate de calcium (précipité ou naturel) en quantité théorique . Les produits sont tamisés au tamis n°200.

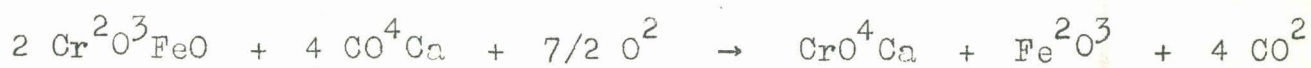
I. Résultats : (Figure I2) . Les rendements obtenus avec le carbonate de calcium précipité sont très supérieurs à ceux enregistrés avec la chaux (à l'équilibre , gain de 37,5 % sur  $R_0$  et de 37 % sur  $R_I$ ) . Le carbonate de calcium qui se décompose à  $900^\circ C$  fait " exploser " la molécule et donne de la chaux très finement divisée, à grande surface douée d'une grande réactivité .

Le carbonate de calcium naturel donne également d'excellents résultats (gain de 29,2 % sur  $R_0$  et 29,8 % sur  $R_I$ ) . Il est normal que le carbonate de calcium naturel qui contient des impuretés et qui a des grains plus gros , donne , à quantité égale , des résultats

légèrement inférieurs à ceux observés avec le carbonate de calcium précipité ( $\text{CO}_3\text{Ca}$  Prolabo) .

Contrairement à ce que nous avons pensé , la chaux hydratée n'augmente pas les rendements du fait de sa déshydratation : elle se déshydrate vers  $580^\circ \text{C}$  à une température où la réaction d'oxydation ne peut se faire . Le réseau de  $\text{CaO}$  peut se réorganiser et ainsi la chaux perd sa réactivité .

Les rendements  $R_o$  et  $R_L$  correspondant au mélange : chromite - carbonate, croissent régulièrement alors que les courbes relatives au mélange : chromite - chaux présentent un coude prononcé au bout d'une heure . En effet , la réaction :



est lente et ne doit pas intervenir . Le carbonate de calcium se décompose avant d'attaquer la chromite . Dans ces conditions la production de gaz carbonique , lors de la décomposition du carbonate de calcium est telle que la " masse est noyée " dans le gaz carbonique et l'oxygène n'arrive pas immédiatement au contact du mélange . Il se produit progressivement un " lavage " de l'atmosphère . Ce phénomène explique la régularité des courbes obtenues avec le carbonate puisque l'oxydation thermique de la chromite en chromate est conditionnée par la quantité d'oxygène présente au contact de la masse .

2. Conclusion . Il faut préférer le carbonate de calcium à la chaux .

## 2°) INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

L'influence de la température est étudiée de 500° C à 1200° C dans les conditions suivantes :

- mélange : chromite - CaO (en quantité théorique)
- atmosphère : air sec
- temps de contact : 1 heure

### 1. Résultats (Figure I3)

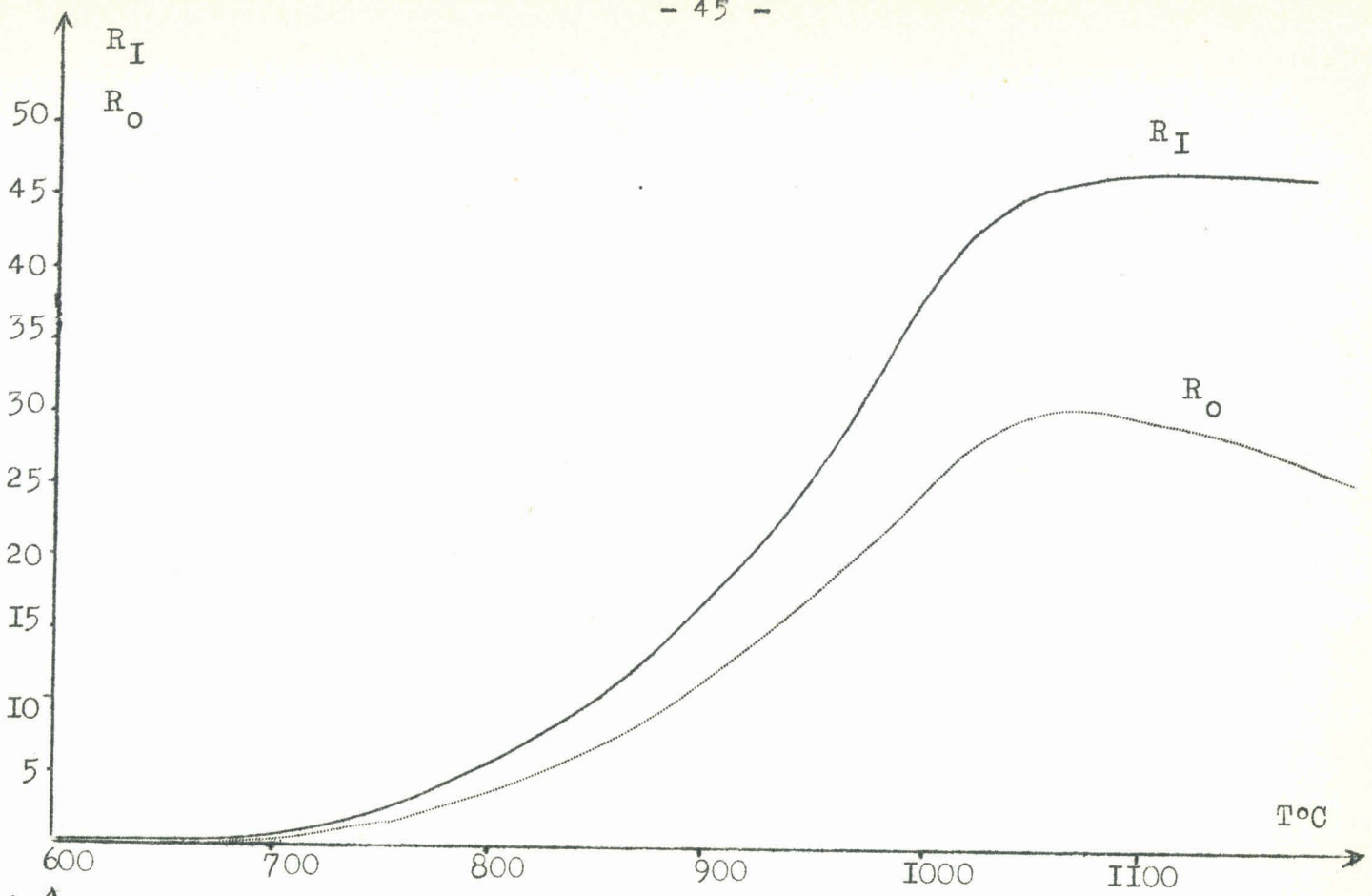
Les réactions de décomposition de la chromite et d'oxydation en chromate débutent à 700° C . Les vitesses croissent fortement jusqu'à 1000° C . Le rendement de décomposition tend vers une limite à 1100° C alors que le rendement d'oxydation diminue à partir de 1050° C . Si la température est supérieure à 1050° C , on note en effet la formation de croûtes qui freinent la diffusion de l'oxygène . D'autre part, nous sommes dans le domaine d'instabilité du chromate qui donne du chromite de calcium d'où baisse du rendement d'oxydation .

### 2. Conclusion

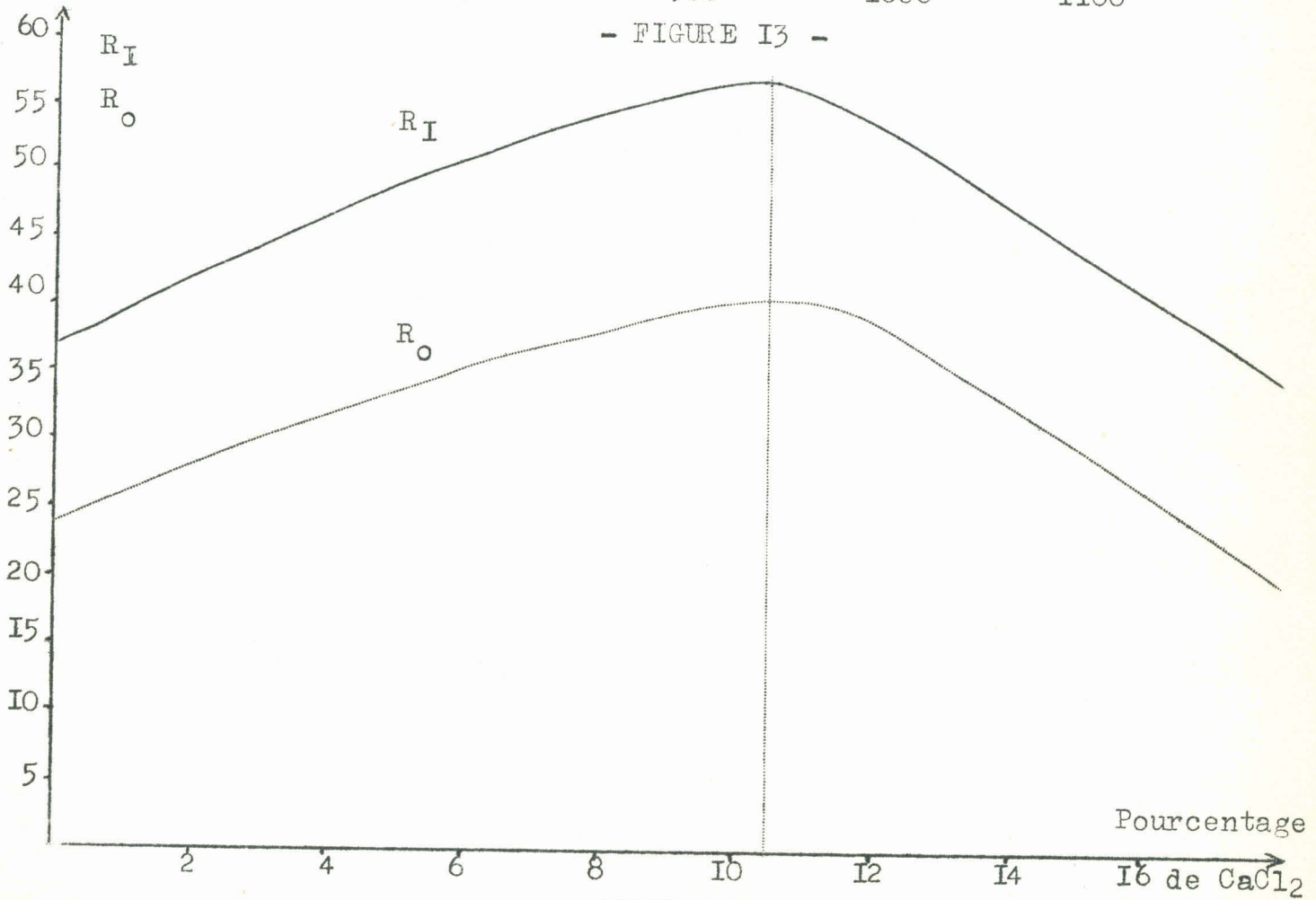
Le traitement de " cuisson " devra s'effectuer à 1050° C . Si l'on joint ce résultat à l'étude de la composition on fixera ainsi les conditions de traitement : mélange de chromite et de carbonate de calcium en quantité théorique , les produits étant tamisés au tamis n° 300 . La " cuisson " est effectuée à 1050° C .

Cependant , les rendements restent faibles ;  $R_1$  et  $R_0$  ne dépassent pas respectivement 80 % et 70 % . Pour les augmenter , il est donc indispensable de trouver des adjuvants .





- FIGURE I3 -



- FIGURE I4 -



3°) ETUDE DES ADJUVANTS

Nous pouvons modifier la composition :

- de la phase solide
- de la phase gazeuse

A) Modification de la phase solide

α) Adjonction de chlorure de calcium

Les essais sont effectués à 1000° C avec un mélange : chromite-CaO en quantité théorique , auquel on ajoute du chlorure de calcium. Le temps de contact est de 1 heure .

I) Résultats

Les résultats sont exprimés par les courbes Figure I4 . En ordonnée , nous avons porté les rendements , et , en abscisse le pourcentage en poids de chlorure de calcium . Le tableau 7 donne quelques chiffres obtenus .

TABLEAU 7

% de CaCl <sub>2</sub>	0	10,5	18
R <sub>0</sub>	24,80	41,00	20,10
R <sub>I</sub>	37,45	56,75	35,30

Lorsque le poids de CaCl<sub>2</sub> représente 10,5 % du mélange initial, nous notons un maximum de R<sub>0</sub> et R<sub>I</sub> avec un gain :

- de 65,70 % sur R<sub>0</sub>
- de 51,40 % sur R<sub>I</sub>

2) Explication du phénomène

Le chlorure de calcium finement divisé est réparti d'une manière homogène dans tout le mélange . Or le chlorure de calcium anhydre

fond à 772° C . Donc à 1000° C , température des essais , nous avons des gouttelettes de liquide dans toute la masse . Chaque gouttelette s'enrobe d'une pellicule de mélange . Or le chlorure de calcium liquide est ionisé et vraisemblablement il joue le rôle de solvant de la chaux , phénomène qui active la réaction . Lorsque le pourcentage de chlorure de calcium croît , la quantité de mélange au contact du milieu ionisant est plus important et on doit noter une augmentation des rendements . Le nombre de gouttelettes augmente jusqu'à ce qu'elles se touchent pour former une masse " en fusion pâteuse " qui s'oppose à la diffusion de l'oxygène . Pour des teneurs en chlorure de calcium supérieures on doit enregistrer une diminution rapide des rendements.

### 3) Conclusion

Le chlorure de calcium s'avère un agent d'activation excellent. Cependant , il introduit des ions  $Cl^-$  qui pourraient être gênants dans les traitements ultérieurs . Nous devons donc trouver des adjuvants qui n'introduisent pas d'anion . Deux solutions se présentent:

- les nitrates
- les carbonates

Les nitrates seraient très intéressants car leur décomposition fournissant de l'oxygène favoriserait l'oxydation de  $Cr^{3+}$  . Cependant leur utilisation conduit à la perte totale de l'azote qu'ils contiennent . En effet , les oxydes de l'azote ne peuvent pas être récupérés dans les gaz où ils sont <sup>très</sup> dilués . L'utilisation des nitrates ne conduit pas à une opération rentable ; nous examinerons uniquement le

cas des carbonates .

β) Adjonction de carbonate de sodium

Les essais sont effectués à 1025° C en atmosphère air sec , le temps de contact étant de 1 heure .

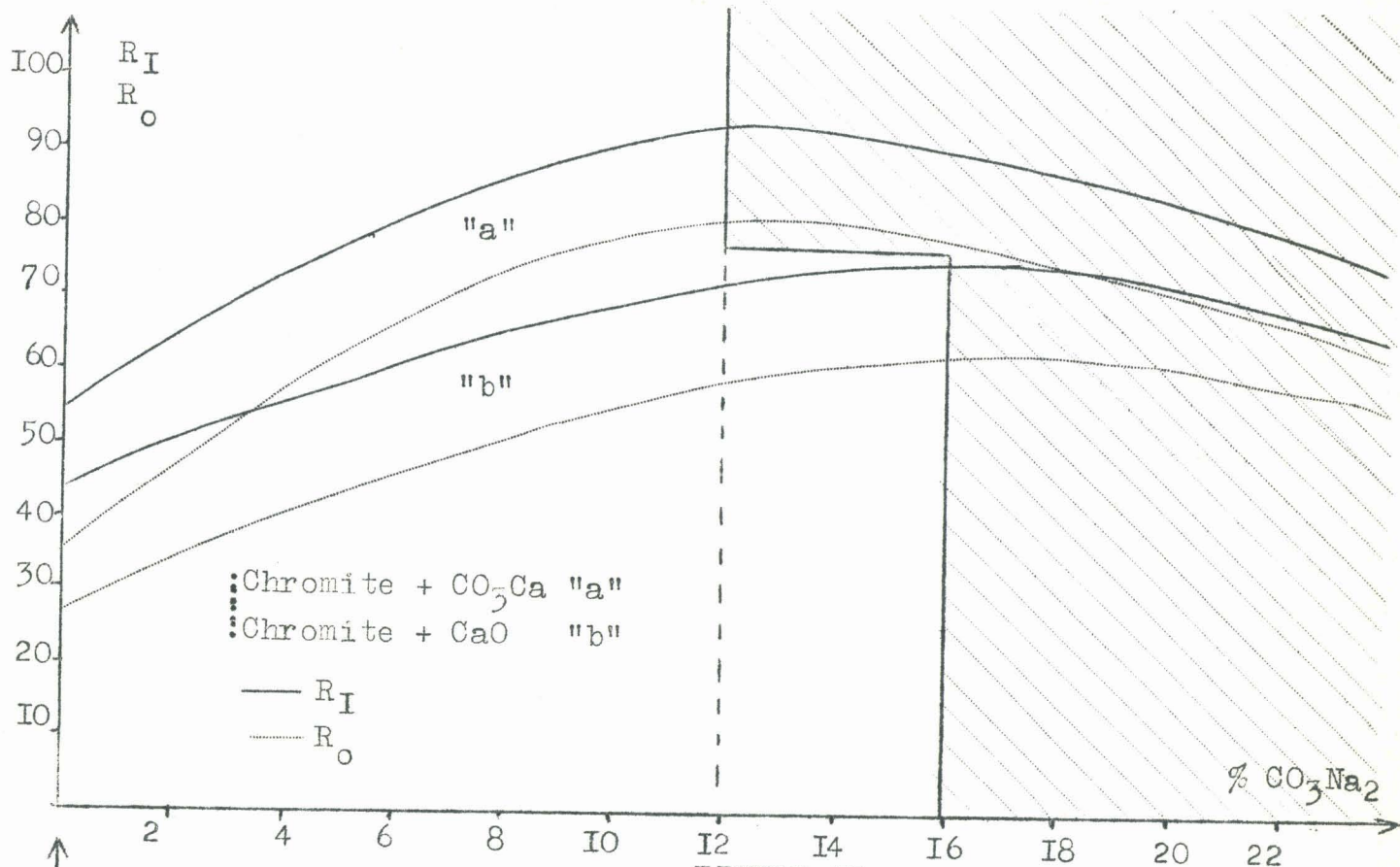
Le mélange est constitué de chromite - CaO ou  $\text{CO}^3\text{Ca}$  (en quantité théorique) . A ces mélanges , nous avons ajouté du carbonate de sodium .

I) Résultats . Les résultats sont exprimés par les courbes de la Figure I5 . Nous avons porté en abscisse le pourcentage pondéral de  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  par rapport au mélange total et en ordonnée les rendements .

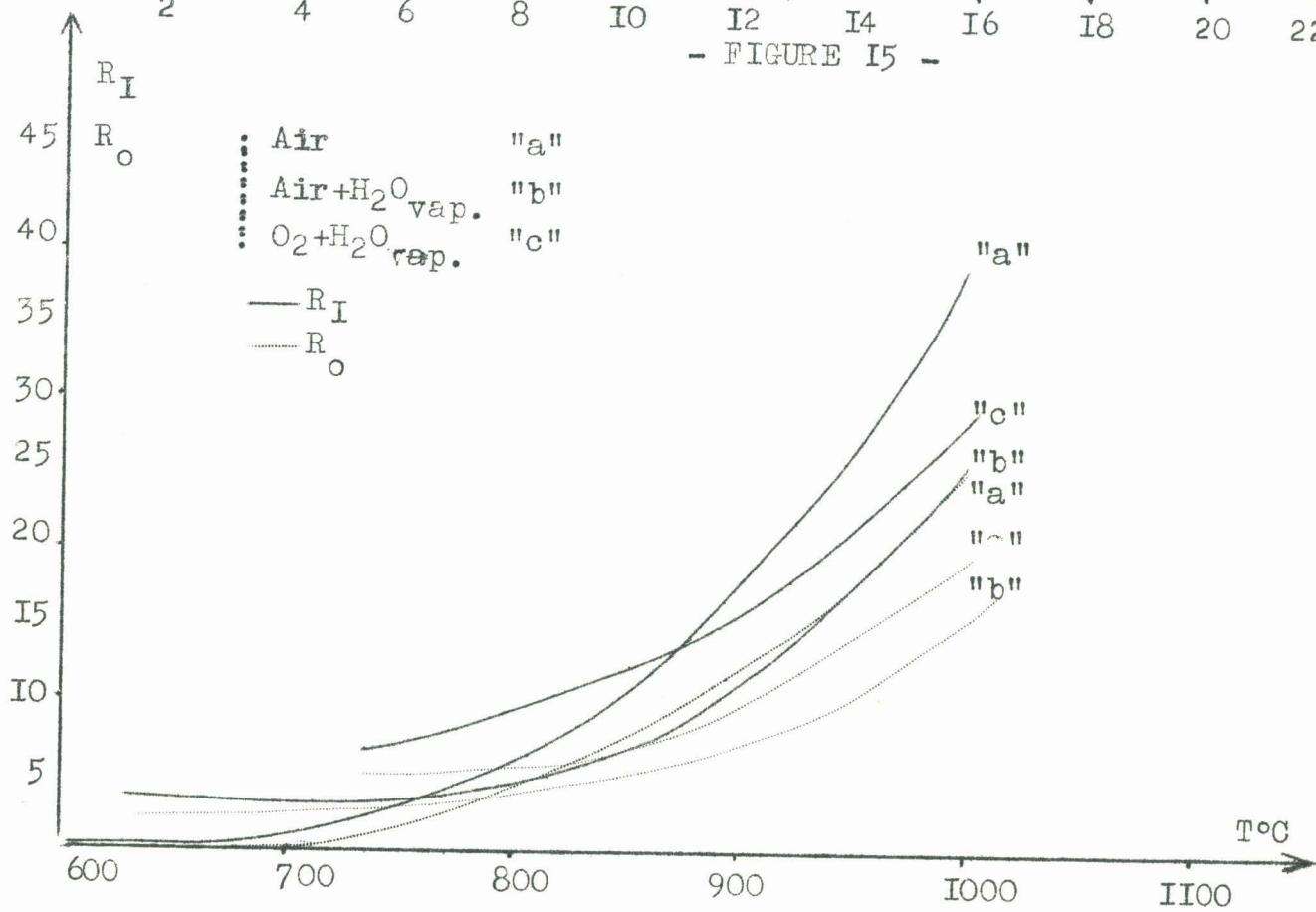
- a) Nous notons le maxima des rendements pour :
- 12 % en poids de  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  avec le mélange contenant le carbonate de calcium
  - 15,5 % en poids de  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  avec le mélange contenant la chaux .

Pour des teneurs supérieures , nous notons la formation de " croûtes " , d'où une baisse rapide des rendements . On peut être surpris de ne pas observer dans les deux cas les maxima pour une même teneur en  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  . En réalité , ils se manifestent pour la même quantité ; en effet , nos essais sont effectués à 1000° C , donc le carbonate de calcium est décomposé en chaux : 100 grammes du mélange initial contenaient 43 grammes de  $\text{CO}^3\text{Ca}$  , qui donnent 24 grammes de CaO . A 1000° C , nous avons un mélange qui contient 15 % en poids de  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  .





- FIGURE I5 -



- FIGURE I7 -



b) On peut comparer les rendements maxima obtenus avec des mélanges contenant soit  $\text{CO}^3\text{Ca}$  , soit  $\text{CaO}$  .

Le Tableau 8 rassemble les données numériques .

TABLEAU 8

Rendements	Mélange avec $\text{CaO}$		Mélange avec $\text{CO}^3\text{Ca}$	
	$R_o$	$R_I$	$R_o$	$R_I$
Mélange initial	28,0	43,5	35,5	55,0
Mélange donnant les maxima des rendements	62,0	74,0	80,0	92,5

Lorsque les maxima des rendements sont atteints , nous notons des gains sur  $R_o$  et  $R_I$  de 121,5 % et 69 % dans le cas du mélange avec  $\text{CaO}$  , de 124 % et 68,5 % dans le cas du mélange avec  $\text{CO}^3\text{Ca}$  , par rapport aux rendements obtenus avec les mélanges ne contenant pas  $\text{CO}^3\text{Na}^2$  .

Avec le mélange au carbonate de calcium , nous obtenons des rendements très supérieurs à ceux obtenus avec le mélange à la chaux , résultat qui confirme notre étude précédente où nous avons comparé les influences de  $\text{CO}^3\text{Ca}$  et  $\text{CaO}$  .

2) Conclusion . L'addition de carbonate de sodium nous permet d'arriver à des rendements élevés . La meilleure composition pondérale du mélange est :

Chromite	: 45 %
$\text{CO}_3\text{Ca}$	: 43 %
$\text{CO}_3\text{Na}$	: 12 %

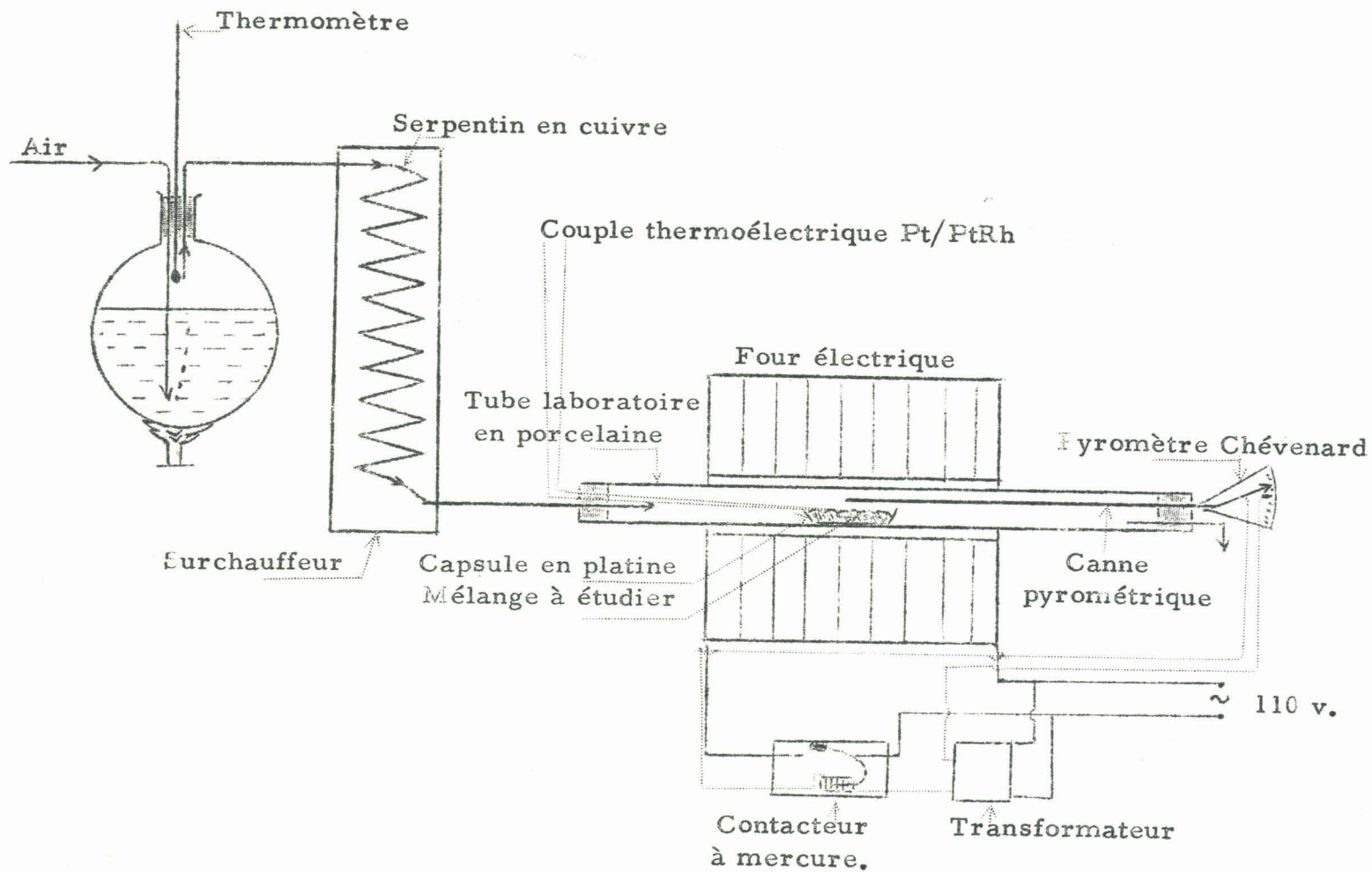
L'étude d'adjuvants nous a permis de modifier la phase solide et d'aboutir au mélange le plus favorable . Cependant , une deuxième phase reste à étudier :

B) Modification de la phase gazeuse

a) FORESTIER et KIEHL (21) ont montré l'influence de l'adsorption gazeuse sur la vitesse de réaction entre oxydes métalliques: à température et pression constantes , la vitesse de réaction est une fonction croissante de la température de liquéfaction du gaz utilisé. En conséquence , nous avons utilisé un mélange : "d'air et de vapeur d'eau " surchauffé pensant améliorer les rendements  $R_0$  et  $R_I$  .

Les essais sont effectués sur un mélange chromite-chaux , en quantité théorique . Le temps de contact est de 1 heure . La variation des rendements est étudiée en fonction de la température .

Le montage utilisé est indiqué par la figure 16 . Le courant d'air saturé de vapeur d'eau arrive à l'entrée du surchauffeur à 80°C. Le courant gazeux contient environ 80 % de vapeur d'eau .



- Figure 16 -

I) Résultats . Les résultats sont exprimés par les courbes Figure I7 .

Jusqu'à 760° C , les rendements sont supérieurs à ceux obtenus avec l'air , mais aux températures supérieures on note une baisse importante .

Ces résultats négatifs sont peut être dus à la diminution importante d'oxygène dans le mélange gazeux ( nous n'avons plus que 4 % d'oxygène pur au lieu de 21 % ) . Nous avons donc remplacé l'air par un courant d'oxygène pur , ce qui nous permet d'avoir un mélange contenant 80 % de vapeur d'eau et 20 % d'oxygène . Dans ce mélange , nous avons donc remplacé l'azote par de la vapeur d'eau . Jusqu'à 900° C , les rendements sont très supérieurs à ceux enregistrés avec l'air pur, mais on note une diminution importante après cette température .

2) Conclusion . Dans ces essais , nous n'avons pas obtenu les résultats escomptés, cependant VASENINE (6) qui a étudié l'oxydation des mélanges "  $\text{Cr}^{203} + \text{CaO}$  " en chromate , obtient de meilleurs rendements en mouillant périodiquement le mélange . Nous remarquerons que dans le cas présent , le problème est différent . Il ne s'agit pas en effet de la réaction entre les oxydes métalliques  $\text{Cr}^{203}$  et  $\text{CaO}$  mais de la réaction de  $\text{CaO}$  et du spinelle  $\text{Cr}^{203}\text{FeO}$  . La rupture de la structure du spinelle s'avère primordiale et conditionne tout le processus d'oxydation qui succède à cette rupture .

b) Nous avons effectué tous nos essais en oxydant les masses



par un courant d'air en régime turbulent : le nombre de Reynolds est de 40.000 donc dix fois supérieur à la limite du régime transitoire. Les masses peuvent également être oxydées dans un " four à injection " pour nous rapprocher de ce cas , nous avons :

- diminué " le soufflage " afin d'avoir un régime transitoire. Le nombre de Reynolds  $Re = 3000$  correspond à un régime intermédiaire entre les régimes laminaire et turbulent .

- ajouté du gaz carbonique à l'air . Les deux courants gazeux, gaz carbonique et air, passent séparément dans un compteur et sont envoyés dans un tube de verre (longueur 150 cm  $\phi = 5$  cm) garni de laine de verre qui assure l'homogénéité du mélange .

Le mélange gazeux a la composition volumétrique suivante :

Air : 87,50 %  $CO^2$  : 12,50 %

Les rendements sont inchangés .

## CONCLUSION GENERALE : PREPARATION DU CHROMITE DE CALCIUM PAR OXYDATION

### THERMIQUE DE LA CHROMITE

Afin d'obtenir une opération économique , il est indispensable d'avoir une décomposition totale de la chromite . Notre étude permet de fixer :

#### a) Les conditions d'oxydation

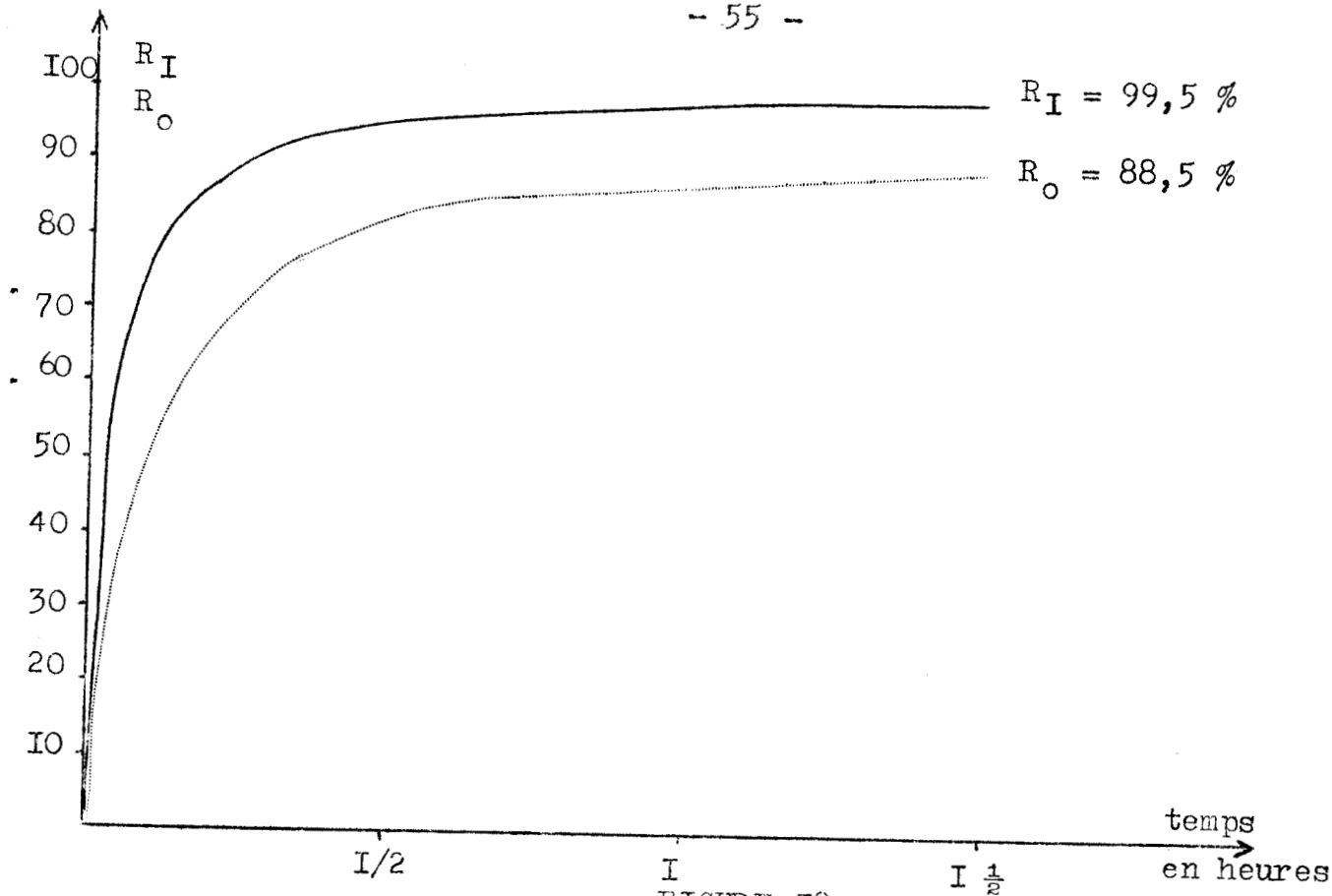
α) Atmosphère : Air sec

β) Température de "cuisson"

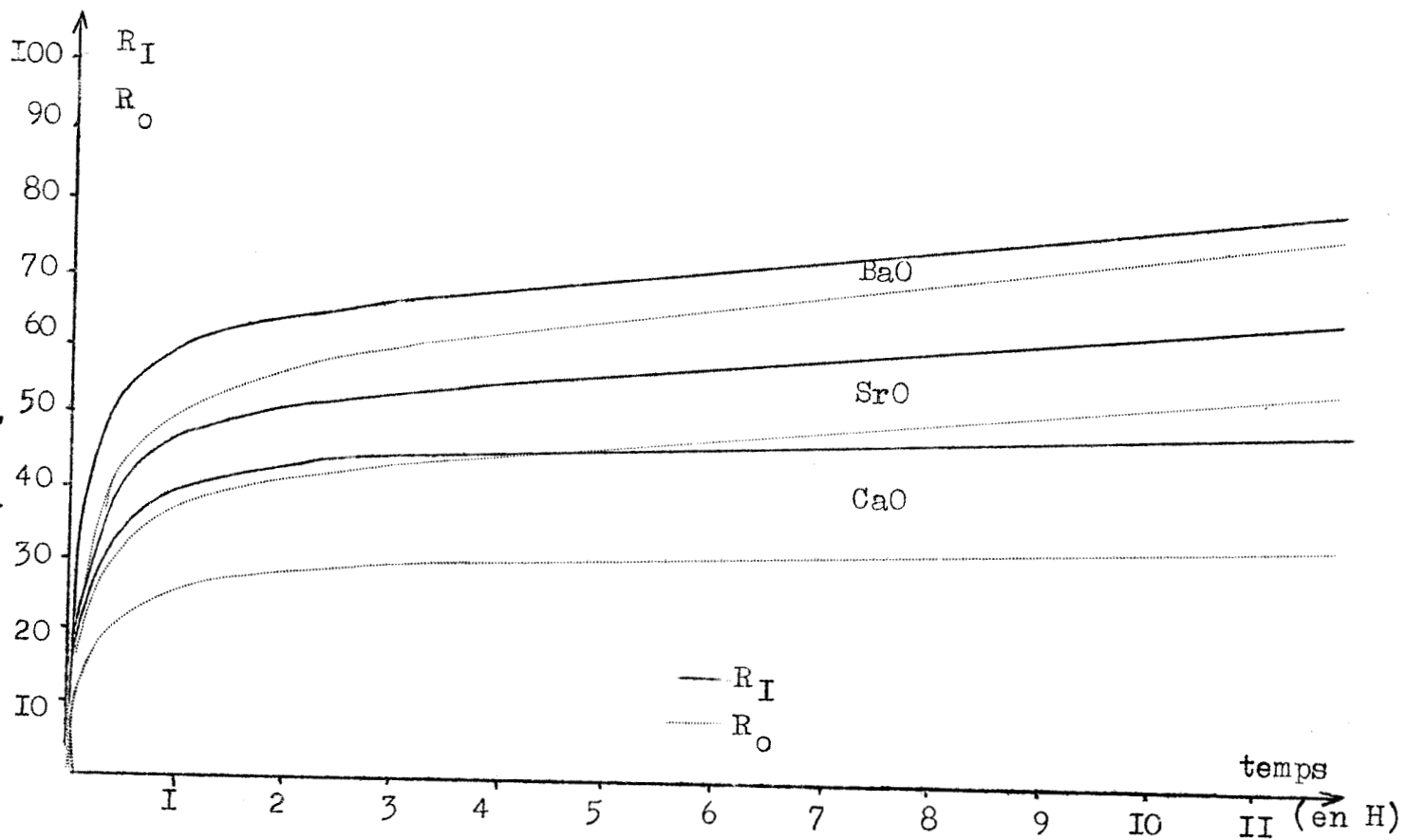
- Atmosphère : 1050° C

- Sole : 1085° C

γ) Temps de contact : 1 heure 30



- FIGURE 18 -



- FIGURE 19 -

Dans ces conditions ,  $R_o = 88,50 \%$        $R_I = 99 \%$  (Figure I8)

b) La composition pondérale du mélange (en %) : Les composés sont tamisés individuellement au tamis n° 300

Chromite	45 %
Carbonate de calcium	: 43 %
Carbonate de sodium	: 12 %

### III. - PREPARATION DES CHROMATES DE STRONTIUM ET BARYUM PAR OXYDATION

#### THERMIQUE DE LA CHROMITE . COMPARAISON AVEC LA FORMATION DE

#### CHROMATE DE CALCIUM .

Les essais sont effectués à  $1000^\circ \text{C}$  , en atmosphère air sec sur le mélange : chromite - oxyde alcalinoterreux en quantité théorique .

I) Résultats . Les résultats sont exprimés par le tableau IO et les courbes Figure I9

On note un accroissement rapide des rendements pendant la première heure , ils tendent ensuite vers une asymptote qui est pratiquement atteinte après 3 heures de contact . Nous avons établi , dans chaque cas , l'équation de cette asymptote .

$$\begin{array}{l} \text{BaO} \quad \begin{array}{l} \vdots R_I = 1,76 t + 61 \\ \vdots \\ \vdots R_o = 1,87 t + 59,5 \\ \vdots \end{array} \\ \\ \text{SrO} \quad \begin{array}{l} \vdots R_I = 1,30 t + 50 \\ \vdots \\ \vdots R_o = 1,30 t + 40,5 \\ \vdots \end{array} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \vdots \\ \vdots \\ \text{CaO} \quad \vdots R_I = 0,45 t + 45 \\ \vdots \\ \vdots \\ \vdots R_O = 0,41 t + 29 \\ \vdots \end{array}$$

La réactivité de chaque alcalinoterreux est parfaitement caractérisé par le coefficient angulaire de cette droite :

$$\text{CaO} : 0,41$$

$$\text{SrO} : 1,30$$

$$\text{BaO} : 1,87$$

On constate que :

- SrO est environ 3 fois plus réactif que CaO
- BaO est 4,5 fois plus réactif que CaO et 1,5 fois plus réactif que SrO .

TABLEAU IO

Rendements obtenus après 1 h , 10 h et 17 h de contact

temps de contact	1 heure		10 heures		17 heures	
	R <sub>O</sub>	R <sub>I</sub>	R <sub>O</sub>	R <sub>I</sub>	R <sub>O</sub>	R <sub>I</sub>
CaO	24,80	37,40	34,15	49,90	36,00	52,50
SrO	39,85	47,80	53,15	63,65	61,75	73,00
BaO	50,45	61,35	74,45	78,60	87,00	90,50



2) Interprétation des résultats . Ces résultats peuvent surprendre puisque nous avons mis en évidence l'importance du phénomène de diffusion de l'oxyde basique , or le rayon atomique croît du calcium au strontium et au baryum . Mais l'affinité des oxydes alcalinoterreux pour l'oxygène croît de CaO à SrO et à BaO : c'est cette propriété qui devient prépondérante car c'est le peroxyde qui attaque la chromite ; SrO et surtout BaO servent de vecteur d'oxygène . Ce fait se traduit dans la position des courbes du rendement  $R_o$  et  $R_I$  en fonction du temps : la courbe d'oxydation se rapproche de la courbe de décomposition de la chromite lorsqu'on passe de CaO à SrO et BaO .

Il est intéressant de chiffrer l'action oxydante de chaque alcalinoterreux . Calculons le pourcentage R de chrome , provenant de la décomposition de la chromite , qui est transformé en chromate :

$$R \% = \frac{Cr^+}{Cr^{6+} + Cr^{3+}} \times 100 = \frac{R_o}{R_I} \times 100$$

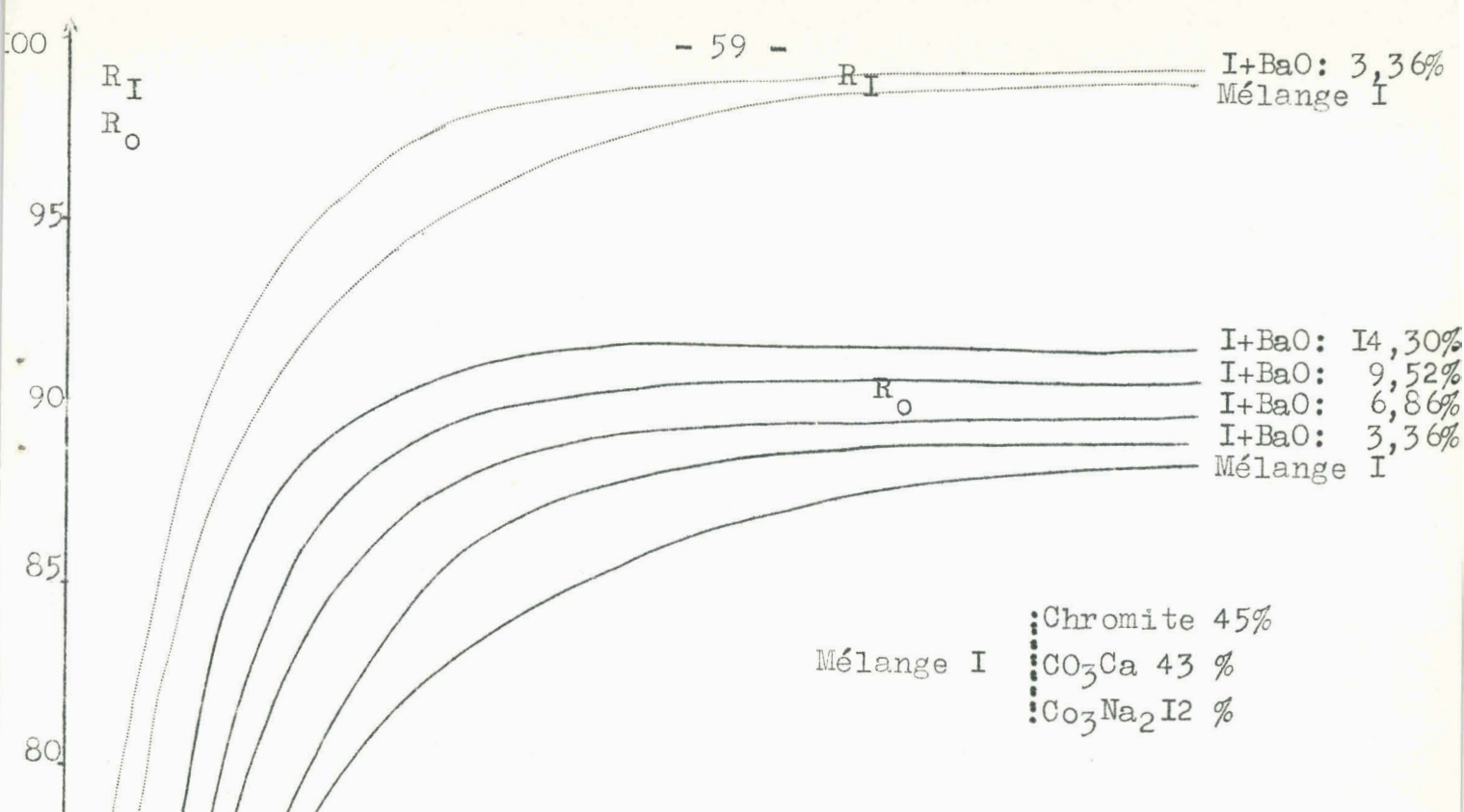
Nous obtenons à l'équilibre :

Pour CaO :  $R = 63,40 \%$

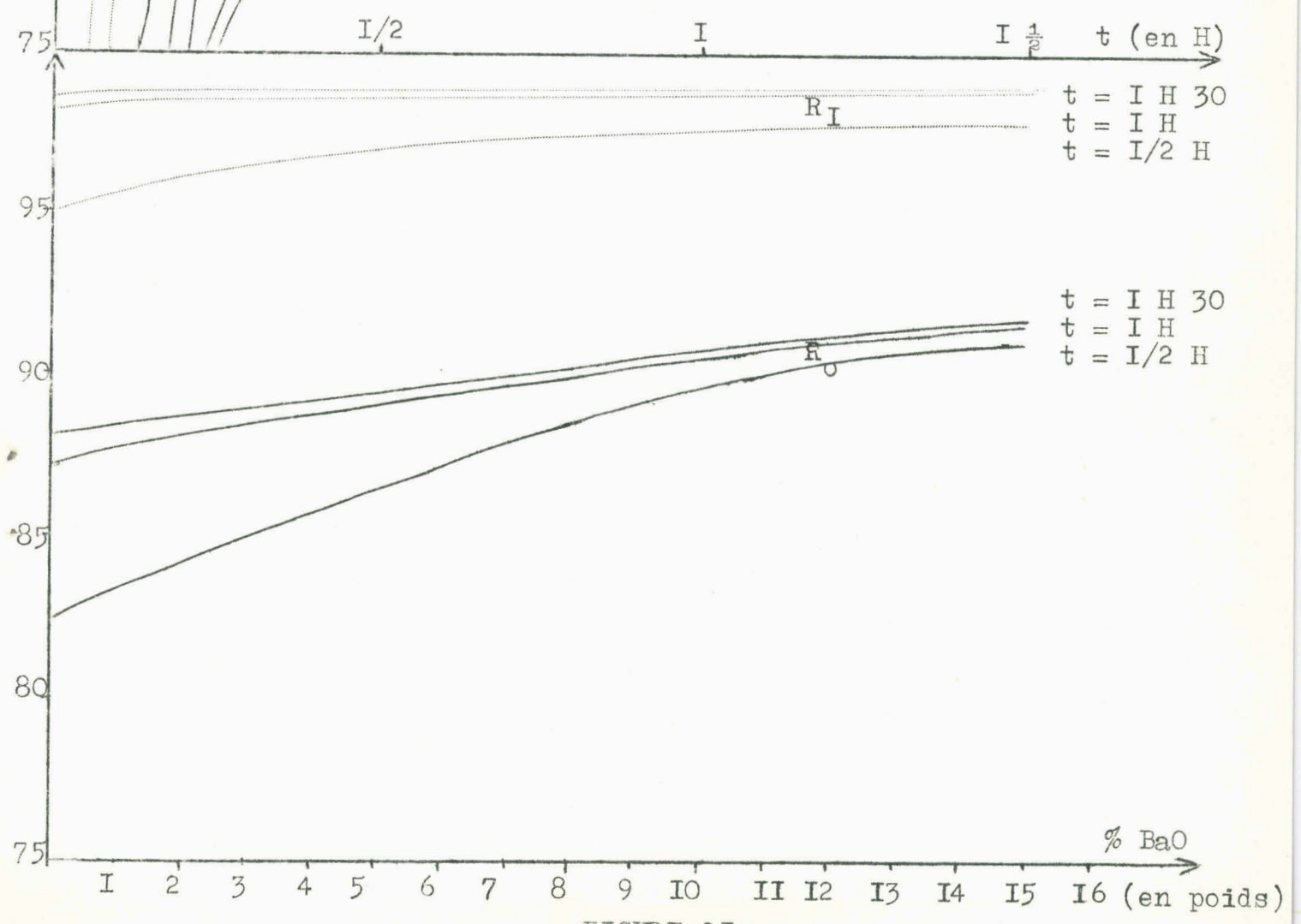
SrO :  $R = 83,50 \%$

BaO :  $R = 94,70 \%$

3) Application . L'oxyde de baryum s'avère un excellent agent d'oxydation . Ajouté en petite quantité au mélange : chromite- $CO^3Ca-CO^3Na^2$  , il devrait permettre une augmentation appréciable du rendement d'oxydation . Nous avons vérifié expérimentalement cette

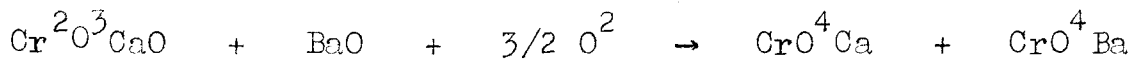
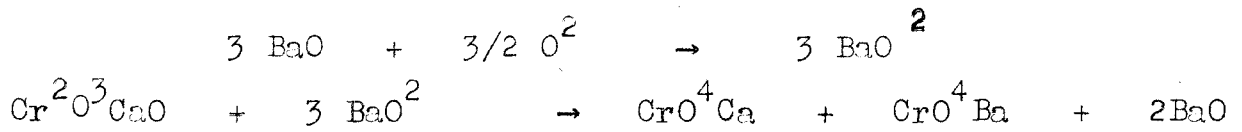


- FIGURE 20 -



- FIGURE 21 -

hypothèse (Figures 20 et 21) . L'oxyde de baryum ajouté permet : d'une part de diminuer le temps de contact , d'autre part d'améliorer le rendement d'oxydation . On peut écrire les réactions :



**CONCLUSION**

La réactivité des oxydes alcalinoterreux sur la chromite croît lorsqu'on passe de CaO à SrO et à BaO . Pour un rendement de décomposition identique , le rendement d'oxydation croît également dans le même sens . L'affinité des oxydes alcalinoterreux pour l'oxygène augmente de CaO à SrO et à BaO et cette propriété explique les résultats enregistrés .

- CHAPITRE III -

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DES BICHROMATES ALCALINO-TERREUX

L'examen des données bibliographiques montre que les propriétés des bichromates alcalino-terreux sont peu connues ou complètement inconnues . Seul , le bichromate de calcium a fait l'objet , ces dernières années , de quelques travaux .

Au début du XIXème siècle , VAUQUELIN ( 24 ) puis BAHR ( 25 ) avaient signalé l'existence d'un hydrate  $\text{Cr}^{207}\text{Ca} 3 \text{H}^2\text{O}$  se présentant sous forme d'écaillés . Le bichromate de calcium a été préparé par action de  $\text{CrO}^3$  sur  $\text{CaO}$  - MELLOR - ( 26 ) - ou du chromate de calcium sur  $\text{CrO}^3$  ( 27 ) . La littérature technique ( 28 ) donne des indications selon lesquelles ce sel est très soluble dans l'eau et qu'il forme des cristaux hygroscopiques .

En 1949 , WINSLOW et HARTFORD ( 29 ) ont étudié le système  $\text{Cr}^{207}\text{Ca-H}^2\text{O}$  . Récemment cette étude a été reprise par TARASENKOV et KONOPKINA ( 30 ) qui ont apporté des modifications et des compléments . En précisant le diagramme de solubilité du bichromate de calcium dans l'eau , ils ont mis en évidence (par l'analyse chimique)



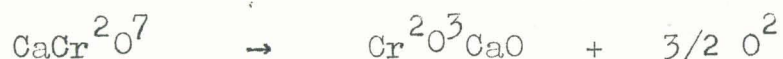
la composition de la phase solide au contact de la solution saturée en fonction de la température : le tableau II résume les résultats .

TABLEAU II

Température en ° C	Formule moléculaire de la phase solide
0 - 8,1 - 10	$\text{Cr}^2\text{O}_7\text{Ca} \cdot 6 \text{H}^2\text{O}$
20 - 30 - 35 - 40	$\text{Cr}^2\text{O}_7\text{Ca} \cdot 5 \text{H}^2\text{O}$
50 - 60	$\text{Cr}^2\text{O}_7\text{Ca} \cdot 4 \text{H}^2\text{O}$
70 - 80 - 90 - 100	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Cr}^2\text{O}_7\text{Ca} \quad \text{H}^2\text{O} \\ \text{CrO}^4\text{Ca} \quad \text{H}^2\text{O} \end{array} \right.$

L'évolution thermique du bichromate de calcium obtenu par voie humide a été étudiée par VASENINE (31) à l'aide de l'analyse thermique : cet auteur emploie une vitesse de chauffe de 10° C / minute . D'après VASENINE , la déshydratation est terminée à 317° C . Jusqu'à 1040° C aucune transformation n'a lieu ; de 1040° C à 1200° C , la courbe révèle l'existence d'un phénomène endothermique . Le bichromate de calcium chauffé à 1500° C après refroidissement montre , au microscope , l'existence d'un composé unique : le chromite de calcium  $\text{Cr}^2\text{O}_3$ , CaO . L'absence d'effet thermique dans l'intervalle de température 317° - 1040° C permet à VASENINE ( 31 ) de conclure à la stabilité du bichromate de calcium anhydre jusqu'à 1040° C et à sa transformation - à cette température - sans formation de composés intermé-

diaires , en monochromite de calcium suivant la réaction :



Les études concernant le bichromate de strontium sont peu nombreuses . Il a été préparé : soit par cristallisation de la solution aqueuse de chromate dans l'acide chromique BAHR ( 32 ) WYROUHOFF ( 33 ) soit à l'état solide , par action du chromate de strontium fraîchement précipité sur le trioxyde de chrome solide PREIS et REYMANN ( 34 )

Le bichromate de baryum anhydre a déjà été préparé par voie sèche :

- par action de l'anhydride chromique sur le chromate de baryum fraîchement précipité PREIS et RAYMANN ( 34 )
- par chauffage d'un mélange de chlorure de baryum et d'anhydride chromique .

Le bichromate anhydre cristallise en fines aiguilles brunes , décomposables par l'eau en trioxyde de chrome et chromate de baryum BAHR ( 25 ) , AUTENRIETH ( 35 )

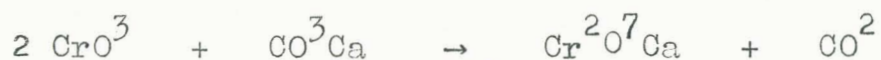
BAHR ( 25 ) et ZETTNOW (36 ) ont signalé l'existence de l'hydrate  $\text{Cr}^2\text{O}^7\text{Ba} 2 \text{H}^2\text{O}$  obtenu en concentrant une solution aqueuse de chromate de baryum et d'acide chromique .

Nous allons exposer nos recherches concernant le bichromate de calcium le bichromate de strontium et le bichromate de baryum .  
(39)

A - ETUDE DU BICHROMATE DE CALCIUM

I - PREPARATION

Nous avons préparé une solution saturée d'anhydride chromique à la température ambiante - à 20° C , la solubilité de l'anhydride chromique est égale à 62,58 % - dans laquelle on ajoute par petites portions , en mélangeant à l'aide d'un agitateur électromagnétique, du carbonate de calcium précipité jusqu'à concurrence de 80 % de la quantité calculée d'après la réaction :



On laisse reposer la solution et après filtration on la fait passer dans des cristallisoirs . La solution est évaporée très lentement dans un dessiccateur à acide sulfurique . La cristallisation est très longue - I à 2 mois - mais on obtient de très gros cristaux uniques . On lave les cristaux avec un peu d'eau , on les sèche avec du "papier Joseph" . Afin de purifier le bichromate obtenu il est dissout dans la quantité minimum d'eau et recristallisé comme précédemment . Les cristaux obtenus sont lavés et séchés en les pressant entre des feuilles de "papier Joseph" . Le séchage final est effectué dans un dessiccateur à acide sulfurique - (maximum I/2 heure pour éviter une déshydratation du composé) -

Nous obtenons l'hydrate  $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Ca} \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  , conformément aux études de TARASENKOV et KONOPKINA ( 30 )



En cristallisant à 70° C une solution concentrée de bichromate de calcium , nous avons mis en évidence l'hydrate se présentant sous forme d'écaillés signalé par VAUQUELIN ( 24 ) et BAHR ( 25 ) qui lui avaient attribué la formule  $\text{Cr}^{2\text{O}_7}\text{Ca} \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  . En réalité comme nous l'avons vérifié , c'est le tétrahydrate qui apparaît alors conformément aux études de TARASENKOV et KONOPKINA .

- STRUCTURE DU BICHROMATE DE CALCIUM PENTAHYDRATE . ETUDE D'UN MONOCRISTAL  
PAR LA METHODE DE BRAGG EN RAYONNEMENT MONOCHROMATIQUE

Les bichromates dont le système cristallin est connu , sont monocliniques ou tricliniques . A priori , nous ne pouvions guère espérer remonter jusqu'à la maille par la méthode "Debye-Sherrer" sans connaître la suite des plans réflecteurs . Comme nous disposions de monocristaux , nous avons employé la méthode de Bragg .

L'intérêt de la méthode " du cristal tournant" réside dans la simplicité de la figure de diffraction quand l'axe de rotation est parallèle à un axe de symétrie du cristal - par exemple : axe (OIO) du système monoclinique - . Les plans du réseau réciproque étant normaux à l'axe de rotation , restent confondus avec eux-mêmes au cours du mouvement du cristal . Les rayons diffractés sont répartis sur une série de cônes de révolution qui coupent le film cylindrique suivant des cercles de section droite . Quand le film est développé sur un plan les tâches de diffraction apparaissent sur une série de lignes parallèles , normales aux génératrices . La ligne équatoriale étant



celle qui passe par la trace du faisceau direct .

Lorsque l'axe de rotation du cristal a une orientation quelconque par rapport au réseau cristallin les tâches sont réparties sans ordre apparent sur le film . Cependant , si l'axe de rotation fait un angle petit avec l'axe de symétrie , le dépouillement du cliché est encore possible . Si le cristal est monoclinique , avec  $\beta$  voisin de  $\pi/2$  , et si l'axe de rotation est parallèle aux directions (100) et (001) , on est ramené au cas précédent . En effet , si l'axe du cristal choisi comme axe de rotation est normal aux deux autres axes (exemple : axe (010) pour tous les systèmes sauf tricliniques) l'axe (010) du réseau réciproque , qui par définition est normal aux axes  $\vec{a}$  et  $\vec{b}$  , est parallèle à l'axe (010) du réseau cristallin , c'est à dire à l'axe de rotation . Tous les noeuds du réseau réciproque se projettent sur le plan équatorial sur les noeuds de son plan de base donc la série des noeuds (h k n) pour les différentes valeurs de n , ont la même coordonnée . Mais si l'axe de rotation n'est pas normal à la face opposée de la maille (exemple : axes (100) et (001) des systèmes monoclinique et triclinique) , l'axe du réseau réciproque n'est plus parallèle à l'axe de rotation , les différents plans horizontaux ne se projettent plus sur les noeuds du réseau situé dans le plan équatorial et les tâches (h k n) ne se produisent plus au voisinage d'une même génératrice du film .

Cependant dans le cas qui nous intéresse , l'angle de la maille monoclinique est voisin de  $\pi/2$  et la correction est négligeable

devant la précision des mesures .

Lorsque les clichés enregistrés présentent des tâches alignées suivant des droites symétriques par rapport à la ligne équatoriale , la mesure de l'écartement de ces droites  $2 d_1 , 2 d_2 \dots 2 d_n \dots$  correspond aux plans réticulaires  $h k l , h k 2 \dots h k n \dots$  et la connaissance du rayon  $R$  de la chambre, permettent de calculer  $L$  , période d'identité suivant l'axe parallèle à l'axe de rotation du cristal par application de la formule :

$$L = \frac{n \lambda \sqrt{R^2 + d_n^2}}{d_n} \quad (I)$$

pour l'ordre  $n$  .

Bien que les abaques de BERNAL (37 ) permettent de calculer tous les paramètres de la maille avec un seul cliché , il est préférable d'étudier le cristal suivant les deux autres directions perpendiculaires .

(I)

L'examen de la formule nous montre :

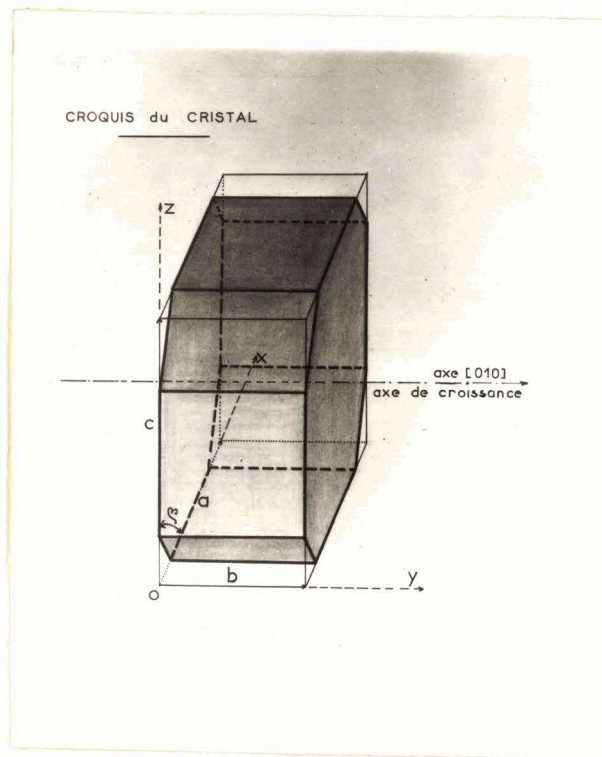
- Chaque ligne donne une valeur du paramètre , nous avons donc intérêt à obtenir le plus de lignes possible , il faut donc employer un rayonnement X de longueur d'onde faible . Nous avons utilisé le rayonnement du cuivre filtré par le nickel .

- La précision sur le paramètre est fonction de la distance  $d_n$  . Nous avons intérêt à utiliser une grande chambre d'enregistrement . Nos essais sont effectués avec une chambre de diamètre  $\phi = 360/\pi$  mm .

Dans ces conditions ,les paramètres sont obtenus à 1/250 près .

a) Système cristallin du bichromate de calcium pentahydraté

Nous avons obtenu de très gros cristaux , ils présentent 4 tron-  
catures qui semblent symétriques deux par deux d'où l'existence proba-  
ble d'un axe binaire , parfaitement repérable : c'est l'axe de grande  
croissance suivant lequel s'allongent les cristaux .





Cette hypothèse a été confirmée par les rayons X . En effet , dans la méthode du "cristal tournant" , nous avons vu que les tâches de diffraction sont alignées si l'axe de rotation est parallèle à un axe de symétrie . Réciproquement , si nous obtenons des tâches alignées , nous pouvons conclure à l'existence d'un axe de symétrie .

L'axe de rotation étant parallèle à la direction de grande croissance des cristaux , nous avons enregistré plusieurs clichés qui présentent des tâches alignées suivant des droites symétriques par rapport à la ligne équatoriale . Donc le bichromate de calcium pentahydraté possède au moins un axe de symétrie binaire, sa symétrie est au minimum monoclinique .

Les diagrammes de Bragg obtenus dans les deux autres directions  $ox$  ,  $oz$  - parfaitement repérables : puisque le cristal est délimité par des faces géométriques - montrent des tâches  $h k l$  comprises entre deux droites concourantes qui font entre elles un angle faible , ce qui laisse supposer que le système est "presque orthorhombique" .

Le bichromate de calcium pentahydraté est donc monoclinique mais avec un angle  $\beta$  voisin de  $\pi/2$  .

#### b) Dimensions de la maille élémentaire

Les clichés de Bragg sont enregistrés en rayonnement monochromatique  $Cu K_{\alpha}$ , avec une chambre de diamètre  $\phi = 360/\lambda$  mm .

La mesure de la distance "d" entre la ligne équatoriale et les différentes lignes qui correspondent aux différents ordres de diffraction "n" permettent, par application de la formule  $d = \frac{a}{n \sin(\frac{\theta}{2})}$  (I), de calculer



n fois la valeur du paramètre de la maille élémentaire suivant l'axe parallèle à l'axe de rotation . Inversement , le "paramètre moyen" obtenu permet de recalculer la distance " d " que l'on peut comparer avec la distance effectivement mesurée (Tableaux I2 , I3 et I4 )

$\alpha$ ) paramètre "a" Axe de rotation parallèle à la direction ox

TABLEAU I2

n	d trouvé en cm	d calculé en cm
I	0,970	0,968
2	2,025	2,026
3	3,310	3,309
4	5,125	5,128

$\beta$ ) paramètre "b" Axe de rotation parallèle à la direction oy

TABLEAU I3

n	d trouvé en cm	d calculé en cm
I	1,5825	1,583
2	3,605	3,605

γ) paramètre "c" Axe de rotation parallèle à la direction oz

TABLEAU I4

n	d trouvé en cm	d calculé en cm
1	0,945	0,945
2	1,975	1,974
3	3,210	3,208
4	4,925	4,918

Les résultats exprimés dans ces tableaux nous permettent de calculer les valeurs en Å des paramètres :

$$a = 9,24$$

$$b = 5,785$$

$$c = 9,46$$

c) Détermination de l'angle  $\beta$

Nous disposons de très gros cristaux et nous espérons déterminer l'angle  $\beta$  au goniomètre, malheureusement les faces ne se sont pas avérées optiquement planes.

$\beta$  est mesuré à l'aide d'un rapporteur d'angles - de minéralogiste - qui donne l'angle à 5' près. La mesure est répétée sur 50 angles différents afin que la loi des grands nombres puisse jouer. Dans ces conditions :  $\beta = 92^{\circ}15'$ .

Le bichromate de calcium pentahydraté cristallise dans le système monoclinique . Les radiogrammes de Bragg nous ont permis de calculer le paramètre  $b$  et la projection orthogonale des paramètres  $a$  et  $c$  . Par application de la formule :

$$a^* = \frac{a}{\sin \beta} \quad (2)$$

on obtient les paramètres vrais  $a^*$  et  $b^*$  . Cependant  $\beta$  est voisin de  $\pi/2$  et la correction est négligeable devant la précision des mesures.

### 3 - DETERMINATION DU NOMBRE DE MOLECULES CONTENUES DANS LA MAILLE ELEMENTAIRE

---

#### A L'AIDE DE LA DENSITE

Pour déterminer la densité , nous avons cherché un liquide de densité relativement élevée (pour éliminer les erreurs de pesée) et qui ne soit pas un solvant du bichromate de calcium . Nous avons pris le bromobenzène de densité voisine de 1,5 , densité qui a été déterminée exactement au moment de l'expérience ( $d = 1,499$ ) .

La densité du bichromate de calcium pentahydraté est 2,25 à 20°C

Les dimensions de la maille-unité étant connues le nombre  $N$  de molécules dans la maille s'obtient aisément par la formule :

$$N = \frac{V d 6,02 \cdot 10^{23}}{M} \quad (3)$$

où  $V$  est le volume de la maille unité (exprimé en  $\text{cm}^3$ )

$d$  la densité du cristal et  $M$  le poids moléculaire du composé

On trouve  $N = 1,97$  donc la maille élémentaire du bichromate de calcium pentahydraté contient 2 molécules .

(3)  
La formule permet alors de calculer la densité théorique du bichromate de calcium pentahydraté . On trouve :

$$d_t = 2,27$$

### - EVOLUTION THERMIQUE DU BICHROMATE DE CALCIUM PENTAHYDRATE

Cette étude est faite entre 20 et 1600° C à l'aide des appareils : d'analyse thermique différentielle Saladin-Le Chatelier et de thermobalance Chevenard . Ils sont utilisés dans les conditions décrites au chapitre premier : vitesse de chauffage 0,6° C/minute , utilisation de quatre sensibilités en température , couples thermoélectriques ATE/BTE jusqu'à 600° C et Pt/Pt-Rh au dessus de 600° C .

Avec les précautions indiquées nous avons enregistré les courbes suivantes :

Figure 22  $\left\{ \begin{array}{l} (a) : \Delta T = f(T) : \text{courbe thermique différentielle} \\ (b) : \Delta P = f(T) : \text{courbe thermogravimétrique} \end{array} \right.$

Nous avons déduit de la courbe thermogravimétrique " b " la courbe de la vitesse de chaque transformation :

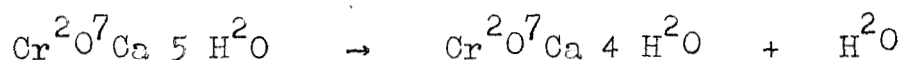
$$\text{Figure 22} \quad : (c) : \frac{\int P}{\int t} = f(\text{temps } t)$$

#### a) Etude des Hydrates

Le tracé de la courbe d'analyse thermique différentielle

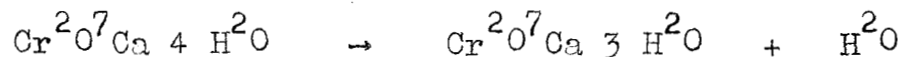


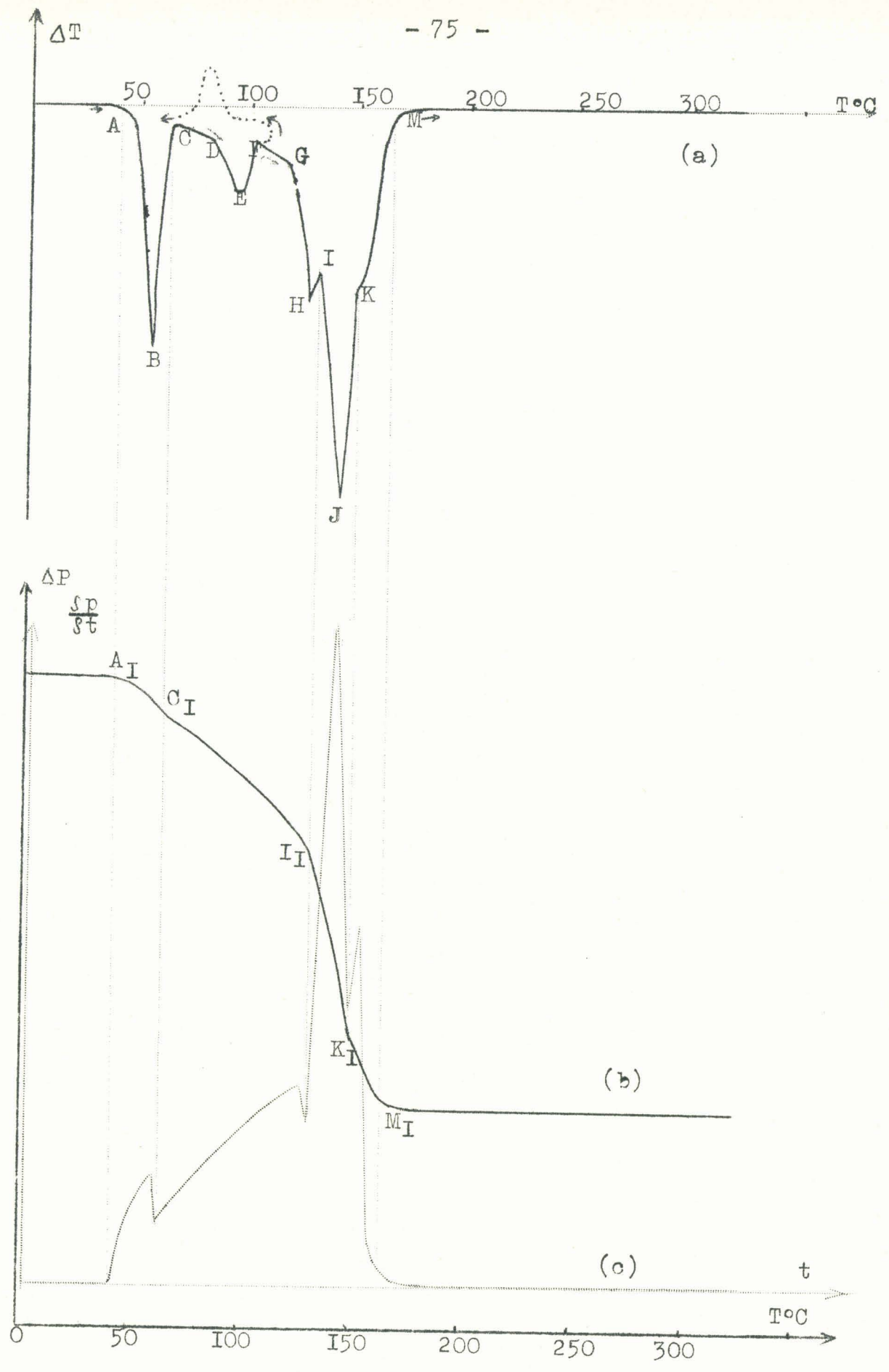
(Figure 22a) révèle l'existence d'un premier processus endothermique - A B C D - qui débute à 45° C , atteint son maximum à 55° C , passe par un minimum à 62° C et se poursuit jusqu'à 81° C . Nous avons superposition de deux phénomènes distincts : transformation du pentahydrate de 45° C à 62° C :



et départ de l'eau qui se poursuit jusqu'à 81° C . En effet , cette déshydratation se passe à une température inférieure à 100° C , le départ de l'eau n'est pas instantané , il se poursuit en fait jusqu'à 81° C . Cette élimination progressive de l'eau est confirmée par l'analyse thermopondérale .

A 81° C , la thermobalance indique l'existence du tétrahydrate A cette température , nous enregistrons sur la courbe  $\Delta T = f(T)$  , une deuxième transformation endothermique -DEF - qui a son maximum d'intensité à 95° C et n'est pas terminée à 100° C . Cette transformation est réversible . Par observation directe du phénomène , nous constatons une fusion du composé . Puisque le corps contient de l'eau nous appellerons cette transformation une fusion aqueuse . On sait que la fusion aqueuse peut être observée par chauffage de l'acétate de sodium hydraté et lors de l'évolution thermique de certains sulfates heptahydratés ( 38 ) . Nous allons essayer d'expliquer le phénomène dans le cas présent : à 81° C , l'hydrate  $\text{Cr}^{207}\text{Ca} 4 \text{H}^2\text{O}$  n'est plus stable , il se décompose suivant la réaction :





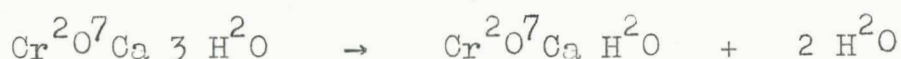
- FIGURE 22 -

A cette température , l'eau n'est pas vaporisée instantanément , elle va dissoudre du tétra ou du trihydrate . En effet , la solubilité du bichromate de calcium dans l'eau est très importante à 81° C (voisine de 70 % en poids d'après le diagramme de TARASENKOV et KONOPKINA (30) et cette solubilité va croître avec la température . Le tétrahydrate contient 78 % de  $\text{Cr}^{207}\text{Ca}$  et 22 % d'eau - la solubilisation sera donc importante mais pas totale . Cette fusion aqueuse s'accompagne d'une hydrolyse partielle du bichromate :

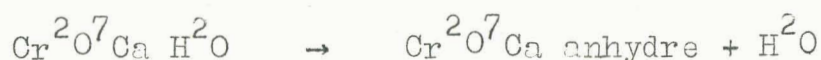


mais cette dernière reste extrêmement faible .

Avant que la fusion aqueuse soit terminée , nous enregistrons entre 100° et 114° C (F G Figure 22) un phénomène légèrement endothermique qui est la vaporisation de l'eau de la solution formée , mais à 114° C un autre phénomène endothermique vient s'ajouter au précédent ayant son maximum d'intensité à 128° C . Nous sommes vraisemblablement en présence de la chaleur mise en jeu lors de la formation de l'hydrate  $\text{Cr}^{207}\text{Ca} 3 \text{H}^2\text{O}$  aux dépens de la solution . Cette hypothèse semble être confirmée par la courbe thermogravimétrique (Figure 22 b) . En effet , de 81° C à 130° C , nous avons départ d'une molécule d'eau et à 130° C - point I<sub>I</sub> - nous sommes en présence de l'hydrate  $\text{Cr}^{207}\text{Ca} 3 \text{H}^2\text{O}$  . A cette température apparaît un nouveau processus endothermique (I J K Figure 22 a) qui atteint son maximum à 141° C , se poursuit jusqu'à 147° C . La courbe thermogravimétrique nous montre , dans ce domaine, le départ de 2 molécules d'eau par molécule de  $\text{Cr}^{207}\text{Ca}$  (I<sub>I</sub>K<sub>I</sub> Figure 22 b) . Nous sommes en présence de la transformation :



A 147° C , transformation légèrement endothermique qui se termine à 161° C . La thermobalance indique le départ d'une molécule d'eau :



La courbe ( 22 c ) déduite de la courbe thermogravimétrique représente la vitesse de déshydratation , les minima  $\frac{\partial P}{\partial t} = 0$  correspondent aux hydrates stables . Son allure confirme celle obtenue à l'analyse thermique différentielle . La comparaison des courbes ( c ) et ( c ) permet de mettre en évidence , sur la courbe ( a ) les évolutions endothermiques qui sont dues à des transformations d'hydrates .

Chaque anomalie enregistrée à l'analyse thermique différentielle présente une surface proportionnelle à la quantité de chaleur mise en jeu pendant la transformation correspondante . La surface qui correspond à une molécule d'eau par molécule de  $\text{Cr}^{207}\text{Ca}$  est différente pour chacune des 5 molécules du composé  $\text{Cr}^{207}\text{Ca} \cdot 5 \text{H}^2\text{O}$  . Pour chaque molécule d'eau nous enregistrons la somme des chaleurs nécessaires à la vaporisation et à la rupture de la liaison  $\text{H}^2\text{O} - \text{Cr}^{207}\text{Ca}$  . Les 5 molécules d'eau du pentahydrate sont donc liées différemment à la molécule  $\text{Cr}^{207}\text{Ca}$  . Il serait intéressant de comparer et de préciser ces résultats par l'étude de spectres infra-rouges .



b) Décomposition du bichromate de calcium anhydre

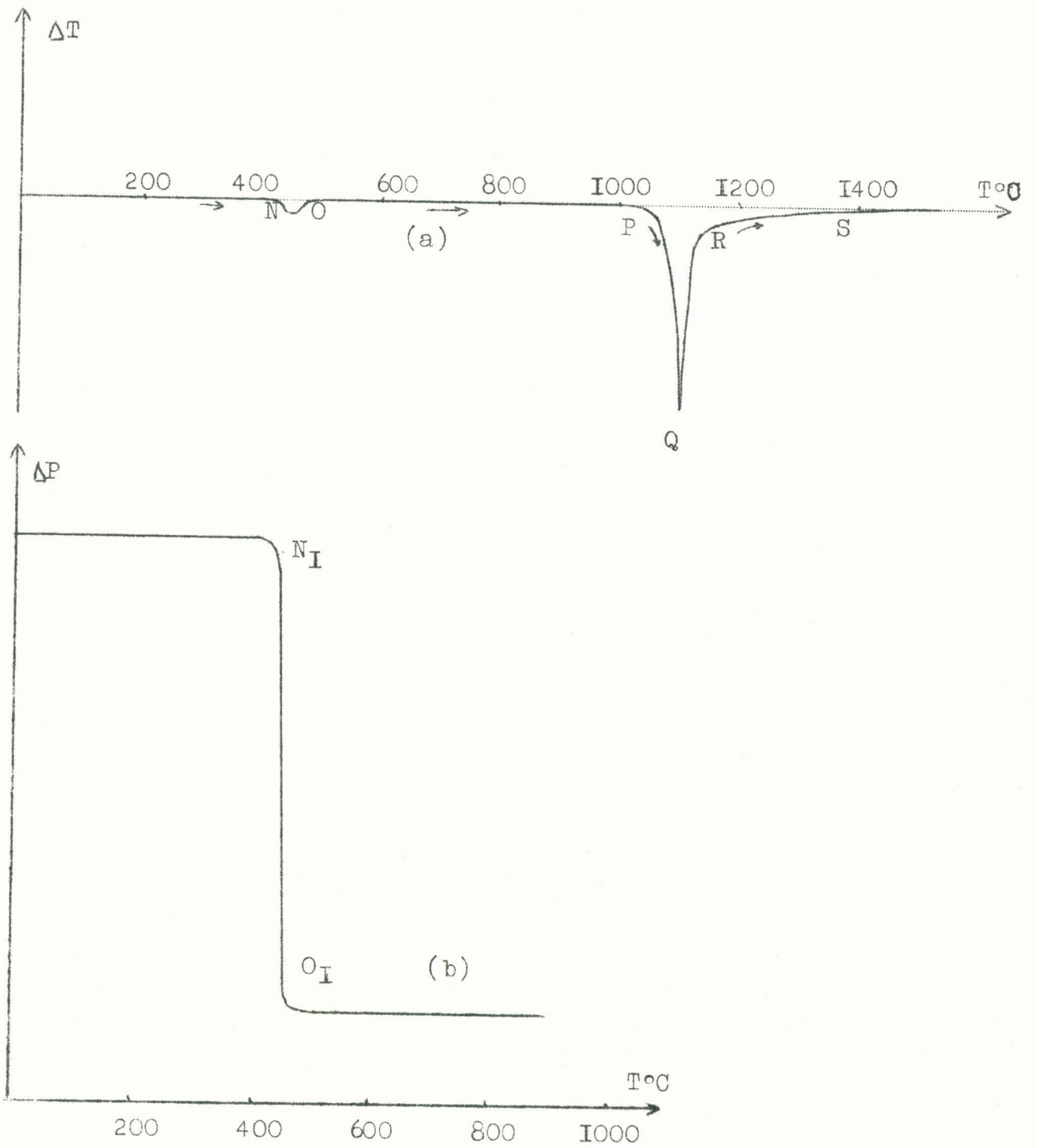
Comme nous l'avons indiqué au chapitre premier , jusqu'à 600° C nous avons utilisé , à l'analyse thermique différentielle , des couples ATE/BTE très sensibles qui nous ont permis de mettre en évidence un phénomène faiblement endothermique de 440° C à 460° C - N O Figure 22a- L'étude thermogravimétrique met en évidence une perte de poids très importante - N<sub>I</sub> O<sub>I</sub> figure 23 b - . Nous avons un départ d'oxygène correspondant à la réaction de décomposition :



Cette décomposition est confirmée par l'analyse chimique et par une troisième méthode physique : l'étude par diffraction aux rayons X. En effet , le bichromate de calcium porté à 460° C montre la superposition des diagrammes X du chromate de calcium et de l'oxyde de chrome. Ce diagramme reste inchangé jusqu'à 1050° C .

La courbe d'analyse thermique différentielle révèle l'existence d'une évolution endothermique (P Q R S figure 23 a ) qui débute à 1067° C , atteint son maximum à 1120° C décroît très rapidement jusque vers 1148° C pour diminuer très lentement en fonction de la température . Un processus analogue a été enregistré lors de l'étude de la décomposition du chromate de calcium en chromite : début à 1000° C , maximum 1040° C , atténuation rapide jusqu'à 1096° C puis lente . Nous avons superposition de 3 phénomènes endothermiques :

- fusion du chromate de calcium
- décomposition du chromate de calcium
- formation du chromite de calcium



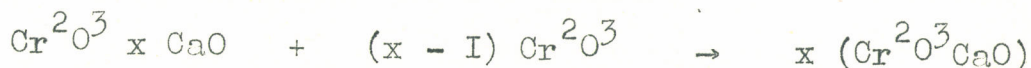
- FIGURE 23 -

Dans le cas du mélange  $\text{Cr}^{2}\text{O}^3 + \text{CrO}^4\text{Ca}$  provenant de la décomposition du bichromate, la fusion du chromate n'est pas observée, vraisemblablement à cause de la présence importante de  $\text{Cr}^{2}\text{O}^3$ . Les produits de décomposition du chromate de calcium, du mélange  $2 \text{CrO}^4\text{Ca} + \text{Cr}^{2}\text{O}^3$  donnent du chromite de calcium à partir de  $1067^\circ \text{C}$  et la réaction est presque terminée à  $1148^\circ \text{C}$  alors que la transformation du chromate pur se termine vers  $1096^\circ \text{C}$ . Cette élévation de température de  $50^\circ \text{C}$  environ est due :

- à la réaction de l'oxyde de chrome libre ( $2 \text{CrO}^4\text{Ca} + \text{Cr}^{2}\text{O}^3$ ) sur la chaux en excès provenant de la réaction :



- de l'action de  $\text{Cr}^{2}\text{O}^3$  sur les chromites du type  $\text{Cr}^{2}\text{O}^3 \times \text{CaO}$



Cependant la formation du monochromite de calcium n'est totale qu'à très haute température. Il faut atteindre  $1500^\circ \text{C}$  pour que le diagramme X présente uniquement les raies du monochromite de calcium.

D'après VASENINE (31) la déshydratation se termine à  $317^\circ \text{C}$ , jusqu'à  $1040^\circ \text{C}$  aucune transformation, de  $1040^\circ \text{C}$  à  $1200^\circ \text{C}$  le bichromate de calcium se transforme directement en monochromite de calcium. Nous remarquerons que les températures de fin de transformation indiquées par VASENINE (31) sont très élevées par rapport à celles que nous avons enregistrées. Ceci s'explique facilement car VASENINE a employé une vitesse de chauffe extrêmement rapide qui ne permet pas d'arriver, à chaque instant, à l'équilibre thermique. D'autre part,



aucun contrôle au microscope n'est signalé dans le domaine de température  $317^{\circ}\text{C} - 1040^{\circ}\text{C}$  ; or il est difficile de conclure avec une seule méthode d'investigation . La chaleur mise en jeu lors de la décomposition du bichromate de calcium est très faible , de ce fait , elle n'est pas mise en évidence par l'analyse thermique différentielle avec des couples thermoélectriques Pt/Pt-Rh .

## CONCLUSION

Le bichromate de calcium pentahydraté cristallise dans le système monoclinique .

La maille élémentaire de dimensions :

$$a = 9,24 \text{ \AA}$$

$$b = 5,785$$

$$c = 9,46$$

$$\beta = 92^{\circ}15'$$

contient 2 molécules .

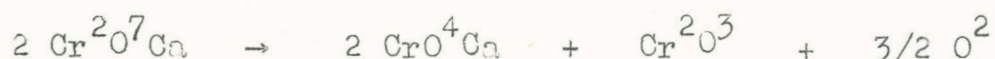
La densité à  $20^{\circ}\text{C}$  est  $d_{20^{\circ}\text{C}} = 2,25$

Son évolution thermique dans l'état solide donne les résultats suivants :

A  $45^{\circ}\text{C}$  il libère une molécule d'eau pour former le tétrahydrate qui à  $81^{\circ}\text{C}$  présente le phénomène de "fusion aqueuse" qui s'accompagne d'une hydrolyse extrêmement faible du bichromate . "La solution" laisse déposer le trihydrate qui libère 2 molécules d'eau à partir de  $130^{\circ}\text{C}$  pour donner le monohydrate qui n'est plus stable à  $147^{\circ}\text{C}$  .



A 161° C , le bichromate de calcium est anhydre . Ce dernier se décompose de 440° C à 460° C suivant la réaction de décomposition :



Les produits de décomposition donnent à partir de 1067° C le monochromite de calcium suivant la réaction globale :



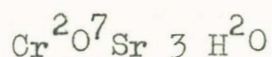
La réaction débute à 1067° C et tend vers une limite à partir de 1148° C . Elle est pratiquement totale à 1500° C .

## B - ETUDE DU BICHROMATE DE STRONTIUM

### PREPARATION

Nous avons employé la même méthode de préparation que pour le bichromate de calcium c'est à dire neutralisation partielle d'une solution concentrée d'acide chromique par le carbonate de strontium . La cristallisation est effectuée dans un dessiccateur à acide sulfurique . Les cristaux sont purifiés par recristallisation .

A température ambiante , nous obtenons l'hydrate :



identifié par l'analyse chimique et l'analyse thermopondérale

EXAMEN DE STRUCTURE AUX RAYONS X DU BICHROMATE DE STRONTIUM TRIHYDRATE

(ETUDE D'UN MONOCRISTAL PAR LA METHODE DE BRAGG)

a) Système cristallin

Nous avons obtenu de très gros cristaux de l'hydrate  $\text{Cr}^{207}\text{Sr} - 3 \text{H}^2\text{O}$  ayant le même aspect que ceux du bichromate de calcium pentahydraté. Les troncatures observées nous indiquent un éventuel axe binaire parallèle à l'axe de grande croissance des cristaux.

Cette hypothèse est confirmée par diffraction aux rayons X. Les diagrammes de Bragg montrent un seul axe de symétrie - axe (010) du système monoclinique - Cependant dans les directions (001) et (100) les tâches sont moins décalées que dans le cas de l'hydrate  $\text{Cr}^{207}\text{Ca} 5 \text{H}^2\text{O}$ , l'angle  $\beta$  sera donc inférieur à  $92^{\circ}15'$ .

Le bichromate de strontium trihydraté est donc monoclinique avec un angle  $\beta$  très voisin de  $\pi/2$ .

b) Dimensions de la maille élémentaire

Le dépouillement des diagrammes de Bragg nous permet d'obtenir les paramètres de la maille élémentaire.

Dépouillement

- Rayonnement monochromatique  $\text{Cu K}\alpha_1$
- Chambre d'enregistrement  $\phi = 360/\pi$  mm
- $d$  trouvé = distance entre la ligne équatoriale et une rangée.

- d calculé = distance théorique entre la ligne équatoriale et une rangée, calculée à partir de la valeur du "paramètre moyen" .

- n = ordre de diffraction .

$\alpha$ ) paramètre "a" . Axe de rotation parallèle à la direction  $ox$

TABLEAU I5

n	d trouvé en cm	d calculé en cm
1	1,095	1,097
2	2,325	3,326
3	3,915	3,916

$\beta$ ) paramètre "b" . Axe de rotation parallèle à la direction  $oy$

TABLEAU I6

n	d trouvé en cm	d calculé en cm
1	1,195	1,196
2	2,570	2,565
3	4,450	4,445



γ) paramètre "c" Axe de rotation parallèle à la direction oz

TABLEAU 17

n	d trouvé en cm	d calculé en cm
1	0,6375	0,636
2	1,300	1,296
3	2,0125	2,010
4	2,815	2,818
5	3,7875	3,790
6	5,060	5,062

Les résultats exprimés dans les tableaux 15, 16, 17 nous permettent de calculer les valeurs en Å des paramètres de la maille élémentaire. On trouve :

$$a = 8,19$$

$$b = 7,54$$

$$c = 13,96$$

c) Détermination de l'angle  $\beta$

Nous disposons de très gros cristaux dont les faces ne se sont pas avérées optiquement planes - l'angle  $\beta$  a été mesuré au rapporteur d'angle avec vernier. La moyenne des mesures donne :

$$\beta = 91^{\circ} 17'$$



- DETERMINATION DU NOMBRE DE MOLECULES CONTENUES DANS LA MAILLE ELEMENTAIRE

---

La densité est déterminée à 20° C à l'aide du bromobenzène .On trouve :  $d_{20^{\circ} C} = 2,65$  . Les dimensions de la maille-unité étant connues , le nombre N de molécules dans la maille s'obtient par la formule ( 3 ) . On trouve :  $N = 3,88$  : la maille élémentaire contient 4 molécules .

La formule ( 3 ) permet de calculer la densité théorique du bichromate de strontium trihydraté . On trouve  $d_t = 2,73$  .

- EVOLUTION THERMIQUE DU BICHROMATE DE STRONTIUM TRIHYDRATE

---

Cette étude est faite de 20° C à 1600° C . Comme dans le cas du bichromate de calcium , nous avons enregistré , dans les mêmes conditions opératoires , les courbes a et b suivantes :

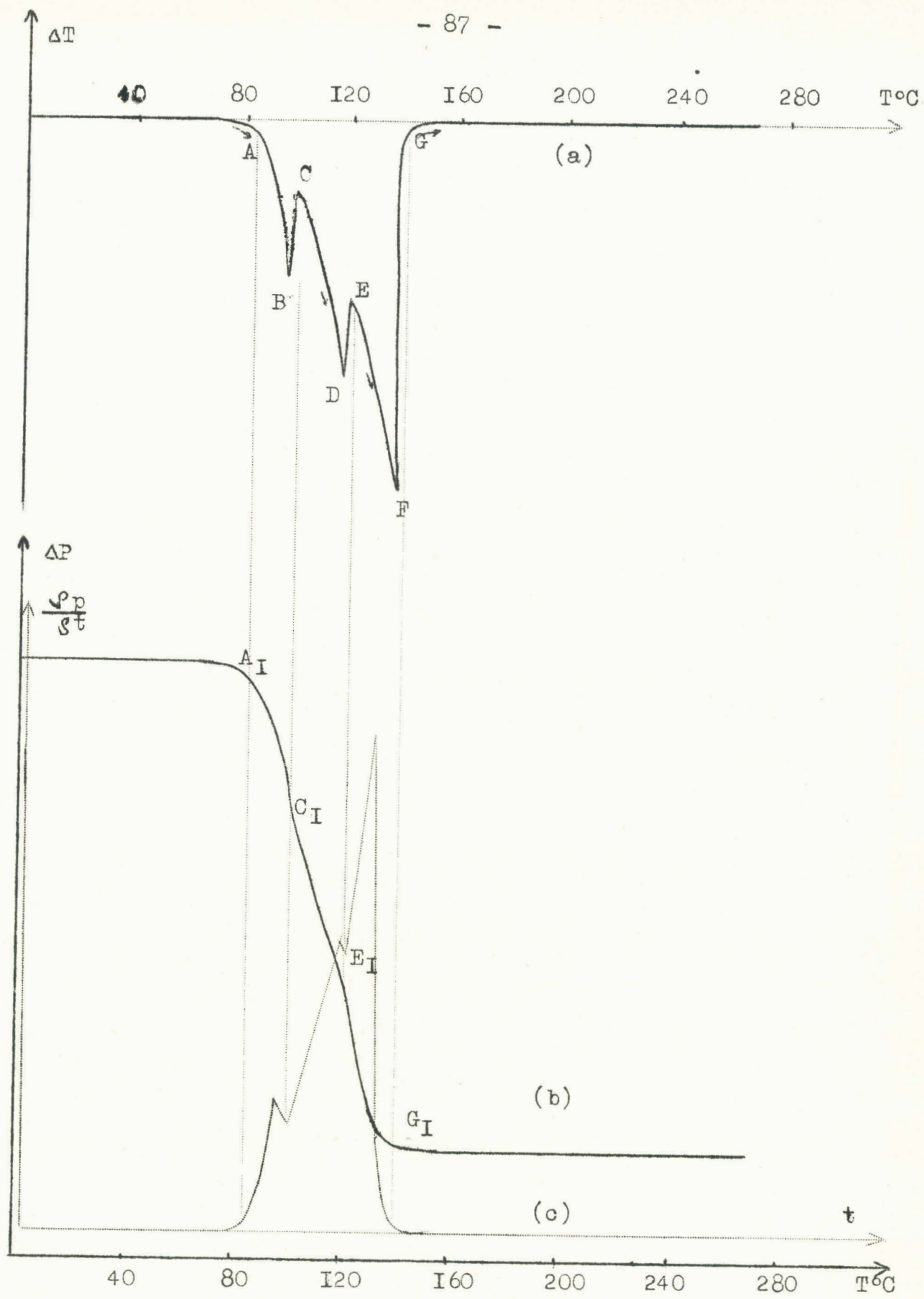
Fig.24 { (a)  $\Delta T = f(T^{\circ})$  à l'analyse thermique différentielle  
(b)  $\Delta P = f(T^{\circ})$  à la thermobalance

Fig. 24 (c):  $\frac{\Delta P}{\Delta t} = f(t)$  déduite de la courbe b

Les faits sont analogues à ceux que présente  $Cr^{2O7}Ca$  et suscitent des interprétations analogues .

a) Etude des hydrates

Le tracé de la courbe d'analyse thermique différentielle (Figure 24 a ) révèle l'existence de 3 phénomènes endothermiques entre 84° C et 140° C . Ceux-ci sont marqués sur la courbe thermogravimétrique (Figure 24 b ) par des changements de pente : ils sont plus visibles

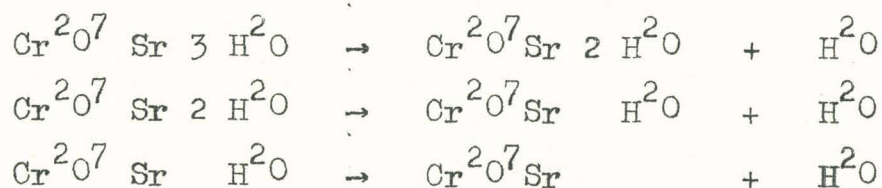


- FIGURE 24 -

sur la courbe des vitesses de déshydratation (Figure : 24 c )

La courbe  $\Delta T = f(T)$  révèle l'existence d'une première évolution endothermique (A - B - C) qui débute à 84° C atteint son maximum à 96° C : elle n'est pas complètement terminée lorsqu'à 101° C débute un deuxième phénomène (C D E) ayant son maximum d'intensité à 111° C. A 120° C débute un troisième processus endothermique (E F G) qui atteint son maximum à 132° C et se termine à 140° C , température à laquelle on obtient le bichromate de strontium anhydre .

Il y a successivement trois transformations exprimées par les réactions :

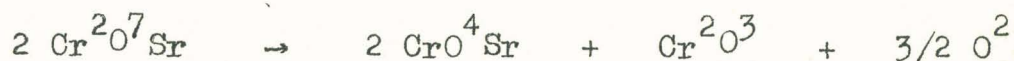


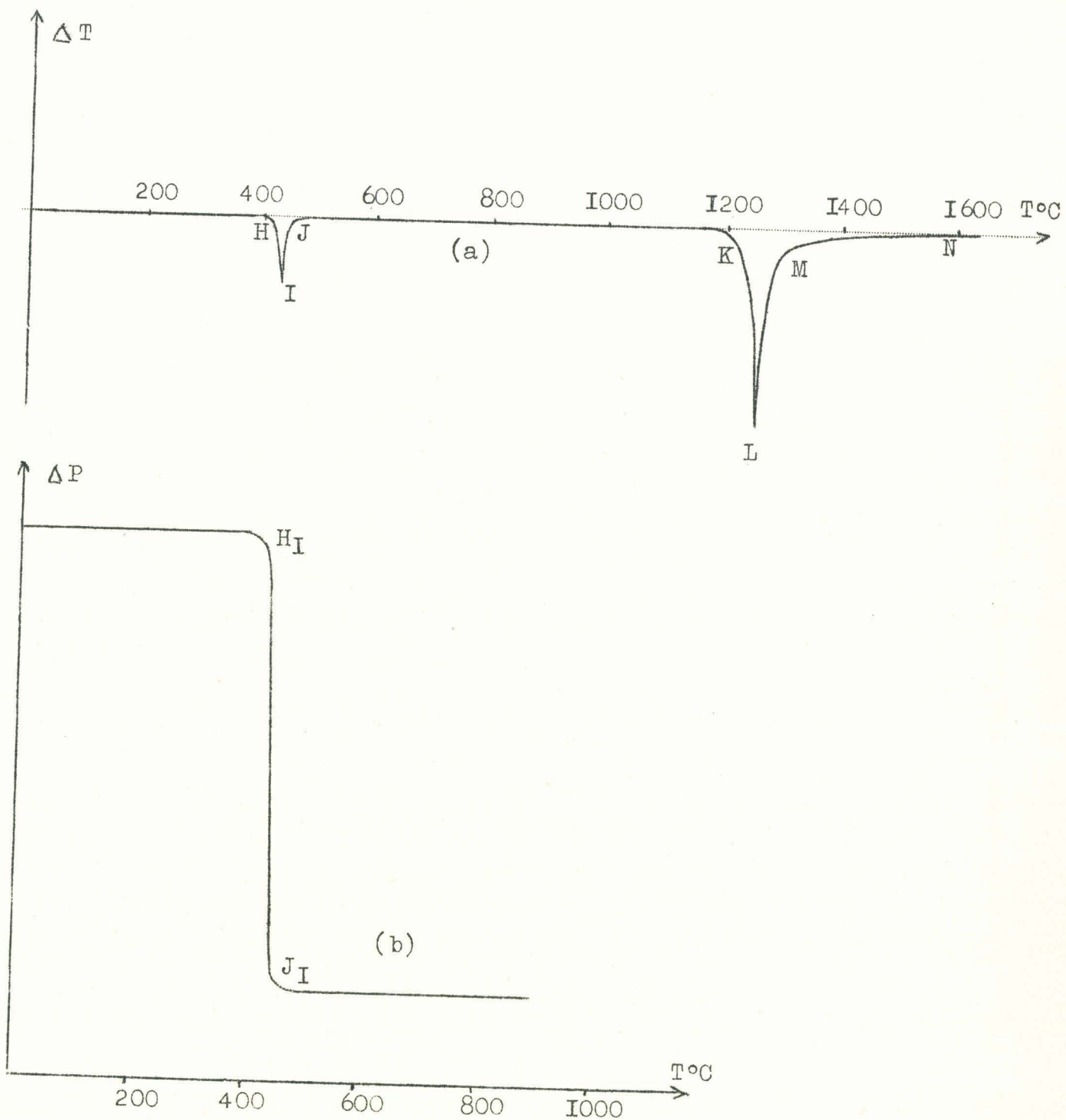
avec passage par le di et le monohydrate

b) Décomposition du bichromate de strontium anhydre

La courbe d'analyse thermique différentielle du bichromate de strontium anhydre montre l'existence d'un processus important (H I J) de 424° C à 448° C . (Figure 25 )

L'étude thermogravimétrique met en évidence une perte de poids correspondant à la réaction de décomposition :





- FIGURE 25 -



Cette décomposition est confirmée par l'analyse chimique et par diffraction aux rayons X qui montre la superposition des diagrammes du chromate de strontium et de l'oxyde de chrome  $\text{Cr}^{2}\text{O}^3$ . Ce diagramme est inchangé jusqu'à  $1225^{\circ}\text{C}$ , température à laquelle l'analyse thermique différentielle <sup>révèle</sup> l'existence d'un nouveau phénomène endothermique (K L M N Figure 25 a ) qui atteint son maximum d'intensité à  $1250^{\circ}\text{C}$  puis décroît très rapidement jusqu'à  $1280^{\circ}\text{C}$  pour diminuer très lentement en fonction de la température. Un processus analogue a été observé et expliqué dans le cas du bichromate de calcium. Nous sommes en présence de la réaction complexe de formation du chromite de strontium à partir des produits de décomposition du bichromate de strontium :



Ce résultat est confirmé par diffraction aux rayons X.

## CONCLUSION

Le bichromate de strontium trihydraté cristallise dans le système monoclinique.

La maille élémentaire de dimensions :

$$a = 8,19 \text{ \AA}$$

$$b = 7,54$$

$$c = 13,96$$

contient 4 molécules.

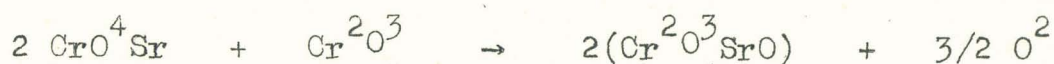
La densité à  $20^{\circ}\text{C}$  est 2,65

Son évolution dans l'état solide donne les résultats suivants:

A 84° C , le trihydrate libère une molécule d'eau pour former le bihydrate qui , à son tour , libère une molécule d'eau à 101° C pour donner le monohydrate qui se décompose à 120° C . A 140° C , le bichromate de strontium est anhydre . Ce dernier se décompose à partir de 424° C suivant la réaction :



Les produits de décomposition donnent à partir de 1225° C le monochromite de strontium suivant la réaction globale :



La formation du chromite est très intense jusqu'à 1250° C mais elle n'est totale qu'à très haute température .

### C- ETUDE DU BICHROMATE DE BARYUM

#### - PREPARATION

Parallèlement à l'étude des hydrates des bichromates de calcium et de strontium , nous nous sommes attachés à produire les hydrates du bichromate de baryum .

Nous avons rapidement acquis la conviction que le bichromate de baryum est décomposé par l'eau , à température ambiante , en chromate de baryum et en trioxyde de chrome , fait qui avait déjà été signalé

par BAHR (32 ) et AUTENRIETH ( 35 ) .

Nous avons préparé une solution saturée d'anhydride chromique à 80° C , par refroidissement jusqu'à température ambiante la solution reste saturée . Nous ajoutons , par petites portions , du carbonate de baryum en mélangeant énergiquement . Nous obtenons un précipité constitué d'un mélange de bichromate de baryum anhydre et de chromate de baryum dont la composition est contrôlée par l'analyse thermopondérale et l'analyse chimique . La solution filtrée est placée dans des cristallisoirs et elle est évaporée lentement dans un dessiccateur à acide sulfurique . Elle laisse déposer des cristaux de bichromate de baryum bihydraté .

Afin d'obtenir des quantités notables de  $\text{Cr}^{207}\text{Ba}_2\text{H}^2\text{O}$  , nous avons laissé cristalliser la solution pendant une semaine .

Nous avons vu que nous devons travailler en solution sursaturée en acide chromique , aussi nous avons cocrystallisation de traces d'anhydride chromique . L'hydrate  $\text{Cr}^{207}\text{Ba}_2\text{H}^2\text{O}$  étant décomposé par l'eau nous ne pouvons pas le purifier par recristallisation comme dans le cas des bichromates de calcium et de strontium . Le trioxyde de chrome étant déliquescent la plus grande partie est éliminée en "séchant" les cristaux entre deux feuilles de "papier Joseph" . Nous verrons comment nous avons tenu compte de la présence de traces de  $\text{CrO}^3$  lors de l'étude de l'évolution thermique de  $\text{Cr}^{207}\text{Ba}_2\text{H}^2\text{O}$  .



EXAMEN DE STRUCTURE AUX RAYONS X DU BICHROMATE DE BARYUM BIHYDRATE .ETUDE  
D'UN MONOCRISTAL PAR LA METHODE DE BRAGG EN RAYONNEMENT MONOCHROMATIQUE

a) Système cristallin

Nous disposons de monocristaux de l'ordre du millimètre . Au microscope ils semblent présenter plusieurs axes de symétrie . Cette hypothèse va être confirmée par la diffraction aux rayons X .

Dans les deux cas précédents , nous avons constaté que l'axe de grande croissance des cristaux est un axe de symétrie (OIO du système monoclinique) . L'axe suivant lequel s'allongent les cristaux de bichromate de baryum bihydraté est parfaitement repérable et c'est dans cette position que le diagramme de Bragg est enregistré . On répète l'enregistrement dans les deux directions perpendiculaires ox, oz (voir croquis du cristal de bichromate de calcium pentahydraté ) .

Les trois diagrammes de "cristal tournant" donnent des tâches parfaitement alignées .

Donc le composé  $\text{Cr}^{207}\text{Ba H}^2\text{O}$  cristallise dans le système orthorhombique .

b) Dimensions de la maille élémentaire

Le dépouillement des clichés de Bragg nous permet d'obtenir les paramètres de la maille élémentaire .



Dépouillement

L'enregistrement des diagrammes de cristal tournant est effectué dans les mêmes conditions que précédemment .

α) Paramètre "a"

TABLEAU 18

n	d trouvé en cm	d calculé en cm
1	0,6125	0,617
2	1,260	1,257
3	1,950	1,944
4	2,7125	2,717
5	3,6375	3,634
6	4,810	4,807

β) Paramètre "b"

TABLEAU 19

n	d trouvé en cm	d calculé en cm
1	0,915	0,915
2	1,905	1,905
3	3,075	3,079
4	4,6625	4,661

8) Paramètre "c"

TABLEAU 20

n	d trouvé en cm	d calculé en cm
1	0,6525	0,652
2	1,330	1,329
3	2,065	2,065
4	2,900	2,904
5	3,925	3,925
6	5,2875	5,287

Les résultats exprimés dans les tableaux 18, 19 , 20 permettent de calculer les paramètres en Angströms de la maille :

$$a = 14,38$$

$$b = 9,765$$

$$c = 13,63$$

DETERMINATION DU NOMBRE DE MOLECULES CONTENUES DANS LA MAILLE ELEMENTAIRE

A L'AIDE DE LA DENSITE

La densité est déterminée à l'aide du bromobenzène . On trouve à 20° C :  $d_{20^{\circ} C} = 2,76$  . Les dimensions de la maille unité étant connues , la formule ( 3 ) donne le nombre de molécules qu'elle contient

$N = 8,16$  , donc la maille élémentaire contient 8 molécules . La formule ( 3 ) permet de calculer la densité théorique du bichromate de baryum bihydraté :  $d_t = 2,70$  .

EVOLUTION THERMIQUE DU BICHROMATE DE BARYUM BIHYDRATE - ETUDE DE 20° C A

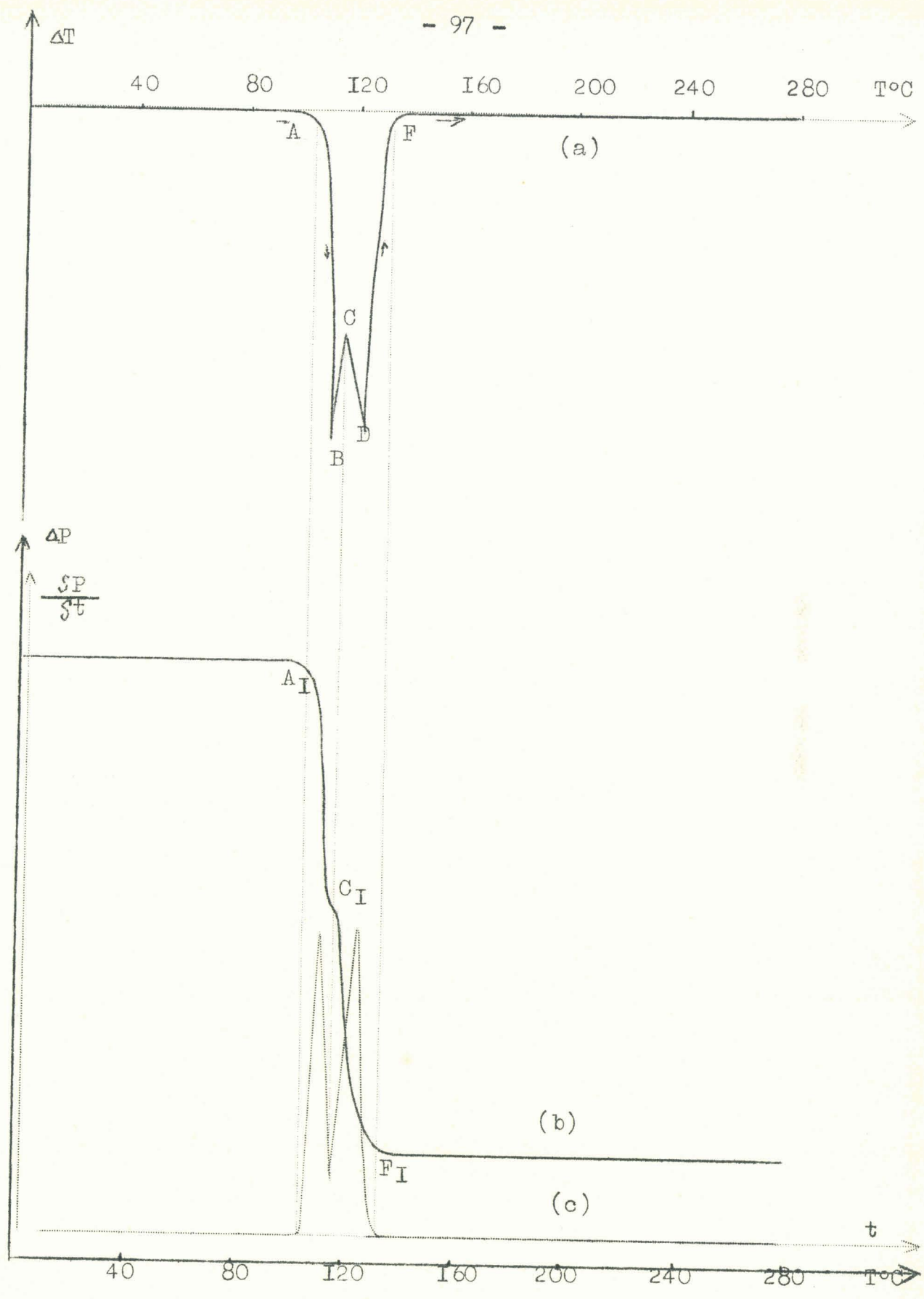
1600° C .

Nous avons vu qu'il est très difficile d'obtenir du bichromate de baryum exempt d'anhydride chromique . Lors de l'investigation à l'analyse thermique différentielle et à la thermobalance , nous avons superposition des deux évolutions . Afin d'interpréter les phénomènes relatifs au bichromate de baryum il faut connaître ceux présentés par  $CrO^3$  . Nous avons enregistré les courbes thermiques différentielles et thermopondérales et éliminé les anomalies dont il était responsable .

a) Etude des hydrates

Le tracé de la courbe d'analyse thermique différentielle -figure 26 a - révèle l'existence d'un phénomène endothermique - A B C - qui débute à 104° C atteint son maximum à 114° C ; il n'est pas complètement terminé quand , à 117° C (point C) commence une seconde transformation dont le maximum d'intensité se situe à 123° C - point D - et se termine à 132° C - point F - . La courbe thermogravimétrique - Figure 26 b - présente dans ce domaine de température deux pertes de poids  $A_I^C I$  et  $C_I^F I$  ,  $C_I$  étant un point d'inflexion - qui correspondent chacune au départ d'une molécule d'eau par molécule de  $Cr^{207}Ba$  .





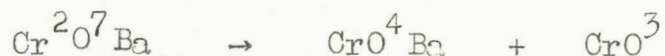
- FIGURE 26 -



Nous sommes en présence des deux transformations , dans l'état solide :



Cette déshydratation s'accompagne d'une décomposition partielle du bichromate de baryum :



b) Décomposition thermique du bichromate de baryum anhydre

La courbe  $\Delta T = f(T)$  met en évidence un processus endothermique - G H I figure 27 a - qui débute à 421° C se termine à 432° C. Dans ce domaine de température l'étude thermogravimétrique - figure 27 b - met en évidence une perte de poids correspondant à la réaction de décomposition :

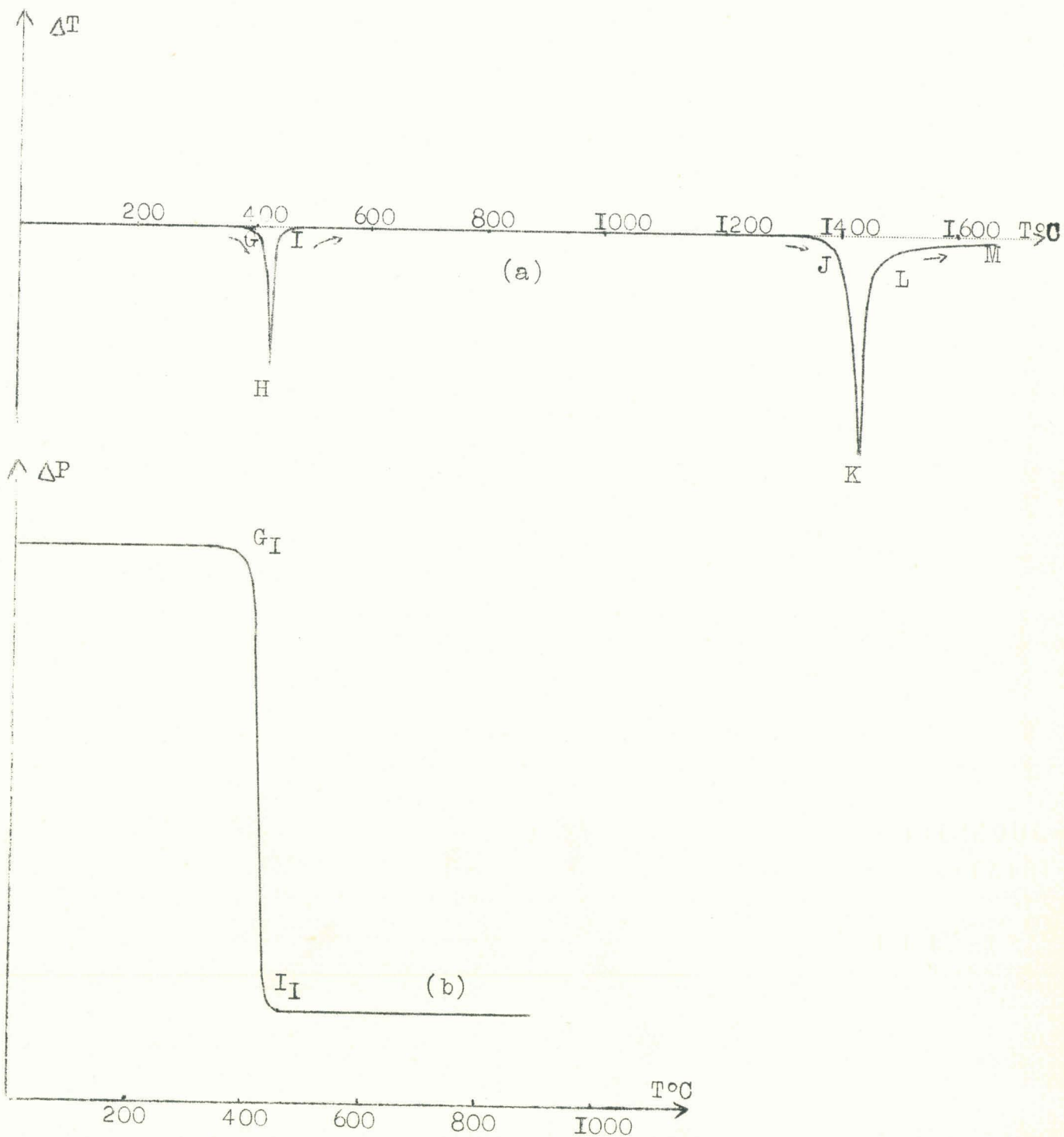


Dans le domaine de température 132° C - 432° C , l'anhydride chromique provenant de la décomposition partielle du bichromate de baryum évolue en donnant du sesquioxyde de chrome :



A 432° C , nous avons un mélange de composition "  $2 \text{CrO}^4\text{Ba} + \text{Cr}^{203}$  " .

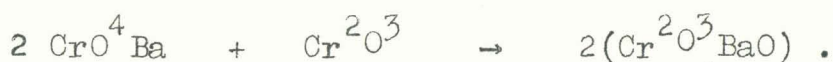
L'analyse thermique différentielle révèle l'existence d'un dernier processus endothermique - J K L M figure 27 a - qui débute à



- FIGURE 27 -

1395°C atteint son maximum à 1430° C , décroît rapidement jusqu'à 1465° C mais n'est pas complètement terminé à 1600° C .

Nous sommes en présence de la réaction qui produit le chromite de baryum :



### CONCLUSION

Le bichromate de baryum bihydraté se décompose en présence d'eau -ou d'air humide - en chromate de baryum insoluble et en acide chromique .

Il cristallise dans le système orthorhombique .La maille élémentaire de dimensions :

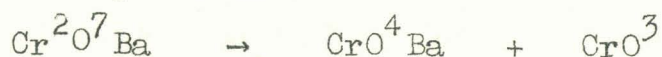
$$a = 14,38$$

$$b = 9,765$$

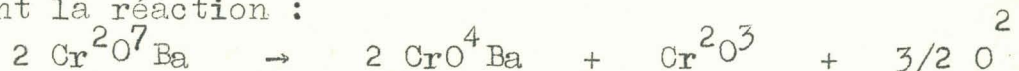
$$c = 13,63$$

contient 8 molécules .La densité à 20° C est  $d = 2,76$

Son évolution thermique ,dans l'état solide ,se fait suivant les étapes : à 104° C le bihydrate libère une molécule d'eau pour former le monohydrate qui n'est plus stable à partir de 117° C. A 132°C le bichromate de baryum est anhydre .La déshydratation s'accompagne d'une décomposition partielle :



Par élévation de température ,le trioxyde de chrome se transforme en sesquioxyde de chrome .A 410° C ,le bichromate anhydre se décompose suivant la réaction :



Les produits de décomposition "  $2 \text{CrO}^4\text{Ba} + \text{Cr}^2\text{O}^3$  " donnent à partir de  $1395^\circ \text{C}$  le monochromite de baryum suivant la réaction :



Cette réaction est très intense jusqu'à  $1430^\circ \text{C}$  mais elle n'est pas complète à  $1600^\circ \text{C}$  .



### CONCLUSIONS DU CHAPITRE III

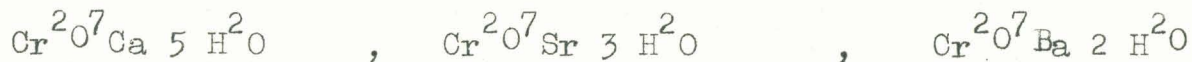
#### COMPARAISON DES BICHROMATES ALCALINOTERREUX

Nos recherches apportent une contribution à la connaissance des trois bichromates alcalinoterreux . Il est intéressant de comparer leurs propriétés afin de saisir l'influence de la nature de l'ion et d'arriver à une interprétation des faits . Nous considérerons d'abord les propriétés des hydrates obtenus à température ambiante puis leur évolution thermique .

#### I°) COMPARAISON DES PROPRIETES DES HYDRATES OBTENUS PAR CRISTALLISATION A TEMPERATURE AMBIANTE

##### a) Degré d'hydratation

Les bichromates alcalinoterreux obtenus par cristallisation , à température ordinaire , correspondent aux formules :



La variation du degré d'hydratation peut être expliquée par les règles semi-empiriques de FAJANS (40) :

- La tendance que manifeste un cation à s'entourer de molécules d'eau est d'autant plus grande que sa charge est plus élevée et que

son rayon est plus petit . Le facteur "rayon" est souvent prépondérant .

- La tendance à l'hydratation que manifeste un anion est exceptionnelle , encore faut-il qu'il soit volumineux . Ainsi s'expliqueraient les hydrates contenant un nombre impair de molécules d'eau . En effet , le cation s'entoure généralement d'un nombre pair de molécules d'eau par contre l'anion , s'il est hydraté , ne possède qu'une molécule d'eau .

- La dissymétrie des charges de l'anion et du cation est favorable à l'hydratation .

- Certaines molécules d'eau peuvent être retenues par insertion dans le réseau cristallin .

Dans le cas des trois hydrates qui nous intéressent l'anion et la charge des cations sont identiques , mais les rayons de  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$  et  $\text{Ba}^{2+}$  sont différents . GOLDSCHMIDT (41) donne les valeurs suivantes :

$$R_{\text{Ca}^{2+}} = 1,06 \text{ \AA} \quad R_{\text{Sr}^{2+}} = 1,27 \text{ \AA} \quad R_{\text{Ba}^{2+}} = 1,43 \text{ \AA}$$

Nous constatons bien une diminution de degré d'hydratation quand le rayon du cation croît .

#### b) Structure - Volume moléculaire

A température ambiante les bichromates alcalinoterreux cristallisent dans le système orthorhombique ou monoclinique très proche de

l'orthorhombique ( $\beta \sim \sqrt{2}$ ) .

Les volumes de la maille élémentaire des bichromates de calcium , strontium et baryum sont respectivement égaux à :

505 Å<sup>3</sup> , 862 Å<sup>3</sup> et 1914 Å<sup>3</sup>

La maille unité contient respectivement 2 , 4 et 8 molécules . Les volumes moléculaires rapportés à une molécule de bichromate sont les suivants :

252 Å<sup>3</sup> , 862 Å<sup>3</sup> 239 Å<sup>3</sup>

Les variations observées sont dues à deux phénomènes qui s'opposent : d'une part l'augmentation du rayon ionique du cation et d'autre part la diminution du nombre de molécules d'eau .

### c) Solution solide

Les différences de structure et d'hydratation expliquent que les bichromates alcalinoterreux ne forment pas de solution solide entre eux .

## 2°) EVOLUTION THERMIQUE DES BICHROMATES ALCALINOTERREUX

### a) Hydrates

L'évolution thermique des bichromates alcalinoterreux est résumée dans le tableau (21)

TABLEAU 21

Hydrates	Température de décomposition des bichromates (en ° C)		
	Calcium	Strontium	Baryum
$\text{Cr}^{207}_M 5 \text{H}^2\text{O}$	45		
$\text{Cr}^{207}_M 4 \text{H}^2\text{O}$	81 fusion aqueuse		
$\text{Cr}^{207}_M 3 \text{H}^2\text{O}$	130	84	
$\text{Cr}^{207}_M 2 \text{H}^2\text{O}$	<del>                    </del>	101	104
$\text{Cr}^{207}_M \text{H}^2\text{O}$	147	120	117

Pour un hydrate donné , la température de décomposition diminue si l'on considère les sels de calcium , strontium et baryum .Ce résultat est en parfait accord avec les règles de FAJANS .

b) Sels anhydres

Les bichromates anhydres de calcium , strontium et baryum se décomposent à 440° C , 424° C et 410° C pour former du chromate et du sesquioxyde de chrome . La stabilité diminue lorsque le rayon du



cation augmente . A haute température le chromate se décompose et le mélange donne le monochromite correspondant .

### CONCLUSION

La variation des propriétés que présentent les bichromates alcalinoterreux s'interprête facilement par des différences de rayons ioniques .

## CONCLUSIONS GENERALES

---

Notre étude des chromates et bichromates alcalinoterreux permet de poser les conclusions suivantes :

### 1°) CHROMATES ALCALINOTERREUX

a) Le chromate de calcium cristallise dans le système quadratique avec les paramètres suivants :

$$a = b = 7,229 \qquad c = 6,281 \qquad c/a = 0,869$$

Les chromates de strontium et de baryum cristallisent dans le système monoclinique .

b) Les chromates alcalinoterreux précipités contiennent de l'eau "chimisorbée" sur le cation alcalinoterreux ; ce fait modifie les propriétés physiques en particulier la solubilité et la vitesse de dissolution dans l'eau .

c) Les points de fusion respectifs des chromates de calcium , strontium et baryum sont situés à 1000° C , 1190° , et 1380° C . Après fusion les chromates se décomposent en donnant les chromites correspondants .

d) Nous avons déterminé les conditions optima de

préparation des chromates de calcium , strontium et baryum par voie thermique à partir du minerai de chrome : "la chromite" . Cette étude nous a permis de mettre en évidence que la réactivité des oxydes alcalinoterreux sur la chromite croît lorsqu'on passe de CaO à SrO et à BaO .

## 2°) BICROMATES ALCALINOTERREUX

a) Les cristaux de bichromates alcalinoterreux obtenus, à la température ordinaire, par cristallisation des solutions aqueuses correspondent aux formules :



b) Les caractéristiques cristallographiques sont les suivantes :

$\text{Cr}^{207}\text{Ca} 5 \text{H}^2\text{O}$	:	monoclinique		
a = 9,24 Å		b = 5,785	c = 9,46	$\beta = 92^\circ 15'$
$\text{Cr}^{207}\text{Sr} 3 \text{H}^2\text{O}$	:	monoclinique		
a = 8,19		b = 7,54	c = 13,96	$\beta = 91^\circ 17'$
$\text{Cr}^{207}\text{Ba} 2 \text{H}^2\text{O}$	:	orthorhombique		
a = 14,38		b = 9,765	c = 13,63	

Les densités à 20° C , déterminées à l'aide du bromobenzène , sont respectivement : 2,27 - 2,65 - 2,70 . Les motifs cristallins sont constitués respectivement de : 2 , 4 et 8 molécules .

c) L'évolution thermique des bichromates alcalinoterreux hydratés se fait de la manière suivante :

$\alpha$ ) Le composé  $\text{Cr}^{207}\text{Ca} 5 \text{H}^2\text{O}$  donne à  $45^\circ \text{C}$  le tétrahydrate stable jusqu'à  $81^\circ \text{C}$ . A cette température le tétrahydrate présente le phénomène de fusion aqueuse qui s'accompagne d'une hydrolyse partielle du bichromate : puis apparaît le composé  $\text{Cr}^{207}\text{Ca} 3 \text{H}^2\text{O}$  qui existe jusqu'à  $130^\circ \text{C}$ , température à laquelle apparaît le monohydrate. Celui-ci se décompose à son tour à partir de  $147^\circ \text{C}$  en donnant le sel anhydre.

$\beta$ ) Le composé  $\text{Cr}^{207}\text{Sr} 3 \text{H}^2\text{O}$  forme à  $84^\circ \text{C}$  le bihydrate qui, à son tour, se décompose à  $101^\circ \text{C}$  pour donner le monohydrate. Ce dernier se décompose à  $120^\circ \text{C}$  au profit du sel anhydre.

$\gamma$ ) Le composé  $\text{Cr}^{207}\text{Ba} 2 \text{H}^2\text{O}$  forme à  $104^\circ \text{C}$  le monohydrate qui n'est plus stable à partir de  $117^\circ \text{C}$ . La déshydratation s'accompagne d'une décomposition partielle du bichromate en chromate de baryum et anhydride chromique.

anhydres

d) L'évolution thermique des bichromates se fait en deux temps :

$\alpha$ - Une première évolution a lieu entre  $400^\circ \text{C}$  et  $460^\circ \text{C}$  avec formation de chromate et de sesquioxyde de chrome

$\beta$ - Une deuxième évolution a lieu respectivement à  $1067^\circ \text{C}$ ,  $1225^\circ \text{C}$  et  $1395^\circ \text{C}$  dans le cas des bichromates de calcium, strontium et baryum. Cette décomposition se prolonge au delà de  $1500^\circ \text{C}$ . Il se forme le monochromite alcalinoterreux.



BIBLIOGRAPHIE

--:--:--:--:--:--

- (1) KHROUSTCHOUFF et MARTINOFF : An. chem. Pharm. ,II - 234 (1887)
- (2) MORRIS : An. chem. Pharm. , 213 - 253 (1882)
- (3) BOURGEOIS : C.R. Acad. Sci. Fr. , 88 - 382 (1879)  
Bull. Soc. Franç. Min. , 2 - 83 (1879)
- (4) VASENINE : Journ. "Tsement " , 17 - 40 (1937)
- (5) VASENINE : Journ. "Tsement" , 10 - 36 (1938)
- (6) VASENINE : Zh. Priklad. Khim. SSSR. , 21 - 429 (1948)
- (7) MARVIN et UDY (J.) : Brevet U.S.A. , n° 2.416 . 551 du(25 -2- 1947)
- (8) AVERBUKH , SEREBRENNIKOVA , MASLOVA : Zh. Priklad. Khim. SSSR. ,  
29 - 498 (1956)
- (9) PUDOVKINA , KIREEVA : Zh. Priklad. Khim. SSSR. , 29 - 828 (1956)
- (10) CLOUSE : Z. Krystallog. , 76 - 285 (1930)
- (11) CLOUSE : Z. Krystallog. , 83 - 161 (1932)
- (12) MYLIUS et VON WROCHEM : Ber. , 33 - 3686 (1900)
- (13) NAIR et WATSON : Proc. Asiatic. Soc. Bengal. , 18 - 13 (1922)
- (14) NAYAR , WATSON et SUDBOROUGH : J. Indian . Inst. Sci. ,7 -53 (1924)
- (15) NARGUND et WATSON : J. Indian. Inst. Sci. , 9 - 149 (1926)
- (16) ATHAVALE et JATKAR : J. Indian Inst. Sci. , 20 - 55 (1937)
- (17) HULL : Phys. Rev. , 17 - 549 (1921)
- (18) VON FOULLON : Jahresber. d. K.K. geol. Reichsanst.,421 (1890)

- (19) WYROUBOFF : Bull. Soc. Franç. Min. , I4 - 203 (1891)  
Bull. Soc. Franç. Min. , 32 - 6 (1909)
- (20) PASCAL : Chimie générale , I93 (1949)
- (21) FORESTIER (H.) , KIEHL (J.P.) : C.R. Acad. Sci. Fr. , 229 - 47 (1949)
- (22) DUFAU : Ann. Chim. Phys. , I2 - 257 (1897)
- (23) MOISSAN : Ann. Chim. Phys. , 4 - I36 (1895)  
Bull. Soc. Chim. , 27 - 664 (1902)
- (24) VAUQUELIN : Ann. Chim. Phys. , I - 70 (1809)
- (25) BAHR : J. Prakt. Chem. , 60 - (1853)
- (26) MELLOR : Compr. Treat. on inorg. and theor. ch. ,  
XI - I22 , 267 et 370 (1931)
- (27) ABEGG : Handb. der Anorg. Chem. , III - A 687 (1909)
- (28) ABEGG : Handb. der Anorg. Chem. , IV - A 376 et A I385 (1909)
- (29) WINSLOW H. HARTFORD , KEITH A. LANE and WILLIAM A. MEYER :  
Journ. Amer. Chem. Soc. , 72 - 3353 (1950)
- (30) TARASENKOV (D.N.) - KONOPKINA (Z.J.) :  
Zh. priklad. Khim. SSSR , 27 - I98 (1954)
- (31) VASENINE : Zh. priklad. Khim. SSSR. , 2I - 429 (1948)
- (32) BAHR : Oefvers. Sv. Vet. Ak. Förh. , I56 (1852)  
J. Prakt. Chem. 60 (1853)
- (33) WYROUBOFF : Bull. Soc. franç. Min. , I4 - 77 (1891)
- (34) PREIS et RAYMANN : Ber. , I3- 340 (1880)
- (35) AUTHENRIETH : Ber. , 34 -2057 (1902)  
Ber. , 37 -3882 (1904)

- (36) ZETTNOW : Pogg. Ann. , I45 (I872)
- (37) BERNAL (J.D.) : Proc. Roy. Soc. , A II3 - II5 (I926)
- (38) Mme FRUCHART et MICHEL(A.):C.R. Acad. Sci. Fr. , 246 -I222 (I958)
- (39) DURAND (R.) et MICHEL (A.): C.R. Acad. Sci. Fr. ,246 -I864 (I958)
- (40) FAJANS : Z. Kristallog. , 6I -I8 (I925)
- (4I) EVANS Edition I954 (Dunod Paris ) : I45

## TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	I
CHAPITRE I : TECHNIQUES .....	3
CHAPITRE II : ETUDE DES CHROMATES ALCALINO-TERREUX .....	10
- Chromates alcalino-terreux précipités .....	13
- Structure .....	13
- Evolution thermique .....	15
- Préparation des chromates alcalino-terreux à partir de " chromite naturelle " .....	31
CHAPITRE III : CONTRIBUTION à la CONNAISSANCE des BICHROMATES ALCALINOTERREUX.....	61
- $\text{Cr}^{207}\text{Ca} 5 \text{H}^{20}$ .....	64
- Structure .....	65
- Evolution thermique.....	73
- $\text{Cr}^{207}\text{Sr} 3 \text{H}^{20}$ .....	82
- Structure .....	83
- Evolution thermique.....	86
- $\text{Cr}^{207}\text{Ba} 2 \text{H}^{20}$ .....	91
- Structure.....	93
- Evolution thermique.....	96
- Comparaison des bichromates alcalino-terreux .....	102
CONCLUSIONS GENERALES .....	107
BIBLIOGRAPHIE.....	110



DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

---

ETUDE DE LA STRUCTURE DES ALCOOLS SOLIDES

PAR DIFFRACTION X