

50376
1960
4
N°31

50376
1960
4

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

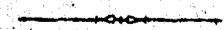
POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

ABEL BUISINE

LICENCIÉ DES SCIENCES
INGÉNIEUR E. N. S. C. L.



PREMIÈRE THÈSE :

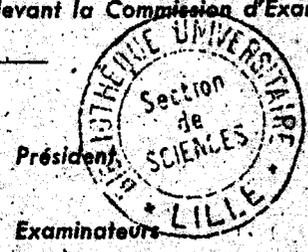
SULFURATION ET RÉDUCTION DES VANADATES ALCALINS
PAR LE GAZ SULFHYDRIQUE.

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Thèses soutenues le 4 juillet 1960 devant la Commission d'Examen

MM. H. LEFEBVRE
G. TRIDOT
J. HEUBEL



A mon Maître
Monsieur Gabriel TRIDOT
Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

Hommage de respectueuse gratitude

A MA FEMME,

Témoignage de profonde affection.

A MES PARENTS,

Témoignage de reconnaissance et d'affection.

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Appliquée de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille où Monsieur le Professeur TRIDOT a bien voulu m'accueillir.

Je voudrais remercier mon Maître pour la bienveillante sympathie qu'il m'a toujours témoignée dans ce travail, pour les nombreux encouragements et les conseils qu'il m'a donnés tout au long de mes recherches.

Je suis tout spécialement reconnaissant à Monsieur H. LEFEBVRE, Doyen de la Faculté des Sciences, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, de l'honneur qu'il me fait en acceptant de présider mon jury .

Monsieur le Professeur J. HEUBEL m'a fait l'honneur de faire partie du jury; qu'il veuille bien agréer l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens également à remercier le Centre National de la Recherche Scientifique pour l'aide matérielle qu'il m'a apportée.

J'exprime mes remerciements à Monsieur LENSEN pour m'avoir permis de faire quelques mesures dans ses laboratoires.

Enfin, je ne saurais oublier mes camarades de laboratoire que je remercie cordialement: Madame LEMAN, Messieurs TUDO, BERNARD, ROGEZ et LECLERCQ. L'esprit d'amicale entraide qui a toujours existé entre nous a rendu plus agréables et plus fructueuses mes premières années de recherche.

La connaissance des composés sulfurés du vanadium, sulfures et thiosels, malgré de nombreux travaux, reste encore imprécise. Le soufre, l'hydrogène sulfuré et les sulfures, en plus de leurs propriétés sulfurantes, manifestent dans certaines conditions un caractère fortement réducteur. Celui-ci est d'autant plus marqué dans la chimie du vanadium que cet élément présente de nombreuses valences facilement accessibles. L'étude des sulfures et des thiosels de vanadium en est d'autant plus délicate.

La littérature scientifique concernant les sulfures de vanadium renferme beaucoup de contradictions. Seule l'existence du sesquisulfure ne peut être mise en doute. BERZELIUS (1) le premier décrit deux sulfures de vanadium VS_2 et VS_3 obtenus par acidification des solutions vanadiques additionnées de sulfures alcalins. D'après les travaux de KAY (2) la sulfuration par voie sèche des oxydes de vanadium permet d'obtenir trois sulfures différents V_2S_2 , V_2S_3 et V_2S_5 . L'existence de ce dernier a été mise en doute par certains auteurs (KLEMM, et HOSCHEK (3), BILTZ et KOCHER (4)). Une étude systématique des produits obtenus par acidification des solutions de métavanadate d'ammonium dans le sulfure d'ammonium a permis à GAUDEFROY (5) d'isoler deux nouveaux sulfures VS_4 et VS_5 .

Les thiovanadates ont été peu étudiés. KRUSS et OHMAIS (6), en 1891, signalent l'existence de plusieurs thiovanadates alcalins. En faisant agir une solution de sulfure

d'ammonium sur une solution de vanadate de sodium deux thiosels sont isolés : l'orthotétrathiovanadate d'ammonium $VS_4(NH_4)_3$ et le pyrooxyhexathiovanadate d'ammonium $V_2S_6O(NH_4)_4$. Ils n'ont d'ailleurs réussi à préparer ce dernier qu'une seule fois, de nouveaux essais étant restés infructueux. L'action du sulfure de potassium sur le métavanadate de potassium donne naissance au pyrooxyhexasulfovanadate de potassium $V_2S_6OK_4, 3H_2O$; à partir des eaux mères de la préparation précédente, on peut isoler un produit dont la composition correspond à la formule $V_4S_{12}O_2K_8, 3H_2O$. En partant de sulfure de sodium, il se formerait, suivant les conditions expérimentales, soit l'orthoxytrithiovanadate de sodium $VS_3ONa_3, 5H_2O$, soit l'orthoxymonothiovanadate de sodium $VSO_3Na_3, 10H_2O$.

Peu de temps après LOCKE (7) signale deux autres thiovanadates obtenus par voie sèche en faisant agir l'hydrogène sulfuré sur les vanadates fondus. La réaction avec l'orthovanadate VO_4Na_3 conduit à VS_3ONa_3 ; dans les mêmes conditions, $V_2O_7Na_4$ donne naissance à $V_2O_2S_5Na_4$. Plus récemment FERNANDES (8) et (9) prétend avoir isolé le métatrithiovanadate d'ammonium hydraté $VS_3NH_4, 2H_2O$, le perthiovanadate d'ammonium $V_2S_9H(NH_4)_3, 5H_2O$ et deux autres composés instables à l'air $H_2(VS_3)_6(NH_4)_4, 18H_2O$ et $H_2(VS_3)_6(NH_4)_4, 10H_2O$. En 1958, SPACU et GHEORGHU (10) prouvent l'existence des ions $(VS_4)^{3-}$ et $(VS_3H_2O)^-$ par dissolution de $VS_4(NH_4)_3$ dans l'eau.

Ce travail étudie l'action de l'hydrogène sulfuré sur le métavanadate de sodium cristallisé: rôle de la température, cinétique et mécanisme de la réaction. Une étude comparable a été faite sur le métavanadate d'ammonium en solution aqueuse. D'autre part l'action du sulfure d'ammonium sur les vanadates alcalins dissous nous a permis d'isoler plusieurs thiovanadates d'ammonium et de préciser les produits obtenus lors

de leurs pyrolyses.

Cet exposé est divisé en quatre parties:

I - Techniques expérimentales et Méthodes analytiques

II - Action de l'hydrogène sulfuré sur le métavanadate de sodium cristallisé

III - Action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions de métavanadate d'ammonium.

IV - Effet réducteur et sulfurant du sulfure d'ammonium sur les solutions de vanadates de sodium. Préparation et étude de deux thiovanadates d'ammonium.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET METHODES ANALYTIQUES

L'étude des réactions hétérogènes telles que les réactions gaz - solide aussi bien que l'évolution d'une substance par pyrolyse, nécessitent de définir à chaque instant la composition chimique et la structure du solide. La méthode thermogravimétrique permet d'atteindre, du moins partiellement, la nature des produits formés. Elle devra être complétée par l'analyse thermique différentielle et l'identification des phases aux rayons X. D'autre part, l'étude de la pyrolyse sous vide permet d'identifier et de doser les gaz dégagés.

I - TECHNIQUE THERMOGRAVIMETRIQUE

L'appareil utilisé est une thermobalance A.D.A.M.E.L. à enregistrement graphique donnant directement la variation de poids dp en fonction du temps t . Un couple platine - platine rhodié donne la température au niveau de l'échantillon. La température du four est réglée par un pyromètre à dilatation CHEVENARD; un programme permet d'opérer soit à température constante, soit en montée linéaire (pratiquement nous avons utilisé les vitesses de chauffe suivantes : 1°C ou $2^{\circ}5$ par minute). Ces programmes de chauffe assez lents permettent à l'échantillon d'être en équilibre thermique avec le four à chaque instant. L'atmosphère régnant dans le four, imposée par les besoins de l'expérience est, soit de l'azote séché et désoxygéné par la méthode de MEYER ET RONGE (11) (fig. 1), soit de l'oxygène séché sur anhydride phosphorique et chlorure de calcium. Le débit gazeux dans le four est de l'ordre de deux litres par heure au minimum.

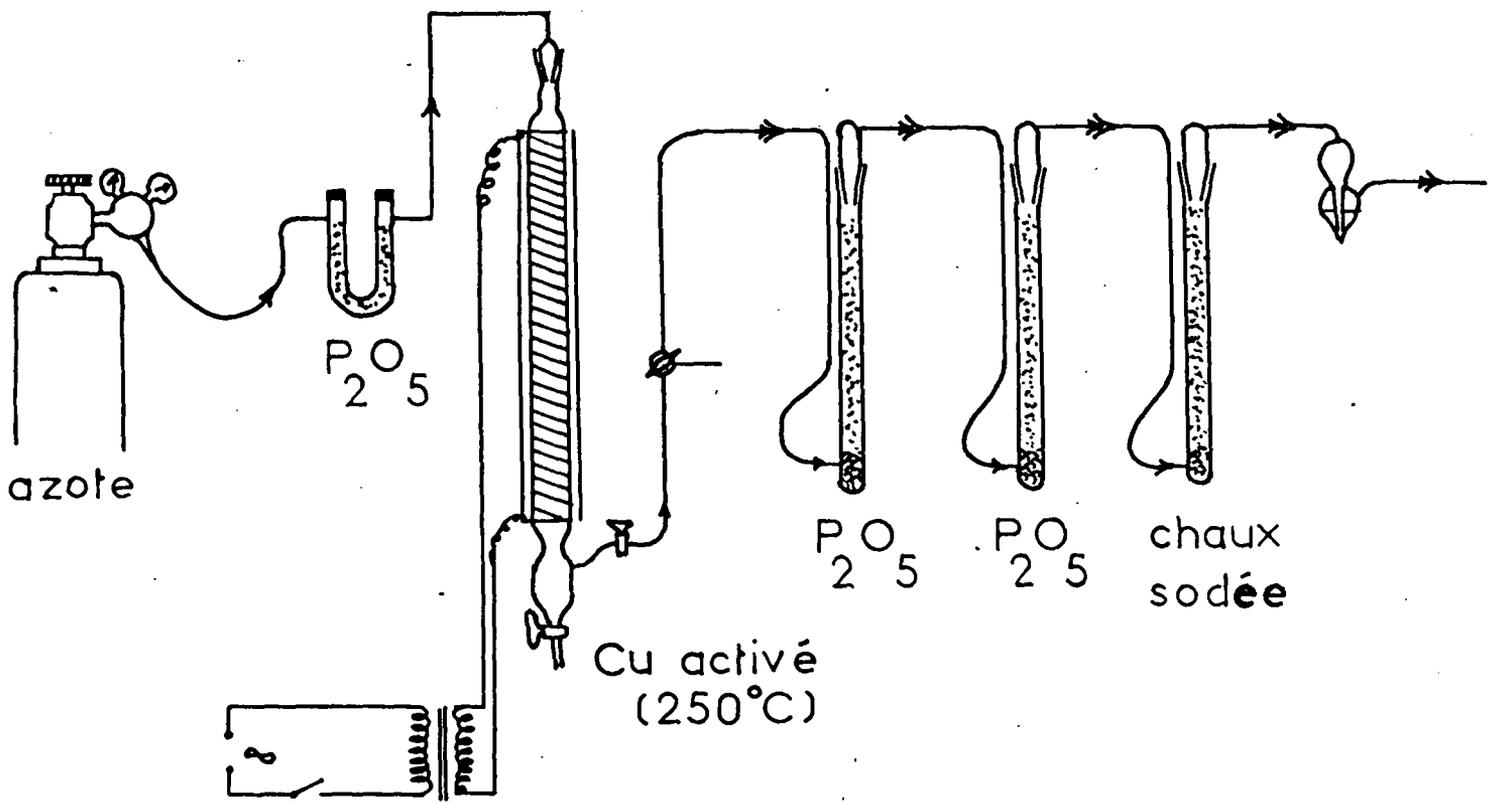


Fig.1. Désoxygénation de l'azote.

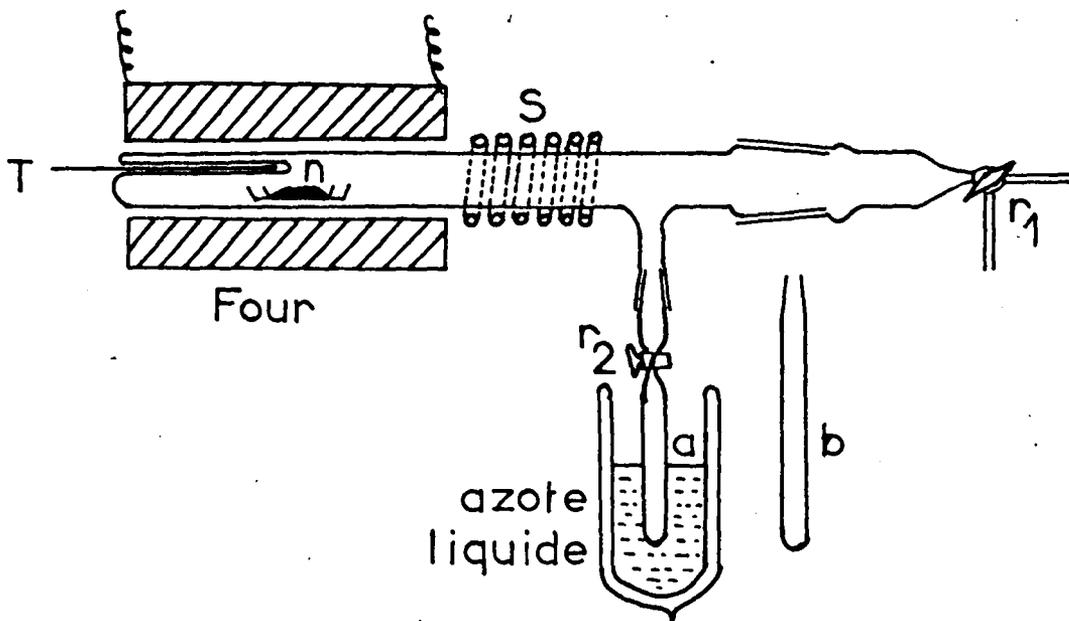


Fig.2. Appareil de décomposition sous vide.

II - ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Le bloc réactionnel utilisé dans le dispositif d'analyse thermique différentielle (fig.3) comprend trois cavités. Dans l'une d'elles, se trouve un creuset contenant une substance ne subissant pas de transformation dans le domaine de température étudié ($0^{\circ} - 600^{\circ}$): nous avons choisi l'alumine pure. Un des thermocouples différentiels plonge à l'intérieur de cette substance de référence. La seconde cavité est destinée à recevoir le creuset en silice rempli avec la substance étudiée; dans la masse de celle-ci pénètre le second thermocouple différentiel. Un troisième thermocouple introduit dans la dernière cavité sert à la mesure des températures.

Ce bloc est placé dans un tube laboratoire en silice à l'intérieur d'un four à programme. La variation de température ΔT entre la substance de référence et la substance étudiée est enregistrée directement sur un galvanomètre enregistreur.

III - ETUDE AUX RAYONS X

Les diagrammes de rayons X ont été réalisés à l'aide d'un appareil BEAUDOIN, équipé d'une chambre de diffraction à focalisation du type GUINIER (chambre NONIUS). Les spectres ont été établis avec une anticathode de cuivre (rayonnement $K\alpha_1$ du cuivre).

IV - ETUDE DE LA PYROLYSE SOUS VIDE

Pour identifier les gaz dégagés au cours de la pyrolyse, nous avons utilisé le dispositif représenté sur la figure 2. Il est constitué d'un tube laboratoire fermé à l'une de ses extrémités par l'intermédiaire d'un rodage dont la partie femelle est munie d'un robinet à trois voies r_1 . L'un des ajutages du robinet est relié à un manomètre pour la mesure du vide. L'autre extrémité possède un tube de petit diamètre soudé intérieure-

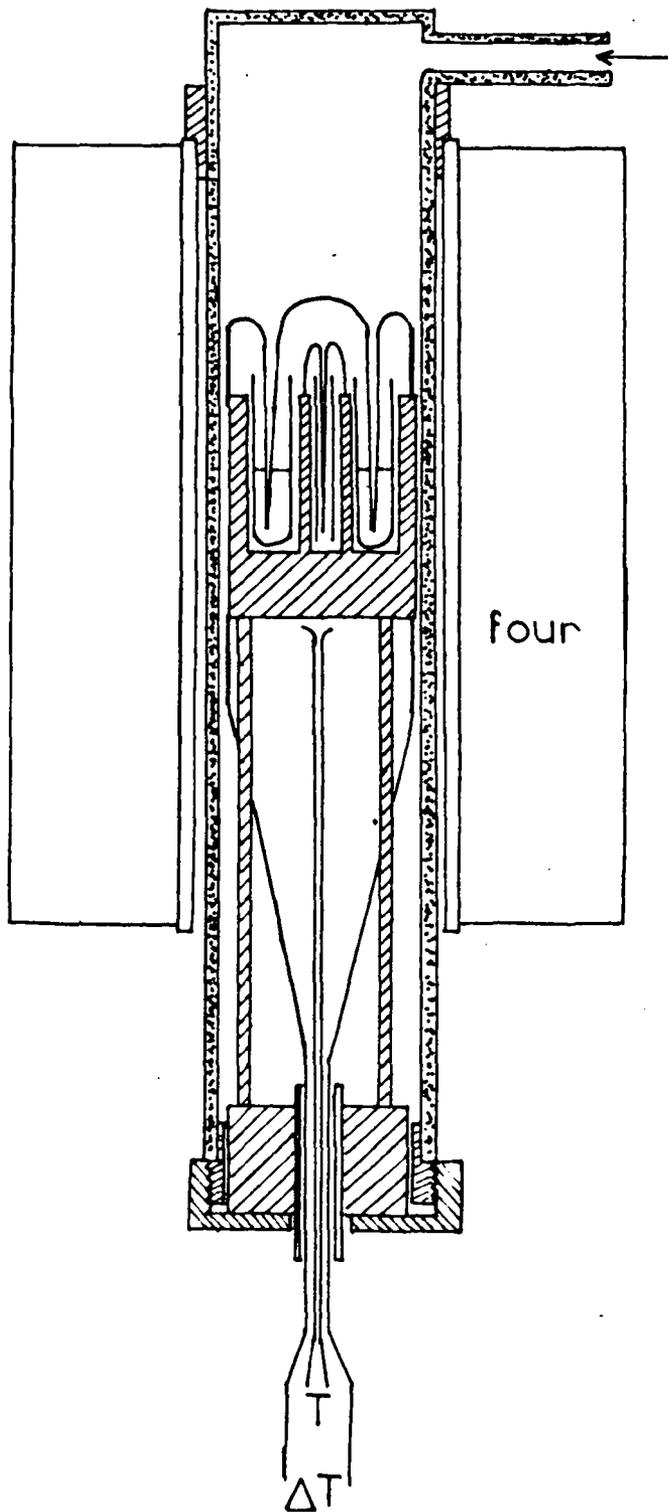


Fig.3. Analyse thermique différentielle.



rement et destiné à recevoir un thermomètre T pour la mesure de la température au niveau de l'échantillon contenu dans la nacelle n. Cette partie du tube est placée à l'intérieur d'un four à programme. Un joint rodé, destiné à recevoir un tube a muni d'un robinet r_2 est soudé latéralement au tube laboratoire. Ce tube, plongé dans l'azote liquide reçoit les gaz condensés; la pesée avant et après pyrolyse donne le poids de gaz dégagés. Le tube a peut être remplacé par un tube b sans robinet qui permet l'analyse des produits condensés. Un serpentin de refroidissement en plomb S arrête les produits de sublimation.

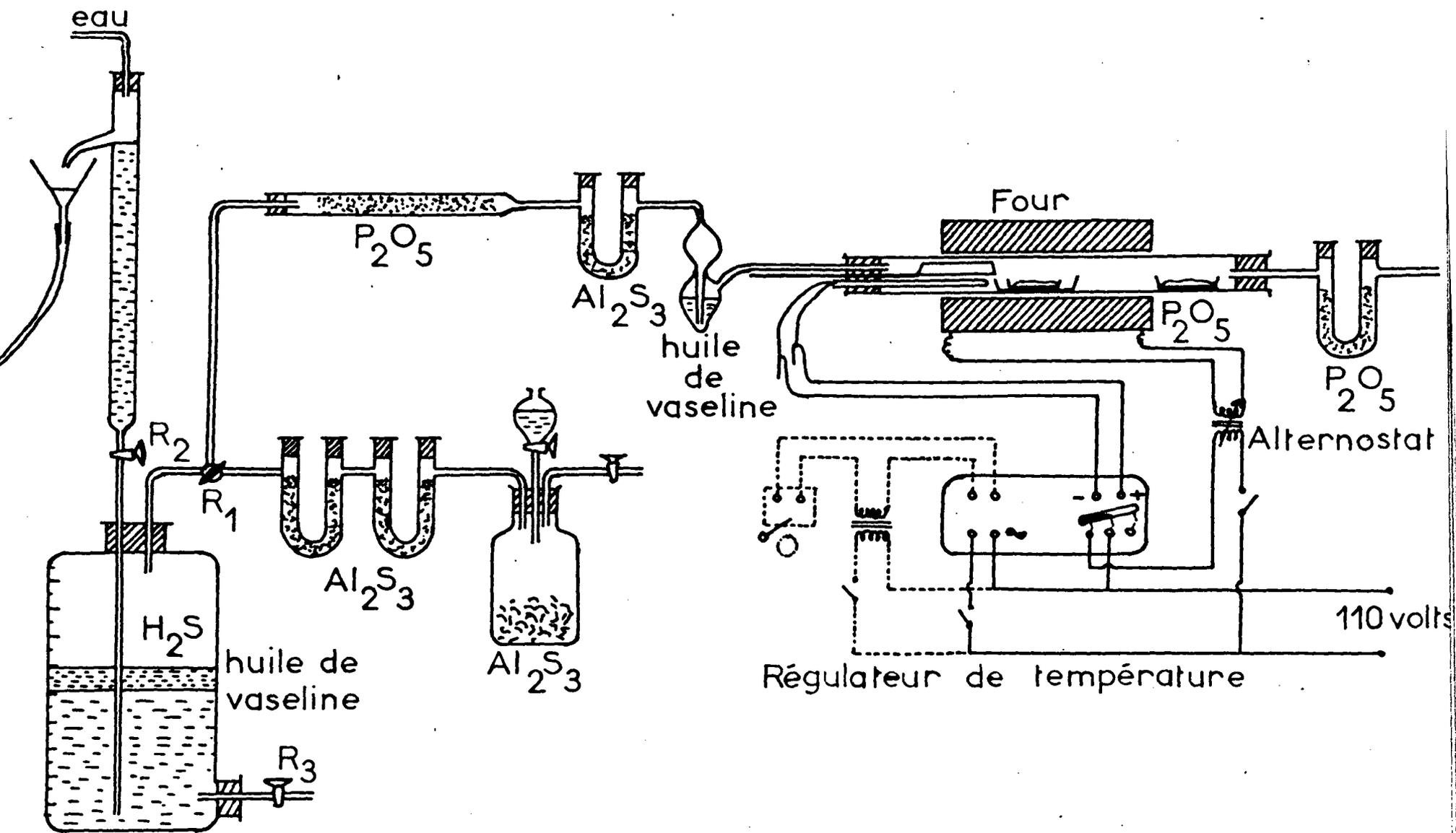
La substance étant introduite dans le four, on fait le vide dans l'appareil; r_1 étant alors fermé, on chauffe le four à la température désirée pendant 5 à 6 heures. Lorsque la décomposition est terminée et après refroidissement, on ferme r_2 et ouvre r_1 ; on pèse ensuite la nacelle n et le piège a

Pour doser séparément chacun des gaz dégagés, on dispose b à la place de a, les gaz liquéfiés contenus dans b sont ensuite attaqués par un réactif convenable. Le dosage de l'ammoniac se fait en utilisant de l'acide sulfurique 9N et on dose le produit d'attaque par la méthode habituelle. L'hydrogène sulfuré est piégé par de la soude 12 N; après oxydation, le sulfure est dosé à l'état de sulfate de baryum.

Cette méthode a un triple avantage: elle permet d'atteindre la variation de poids subie par l'échantillon, la nature et la quantité des produits dégagés.

V - APPAREIL DE SULFURATION DU METAVANADATE DE SODIUM

Pour étudier l'action de l'hydrogène sulfuré sur le métavanadate de sodium, nous avons construit l'appareil représenté sur la figure 4. Il permet de mesurer la variation de poids de l'échantillon E de métavanadate de sodium placé dans la nacelle N, d'opérer à température constante, de faire varier



515
LILLE

Fig.4. Appareil de sulfuration du vanadate solide.

et de mesurer le débit de gaz dans le four à réaction. La première partie de l'appareil constitue le générateur à gaz sulfhydrique. Ce dernier est obtenu en faisant tomber goutte à goutte de l'eau sur du sulfure d'aluminium, ce qui donne un gaz particulièrement pur. La seconde partie de l'appareil est formée d'un long tube (1 mètre environ) muni d'un trop plein et d'un robinet R_2 destiné à régler le débit de l'hydrogène sulfuré dans l'appareil. Le gaz passe ensuite sur des tubes desséchants à anhydride phosphorique et à sulfure d'aluminium et arrive dans le four. Celui-ci est maintenu à température constante grâce à un système de régulation automatique.

La réaction s'accompagne toujours de formation de soufre dû à la dissociation de H_2S ; il faut éviter que celui-ci ne se dépose sur la nacelle ou cours du refroidissement: une baguette en verre munie à son extrémité d'une partie en verre semblable à la nacelle contenant l'échantillon peut coulisser dans le bouchon d'entrée du four et venir recouvrir exactement cette nacelle. La vapeur d'eau formée au cours de la réaction est arrêtée par des nacelles à anhydride phosphorique.

La mise en service de l'appareil s'effectue de la façon suivante: le réservoir à gaz sulfhydrique étant au préalable rempli d'eau, on le met en communication, par R_1 , avec le générateur de H_2S , (R_3 étant ouvert) pour remplir le réservoir de gaz; puis, R_3 étant fermé, on règle le débit dans l'appareil à deux litres / heure environ. La nacelle contenant le métavanadate de sodium mise en place, le four est purgé pendant au moins une heure, puis amené à la température de l'expérience.

La nacelle est pesée après passage du gaz et refroidissement. Soit dp l'augmentation de poids de l'échantillon; si p est le poids de la prise d'essai, l'augmentation de poids ramenée à une molécule-gramme de métavanadate de sodium est

$$\Delta P = dp \cdot \frac{122}{p}$$

Pour éliminer l'influence de la masse de la prise d'essai, nous avons opéré sur des masses sensiblement identiques (2 g. environ). De même, un débit constant, 1,6 litre à l'heure, élimine l'influence de la vitesse de passage du gaz.

VI - METHODES ANALYTIQUES

Notre travail nous a conduit à suivre la nature et la pureté des produits obtenus par l'analyse chimique. Celle-ci a essentiellement porté sur 3 éléments : vanadium, soufre et azote en présence l'un de l'autre et quelquefois en présence de sodium.

a) Dosage du vanadium

Nous avons été amenés à doser le vanadium dans deux types de composés: ceux ne comportant que le vanadium comme cation fixe et ceux comportant un cation fixe autre que le vanadium (VO_3Na , VS_2ONa etc...). Dans le cas où le vanadium est le seul cation fixe, une simple calcination à l'air vers 500°C fait passer le produit à l'état d'hémipentoxyde V_2O_5 . Si un autre cation fixe est présent, le vanadium est dosé par volumétrie avec le sel de Mohr, si le produit ne contient pas de soufre. Dans le cas contraire, une oxydation préalable à l'eau oxygénée amène le soufre à l'état de soufre élémentaire. Après ébullition et filtration, le vanadium peut être dosé volumétriquement.

b) Dosage du soufre

Dans tous les cas nous avons amené le soufre à l'état d'ion $(\text{SO}_4)^{--}$ par oxydation et pesé celui-ci sous forme de sulfate de baryum. La méthode utilisée est l'oxydation par voie humide à l'aide du mélange brome-acide nitrique. La substance à analyser est hydrolysée en milieu alcalin pour éviter un départ éventuel de gaz sulfhydrique. Après oxydation complète par le brome et l'acide nitrique (8 à 12 heures) la solution est

évaporée à sec en présence de chlorure de sodium. Après refroidissement et reprise par l'eau, la solution est amenée à un pH voisin de 1 par addition d'acide chlorhydrique concentré; à ce pH, le vanadium est sous forme d'ion $(VO_2)^+$ et ne précipite pas avec le sulfate de baryum.

c) Dosage de l'azote

L'azote est toujours sous forme ammoniacale dans les produits étudiés. Aussi avons-nous utilisé la seule méthode de Kjeldahl.

CHAPITRE II

ACTION DE L'HYDROGENE SULFURE

SUR LE METAVANADATE DE SODIUM

LOCKE (7) signale l'action sulfurante de l'hydrogène sulfuré sur les vanadates de sodium à l'état solide; il a obtenu par cette méthode VS_3ONa_3 et $V_2S_5O_2Na_4$ en traitant respectivement l'orthovanadate et le pyrovanadate de sodium. Mais aucune étude systématique de ces réactions n'a jamais été envisagée. Il nous a paru intéressant de reprendre une étude analogue avec le métavanadate de sodium, non encore étudié.

Nous nous sommes attachés à préciser le rôle de la température et en particulier son influence sur la vitesse de sulfuration. De plus, l'examen approfondi des courbes de sulfuration nous a permis d'atteindre le mécanisme de la réaction.

I - EVOLUTION DU SYSTEME EN MONTEE LINEAIRE DE TEMPERATURE

Le gaz sulfhydrique étant extrêmement corrosif, nous n'avons pu faire cette étude à la thermobalance. Aussi avons-nous procédé de façon discontinue avec l'appareil décrit dans le chapitre I, figure 4, un four à programme de chauffe de 60°/heure remplaçant le four à régulateur.

L'échantillon de métavanadate de sodium, préparé suivant la méthode décrite dans le Nouveau Traité de Chimie Minérale de Pascal (Tome XII, P; 221) est placé dans une nacelle à l'intérieur du four parcouru par un courant de gaz sulfhydrique. Il est amené lentement à la température désirée pour la mesure de la variation de poids. Cette température atteinte, un simple déplacement du four met la nacelle hors de la zone de chauffage et le courant d'hydrogène sulfuré est remplacé par

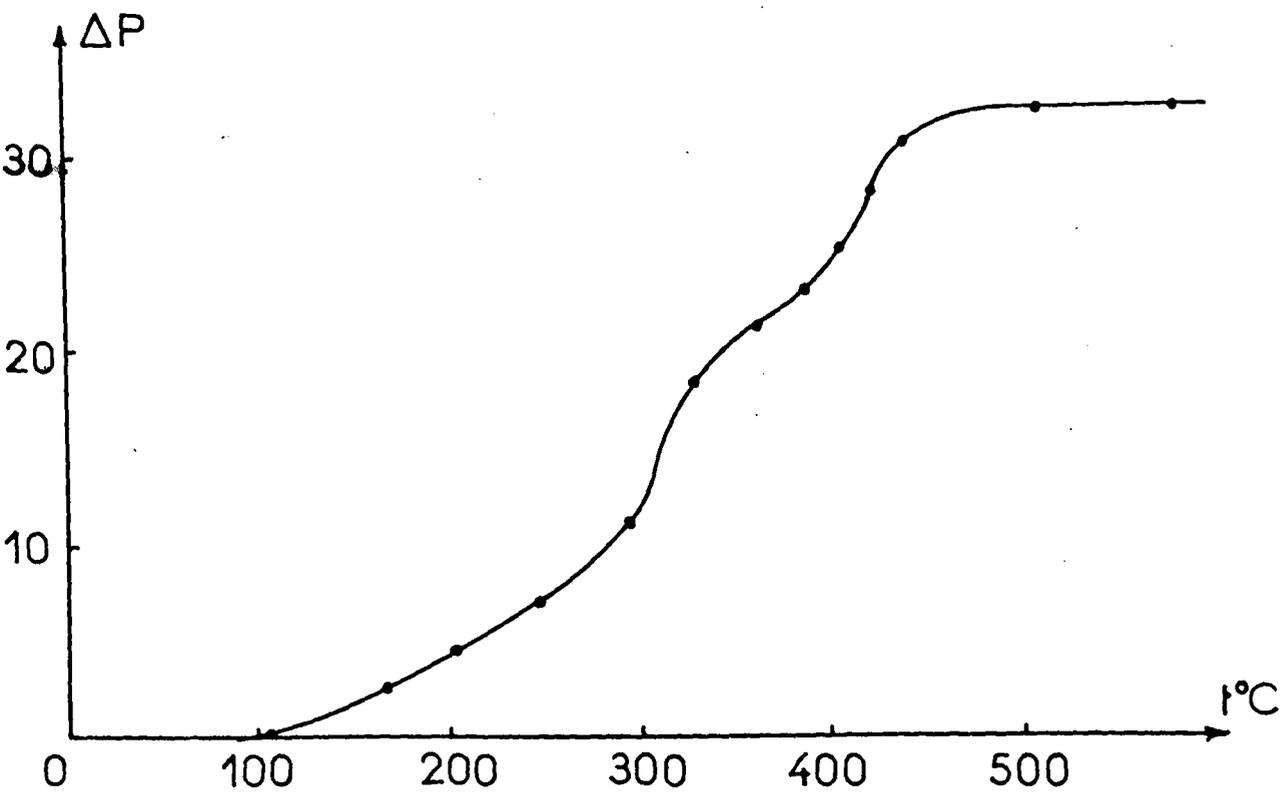


Fig. 5

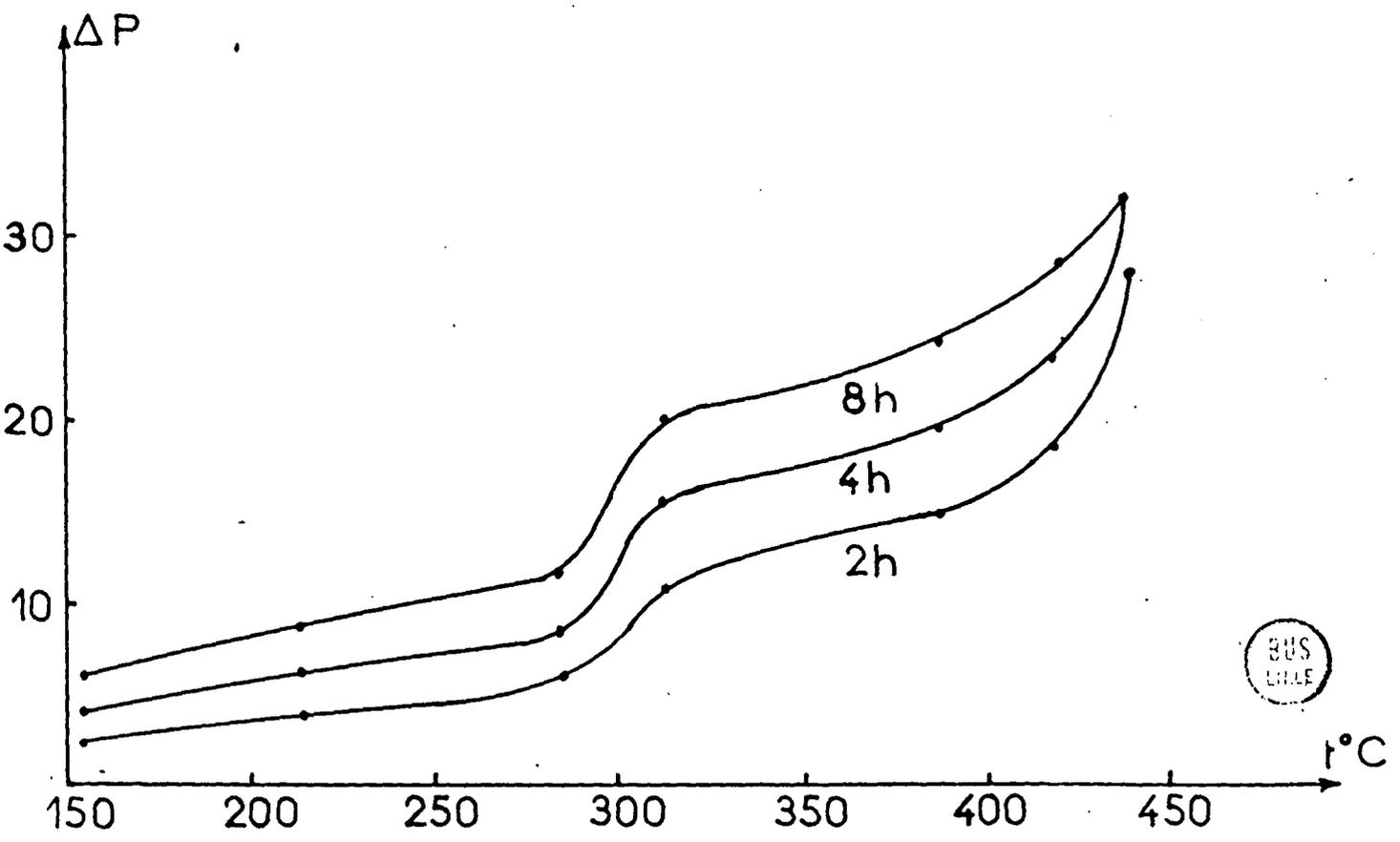


Fig. 6



Température	20°	54°	102°	160°	206°	248°	295°	328°	362°
ΔP en g.	0	0	0,4	2,1	4,4	6,4	10,8	19	21,2
Température	382°	407°	423°	440°	464°	480°	510°	554°	608°
ΔP en g.	23,5	25,1	28	30,8	32,1	32,1	32,1	32,1	32,1

TABLEAU N° 1

un courant d'azote. Après refroidissement, on mesure la valeur de ΔP . La prise d'essai est renouvelée pour chaque température. La courbe tracée point par point donne la variation de poids de l'échantillon en fonction de la température. (Tableau 1)

D'après la figure 5, un palier de saturation est atteint pour $\Delta P = 32,1g.$, ce qui correspond à la substitution de deux atomes d'oxygène par deux atomes de soufre .

Le résidu de sulfuration présente un pourcentage de soufre voisin de celui du métadithiovanadate de sodium:

S % trouvé : 41,8

S % calculé (VS_2ONa) : 41,55

On peut donc penser que le traitement par l'hydrogène sulfuré aboutit à ce dithiosel.

II - TRAITEMENT ISOTHERME DU METAVANADATE DE SODIUM PAR L'HYDROGENE SULFURE.

Avec le même appareil, nous avons déterminé, à température constante, la valeur de l'augmentation de poids que subit un échantillon de métavanadate de sodium, en fonction du temps. Les tableaux 2 et 3 indiquent les résultats obtenus

Température 154°C		Température 228°C		Température 285°C		Température 322°C	
ΔP	temps en h.						
0	0	0	0	0	0	0	0
5,5	6.30	3,48	1.30	7,30	3	4,4	0.45
8,9	21	10,85	13.30	10,40	6.30	7	1
11,3	32	12,9	20	13	10	10,85	2
13,6	44	14,85	26	15,6	16	18,7	6
15,4	56	15,80	30	20,5	30	22,4	12
17,2	68	19,50	44	24	42	30,4	32
19,8	90	22,70	62	26	50	31,1	40
22,7	120	24,70	75	26,4	55	31,9	48
25,3	150	25,1	77	29,6	80	31,9	60
27,2	175	26,2	84	31,3	102	31,9	72
28,4	200	29,4	114	31,8	120		
29,4	225	30,4	130	31,8	139		
30	250	31,85	162	31,8	172		
30,8	275	31,85	186				
31,2	300	31,85	200				
31,5	325						
31,7	350						
31,8	375						
31,9	400						
31,9	425						
31,9	450						
31,9	500						

BMS
L. LE

TABLEAU N° 2

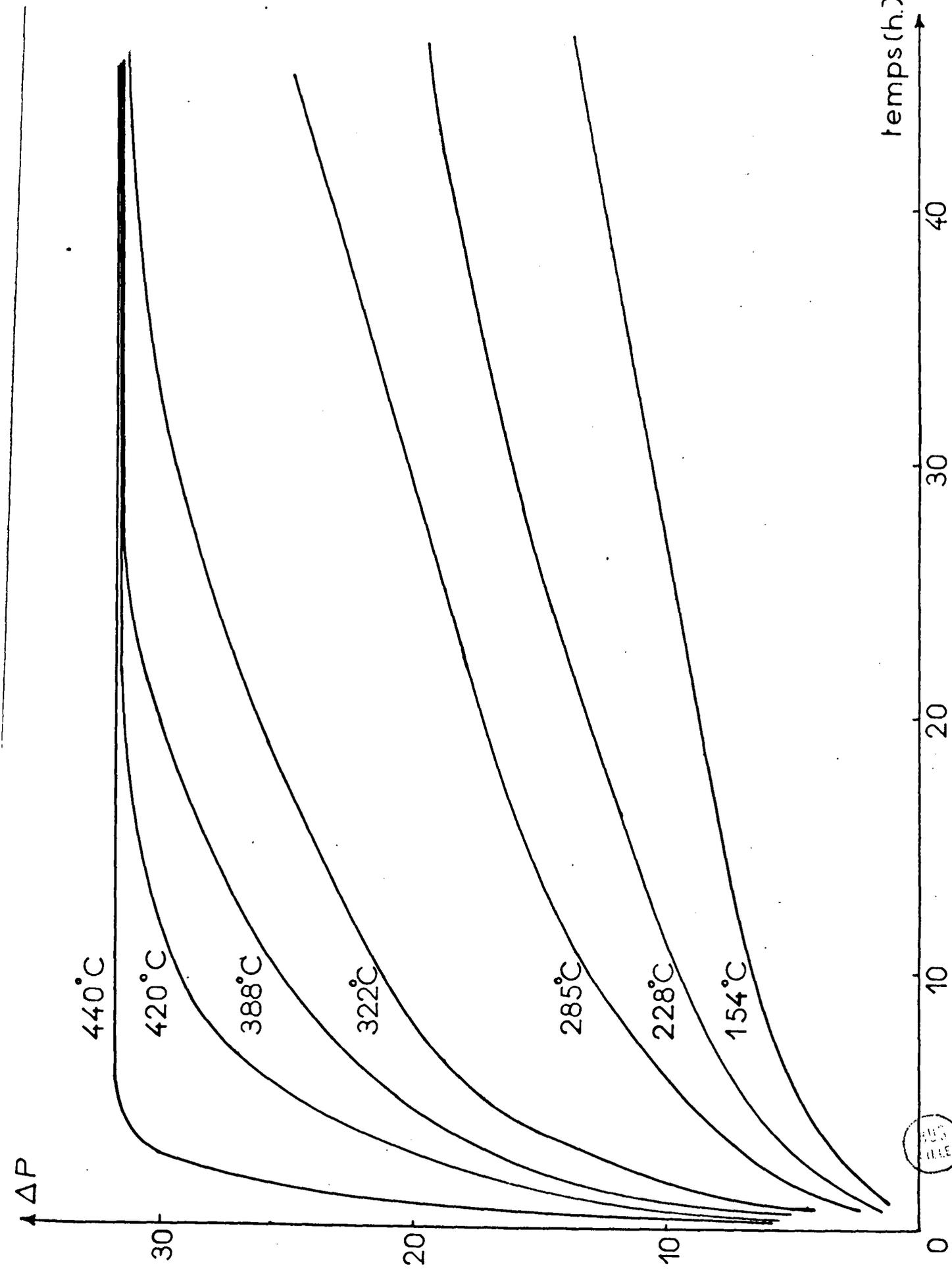


Fig. 7

Température: 388°		Température : 420°		Température : 440°	
ΔP	temps en h.	ΔP	temps en h.	ΔP	temps en h.
0	0	0	0	0	0
12,6	1.30	13,95	1	19,8	0.45
17,8	3.15	18,1	2	25,2	1.30
25,2	12.45	29	9	28	2
30,3	20	30,5	16	30,9	3
31,2	25	31,5	20	31,5	4
31,85	35	32,0	28	31,8	5
31,85	40	32,0	35	32,05	6
31,85	48	32,0	40	32,05	7
31,85	60	.		32,05	10

TABLEAU N° 3

pour les températures de 154°C, 228°C, 285°C, 322°C, 388°C, 420°C et 440°C.

Dans ces traitements isothermes, la variation de ΔP en fonction du temps est continue, la limite restant la même quelle que soit la température:

$$(\Delta P)_{\text{limite}} = 32g. \quad (\text{fig.7})$$

Comme dans le traitement à température croissante, cette limite correspond à la substitution de deux atomes d'oxygène par deux atomes de soufre dans la molécule VO_3Na . Ceci confirme donc l'hypothèse précédente de passage de VO_3Na à VS_2ONa . Pour des températures supérieures à 450°C le produit fond et attaque la nacelle; en plus, il grimpe le long des parois ce qui rend les pesées impossibles.

Le pourcentage de vanadium dans le résidu de sulfuration, déduit de la prise d'essai p et de l'augmentation de poids dp rend inutile le dosage. En effet, dans la prise d'essai on a $\frac{51}{122}$. p grammes de vanadium. Cette masse se conserve au cours de la sulfuration et se retrouve dans la masse p + dp du produit final :

$$V \% = \frac{5100}{122} \cdot \frac{p}{p + dp}$$

Le dosage du soufre constitue une donnée importante du problème. Les résultats analytiques rassemblés dans le tableau 4, montrent la constance de la composition des produits correspondant à la limite de sulfuration :

trouvé	V% = 33,1	S% = 41,5
calculé (VS ₂ ONa)	V% = 33,11	S% = 41,55

Les résultats analytiques confirment l'hypothèse de la formation du métadithiovanadate de sodium VS₂ONa.

Le cliché de diffraction par les rayons X du produit final montre l'existence d'un système de raies entièrement différent de celui de départ. Il s'agit donc d'une nouvelle phase cristalline. D'autre part, nous avons examiné la possibilité d'une transformation du métavanadate de sodium en une autre forme cristalline au cours de l'élévation de température; cette étude s'est révélée négative: le métavanadate de sodium ne subit aucune transformation entre 0 et 500°C. Le produit ne peut être un mélange de sulfures de vanadium et de sodium car les diagrammes sont différents de ceux des sulfures susceptibles de se former dans ces conditions. Par suite le soufre doit être combiné à la fois au vanadium et au sodium.

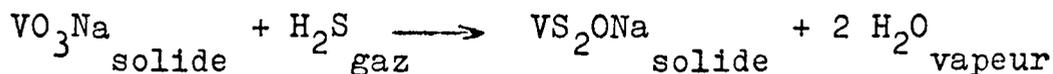
Le tableau 5 donne les valeurs des distances réticulaires correspondant aux raies du diagramme de ce nouveau thiosel.

Température	ΔP_{limite}	% V calculé	% S
154°	31,9	33,13	41,65
228°	31,85	33,15	41,5
285°	31,8	33,16	41,7
322°	31,9	33,13	41,2
388°	31,85	33,15	41,75
420°	32,0	33,11	41,55
440°	32,05	33,10	41,7

TABLEAU N° 4

III - ETUDE DU MECANISME

Il s'agit de déterminer quels sont les différents processus de la formation du métadithiovanadate de sodium dans le cadre de la réaction hétérogène:



L'examen de la courbe d'évolution du système par chauffage croissant (fig.5) montre une variation continue de l'augmentation de poids jusqu'à une température voisine de 310°C, au-delà de laquelle la vitesse de réaction augmente brutalement puis varie à nouveau de façon continue.

Ce phénomène est mis en évidence à partir des courbes de traitement isotherme. Si on porte la valeur de ΔP en fonction de la température (fig.6), on obtient des courbes analogues à celle établie lors du traitement en montée linéaire de température (fig. 5). La brusque variation de vitesse de réaction se marque bien sur ces courbes et le point d'inflexion permet de déterminer

N° de la raie	D	d	Intensité
1	20,5 mm	8,623 Å	FF
2	41,5	4,277	F
3	61	2,928	ff
4	63	2,837	f
5	64	2,794	ff
6	65	2,752	ff
7	68	2,634	F
8	72	2,492	M
9	74	2,427	ff
10	78,5	2,293	f
11	84,5	2,137	F
12	88	2,056	M
13	93	1,951	f
14	95	1,912	ff
15	104,5	1,749	ff
16	112	1,640	f
17	113	1,627	ff
18	115	1,601	ff

Notation : D : distance entre le signe de référence et la raie de diffraction

d : distance interréticulaire correspondante

Intensité : FF: très forte - F : forte -

M: Moyenne - f: faible -- ff: très faible

TABLEAU N° 5



une valeur approchée de la température: environ 310°C; d'où l'on distingue deux phases dans la réaction:

- Pour des températures inférieures à 310°, il y aurait réaction du gaz à la surface des grains du métavanadate et formation d'une pellicule de thiosel qui ralentit progressivement la réaction. Mais tant que la surface des grains n'est pas entièrement recouverte, et tant que la vitesse de diffusion du gaz à travers la couche de thiosel est supérieure à la vitesse de réaction elle-même, la vitesse de fixation du gaz sulfhydrique est constante et indépendante de la diffusion des éléments de la réaction. Il existe ainsi une période transitoire, de courte durée, pendant laquelle on enregistre la vitesse réelle de sulfuration du métavanadate de sodium dans les conditions de l'expérience (voir paragraphe IV). Ce processus reste valable tant que la vitesse réelle de la réaction demeure inférieure à la vitesse de diffusion très grande à l'origine. L'épaisseur de la couche de thiosel augmentant, la vitesse de diffusion diminue progressivement jusqu'au moment où elle devient égale à la vitesse de sulfuration. On retrouve ensuite l'allure parabolique propre au phénomène de diffusion proprement dit.

Les courbes peuvent se représenter approximativement par une équation du type:

$$(\Delta P)^2 = kt$$

Sur la figure 8 sont représentées les courbes $(\Delta P)^2 = f(t)$ pour des températures inférieures à 310°. Les points s'alignent parfaitement sur des droites.

- Dans la deuxième phase de la réaction (température supérieure à 310°) le mécanisme de diffusion ne suffit plus pour expliquer la variation de la vitesse de sulfuration. Nous avons interprété ce phénomène en supposant une accélération de la vitesse de cristallisation du thiosel. D'autres exemples de

ce type sont connus: dans l'oxydation du zinc (12) il se forme une couche d'oxyde amorphe qui ralentit la réaction jusqu'à 225° température au-dessus de laquelle il se produit un brusque accroissement de la vitesse dû à la cristallisation de l'oxyde. BILLY (13) a mis en évidence un phénomène analogue dans la réaction de l'azote sur le silicium.

Ainsi, à partir de 310° environ, le nombre de germes augmenterait et la surface du vanadate serait en partie découverte. La réaction peut continuer jusqu'au moment où les cristaux formés empêchent le gaz sulfhydrique de pénétrer.

Ceci conduit à une loi logarithmique. Soit x l'épaisseur de la couche de thiosel formé à l'instant t . La probabilité pour qu'un élément de surface soit exempt de cristaux diminue avec l'épaisseur x comme la fonction: e^{-kx} . Mais la vitesse de réaction est proportionnelle à la fraction de vanadate non recouverte, donc à e^{-kx} :

$$\frac{dx}{dt} = K'e^{-kx}$$

L'intégration de cette équation donne:

$$e^{kx} = k(K't + e^{te})$$

L'épaisseur de thiosel nulle à l'instant 0 permet de déterminer la constante:

$$x = 0 \text{ pour } t = 0 \text{ d'où: } e^{te} = 1/k$$

$$e^{kx} = k(K't + 1/k) = kK't + 1$$

soit
$$e^{kx} = Bt + 1$$

en posant
$$kK' = B$$

Cette relation peut encore s'écrire:

$$kx = \text{Log} (Bt + 1)$$

Or la variation de masse ΔP est proportionnelle à l'épaisseur x de thiosel formé:

$$\Delta P = ax$$

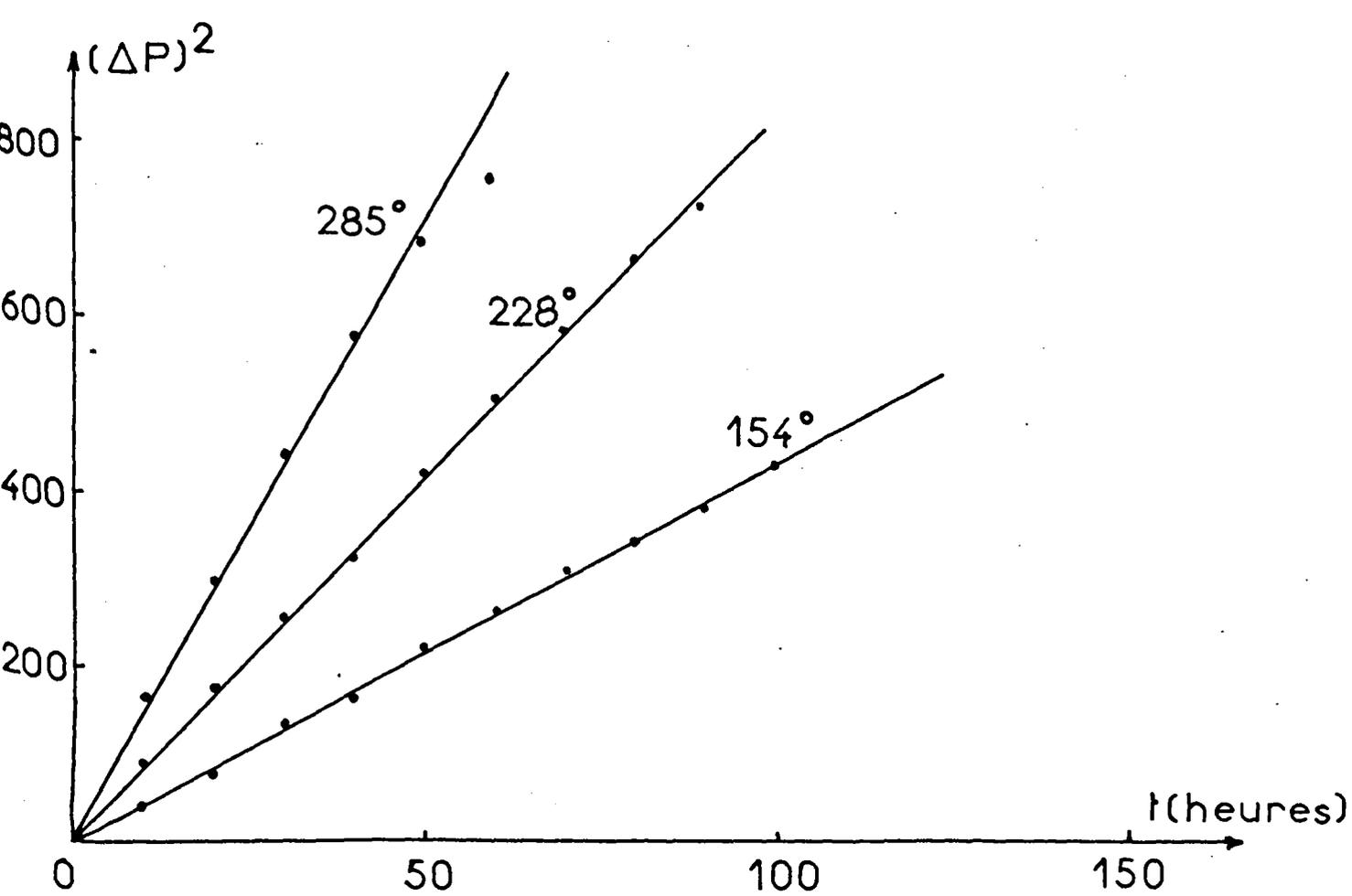


Fig. 8

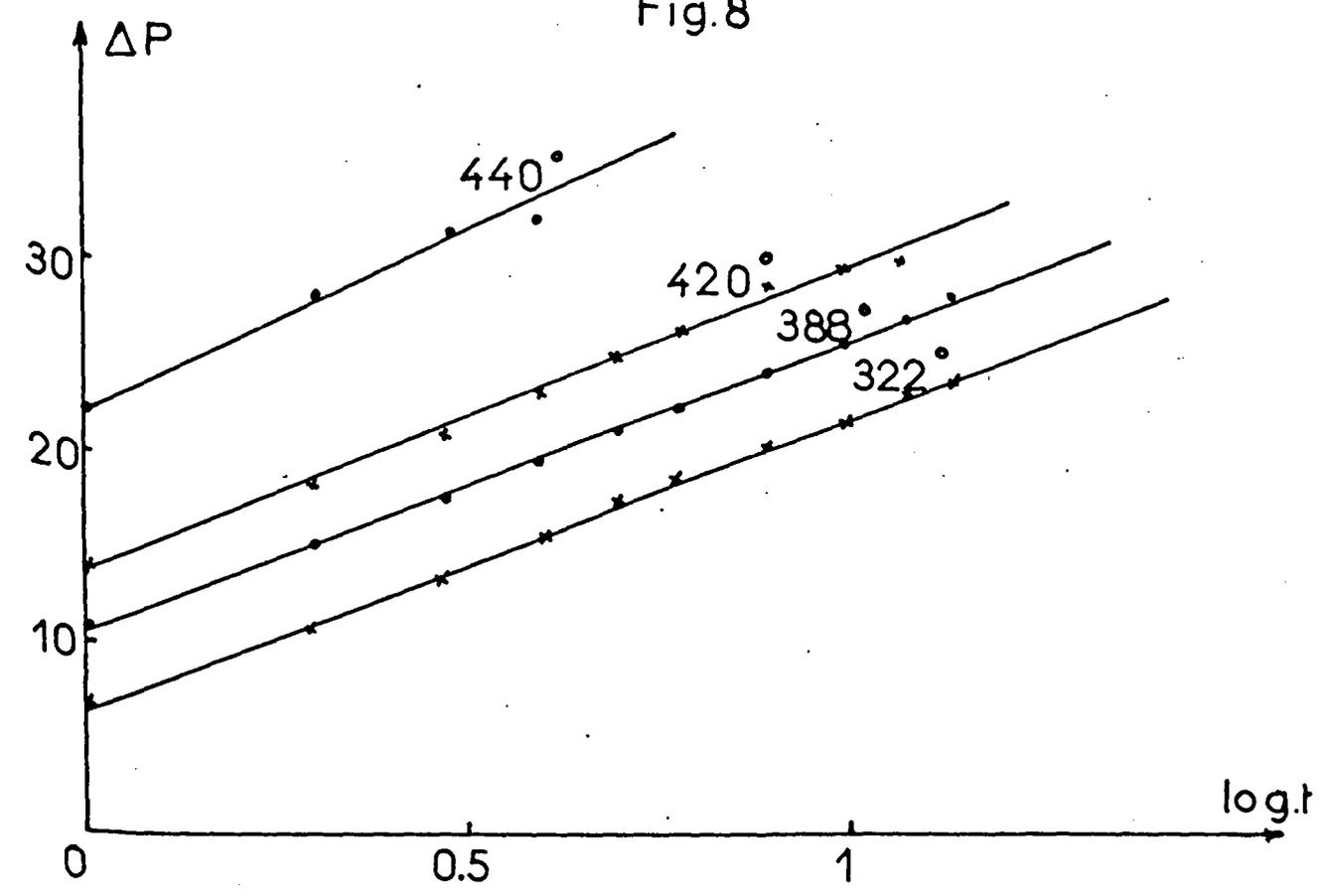


Fig. 9



On a donc finalement :

$$\Delta P = A \text{Log}(Bt + 1)$$

Cette loi est bien vérifiée pour des températures supérieures à 310°. A partir des courbes $\Delta P = f(t)$ nous avons calculé la transformée $\Delta P = f(\log.t)$: les points expérimentaux se rangent effectivement sur ces droites. (fig. 9)

IV - VITESSE INITIALE DE SULFURATION

Nous avons vu que pendant les premiers instants de la réaction la vitesse de fixation du gaz sulfhydrique est constante et indépendante de la diffusion des éléments de la réaction. En vue d'établir une loi empirique de variation de cette vitesse en fonction de la température, nous avons tracé les tangentes aux courbes $\Delta P = f(t)$ à l'instant 0. La pente de ces tangentes définit ainsi la vitesse initiale de sulfuration:

$$v_0 = \left[\frac{d(\Delta P)}{dt} \right]_{t=0}$$

Le tableau ci-dessous (tableau 6) résume les valeurs expérimentales obtenues

T°C	$v_0 = \left[\frac{d(\Delta P)}{dt} \right]_{t=0}$	$\log_{10} v_0$
154	1,3g./h.	0,114
228	2,75	0,44
285	4,80	0,682
322	7,50	0,876
395	14	1,146
420	22	1,342
440	32	1,505

TABLEAU N° 6

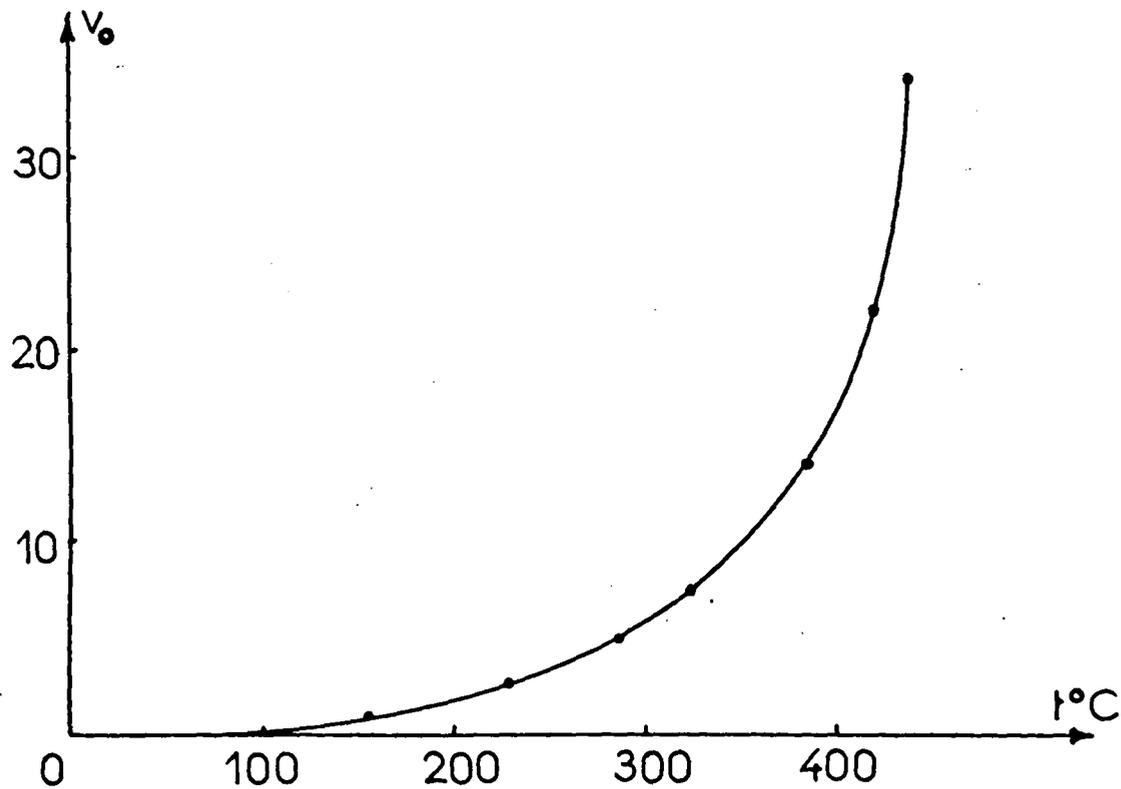


Fig.10

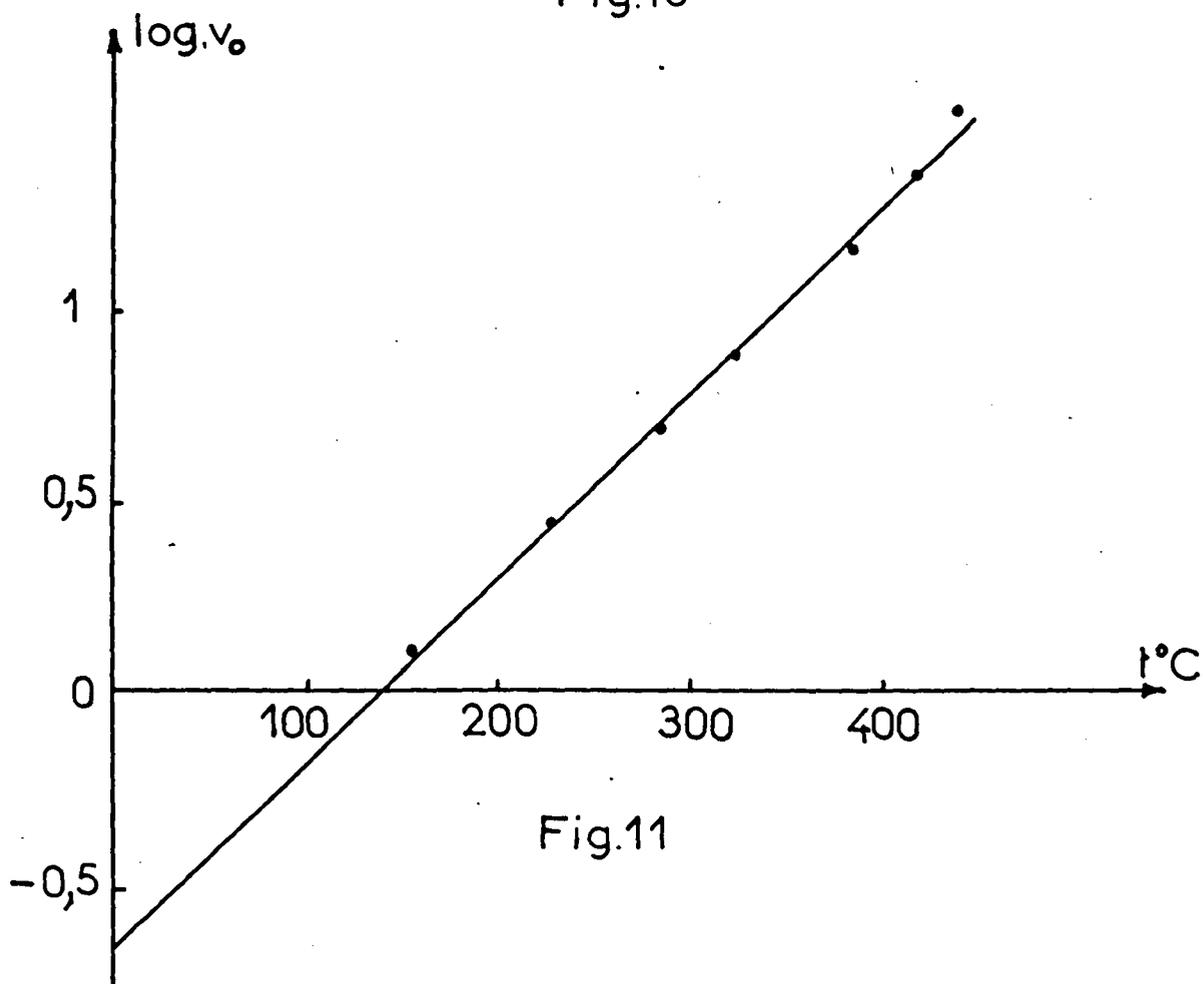


Fig.11



On constate une croissance très rapide de v_0 avec la température. La courbe $\log v_0 = f(t)$ (fig.11) est une droite. La variation de v_0 avec la température peut donc s'écrire:

$$\log v_0 = at + b = at + \log k$$

L'ordonnée à l'origine de la droite expérimentale nous permet de déterminer k

$$\log k = -0,68 \quad k = 0,21$$

La pente de la droite est égale à : $a = 1/248$

On a donc:

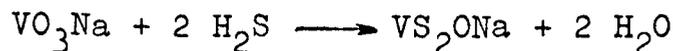
$$\log v_0 = 1/248 t + \log 0,21$$

soit

$$v_0 = 0,21 e^{9,27 \cdot 10^{-3} t}$$

V - VARIATION DU RAPPORT S/V AU COURS DE LA SULFURATION

L'allure continue des courbes $\Delta P = f(t)$ laisse supposer que la formation de métadithiovanadate de sodium se ferait par une réaction simple. D'autre part la formation de vapeur d'eau au cours de la réaction nous conduit à penser qu'il s'agit d'une réaction de substitution de l'oxygène par du soufre qui peut s'écrire:



Pour confirmer cette hypothèse, nous avons d'abord dosé le soufre dans le produit au cours de la transformation et tracé la courbe de variation du rapport atomique S/V en fonction de l'augmentation de poids ΔP .

Théoriquement, cette variation doit être linéaire pour être compatible avec la réaction écrite ci-dessus. Considérons une molécule-gramme de métavanadate de sodium. Au bout d'un temps t , il y a une fraction x de ma molécule-gramme de métavanadate qui a réagi. Le résidu de sulfuration correspond

à un mélange contenant $(1 - x)$ mole de VO_3Na n'ayant pas réagi et x mole de VS_2ONa . La masse moléculaire de ce résidu est

$$\begin{aligned} M' &= (1 - x) 122 + 154 x \\ &= 122 + 32x \end{aligned}$$

L'augmentation de poids correspondante est donc :

$$\begin{aligned} \Delta P &= M' - M \\ &= (122 + 32x) - 122 = 32x \end{aligned}$$

Mais dans cette masse M' on a un atome-gramme de vanadium et $2 x$ atome-gramme de soufre

$$S/V = 2 x$$

soit

$$x = 1/2 (S/V)$$

et par suite:

$$S/V = 1/16 \cdot \Delta P$$

Par conséquent les courbes expérimentales $S/V = f(\Delta P)$ doivent être des droites. Pour tracer celles-ci nous avons dosé le soufre sur les résidus de sulfuration pour des valeurs croissantes de ΔP . Les valeurs expérimentales obtenues sont figurées dans le tableau 7. Pratiquement nous avons opéré sur des prises d'essai de 2g. environ; les isothermes ont été étudiés pour trois températures: 215°, 320°; et 420°.

Sur les figures 12, 13 et 14 nous avons tracé les droites théoriques correspondant à l'équation

$$S/V = 1/16 \cdot \Delta P$$

et les points expérimentaux. Ceux ci se placent sensiblement bien sur ces droites théoriques.

Cependant, ces droites ne sont pas uniquement compatibles avec le mécanisme chimique écrit ci-dessus. Si on suppose la formation intermédiaire d'un monothiosel, les courbes $S/V = f(\Delta P)$ restent les mêmes. La solution à ce problème nous

Température: 215°			Température : 320°			Température : 420°		
ΔP	% S	S/V	ΔP	% S	S/V	ΔP	% S	S/V
3,18	5,41	0,21	4,98	7,08	0,28	5,95	8,9	0,36
6,45	9,23	0,372	8,65	12,8	0,53	7,55	13,6	0,55
9,9	17,7	0,72	12,6	20,4	0,86	10,9	18,2	0,75
13,9	19,65	0,83	17,6	25,2	1,10	14,3	19,75	0,85
15,6	24,6	1,05	22,4	32,6	1,46	20,1	30,55	1,35
23,1	32,1	1,46	25,1	34,3	1,58	24,4	32,6	1,49
26,8	36,3	1,69	29,1	39,2	1,85	26,7	34,8	1,63
30,4	39,3	1,87	31,8	41,1	1,98	32,3	41,7	2,02
32,2	41,9	2,03						

TABLEAU N° 7

a été fournie par les rayons X. En effet, la formation d'un monothiosel intermédiaire ferait apparaître une nouvelle phase. Pour différents taux de substitution il y a disparition progressive des raies caractéristiques du métavanadate de sodium VO_3Na et apparition d'un nouveau système de raies qui reste identique à lui-même. Ce nouveau système de raies apparaît totalement pour $\Delta P = 32$. Il y a donc formation d'une nouvelle phase unique pendant la substitution, cette nouvelle phase étant le dithiovanadate final. La figure 15 représente les diagrammes X des produits différemment substitués (clichés n° 1 à 8)

Ainsi, des observations précédentes, on peut conclure que la réaction qui se produit est bien celle envisagée au début de ce paragraphe:



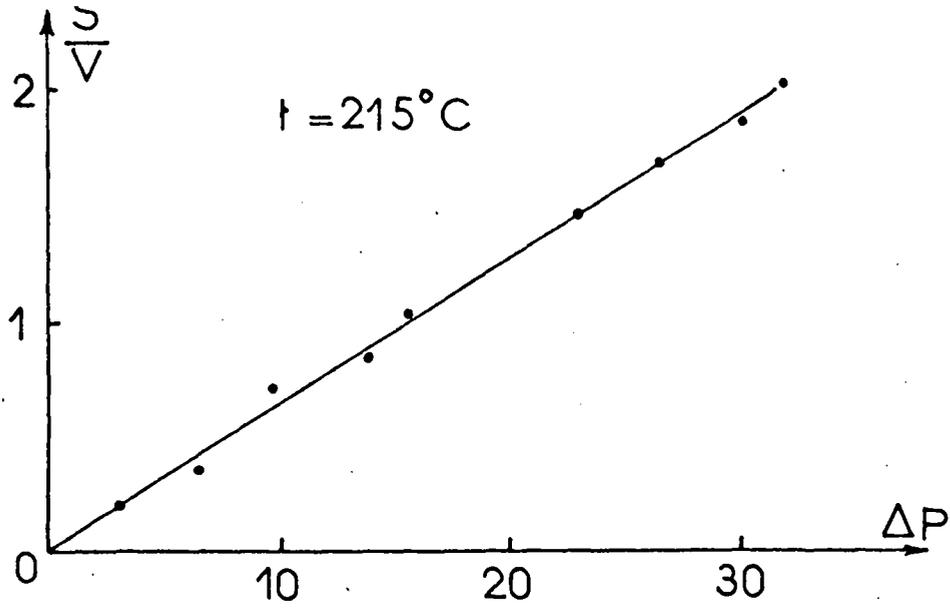


Fig.12

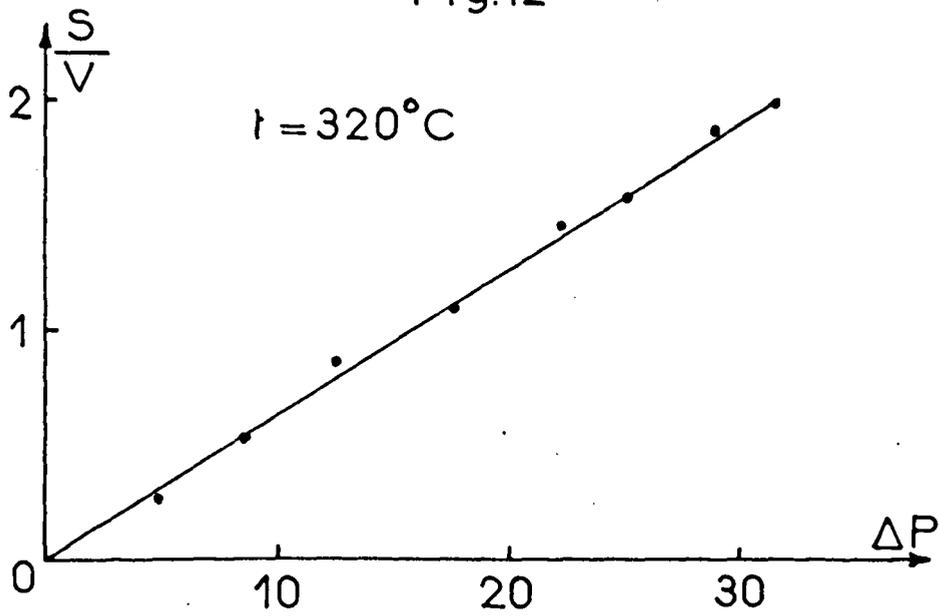


Fig.13

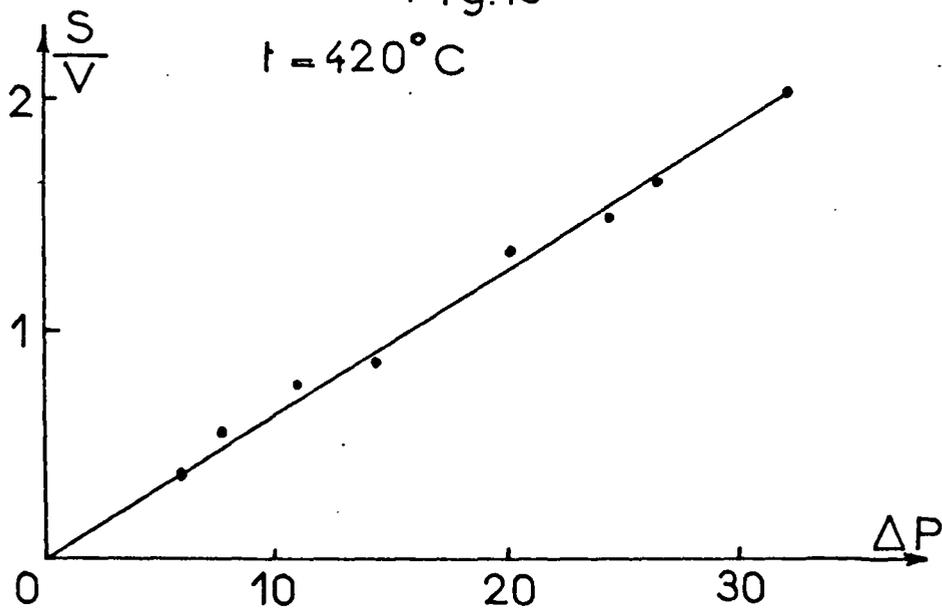


Fig.14



Figure 15 - Clichés de diffraction X

N° 1 :	VO_3Na			
N° 2 :	résidu de sulfuration de VO_3Na	$\Delta P = 5,95$		
N° 3 :	" " " "	$\Delta P = 7,55$		
N° 4 :	" " " "	$\Delta P = 10,9$		
N° 5 :	" " " "	$\Delta P = 14,3$		
N° 6 :	" " " "	$\Delta P = 20,1$		
N° 7 :	" " " "	$\Delta P = 26,7$		
N° 8 :	" " " "	$\Delta P = 32,3$		
N° 9 :	$\text{VS}_4(\text{NH}_4)_3$			
N° 10 :	V_2S_3			
N° 11 :	résidu de pyrolyse de $\text{VS}_4(\text{NH}_4)_3$	à 600°C		
N° 12 :	" " $\text{VS}_3\text{O}(\text{NH}_4)_2\text{H}$	à 600°C		
N° 13 :	V_2O_5			
N° 14 :	résidu de combustion de V_2S_5	dans O_2		
N° 15 :	résidu de pyrolyse de $\text{VO}(\text{OH})_2$	à 500°C		
N° 16 :	" " $\text{VO}(\text{SH})(\text{OH})$	à 500°C		



- 1
- 2
- 3
- 4
- 5
- 6
- 7
- 8
- 9
- 10
- 11
- 12
- 13
- 14
- 15
- 16

VI - PROPRIETES DU METADITHIOVANADATE DE SODIUM

Le produit obtenu par la méthode indiquée ci-dessus est un produit violet sombre, de densité 3,241 à 20°C, très soluble dans l'eau en donnant une solution violette intense, peu stable. Il se produit une hydrolyse avec dégagement d'hydrogène sulfuré qui réduit le vanadium à l'état tétravalent et donne naissance à du soufre élémentaire.

L'addition d'un acide fort à une solution fraîchement préparée de ce thiosel fait apparaître un précipité noir abondant; une partie du vanadium, variable suivant les conditions de l'expérience : température, vitesse d'addition, concentration et nature de l'acide etc..., passe cependant en solution à l'état tétravalent. L'analyse du précipité montre que celui-ci correspond à un sulfure dont la formule est voisine de $VS_{5,2}$ (Ce sulfure est signalé par GAUDEFROY (5) qui le prépare par addition d'HCl à une solution de VO_3NH_4 dans le sulfure d'ammonium.

L'eau oxygénée à l'ébullition transforme ce produit en vanadate et soufre. Si on ajoute quelques gouttes d'eau oxygénée concentrée à une solution fraîchement préparée de VS_2ONa , il se forme un dépôt de soufre. Après ébullition et filtration du soufre ainsi formé, le vanadium se retrouve intégralement en solution à l'état pentavalent. Cette réaction est mise à profit pour le dosage du vanadium.

Ces propriétés sont analogues à celles des thiovanadates de sodium connus.

CONCLUSION

Des observations décrites, il ressort que la sulfuration du métavanadate de sodium par l'hydrogène sulfuré n'est pas totale; deux atomes d'oxygène sur trois sont remplacés par du

soufre: on aboutit ainsi directement au dithiovanadate de sodium VS_2ONa , sans formation intermédiaire de monothiosel



Le produit obtenu possède des propriétés chimiques comparables à celles des thiovanadates connus.

CHAPITRE III

ACTION DE L'HYDROGENE SULFURE SUR LES SOLUTIONS

DE METAVANADATE D'AMMONIUM VO_3NH_4

L'étude de la sulfuration du métavanadate d'ammonium ne peut se faire à l'état solide car celui-ci est très sensible à une élévation de température et un essai préliminaire a montré qu'à la température ambiante, la vitesse de réaction était pratiquement nulle. Aussi avons-nous examiné le résultat de l'action de l'hydrogène sulfuré sur les solutions aqueuses de métavanadate d'ammonium.

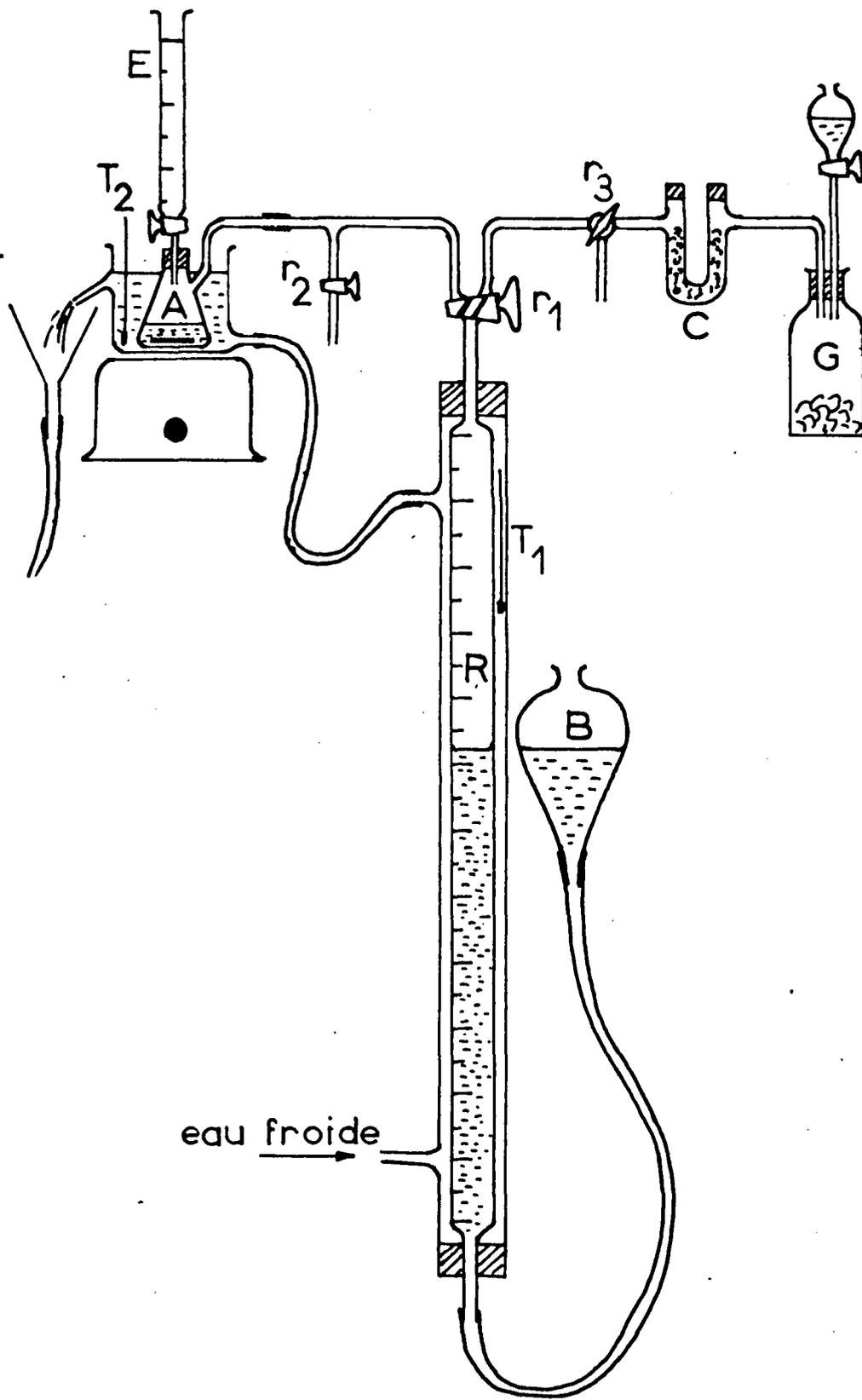
Le réactif utilisé est une solution saturée de métavanadate d'ammonium dans l'eau. Celle-ci contient 0,0493 atome-gramme de vanadium par litre.

Le métavanadate d'ammonium pur est obtenu par dissolution du produit commercial dans l'eau chaude et cristallisation par addition d'une solution saturée de chlorure d'ammonium et d'ammoniaque. Trois cristallisations successives donnent un produit très pur.

Lorsqu'on fait barboter de l'hydrogène sulfuré dans une solution de métavanadate d'ammonium saturée, on constate d'abord une évolution de la coloration: celle-ci passe du jaune au vert foncé puis au noir et enfin il apparaît un précipité noir au sein d'une solution pratiquement incolore.

MESURE DU VOLUME D'HYDROGENE SULFURE ENTRANT EN REACTION

L'appareil utilisé (fig.16) est essentiellement constitué d'un réservoir gradué R (250cc) à hydrogène sulfuré en communication avec un erlenmeyer A de 100cc par l'intermédiaire



BUS
LILLE

Fig.16. Action de l'hydrogène sulfuré sur VO_3NH_4 .

d'un robinet à trois voies r_1 . On introduit le métavanadate d'ammonium dans A à l'aide de la burette E. Le robinet r_1 permet de mettre le réservoir en communication avec A ou avec le générateur à hydrogène sulfuré G. Le robinet r_2 permet de faire le vide dans la partie de l'appareil comprenant l'erlen A et les canalisations le reliant à R. Le réservoir R est thermostaté par une gaine parcourue par un courant d'eau froide. Celui-ci passe ensuite par un trop plein dans lequel plonge A; les thermomètres T_1 et T_2 indiquent la température du réservoir et du réacteur. Un agitateur magnétique homogénéise la solution contenue dans A.

La mise en service de l'appareil s'effectue de la façon suivante: on fait tomber un peu d'eau dans G de manière à bien purger le générateur et C (r_3 est en communication avec l'atmosphère). En manoeuvrant r_1 et r_3 on remplit le réservoir R, B étant alors dans sa position la plus basse. On ferme r_1 . Grâce à r_2 on fait le vide dans A. On ferme r_2 et ouvre r_1 , le niveau du liquide de garde, huile de vaseline saturée d' H_2S , remonte et se stabilise à une certaine position v_0 , B étant au même niveau. L'agitateur magnétique étant immobile et B légèrement en dépression, on laisse couler la prise d'essai dans A. Il se produit une légère absorption du gaz par la solution; on prend comme temps initial de réaction celui de l'introduction des $4/5$ de la prise d'essai, soit 20cc. L'agitateur magnétique est mis en route lorsque la prise d'essai est complètement introduite. On lit alors le niveau dans R en fonction du temps. Le volume initial ($t = 0$) lu sur l'appareil est $V_0 - 25cc$

Le tableau 8 indique les volumes d'hydrogène sulfuré absorbé par 25 cc d'eau dans les conditions de l'expérience, à la température de 13° , en fonction du temps. La saturation est atteinte pour 81cc de H_2S (fig.17)

La solution de vanadate absorbe, dans les mêmes conditions 134cc de H_2S . (Tableau 9)

Volume H ₂ S Absorbé	Temps
0	0
18cc	0.30 min;
37	1
49	1.30
58	2
63,5	2.30
68	3
71,5	3.30
73,5	4
76	4.30
76,5	5
77,5	5.30
78	6
78,5	6.30
79	7
79,5	8
80	10
81	15
81	20
81	30

TABLEAU N° 8

Volume H ₂ S absorbé	temps
0	0
19cc	0.30 min.
34,5	1
48,5	1.30
58,5	2
69	2.30
76	3
83,5	3.30
89	4
95,5	4.30
100	5
104	5.30
107,5	6
110,5	6.30
113	7
115,5	7.30
117,5	8
119	8.30
120,5	9
122,5	10
124,5	12
125,5	13
127,5	15
129	17
130,5	20
131,5	24
133,5	31
134	40
134	60

TABLEAU N° 9



Il faut déduire de ce volume la quantité d' H_2S dissous. Il s'ensuit que 53cc ou $2,37 \cdot 10^{-3}$ moles ont réagi avec la solution. Dans la prise d'essai on a :

$$\frac{0,493}{10} \cdot \frac{25}{1000} = 1,23 \cdot 10^{-3} \text{ atome-gramme de V.}$$

Donc 2 moles de H_2S réagissent avec 1 mole de VO_3NH_4 .

SEPARATION ET ANALYSE DU PRECIPITE

Le produit précipité est extrêmement gélatineux. Pour le séparer, on laisse d'abord décanter et on enlève la solution surnageante; le reste est ensuite filtré sur verre fritté de porosité 3 et lavé plusieurs fois à l'acétone; le produit est séché sous vide en présence d'anhydride phosphorique. La composition, déterminée par les méthodes habituelles donne les résultats suivants:

$$V \% = 36,3 \qquad S \% = 29,4 \qquad N \% = 1,99$$

L'azote en faible proportion est dû, sans doute à l'absorption de la solution par le précipité. D'autre part, il faut envisager une réduction possible et l'apparition de soufre à l'état élémentaire.

Après séparation sur filtre et dessiccation sous vide le produit se présente sous forme d'une poudre noire brillante. Pour la purifier, elle est broyée, mise en suspension et lavée une dizaine de fois à l'acétone, puis filtrée et séchée. L'analyse chimique montre la disparition de toute trace d'azote. Une extraction au sulfure de carbone pendant 42 heures permet d'éliminer le soufre. Après un nouveau séchage, on obtient la composition suivante:

$$V \% = 43,7 \qquad S \% = 27,4 \qquad N \% = 0$$

La masse moléculaire calculée pour un atome gramme de vanadium serait 117 environ. On aurait, dans ce produit final $S/V = 1/1$

ETUDE DE LA PYROLYSE SOUS ATMOSPHERE INERTE

L'examen des courbes gravimétriques (fig.18) pour un programme de chauffe de 60°/h. montre que la réaction débute vers 40° et se termine vers 390°. La perte de poids ramenée à un atome-gramme de vanadium est 33,1g.

Par décomposition sous vide à une température voisine de 500°, avec une vitesse de chauffe de 60°/h., la perte de poids déduite de la masse du résidu est égale à 34,4g. pour un atome-gramme de vanadium. En piégeant les gaz dégagés, suivant la technique décrite au chapitre I, on obtient les résultats suivants:

- poids des gaz dégagés : 33,8

- poids de soufre dans ces gaz : 32,4

Il s'agit d'hydrogène sulfuré. Le résidu de décomposition soumis à l'analyse chimique donne les valeurs suivantes:

V % = 61,6

S % = 0

Il faut donc attribuer la différence à l'oxygène soit O % = 38,4
Ceci correspond à l'oxyde de vanadium VO₂.

Le produit initial ne donne pas de cliché de diffraction par les rayons X. La phase finale est identique à celle de la décomposition de VO(OH)₂. Il s'agit de l'oxyde VO₂ (clichés n° 15 et 16, fig. 15)

Le produit initial correspond à la formule globale VO₂(SH₂). On peut considérer ce produit comme un dérivé de l'hydroxyde de vanadyle VO(OH)₂ dans lequel un oxygène a été substitué par du soufre. Comme les méthodes expérimentales ne nous permettent pas de déterminer l'oxygène qui est substitué, nous laisseront le produit sous la forme VO₂(SH₂), en pensant cependant que l'on peut l'écrire VO(OH)(SH) par analogie avec l'hydroxyde de vanadyle.

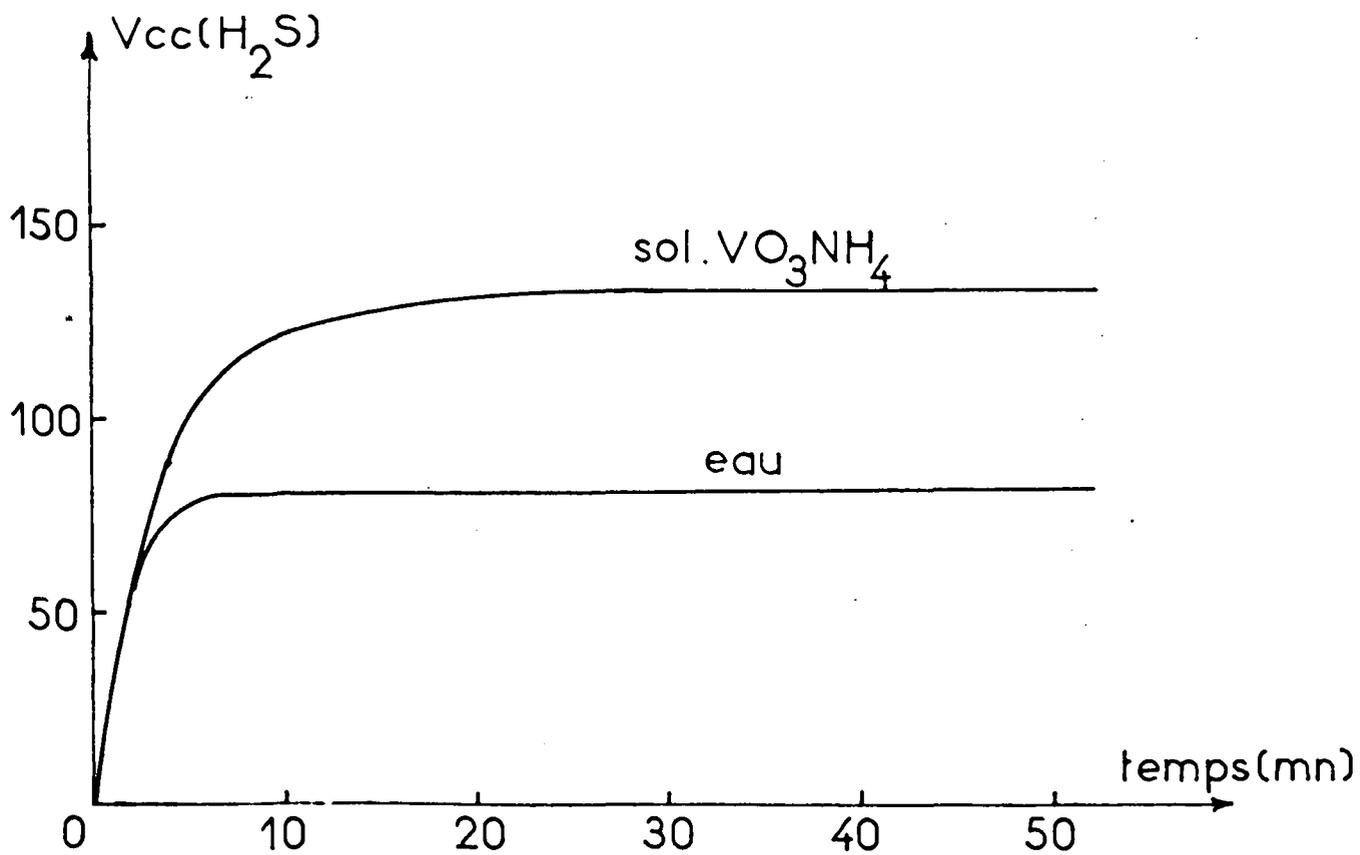


Fig.17

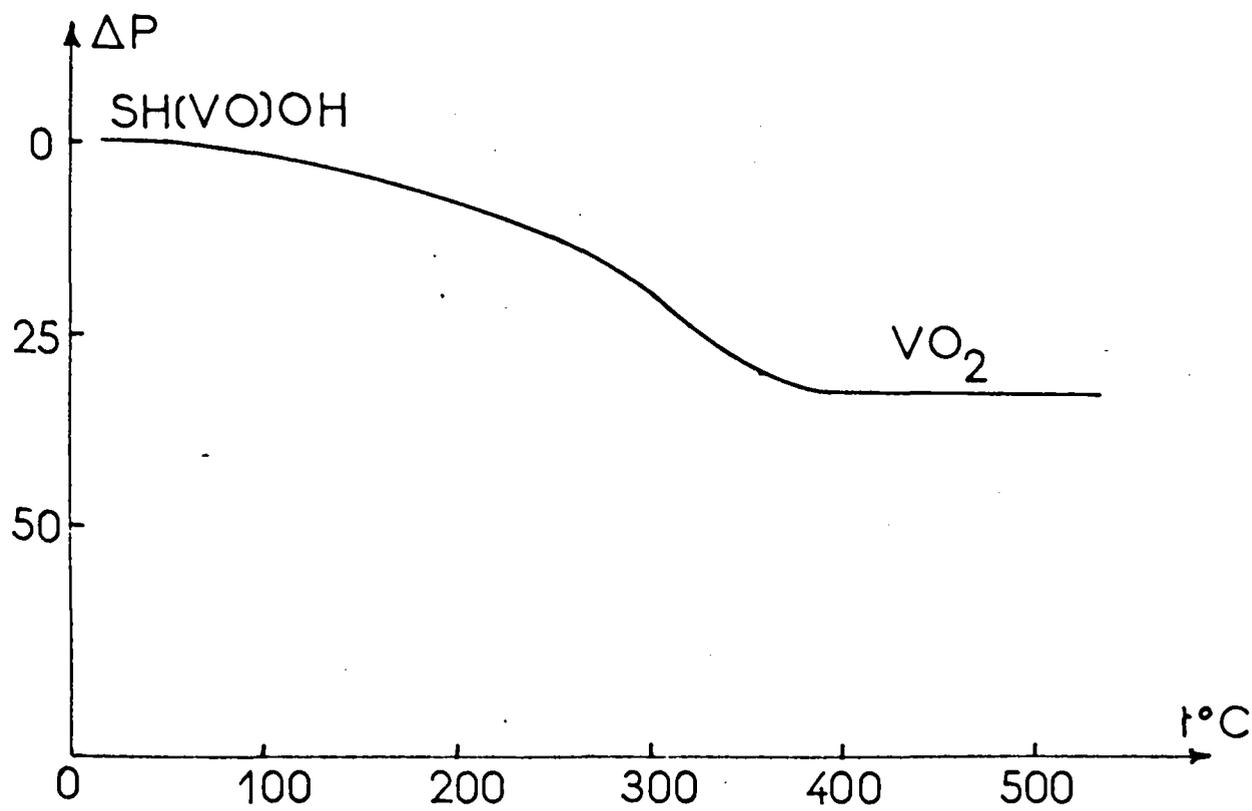


Fig.18

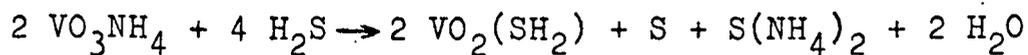


EQUATION DE LA REACTION

Pour déterminer l'équation de la réaction, il faut connaître les produits formés. Nous n'avons pu faire une étude quantitative sur le filtrat à cause du pouvoir fortement absorbant du précipité. Cependant, on peut éliminer l'hydrogène sulfuré en faisant barboter un courant d'hydrogène dans la solution. Après cette opération, l'analyse chimique montre que le rapport S/N reste voisin de 0,5. On aurait donc formation de sulfure d'ammonium $S(NH_4)_2$.

Nous possédons maintenant tous les éléments de la réaction. Le premier membre fait intervenir deux molécules - grammes de gaz sulfhydrique pour une mole de métavanadate d'ammonium. De plus, dans le produit $VO_2(SH_2)$ le vanadium est à l'état tétravalent; pour un vanadium entrant en réaction, il y a formation d'un demi atome-gramme de soufre provenant de la réduction. Enfin l'azote contenu dans le métavanadate VO_3NH_4 passe à l'état de sulfure diammonique $S(NH_4)_2$

On peut donc écrire l'équation de réaction sous la forme:



Dans cette réaction, le pouvoir réducteur et sulfurant de l'hydrogène sulfuré est particulièrement marquant car il se forme du soufre et le composé sulfuré contient le vanadium à l'état tétravalent. Ce composé n'a encore jamais été signalé.

CHAPITRE IV

EFFET REDUCTEUR ET SULFURANT DU SULFURE D'AMMONIUM

SUR LES SOLUTIONS DE VANADATES DE SODIUM. - PREPARATION ET

ETUDE DE DEUX THIOVANADATES D'AMMONIUM.

En essayant de préparer des thiovanadates d'ammonium pour examiner leurs décompositions thermiques, nous avons été amenés à faire une étude systématique de la préparation de ces produits. En effet, il nous a été pratiquement impossible d'obtenir ces thiosels, d'une manière reproductible, en suivant le mode opératoire indiqué par KRUSS (6). L'action du sulfure d'ammonium est très complexe; outre la sulfuration du vanadium, il se produit une réduction importante. D'autre part, le phénomène se complique du fait que les thiovanadates susceptibles de cristalliser dans ces conditions ne sont stables qu'à un pH supérieur à 9,5 et en présence d'un grand excès d'ions S^{--} . Au fur et à mesure de sa formation, le thiosel s'hydrolyse avec apparition de produits de dégradation plus ou moins riches en soufre. Souvent le précipité formé est un mélange d'hydroxyde de vanadyle provenant de la réduction avec apparition d'une quantité de soufre plus ou moins importante, de thiovanadate dont la nature varie suivant les conditions opératoires et de sulfure de vanadium. La séparation de ces différents produits devient évidemment très complexe sinon impossible.

Ce chapitre comprend deux parties: nous étudions d'abord les conditions de formation de l'hydroxyde de vanadyle pour connaître son comportement lors de la préparation des thiosels d'ammonium; puis, dans une deuxième partie, nous donnons les meilleures conditions de préparation des deux thiovanadates par mélange de solutions de sulfure d'ammonium et de vanadate alcalin. Leur étude par pyrolyse précise les différents stades

de la dégradation.

A - CONDITIONS DE FORMATION DE L'HYDROXYDE DE

VANADYLE

Par addition d'une solution de sulfure d'ammonium à une solution de vanadate, il se forme un abondant précipité marron, contenant à la fois du vanadium, du soufre et de l'azote ammoniacal. Nous avons pu montrer par l'analyse que l'hydroxyde de vanadyle en est le constituant principal. La solution restante est, d'après les auteurs cités, soumise à la cristallisation en vue d'obtenir des thiosels d'ammonium. Etant donné la faible solubilité des vanadates et cette précipitation, on obtient des solutions mères peu concentrées en vanadium d'où la difficulté de les faire cristalliser.

Nous avons donc été amenés à étudier les facteurs régissant la précipitation de l'hydroxyde de vanadyle par mélange de solutions de sulfure d'ammonium et de vanadate de sodium.

I - Influence de la température

Dans six préparations différentes un certain volume de vanadate (5cc) est additionné de 10 fois son volume de sulfure d'ammonium. Ces solutions sont alors maintenues à diverses températures pendant une heure. Après filtration et lavage, le précipité est calciné à 500°. L'hydroxyde de vanadyle est ainsi transformé en hémipentoxyde de vanadium V_2O_5 . Le tableau 10 et la figure 19 rassemblent les résultats exprimés en V_2O_5 .

Une élévation de température favorise donc la réduction et par conséquent la précipitation d'hydroxyde de vanadyle.

Température	Poids de V_2O_5 présent	Poids de V_2O_5 précipité	V % précipité
0°	0,182	0	0
26°	"	0,0050	2,75
54°	"	0,0144	7,90
68°	"	0,022	12,2
74°	"	0,0327	18
90°	"	0,0554	30,5

TABLEAU N° 10

II - Influence de la dilution

Différents échantillons contenant les mêmes proportions de réactifs que dans l'étude précédente sont maintenus à 0° et additionnés de quantités croissantes d'eau. Les précipités obtenus sont filtrés et calcinés de la même façon. Les résultats sont rassemblés dans le tableau 11 et la figure 20.

Volume d'eau ajouté	Poids de V_2O_5 présent	Poids de V_2O_5 précipité	% V précipité
0	0,182	0	0
50	"	0,0058	3,19
100	"	0,0377	20,7
200	"	0,0868	47,7
400	"	0,1119	61,5

TABLEAU N° 11

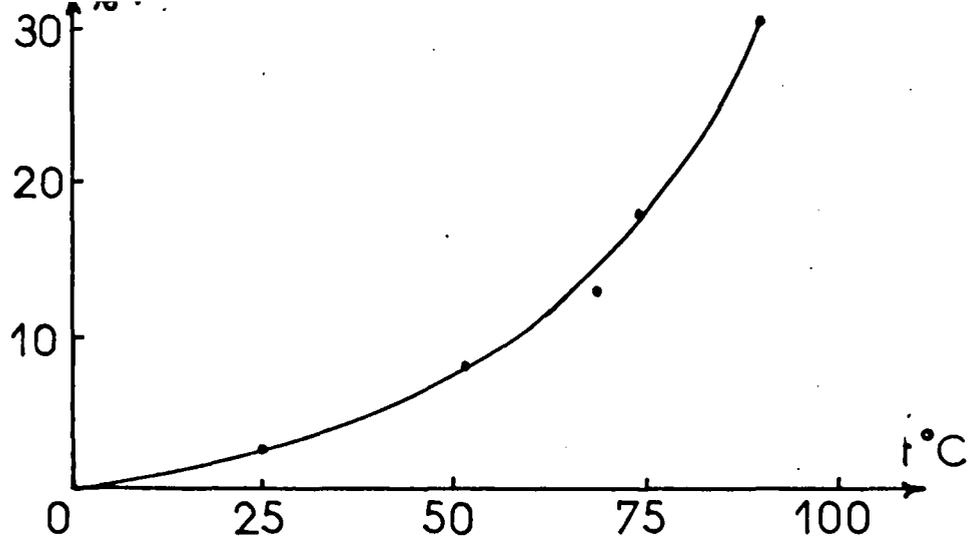


Fig.19

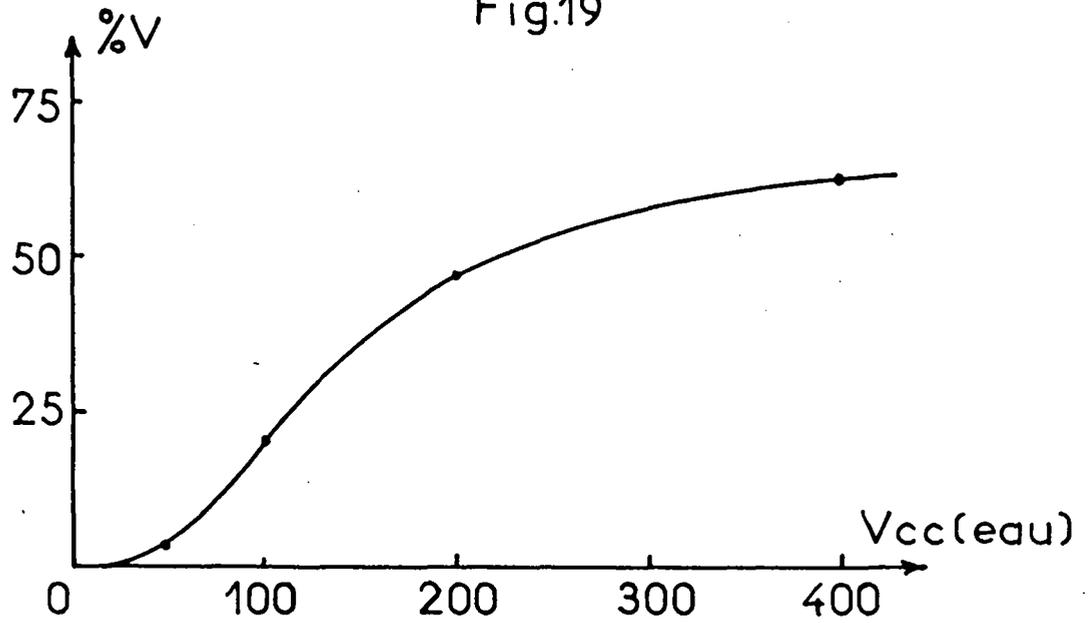


Fig.20

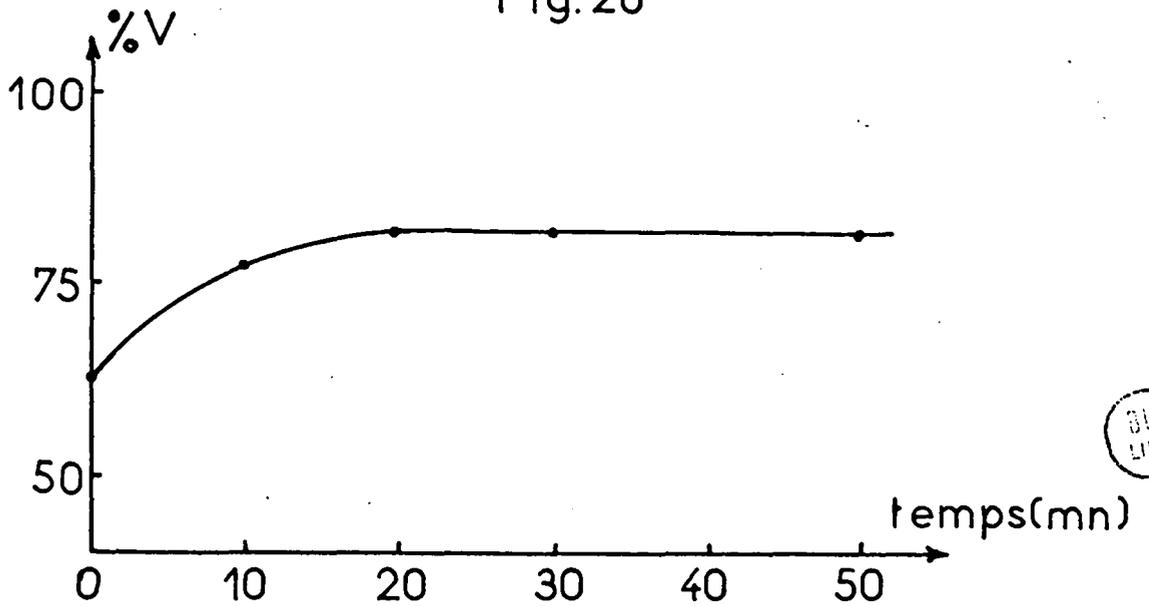


Fig.21



La quantité d'hydroxyde de vanadyle précipité croît donc avec la dilution. En diminuant la concentration absolue en ions S^{--} du milieu réactionnel, il se produit une réduction du vanadium consécutive à l'hydrolyse des ions thiovanadiques formés. Le pH de la solution étant suffisamment élevé, le vanadium tétravalent précipite à l'état d'hydroxyde de vanadyle.

III - Vitesse de précipitation

Dans cette série d'expériences nous avons déterminé la masse du précipité formé en fonction du temps: les expériences ont portées sur 10cc de vanadate auquel nous avons ajouté 10cc de la solution de sulfure d'ammonium. Le tableau 12 et la figure 21 résument les résultats obtenus.

Temps de dépôt	Poids de V_2O_5 présent	Poids de V_2O_5 précipité	% V précipité
0	0, 364	0,2291	62,8
10 min.	"	0,2840	78
21	"	0,2985	81,7
30	"	0, 2984	"
60	"	0,2981	"
360	"	0,2990	"

TABLEAU N° 12

La précipitation de $VO(OH)_2$ est donc très rapide. Au bout de 20 minutes, la masse du précipité ne change plus.

IV - Influence d'un excès de vanadate

Les expériences ont été réalisées en ajoutant des quantités croissantes de la solution de vanadate de sodium à une

quantité déterminée de sulfure d'ammonium (50cc). Les solutions obtenues, maintenues à 0°, sont laissées au repos pendant une nuit et le précipité de $\text{VO}(\text{OH})_2$ est filtré, lavé et calciné comme précédemment. La détermination du pH se fait sur la solution filtrée. Les résultats expérimentaux sont résumés dans le tableau 13 et la figure 22.

volume de vanadate	Poids de V_2O_5 présent	Poids de V_2O_5 précipité	% V précipité	pH
0	0	0	0	9,5
5	0,182	0,0057	3,14	9,9
10	0,364	0,1105	30,4	10,2
15	0,546	0,2595	47,5	10,5
20	0,728	0,3704	51	10,75
25	0,910	0,5034	55,4	11
30	1,092	0,6070	60,2	11,4
35	1,274	0,8550	67	11,8
40	1,456	1,0682	73,5	12,2
45	1,638	1,2952	79,2	12,4
50	1,820	1,4892	81,8	12,6

TABLEAU N° 13

La quantité de vanadium précipité augmente régulièrement avec la quantité de vanadium ajoutée. Cependant il faut noter que de faibles quantités de vanadium ne font pratiquement pas apparaître de précipité; l'hydroxyde de vanadyle serait donc légèrement soluble dans le sulfure d'ammonium. D'autre part, l'évolution régulière du pH ne permet pas de conclure à

la formation d'un ion déterminé dans le domaine de concentrations étudié.

V - Influence d'un excès de sulfure

Les résultats expérimentaux précédents ont été confirmés par les expériences inverses. A une quantité constante (5cc) de vanadate, nous avons ajouté des volumes croissants de la solution de sulfure. Le tableau 14 et la figure 23 correspondent à ces mesures.

Volume de sulfure	Poids de V_2O_5 présent	Poids de V_2O_5 précipité	% V précipité	pH
0	0,182	0	0	13,35
1	"	0	0	12
2	"	0,0248	11,28	11,85
3	"	0,1304	71,8	11,7
4	"	0,1741	95,4	10,9
6	"	0,1702	93,6	10,55
8	"	0,1640	90	10,3
10	"	0,1504	82,8	10,05
12	"	0,1380	75,8	9,95
16	"	0,1251	68,7	9,9
20	"	0,1110	61	9,85
30	"	0,0469	25,8	9,80
40	"	0,0116	6,37	9,75
50	"	0,0099	5,43	9,70
75	"	0	0	9,70
100	"	0	0	9,65
150	"	0	0	9,60

TABEAU N° 14

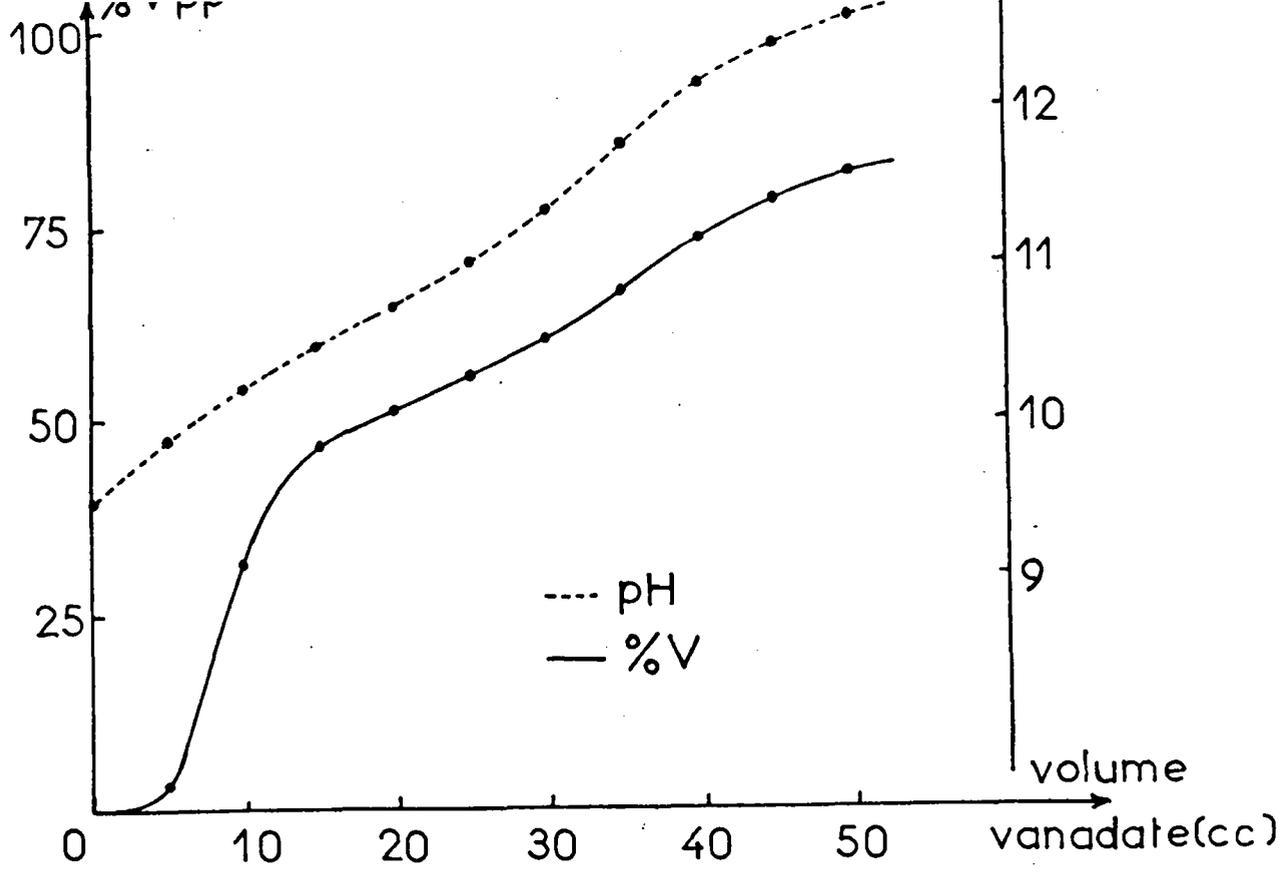


Fig. 22

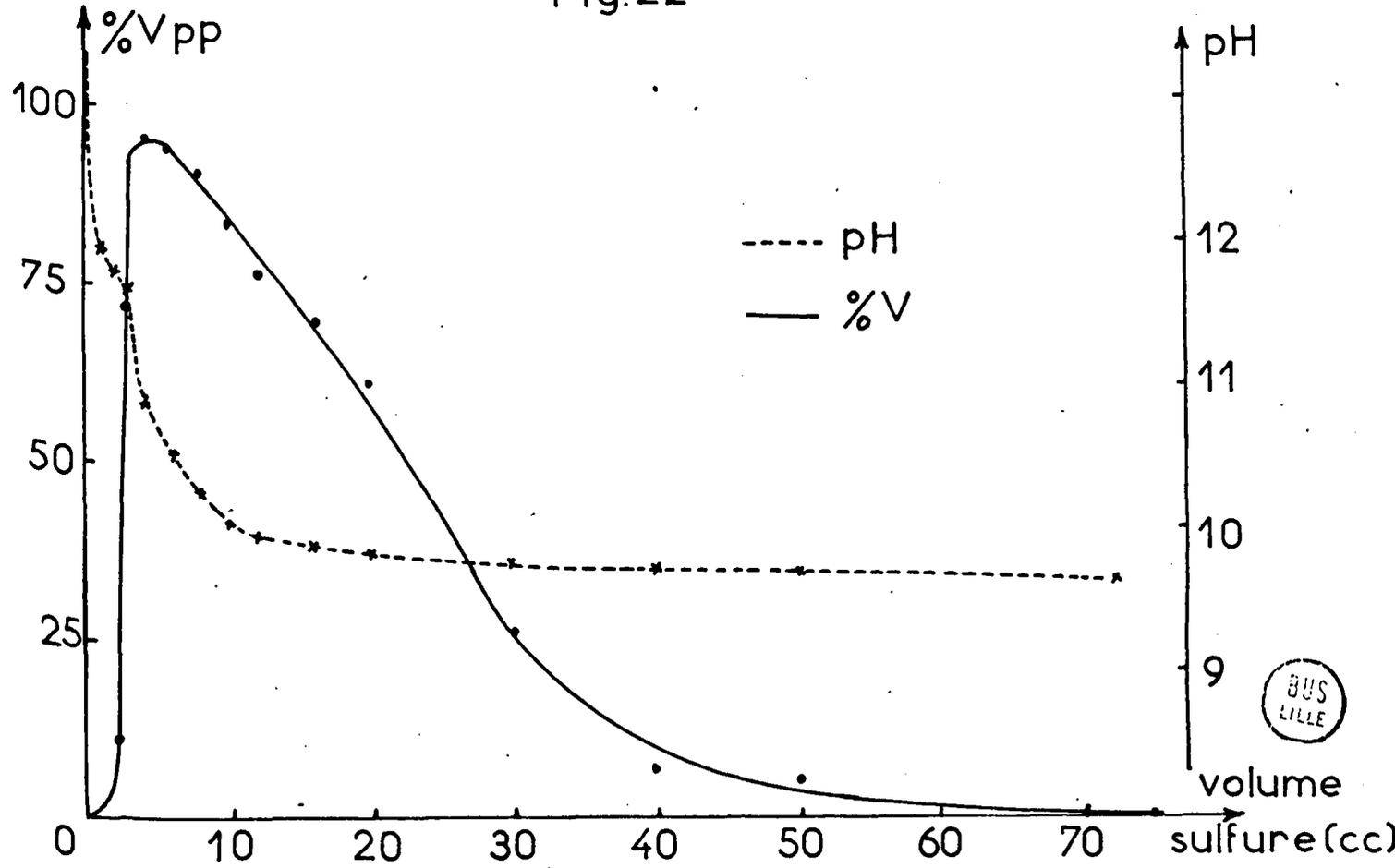


Fig. 23



La courbe de précipitation de $\text{VO}(\text{OH})_2$, masse de précipité en fonction du volume de sulfure, présente un maximum pour une faible quantité de sulfure. A ce maximum correspond une chute importante de pH. Il semble donc que dans un premier stade, le sulfure d'ammonium agisse en réduisant le vanadium à l'état tétravalent; il y aurait ensuite solubilisation du précipité d'hydroxyde de vanadyle dans un excès de sulfure. Ceci correspond bien aux remarques faites dans le paragraphe précédent

VI - Solubilité de $\text{VO}(\text{OH})_2$ dans le sulfure d'ammonium

L'hypothèse énoncée ci-dessus a été vérifiée en mesurant la solubilité de l'hydroxyde de vanadyle dans le sulfure d'ammonium. L'hydroxyde de vanadyle a été préparé par addition de soude à une solution de chlorure de vanadyle pour obtenir un pH supérieur à 5,13, comme l'indique DUCRET (14). Le chlorure de vanadyle pur est préparé par la méthode de ZOLOTAVIN (15) Le précipité est ensuite lavé à l'alcool, puis à l'acétone et séché sous vide. La solubilité a été déterminée à 20° dans des solutions de sulfure d'ammonium à 20 %. La solution se colore en rouge et contient $26,2 \cdot 10^{-3}$ mole de $\text{VO}(\text{OH})_2$ par litre. Ce résultat est en bon accord avec les mesures faites ci-dessus ($26,6 \cdot 10^{-3}$ mole/litre)

Conclusion

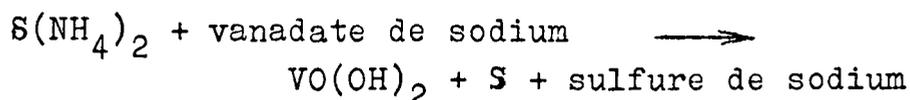
Les observations précédentes permettent les conclusions suivantes:

- L'augmentation de la température favorise la précipitation de $\text{VO}(\text{OH})_2$.
- La dilution agit dans le même sens
- L'hydroxyde de vanadyle formé est soluble dans un excès de sulfure d'ammonium.
- La quantité de $\text{VO}(\text{OH})_2$ précipité augmente régulièrement avec

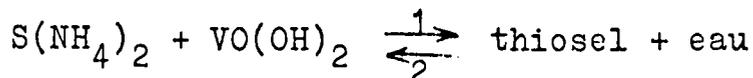
la quantité de vanadium ajoutée.

Il semble donc que la réduction du vanadium soit essentiellement liée aux concentrations relatives des ions S^{--} et du vanadium. Pour des solutions riches en vanadium, une fraction importante de celui-ci subit la réduction à l'état tétravalent. Au contraire, pour de faibles concentrations en vanadium il se retrouve entièrement sous forme de thiosel soluble. La réaction globale peut donc être schématisée de la façon suivante:

- d'abord formation d'hydroxyde de vanadyle:



- ensuite l'hydroxyde de vanadyle formé participe à un équilibre dont le bilan peut s'écrire:



L'addition d'une quantité importante de sulfure d'ammonium déplace l'équilibre dans le sens 1 en dissolvant l'hydroxyde de vanadyle. Une addition d'eau agit évidemment dans le sens contraire et l'équilibre se trouve déplacé dans le sens 2. En outre, celui-ci est sensible à une élévation de température qui agit dans le même sens que la dilution.

B - ACTION SULFURANTE DU SULFURE D'AMMONIUM -

THIOVANADATES D'AMMONIUM.

Les solutions colorées obtenues par action du sulfure d'ammonium sur les solutions de vanadates montrent la présence de thiosels solubles. En effet, ces solutions précipitent des sulfures de vanadium par acidification.

Il n'est pas possible d'utiliser les méthodes classiques d'analyse des réactions en solution pour étudier les ions thiovanadiques, car les solutions sont très concentrées et toujours très alcalines. D'autre part, en milieu dilué, la réduction est prépondérante et l'hydroxyde de vanadyle précipite en entraînant la plus grande partie du vanadium de la solution.

Notre étude s'est bornée à mettre au point la composition de solutions permettant la cristallisation de thiosels bien définis. Nous avons pu ainsi préparer deux sels $VS_4(NH_4)_3$ et $VOS_3(NH_4)_2H$. Ces deux composés sont ensuite étudiés par pyrolyse car leur cation est volatil. On met ainsi en évidence les différents stades de leur décomposition.

I - ORTHOTETRATHIOVANADATE D'AMMONIUM $VS_4(NH_4)_3$

a) Préparation

La concentration des réactifs utilisés dans cette étude a été imposée par la nécessité d'opérer aux fortes concentrations afin d'éviter la réduction du vanadium.

- Solution saturée de pyrovanadate de sodium hydraté $V_2O_7Na_4, 18H_2O$ (solution 1,83 N en vanadium).

- Solution de sulfure d'ammonium obtenue par saturation par le gaz sulfhydrique d'ammoniaque à 21%. Cette solution contient 5,92 atomes gramme de soufre par litre.

L'addition de faibles quantités de vanadate (20cc) à la solution de sulfure d'ammonium (800cc) donne naissance à une solution violette intense. Pour amorcer la cristallisation, il est nécessaire de faire passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la solution maintenue à 0°C. Après plusieurs jours de cristallisation à cette température, le produit déposé est filtré, lavé à l'alcool puis à l'éther et séché sur anhydride phosphorique.

Sa composition est déterminée par l'analyse:

$$V \% = 21,85 \quad S \% = 55,3 \quad N \% = 17,92$$

d'où les rapports atomiques correspondants:

$$V/S/N = 1/4,03/2,93 \approx 1/4/3$$

Ceci permet de supposer qu'il s'agit du tétrathiosel $VS_4(NH_4)_3$ dont la composition est la suivante:

$$V \% = 21,88 \quad S \% = 54,92 \quad N \% = 18,02$$

La nécessité d'attendre plusieurs jours pour obtenir une quantité appréciable de thiosel nous a amenés à faire une étude quantitative de ce phénomène. Les cristaux formés à partir de solutions identiques sont séparés à intervalles réguliers et soumis à l'analyse chimique pour vérifier la constance de leur composition. Les essais ont porté sur des solutions obtenues par addition de 2,5cc de la solution de vanadate à 80cc de la solution de sulfure. La figure 24 représente la variation de la masse de thiosel obtenu en fonction du temps. La cristallisation est complète au bout de quatre jours et le produit garde une composition constante.

La figure 25 montre le poids de précipité obtenu en fonction du volume de vanadate ajouté à une solution de sulfure d'ammonium (80cc). La courbe en traits discontinus indique le pourcentage de vanadium dans le précipité. Dans la première partie sensiblement linéaire, la quantité de thiosel cristallisé est proportionnelle à la quantité de vanadate utilisée. Ensuite la courbe s'incurve légèrement et le pourcentage de vanadium dans le précipité augmente; ceci indique une coprécipitation d'hydroxyde de vanadyle: le thiosel pur ne peut être obtenu qu'en se plaçant dans la partie linéaire de la courbe, en particulier ne pas dépasser la concentration correspondant au changement d'allure de la courbe.

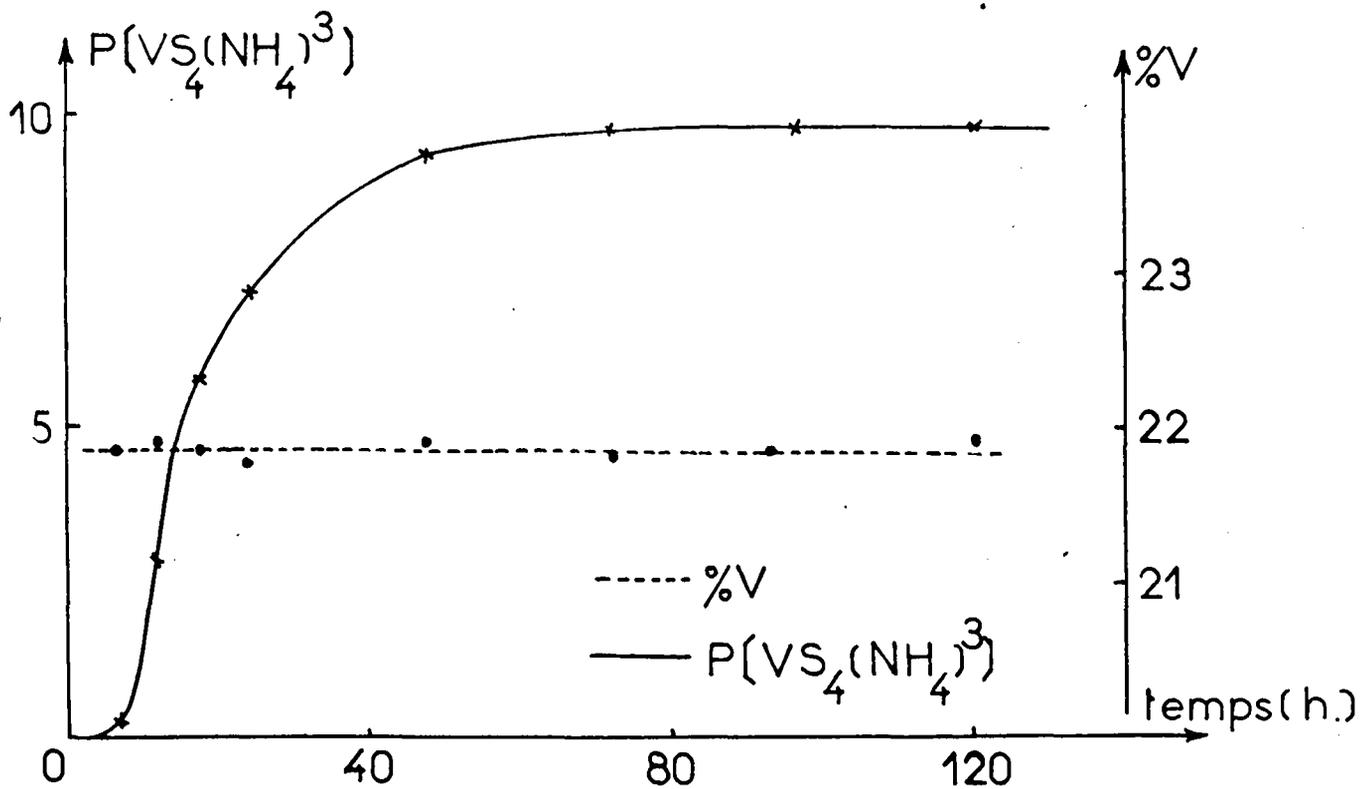


Fig. 24

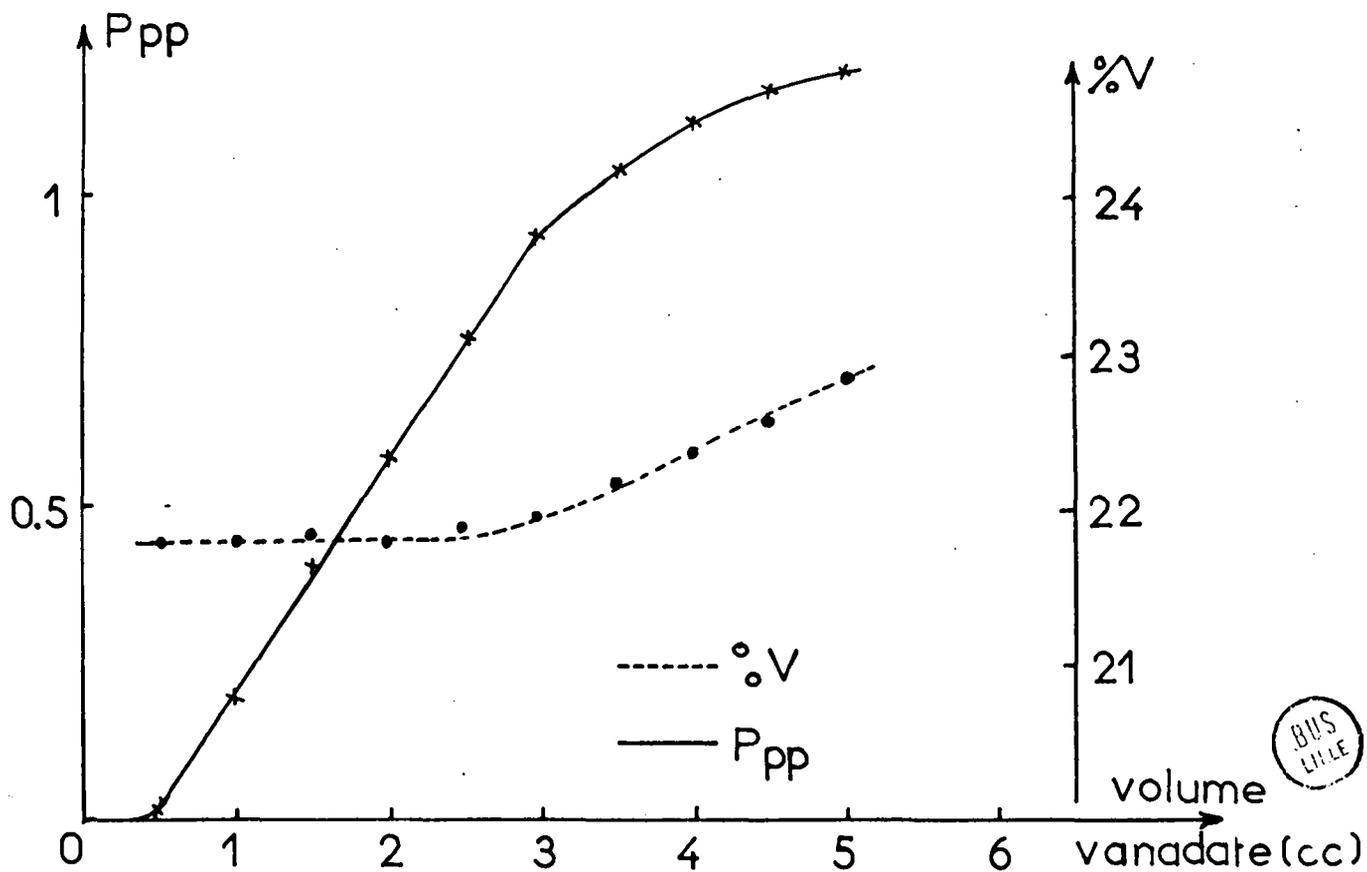


Fig. 25



b) Propriétés de $VS_4(NH_4)_3$

Ce thiosel se présente sous forme d'aiguilles violettes à reflets verdâtres. Très soluble dans l'eau, il donne une solution de coloration violette intense qui évolue rapidement, même à l'abri de l'air. Comme dans le cas du métadithiovanadate de sodium, il se produit une hydrolyse du thiosel puis une réduction du vanadium.

L'acidification par un acide fort d'une solution fraîchement préparée donne naissance à un abondant précipité noir de sulfure de vanadium; simultanément, il y a solubilisation du vanadium et la solution se colore en bleu. Le produit précipité a une composition voisine de VS_5 , ce qui est en accord avec les observations faites par GAUDEFRY (5) lors de l'attaque acide des solutions thiovanadiques.

L'oxydation de ce thiosel par l'eau oxygénée à chaud le transforme complètement en vanadate et soufre; le vanadium contenu dans la prise d'essai se retrouve intégralement à l'état pentavalent.

A la température ambiante, l'air sec est sans action sur ce thiosel. Un échantillon de ce produit maintenu pendant plusieurs mois en atmosphère sèche n'a pas subi de variation de poids. Un dosage du soufre montre l'absence d'oxydation. A partir de 120° , l'oxygène le transforme en V_2O_5 .

La masse spécifique, déterminée à 20° , au picnomètre, est égale à 1,626 (KRUSS avait obtenu 1,6202).

Ce produit bien cristallisé donne un diagramme de rayons X représenté sur la figure 15 (cliché n°9). Le tableau suivant donne les valeurs de la distance réticulaire correspondant à la position des raies étudiées; les distances sont exprimées en Å

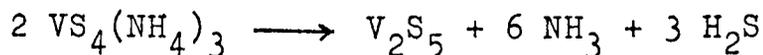
7,075 (ff) - 5,621 (FF) - 5,367 (MF) - 4,667 (M) -
 4,607 (M) - 4,277 (ff) - 4,177 (M) - 3,805 (M) -
 3,524 (f) - 3,490 (ff) - 3,269 (MF) - 2,952 (F) -
 2,837 (F) - 2,816 (MF) - 2,712 (M) - 2,672 (Mf) -
 2,561 (f) - 2,509 (f) - 2,492 (f) - 2,412 (ff) -
 2,307 (ff) - 2,252 (ff) - 2,137 (f) - 2,056 (f) -
 2,034 (ff) - 1,951 (ff) - 1,932 (ff) - 1,912 (ff) -
 1,814 (f).

L'examen de la forme des cristaux avait conduit KRUSS à adopter le système rhomboédrique pour ce produit, mais nous n'avons pu indexer les raies observées dans ce système.

c) Pyrolyse de $VS_4(NH_4)_3$

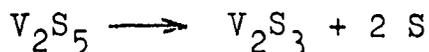
L'analyse thermogravimétrique (fig. 26) en atmosphère d'azote désoxygéné montre l'existence de deux paliers. La première réaction commence vers 60° et se continue jusque 150° environ. Le produit obtenu ne subit plus de variation de poids avant 290°, température à laquelle commence la seconde réaction de décomposition. Celle-ci se poursuit jusque 402° et le résidu de pyrolyse est stable au delà de cette température.

La première perte de poids rapportée à une molécule-gramme de thiosel est 98g. La perte correspondant à la réaction



est de 102 G.

L'hémipentasulfure de vanadium formé se décompose ensuite avec dégagement de soufre:



Cette deuxième perte de poids est théoriquement de 32g. alors qu'expérimentalement nous avons trouvé 33g. Il y a donc une bonne concordance entre les valeurs expérimentales et les valeurs

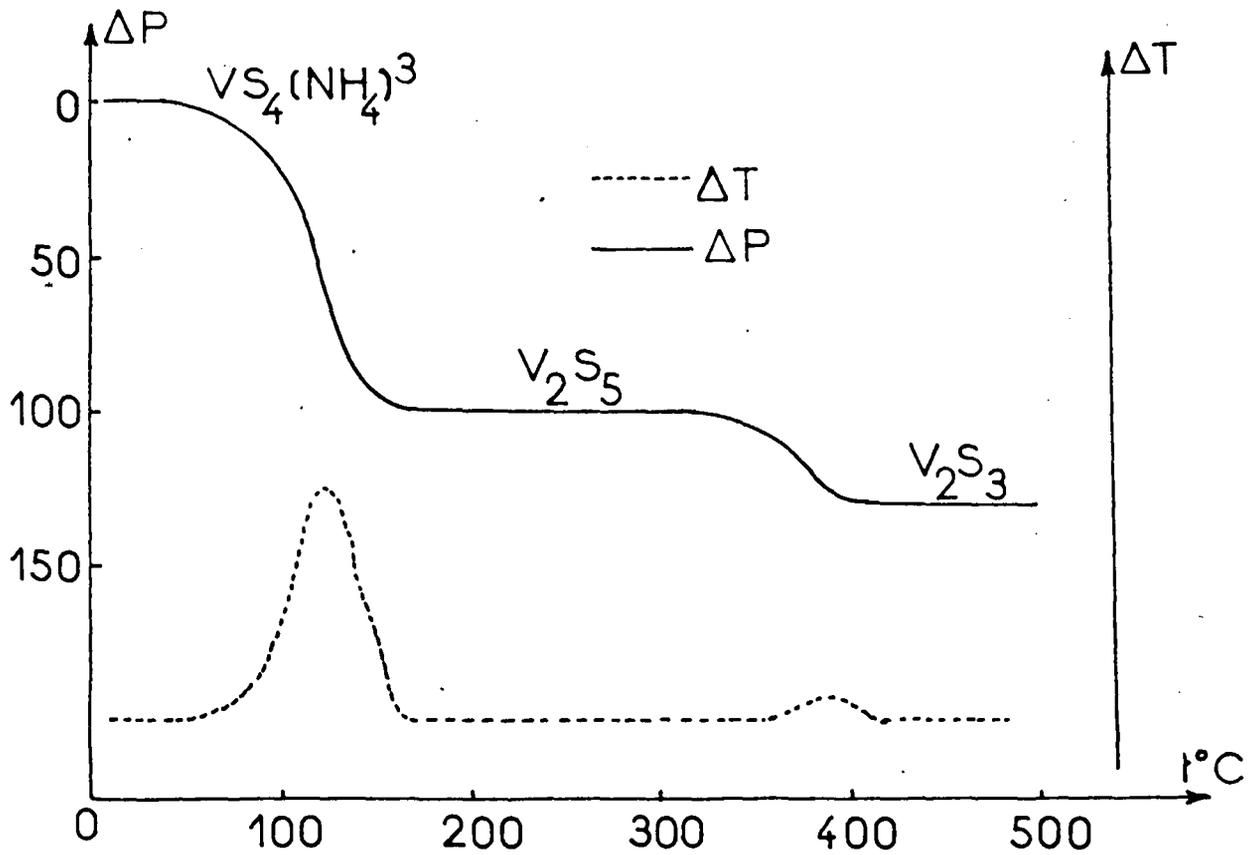


Fig. 26

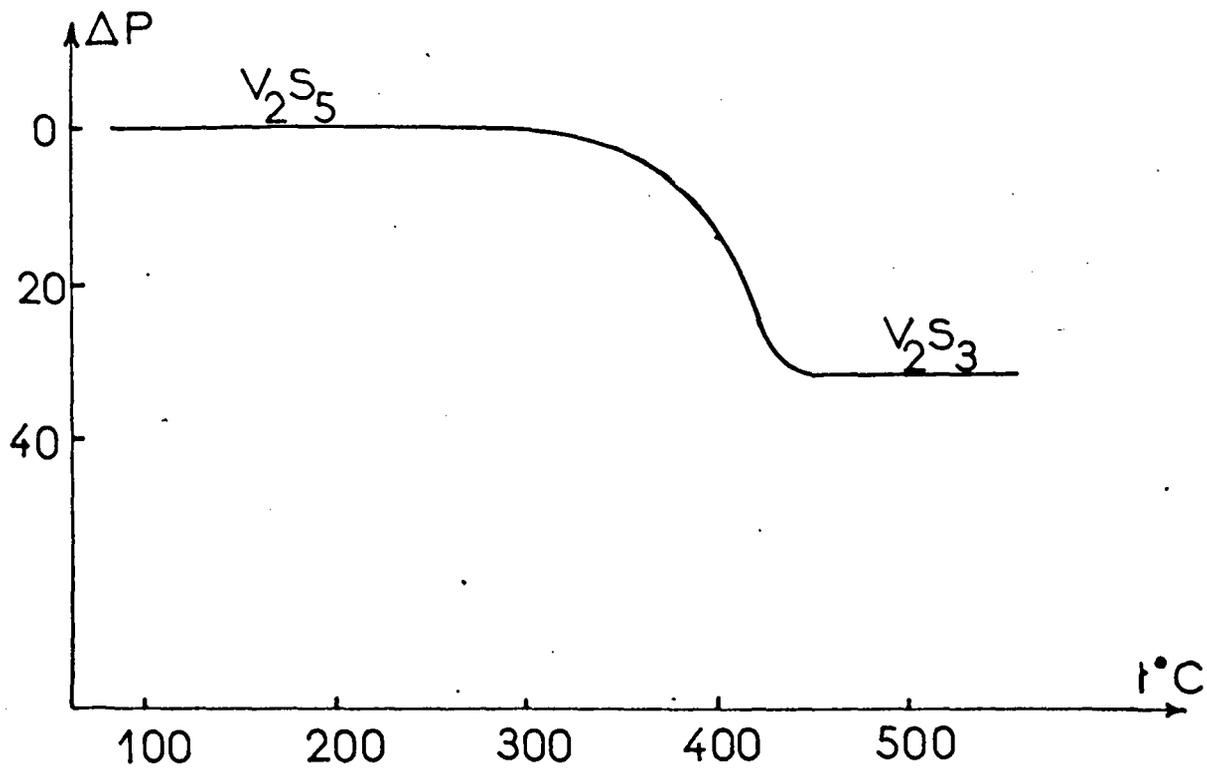


Fig. 27



théoriques ainsi établies.

L'analyse thermique différentielle confirme les résultats obtenus à la thermobalance (fig. 26). La première transformation observée, très fortement endothermique, correspond à la première étape de la décomposition. La seconde transformation, marquant le départ du soufre est à peine visible. (400° environ)

Les hypothèses précédentes ont été confirmées par l'identification et le dosage des produits dégagés lors de la pyrolyse sous vide, d'après la technique déjà décrite. A 110°, le produit perd trois moles d'ammoniac et 1,5 moles de gaz sulfhydrique par atome-gramme de vanadium. La masse de ces gaz correspond exactement à la perte de poids enregistrée lors du passage au premier palier de la courbe thermopondérale.

Le cliché de diffraction du thiosel de départ a été établi plus haut. Le produit intermédiaire, V_2S_5 , ne diffracte pas aux rayons X. Par contre, la phase finale obtenue vers 500° diffracte bien et son diagramme X (fig. 15, n° 11) est identique à celui du sesquisulfure de vanadium V_2S_3 (fig. 15 n° 10)

d) Identification et propriétés de l'hémipentasulfure de vanadium V_2S_5 .

La décomposition de $VS_4(NH_4)_3$ conduit intermédiairement (entre 150 et 300°) à un produit dont la composition chimique est celle de l'hémipentasulfure de vanadium V_2S_5 . Le problème est de savoir s'il s'agit de V_2S_5 ou du mélange $V_2S_3 + 2S$. Pour mettre en évidence la présence éventuelle de soufre dans ce produit, il est soumis à une extraction au sulfure de carbone pendant 80 heures. Après ce traitement, le résidu d'extraction présente toujours un pourcentage de vanadium égal à celui de l'hémipentasulfure V_2S_5 (V % = 38,6) ce qui exclut qu'une partie du soufre ait été extraite. L'existence de plusieurs formes de soufre,

dont certaines insolubles dans le sulfure de carbone, rend cet essai non concluant.

La mesure des susceptibilités magnétiques s'est révélée plus probante. Celles-ci ont été mesurées à la balance de Curie-Chéveneau à la température ambiante. Elles ont été déterminées par comparaison avec deux substances de référence très pures (Cr_2O_3 et Al_2O_3) de susceptibilités connues. La susceptibilité spécifique du mélange $\text{V}_2\text{S}_3 + 2\text{S}$, de même composition que V_2S_5 est égale à $+ 4,6 \cdot 10^{-6}$; celle du produit étudié est $+ 2,7 \cdot 10^{-6}$. La nette différence entre ces deux valeurs montre qu'il s'agit de l'hémipentasulfure V_2S_5 et non du mélange $\text{V}_2\text{S}_3 + 2\text{S}$.

Pour confirmer ceci, le produit est soumis à un chauffage sous vide, pendant 7 à 8 heures, à 250° environ. Dans ces conditions, le soufre élémentaire, s'il existe, doit distiller et se condenser sur les parois froides de l'appareil utilisé. On n'observe pas ce départ de soufre. De plus, le produit résiduel présente les mêmes propriétés et la même composition qu'avant chauffage.

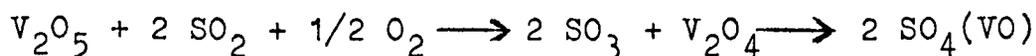
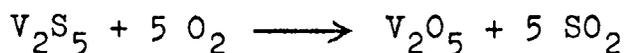
Des expériences décrites ci-dessus, il ressort que le produit isolé intermédiairement dans la décomposition thermique de $\text{VS}_4(\text{NH}_4)_3$, sous azote, est bien l'hémipentasulfure de vanadium V_2S_5 . Il se présente sous forme d'une poudre noire amorphe, insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'acétone et le sulfure de carbone. Les solutions fortement alcalines l'attaquent rapidement en donnant une solution rouge brune, analogue à celle des thiovanadates. Cependant, ces solutions évoluent rapidement à cause de l'hydrolyse des ions thiovanadiques formés. On obtient une coloration identique en utilisant des solutions concentrées de sulfures alcalins; mais dans ce cas, les solutions sont stables. Il n'est pas attaqué par les acides minéraux

dilués sauf l'acide nitrique.

Chauffé en atmosphère inerte, il commence à se décomposer en perdant du soufre à 310°. La réaction, terminée vers 400°, aboutit au sesquisulfure V_2S_3 suivant la réaction (fig. 27)



Lorsqu'on chauffe dans l'oxygène, il se produit une oxydation brutale vers 105°. Cependant dans un premier temps, la courbe thermopondérale traduit une légère augmentation de poids (fig. 28). Le gaz sulfureux, formé par oxydation, donne du sulfate de vanadyle suivant les réactions:



L'analyse chimique du produit obtenu pendant le premier stade de l'oxydation révèle la présence de l'ion $(SO_4)^{--}$ et de vanadium soluble sous la forme $(VO)^{++}$. La phase finale, après oxydation totale, est l'hémipentoxyde de vanadium V_2O_5 ; nous l'avons identifié par rayons X. (fig. 15, clichés n° 13 et 14)

Nous avons donc établi de façon certaine l'existence de V_2S_5 , donné une méthode facile de sa préparation et étudié ses propriétés.

II - ORTHOXYTRITHIOVANADATE DIAMMONIQUE $VS_3O(NH_4)_2H$

L'orthotétrathiovanadate d'ammonium $VS_4(NH_4)_3$ s'obtient facilement à partir de sulfure d'ammonium et de vanadate de sodium. Cependant la cristallisation ne se produit que par passage d'hydrogène sulfuré dans la solution ou par addition de quelques germes. C'est en essayant de faire cristalliser ce thiosel par addition d'alcool que nous avons été amenés à étudier le thiovanadate trisubstitué $VS_3O(NH_4)_2H$.



a) Préparation

Il s'obtient à partir d'une solution contenant les mêmes proportions de vanadate de sodium et de sulfure d'ammonium que celles indiquées dans la préparation de $VS_4(NH_4)_3$. Une quantité d'alcool égale au vingtième du volume de la solution est ensuite additionnée par petites quantités (environ toutes les heures) à l'ensemble maintenu à 0° . Cette solution, abandonnée pendant trois à quatre semaines à cette température laisse déposer lentement des cristaux dont l'aspect est analogue à ceux du tétrathiovanadate d'ammonium. Ces cristaux (1,2g, à 1,5g. / litre de solution) sont séparés par filtration, lavés et séchés par la méthode habituelle. Leur composition est la suivante:

V % = 25,5 S % = 47,9 N % = 14,1

La masse moléculaire calculée et ramenée à un atome-gramme de vanadium est de $M = 200g$. Les rapports atomiques calculés pour cette masse moléculaire sont:

$$V/S/N \approx 1/3/2$$

b) Etude de la décomposition thermique

La thermogravimétrie du produit, sous azote désoxygéné, conduit à une première réaction de décomposition débutant vers 65° (fig.29) Les constituants correspondant à ce palier sont stables jusqu'à environ 302° . A cette température, la courbe traduit une seconde réaction de décomposition terminée vers 430° . Au delà de cette température, le produit ne subit plus de variation de poids. L'étude quantitative de la courbe précédente donne les résultats suivants (ramenés à deux atomes-gramme de vanadium):

- perte totale de poids : 204g.
- perte de poids correspondant au premier palier: 115g.

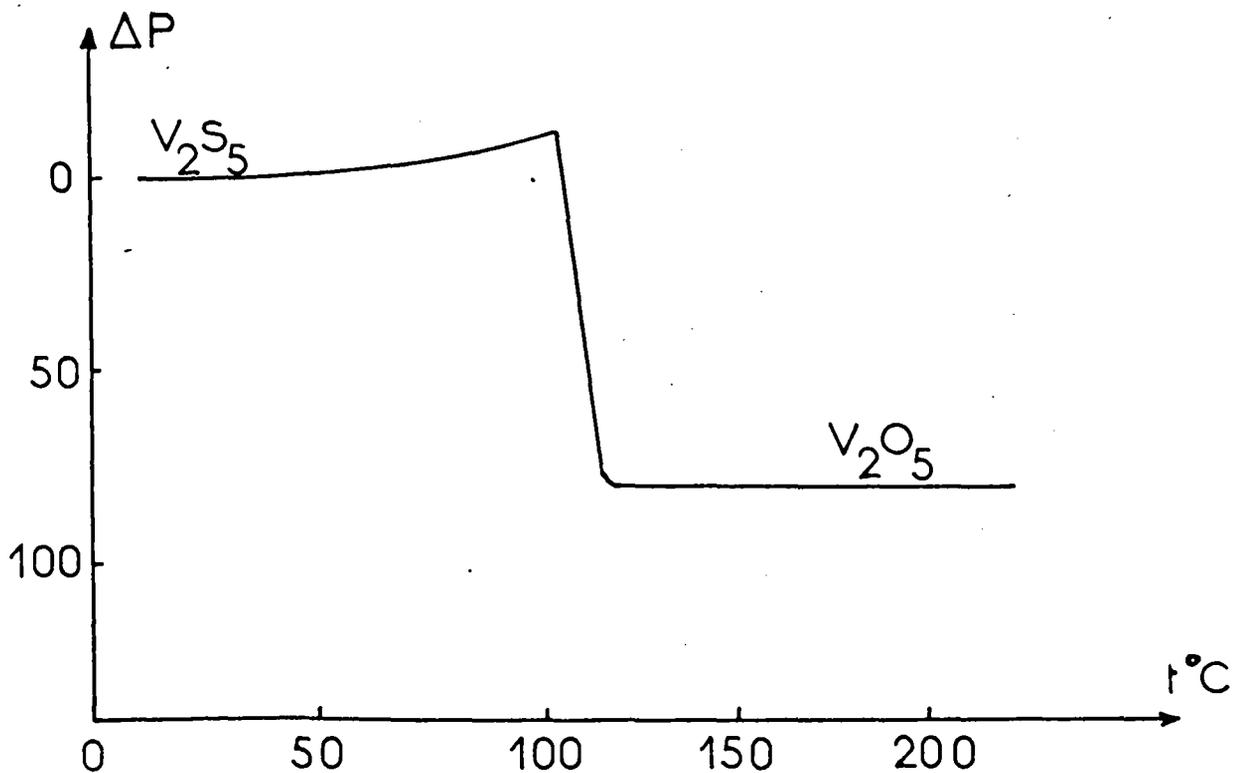


Fig. 28

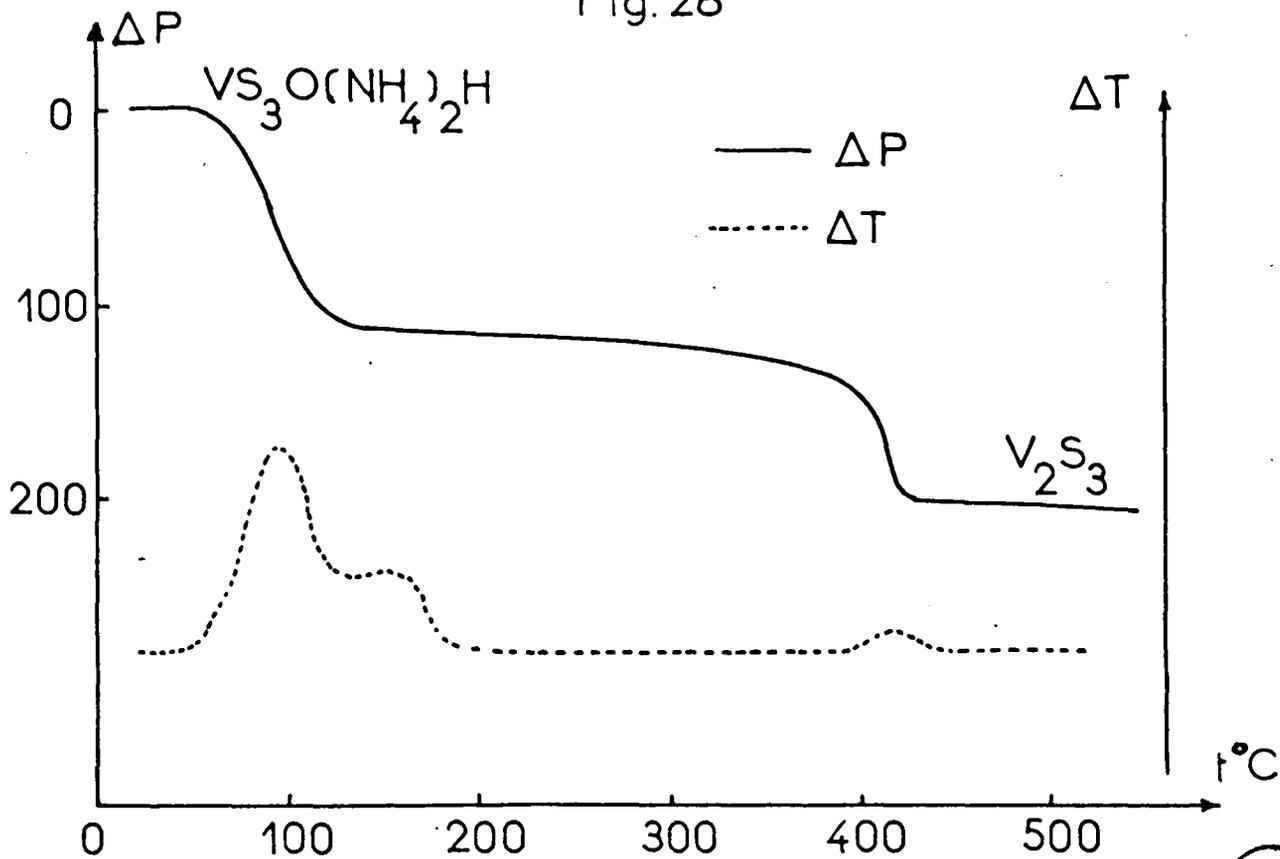


Fig. 29



- perte de poids correspondant au passage du 1er au 2ème palier : 89g.

Nous n'avons pu étudier aux rayons X le produit formé intermédiairement (entre 130 et 300°) car il s'enflamme spontanément à l'air. La phase finale présente un cliché de diffraction identique à celui du sesquisulfure V_2S_3 (cliché n°12)

La pyrolyse sous vide vers 100° se traduit par une variation de poids de la substance qui, ramenée à deux atomes grammes de vanadium, est égale à 116g. Les gaz dégagés sont de l'hydrogène sulfuré (1,5 moles) et de l'ammoniac (4 moles)

Pour déterminer la nature et la quantité des produits dégagés entre le premier et le second palier, nous avons opéré de la façon suivante. Le produit initial est d'abord porté sous vide à 150°, sans condenser les gaz dégagés. Ceux-ci étant éliminés, le four est amené à 500° environ en piègeant les produits dégagés par l'azote liquide. Une étude qualitative montre la formation de soufre élémentaire, de gaz sulfureux et de vapeur d'eau. Le bilan analytique rapporté à deux moles de $VS_3O(NH_4)_2H$ s'établit ainsi:

- variation de poids entre le premier et le deuxième palier: 85 - 86 g.

- poids de soufre élémentaire dégagé: 39,6g. soit 1,25 atomes de soufre.

- poids de gaz sulfureux 15,90g. ou 0,25 mole de SO_2

- poids de S + SO_2 : 55,5g.

- différence de poids attribué à l'eau : 29,5g; soit 1,5 moles de H_2O .

La décomposition apparait donc assez complexe du fait de la présence simultanée du soufre et de l'oxygène.

Après la première perte de poids, le résidu corres-

pondrait à la formule globale $V_2S_{4,5}O_2H_3$ sans qu'il soit possible de définir sa nature. Par élévation de la température il y aurait libération de soufre qui attaquerait le reste du produit en donnant les divers gaz dégagés et la phase solide V_2S_3 .

c) Interprétation des résultats

D'après l'analyse chimique, le produit initial contient 3 atomes de soufre et 2 atomes d'azote pour 1 atome de vanadium. L'étude de la décomposition thermique fait intervenir au minimum deux atomes de vanadium et le terme ultime de la pyrolyse est le sesquisulfure V_2S_3 . La formule brute du produit apparaît alors sous la forme $V_2S_6O_2N_4H_{18}$. Cette formule peut être attribuée à deux composés différents : le pyrooxyhexathiovanadate d'ammonium $V_2S_6O(NH_4)_4 \cdot H_2O$ ou l'orthooxytrithiovanadate diammonique : $VS_3O(NH_4)_2H$. Cependant l'absence de dégagement de vapeur d'eau entre 0 et 300° est incompatible avec la première formule. Par suite, il s'agit certainement du second thiose $VS_3O(NH_4)_2H$.

d) Propriétés de $VS_3O(NH_4)_2H$

Il présente les mêmes caractères chimiques que les autres thiovanadates alcalins. Ses solutions aqueuses, de coloration violette intense, sont peu stables. L'addition d'un acide fort à ces solutions fait apparaître un abondant précipité noir de sulfure de vanadium. Il présente vis à vis de l'eau oxygénée la même réactivité que le tétrathiovanadate d'ammonium $VS_4(NH_4)_3$. Le mode de préparation indiqué donne naissance à un produit violet, à reflets verts, mais amorphe.

Conclusion

Dans cette seconde partie, nous avons montré l'action sulfurante du sulfure d'ammonium en isolant deux thiovanadates

différents: $VS_4(NH_4)_3$ et $VS_3O(NH_4)_2H$. La pyrolyse de ces deux produits conduit au sesquisulfure de vanadium V_2S_3 ; C'est la première fois que ce sulfure est obtenu par la décomposition de thiovanadates.

Intermédiairement, par pyrolyse de $VS_4(NH_4)_3$, nous avons également pu isoler à l'état pur l'hémipentasulfure V_2S_5 dont l'existence a été prouvée de façon certaine. Ce sulfure est relativement stable; il évolue à partir de 300° en libérant du soufre pour aboutir au sesquisulfure V_2S_3 .

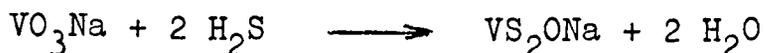
RESUME ET CONCLUSION

Le but essentiel de ce travail est l'étude de la substitution de l'oxygène par le soufre dans les vanadates alcalins. Cette substitution est réalisée de deux façons différentes:

- action du gaz sulfhydrique sur le métavanadate de sodium.

- étude de la cristallisation de thiovanadates d'ammonium à partir de solutions de vanadate et de sulfure d'ammonium.

Le gaz sulfhydrique transforme quantitativement le métavanadate de sodium en métadithiovanadate de sodium suivant la réaction:

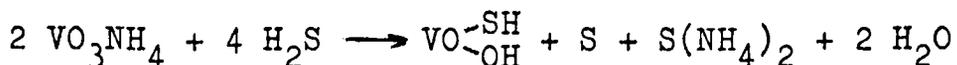


Aux températures inférieures à 310°, la diffusion des éléments de la réaction impose la cinétique: les courbes de sulfuration présentent alors une allure parabolique. A des températures supérieures, il intervient une augmentation de la vitesse de cristallisation du thiosel à la surface des grains, et les courbes de sulfuration suivent une loi logarithmique. La vitesse réelle de sulfuration, enregistrée seulement pendant les premiers instants de la réaction, croît exponentiellement avec la température.

Ce nouveau composé présente des propriétés chimiques analogues à celles des thiovanadates déjà connus. Dans cette réaction, le gaz sulfhydrique manifeste un caractère essentiellement sulfurant et ses propriétés réductrices n'interviennent

pas.

Par contre, en solution, apparait en plus le pouvoir réducteur de l'hydrogène sulfuré. Son action sur le métavanadate d'ammonium se traduit par la réaction:



Ce composé, signalé pour la première fois, dérive de l'hydroxyde de vanadyle par substitution d'un atome d'oxygène par un atome de soufre. Sa pyrolyse, comme celle de l'hydroxyde de vanadyle, conduit au dioxyde de vanadium VO_2 , mais dans ce cas il se dégage du gaz sulfhydrique au lieu d'eau. Il est vraisemblable que la substitution se fait sur l'atome d'oxygène d'un hydroxyle.

La seconde partie de ce travail concerne la réaction du sulfure d'ammonium sur le vanadate de sodium en solution aqueuse: réduction et sulfuration interviennent simultanément. L'étude systématique des différents facteurs expérimentaux: température, dilution, pH, excès de réactif, nous a permis de séparer chacune de ces deux actions. A basse température un grand excès de sulfure d'ammonium évite la réduction et seule la sulfuration se manifeste. A partir de solutions nettement définies, deux thiosels ont pu être isolés: l'orthoxytrithiovanadate diammonique $\text{VS}_3\text{O}(\text{NH}_4)_2\text{H}$ et l'orthotétrathiovanadate d'ammonium $\text{VS}_4(\text{NH}_4)_3$. La décomposition de ces composés par pyrolyse est très complexe lorsque l'oxygène et le soufre existent simultanément comme dans $\text{VS}_3\text{O}(\text{NH}_4)_2\text{H}$. Par contre, $\text{VS}_4(\text{NH}_4)_3$, à partir de 65° donne naissance au seul hémipentasulfure V_2S_5 dont l'existence jusqu'alors contestée est établie de façon certaine. Au delà de 300°, il se transforme en sesquisulfure V_2S_3 par perte de deux atomes de soufre.

Ces réactions portant sur la substitution de l'oxy-

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - BERZELIUS/ Ann. Ch. Phys. 1831 47 357
- 2 - KAY: J. Chem. Soc. 1880 37 728
- 3 - KLEMM et HOSCHEK: Z. Anorg. Allg. Chem. 1936 226 359
- 4 - BILTZ et KOCHER: Z. Anorg. Allg. Chem. 1939 241 324
- 5 - GAUDEFROY: Thèse, Faculté de Pharmacie, Paris 1954
- 6 - KRUSS et OHMAIS: Ber. 1890 23 2547
Lieb. Ann. 1891 263 39
- 7 - LOCKE: Am. Chem. J. 1898 20 373
- 8 - FERNANDES: Atti. Accad. Lincei 1928 8 234
- 9 - FERNANDES: Atti. Accad. Lincei 1929 9 409
- 10 - SPACU et GHEORGHU: Acad. Rep. Populare Romine 1958 6 61
- 11 - MEYER et RONGE: Ang. Chem. 1939 52 637
- 12 - VERNON, E.AKEROYD et E.STROUD: J. Inst. Met. 1939 65 301
- 13 - BILLY: Thèse Doct. Sc. Phys. Université de Paris 1948
- 14 - DUCRET: Thèse Doct. Université de Paris 1948
- 15 - V.L.ZOLOTAVIN: Zhur. Obsheei Khim. 1954 24 433

