

50.376
1960
5

50376
1960
5

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

JEAN-CLAUDE BERNARD

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

PREMIÈRE THÈSE :

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES THIOUNGSTATES
ET DES THIOMOLYBDATES ALCALINS.
IDENTIFICATION ET FILIATION DE LEURS IONS EN SOLUTION AQUEUSE.

DEUXIÈME THÈSE :

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Thèses soutenues le 27 juin 1960 devant la Commission d'Examen

MM. H. LEFEBVRE

Président

J. E. GERMAIN

G. TRIDOT

P. SOUCHAY

Examineurs



SCD LILLE 1



D 030 256670 2

A mon Maitre

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

A MA FEMME

A MES ENFANTS

Ce travail a été effectué dans le laboratoire de Monsieur le Professeur TRIDOT qui a dirigé mes travaux et n'a cessé de me prodiguer ses précieux conseils; je lui en exprime ma profonde gratitude.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Doyen LEFEBVRE Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, d'avoir accepté la présidence de cette thèse et à Monsieur le Professeur J.E. GERMAIN d'avoir bien voulu faire partie du Jury.

Je remercie très vivement Monsieur le Professeur SOUCHAY qui a bien voulu se joindre aux membres du Jury.

Que Monsieur le Professeur MICHEL trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'honneur qu'il m'a fait en me parrainant dans ces recherches.

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

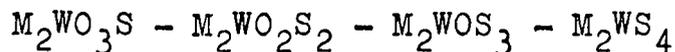
Que Madame LEMAN et tous mes camarades de laboratoire soient assurés de ma reconnaissance pour le climat de travail et d'amitié que j'ai rencontré auprès d'eux.

Laboratoire de Chimie Appliquée
Faculté des Sciences de Lille

Ce travail se propose d'étudier la substitution de l'oxygène par le soufre dans les tungstates et molybdates alcalins.

De nombreux auteurs ont abordé ce problème, en particulier au siècle dernier, mais ils se sont en général bornés à des études sommaires, le but recherché étant essentiellement la préparation des thiosels.

Il est logique de penser que, partant d'un composé du type M_2WO_4 ou M_2MoO_4 , on puisse obtenir les différents stades de la substitution:



respectivement mono, di, tri et tétrathiotungstates et les composés analogues du molybdène.

Les Allemands BERZELIUS (1) et CORLEISS (2) signalent des préparations sensiblement concordantes des di et tétrathiotungstates d'ammonium, d'une part, des mono et trithiotungstates de potassium d'autre part. Parallèlement, KRUSS (3) a préparé les thiosels de molybdène correspondants.

Il semble que les travaux les plus récents concernant les thiosels de tungstène et de molybdène procèdent d'un souci d'étude des propriétés catalytiques (4), (5). Ce sont alors les produits de décomposition qui retiennent l'attention des auteurs. A cet égard les sels d'ammonium qui conduisent facilement aux disulfures sont particulièrement précieux (6).

Primitivement nous avons pensé étudier l'action du gaz sulfhydrique sur les tungstates et les molybdates cristallisés, à basse température. En milieu anhydre aucune réaction ne se produit; par contre, un gaz saturé de vapeur d'eau donne une sulfuration rapide. Le thiosel résultant absorbe l'eau et il s'ensuit une dissolution, ce qui revient à considérer la sulfuration en milieu salin très concentré.

Ceci nous a incité à étudier systématiquement la sulfuration des solutions.

Nous avons utilisé, dans un premier stade de notre travail, une méthode analogue à celle employée par TRIDOT dans le cas des sulfures complexes d'Uranium (7). Nous en avons conclu que la sulfuration n'intervenait qu'après évolution des sulfures et sulfhydrates alcalins en gaz sulfhydrique.

Nos recherches portent ensuite sur une étude systématique de l'absorption contrôlée du gaz par les solutions de tungstate et de molybdate. La spectrophotométrie nous est apparue comme la méthode de choix pour l'identification des combinaisons sulfurées intervenant aux différents stades de la substitution.

La préparation de quelques thiosels à l'état cristallisé a facilité la connaissance des spectres d'absorption.

Ce mémoire comprend quatre parties:

- I - Techniques Expérimentales et Méthodes Analytiques
- II - Préparation et Etude des Thiosels de Tungstène et de Molybdène à l'état cristallisé.
- III - Sulfuration des Tungstates alcalins en solution aqueuse.
- IV - Sulfuration des Molybdates alcalins en solution aqueuse.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET METHODES ANALYTIQUES

Nous avons été conduit à étudier un certain nombre de propriétés des thiosels à l'état cristallisé et en solution. Quelle que soit l'évolution suivie, il est rare qu'une seule technique permette d'atteindre et de confirmer l'information cherchée.

L'évolution thermique des thiosels obtenus à l'état cristallisé est suivie à l'aide de trois techniques qui sont la thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle et la diffraction des rayons X.

Pour l'étude des réactions en solution, nous avons utilisé la potentiométrie, la conductimétrie et la spectrophotométrie.

I - METHODES D'ETUDE DE LA PYROLYSE DES THIOSELS

CRISTALLISES

ANALYSE THERMOPONDERALE ET ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

Ces deux méthodes ont été suffisamment généralisées pour que l'on ne revienne ni sur leurs principes ni sur la description des appareils.

Toutefois, il faut préciser quelques conditions expérimentales qui assurent la reproductibilité des expériences.

Les décompositions sont effectuées en atmosphère contrôlée suivant un programme de chauffe déterminé. Les produits sont tamisés.

Le programme de chauffe utilisé en thermogravimétrie est de 60°/heure. Pour l'analyse thermique différentielle, dans la mesure où les équilibres thermiques sont suffisamment respectés, il est souhaitable d'opérer suivant un programme plus rapide. Les surfaces délimitées par les pics des courbes enregistrées sont en effet proportionnelles aux effets thermiques. L'étalement des températures a pour conséquence un écrasement des pics et une diminution de la sensibilité de l'observation du phénomène.

Les expériences en atmosphère inerte ont été réalisées sous courant d'azote desséché et désoxygéné par passage sur une colonne de cuivre activé préparé suivant la méthode de MEYER et RONCE (8).

DIFFRACTION DES RAYONS X

Les spectres de diffraction par les rayons X ont été enregistrés sur une chambre Nonius à monochromateur, pour la radiation $K\alpha_1$ du cuivre.

II - METHODES D'ANALYSE DES REACTIONS EN SOLUTION

SPECTROPHOTOMETRIE

Les spectres d'absorption dans l'ultra-violet et le visible ont été enregistrés sur spectrophotomètre Jobin et Yvon. Nous avons disposé à cet effet de cuves à épaisseur variable, le domaine d'utilisation variant de 0,1 à 10 mm

POTENTIOMETRIE ET CONDUCTIMETRIE

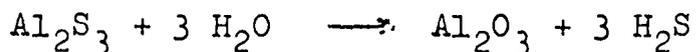
Les courbes de potentiométrie qui traduisent la variation des caractères physiques d'une solution doivent être interprétées avec prudence ainsi que l'ont montré M.QUINTIN (9) et BYE (10). C'est pourquoi, lorsque cela est possible, les mesures de pH et les mesures conductimétriques doivent être conjuguées.

Une cellule de mesure permettant la détermination simultanée de la résistance et du pH est représentée sur la figure n°1. Un couvercle rodé assure l'étanchéité de l'appareil. Cinq rodages normalisés permettent l'introduction de trois électrodes respectivement notées v, c, r, et accessoirement une circulation de gaz. Les électrodes sont, suivant les notations précitées: une électrode de verre, une électrode au calomel et un groupe de deux électrodes de platine pour la mesure des résistances.

TECHNIQUE DE SULFURATION QUANTITATIVE

La technique utilisée permet de suivre l'absorption du gaz sulfhydrique par une solution aqueuse en circuit fermé.

L'appareillage se compose essentiellement d'un réservoir à gaz alimenté par une source de H₂S et d'un réacteur. (Fig. 2) La réaction génératrice de gaz sulfhydrique est l'hydrolyse du sulfure d'aluminium:



Deux tubes à sulfure d'aluminium convertissent les traces d'eau entraînées. Ce procédé présente l'avantage de donner un gaz très pur et en particulier, à l'encontre du procédé classique au sulfure de fer, exempt de vapeurs acides et de vapeur d'eau. La source de gaz peut être mise en communication avec l'extérieur, permettant ainsi la purge de l'air résiduel contenu dans l'appareil. Le liquide de garde du réservoir est de l'huile de vaseline soigneusement desséchée afin d'éviter la dissolution de H₂S. Un

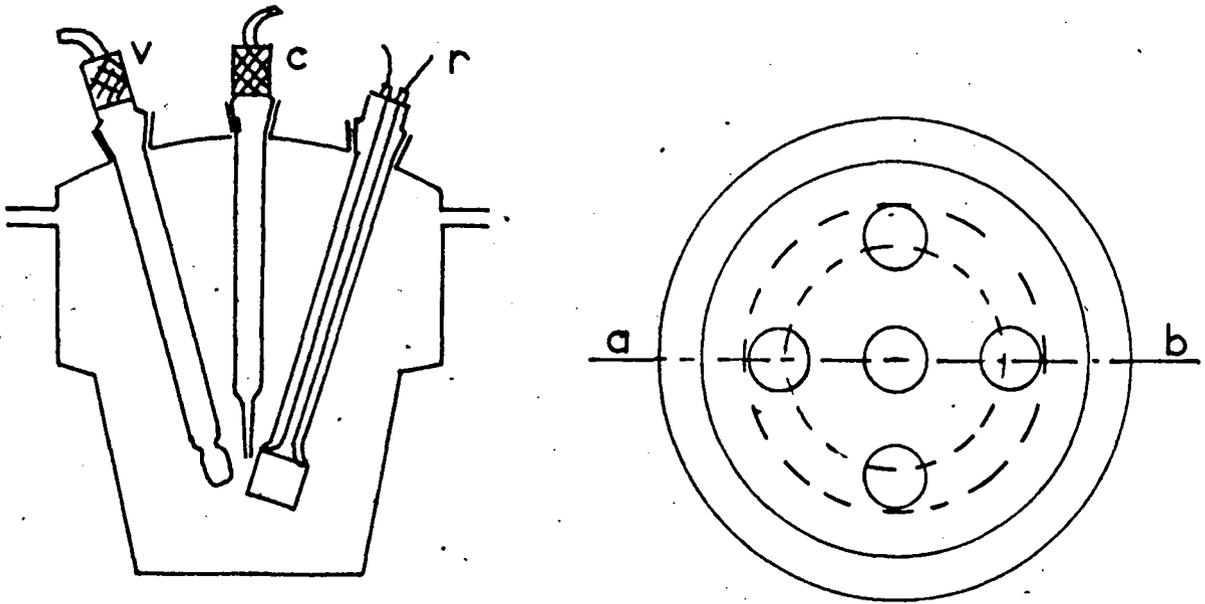


fig.1. CELLULE DE TITRAGE.

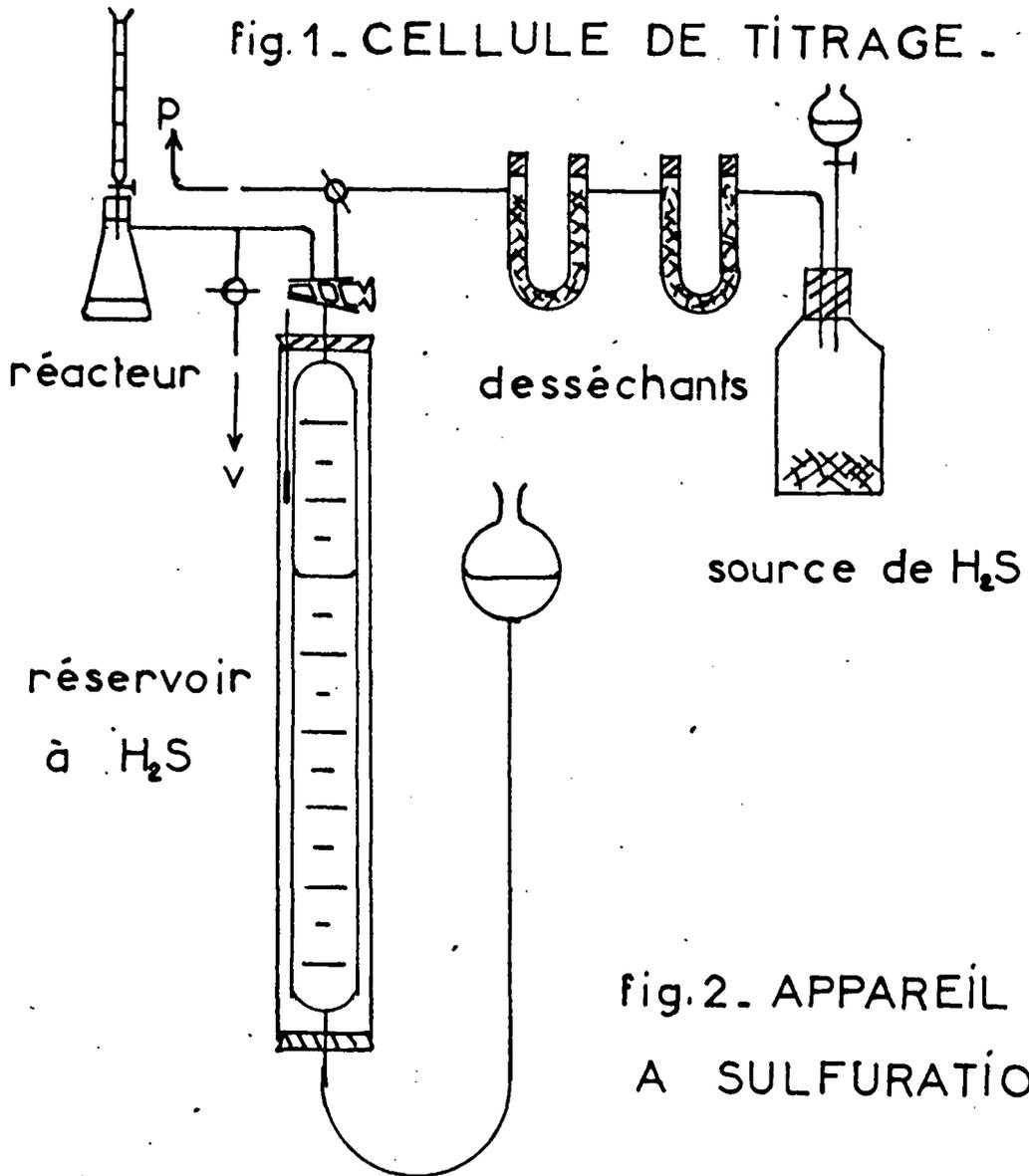


fig.2. APPAREIL
A SULFURATION

robinet à trois voies met en contact le réservoir soit avec la source, soit avec le réacteur proprement dit, ce dernier recevant la solution à sulfurer. Un conduit de dérivation permet de faire le vide dans le réacteur. Un tube concentrique, rempli d'eau, entoure le réservoir, constituant ainsi une protection qui assure la constance de la température. L'agitation des solutions est assurée par un dispositif magnétique.

III - METHODES ANALYTIQUES

Les dosages portent sur trois groupes d'éléments:

-Tungstène et Molybdène

-Soufre

-Potassium et Ammonium

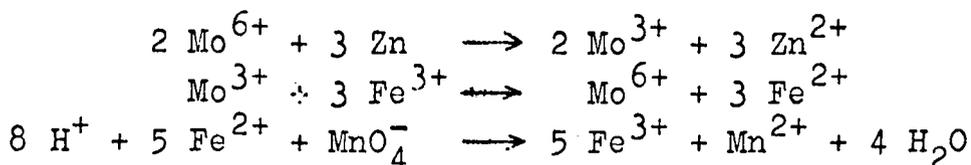
La détermination du soufre est essentielle pour la caractérisation des thiosels. Un thiosel est en effet défini par le rapport atomique S/W ou S/Mo. Les masses atomiques des deux éléments métalliques étant très fortes, en particulier dans le cas du tungstène, les pourcentages varient assez peu d'un thiosel à l'autre et le maximum de précision dans l'identification analytique des composés provient des dosages du soufre.

DOSAGE DES ELEMENTS TUNGSTENE ET MOLYBDENE

Le tungstène est séparé à l'état d'oxyde WO_3 .

Le composé, tungstate ou thiotungstate, est attaqué par l'eau régale et l'on complète la précipitation par addition d'une solution de cinchonine. Le précipité colloïdal obtenu est lavé soigneusement par une solution chlorhydrique de cinchonine, puis calciné en dessous de 600° . Les sulfures WS_2 et WS_3 sont directement transformés en oxydes par calcination dans un courant d'oxygène.

Le molybdène précipite très difficilement en milieu acide. C'est pourquoi nous avons utilisé une méthode volumétrique d'oxydo-réduction. Le thiosel est préalablement traité par l'acide nitrique et la solution est évaporée à sec dans le but de fixer le soufre sous une forme non réductrice. Le résidu obtenu après évaporation est dissous dans le minimum de soude. La solution acidifiée par l'acide sulfurique est versée dans un Erlenmeyer contenant de la grenaille de zinc amalgamée. Le molybdène est réduit à l'état trivalent. Un alun ferrique ajouté à cette solution libère des ions ferreux dosés par le permanganate. La méthode est basée sur les réactions suivantes:



DOSAGE DU SOUFRE

Deux méthodes sont à notre disposition: D'une part, une méthode volumétrique utilisant les propriétés oxydantes de l'iode. D'autre part, une méthode gravimétrique utilisant la séparation du soufre à l'état de sulfate de baryum.

Contrairement aux affirmations de nombreux auteurs, la première méthode ne donne pas satisfaction en milieu alcalin. Les meilleurs résultats sont obtenus en milieu acétique dilué.

Le dosage est pratiqué sur les thiotungstates alcalins de la manière suivante:

A un volume en excès d'iode 0,1M contenant de l'acide acétique est ajouté lentement une quantité déterminée de solution thio-tungstique de concentration 0,01M. L'excès d'iode est dosé en retour par le thiosulfate de sodium.

Dans le cas du molybdène, une addition d'iode abaisse suffisamment le pH pour précipiter en partie le trisulfure MoS_3 ce qui détermine un résultat par défaut. La méthode gravimétrique

est donc appliquée après oxydation des thiosels par le mélange brome - acide nitrique. Le soufre est fixé à l'état d'ion sulfate. Le résidu obtenu après évaporation à sec est dissous dans un volume minimum de soude concentrée. Après filtration éventuelle la solution est étendue à un volume de 400cc et le pH est fixé à une valeur voisine de 1 par addition d'acide chlorhydrique concentré. La précipitation du sulfate est effectuée à l'ébullition par une solution de chlorure de baryum à 5%.

Le molybdène ne précipite qu'après un temps de repos très long et n'interfère pas dans le dosage.

Dans le cadre de l'établissement du bilan soufre, se pose un problème de séparation. Nous avons été conduit au cours de la sulfuration de diverses solutions aqueuses de tungstates et de molybdates à distinguer, en effet, la fraction de gaz sulfhydrique réellement combinée de la fraction simplement dissoute. Un dégazage par un courant d'hydrogène ou d'azote résout le problème d'une manière très satisfaisante.

Théoriquement les facteurs physiques et chimiques qui déterminent ce dégazage sont complexes (11). Nous avons opéré suivant des conditions parfaitement reproductibles d'une expérience à l'autre : volume de solution, débit gazeux, temps de dégazage ont été déterminés expérimentalement à partir de solutions de référence. La fonction: Volume de H_2S dégagé = $f(\text{temps})$ présente une allure cinétique classique, avec tangente à l'origine de valeur élevée, et il est possible de définir un temps de dégazage très limité correspondant à une détermination du volume de H_2S dissous suffisamment précise.

DOSAGE DU POTASSIUM ET DE L'AMMONIUM

Le potassium est dosé sous forme de sulfate après élimination des oxydes métalliques (WO_3 ou MoO_3). Les filtrats acidifiés par SO_4H_2 sont évaporés à sec.

La classique méthode de Kjeldahl permet le dosage de l'ammonium avec une grande précision.

CHAPITRE II

PREPARATION ET ETUDE DE QUELQUES THIOUNGSTATES

ET THIOMOLYBDATES ALCALINS

I - THIOTUNGSTATES ET THIOMOLYBDATES D'AMMONIUM

Dans le cas du tungstène, comme dans celui du molybdène, deux thiosels d'ammonium ont été isolés à l'état cristallisé: le tétrathiosel $(\text{NH}_4)_2\text{XS}_4$ et le dithiosel $(\text{NH}_4)_2\text{XO}_2\text{S}_2$, X représentant W ou Mo.

Nous avons utilisé pour la préparation des thiotungstates la méthode préconisée par CORLEISS (2) : Une solution de tungstate d'ammonium concentrée, obtenue en dissolvant 10g. d'acide tungstique fraîchement préparé dans 100cc d'ammoniaque de densité 0,95, est saturée de gaz sulfhydrique. Des cristaux de dithiosel se séparent dès le début de la sulfuration. En maintenant le courant gazeux la solution passe progressivement du jaune à l'orangé, cette dernière couleur étant caractéristique du tétrathiosel.

Le meilleur procédé de cristallisation consiste à ajouter un égal volume d'alcool à la solution et à laisser reposer sous atmosphère de H_2S . La cristallisation est complète au bout de 3 à 4 jours. Les cristaux séparés par décantation sont lavés sur buchner à l'acide sulfurique très dilué, puis à l'alcool. Ils sont séchés sur anhydride phosphorique et conservés sous vide.

Le tétrathiomolybdate d'ammonium est préparé suivant le même principe. La solution de base est obtenue par dissolu-

tion de 10g. de paramolybdate d'ammonium commercial dans 100cc d'ammoniaque concentrée. La solution se colore très rapidement en rouge sombre sous l'action de H_2S . Le courant gazeux est maintenu pendant une heure; une addition d'alcool précipite immédiatement des cristaux rouge sombre de tétrathiomolybdate

Le dithiomolybdate d'ammonium est isolé à partir d'une solution deux fois plus concentrée, refroidie dans la glace. La précipitation est facilitée par addition de chlorure d'ammonium qui provoque un recul de l'ionisation.

$(NH_4)_2WS_4$ cristallise sous forme de tablettes rhomboédriques orangées (Fig. 3). Le sel est obtenu à l'état anhydre, sa stabilité est remarquable; ce composé peut être conservé à l'air sec sans que l'on puisse constater une variation de composition.

$(NH_4)_2WO_2S_2$ se présente en cristaux tabulaires de couleur jaune pâle. La stabilité en atmosphère anhydre est également très bonne. Par contre, l'hydrolyse est rapide dans l'air humide.

$(NH_4)_2MoS_4$ est isomorphe du sel de tungstène correspondant (12). Les cristaux rouges, à reflets verts, s'altèrent à l'air et deviennent violet sombre.

$(NH_4)_2MoO_2S_2$ est obtenu sous forme d'aiguilles orangées très fines.

- Spectres de diffraction par les rayons X

Les clichés de diffraction ont été rassemblés sur la figure 4. La juxtaposition des spectres des tétrathiosels, d'une part, et des dithiosels d'autre part, montre la correspondance des raies de diffraction, qui révèle l'isomorphisme des sels d'ammonium pour un même état de substitution, mais aussi une variation très faible des paramètres cristallins quand on

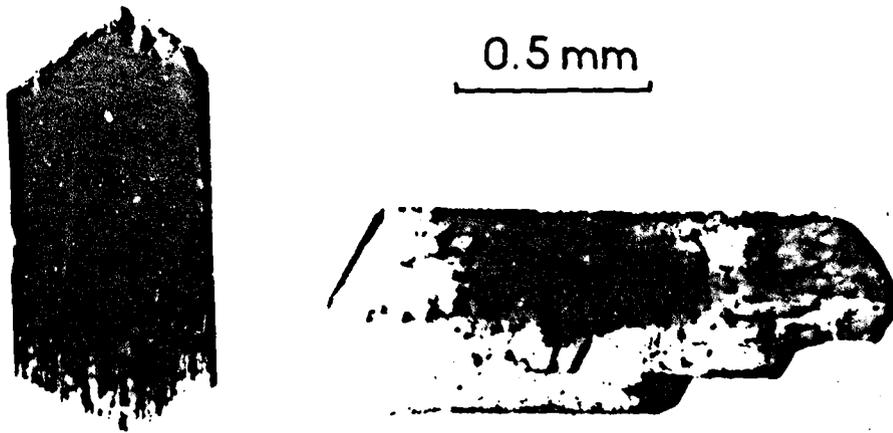


fig. 3 $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$

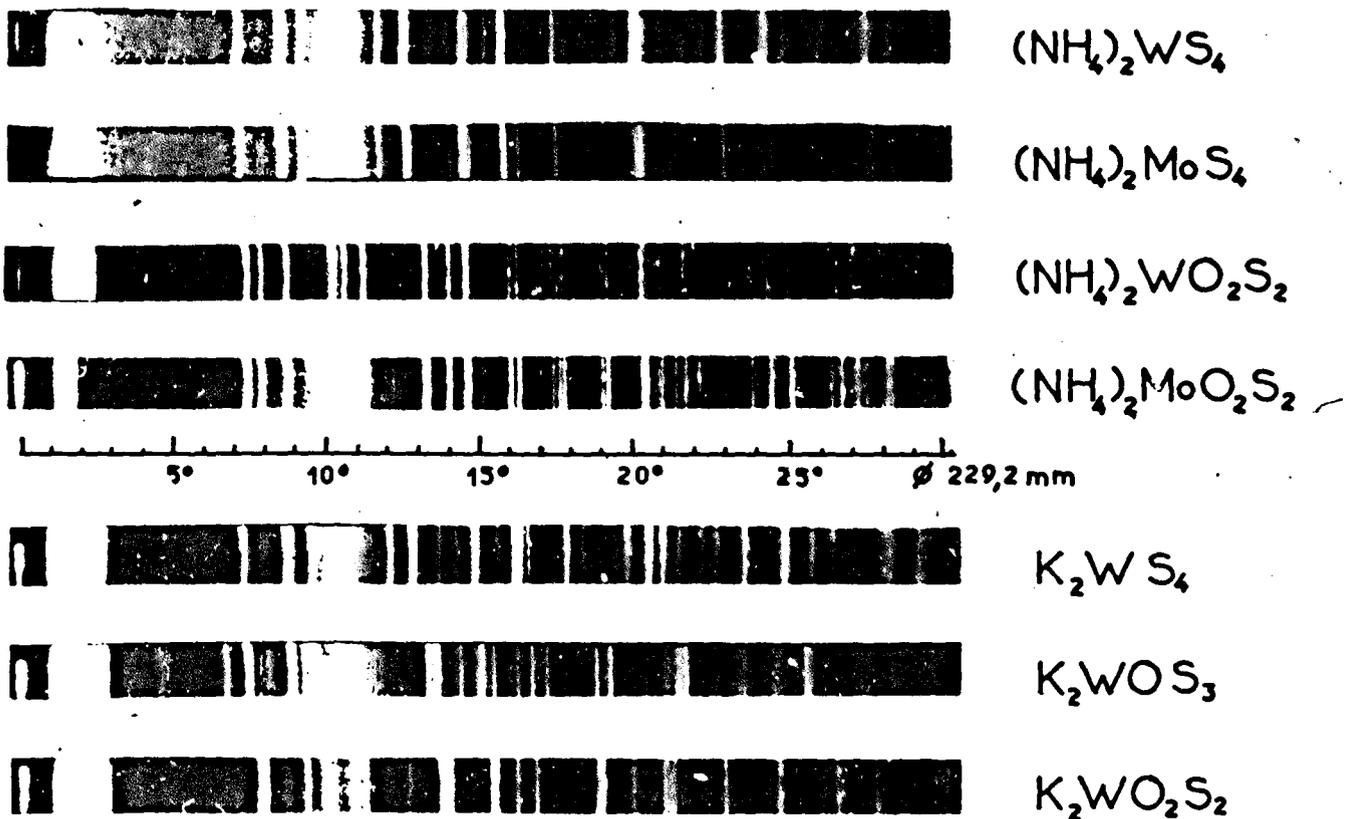


fig. 4 spectres de diffraction



| | | Am_2WS_4 | $Am_2WO_2S_2$ | Am_2MoS_4 | $Am_2MoO_2S_2$ |
|----------|------------------------------------|------------|---------------|-------------|----------------|
| W % | Calcination à l'air | 52,90 | 58,40 | 36,90 | 41,75 |
| | Précipitation par la canchonine | 51,95 | 57,10 | | |
| Mo % | Théorie | 52,85 | 58,20 | 36,92 | 42,10 |
| S % | Iodométrie | 36,10 | 19,70 | | |
| | Précipitation $BaSO_4$ | 35,3 | 19,10 | 49,40 | 27,7 |
| | Théorie | 36,78 | 20,20 | 49,25 | 28,4 |
| $NH_4\%$ | Kjeldahl | 10,50 | 11,35 | 13,83 | 16,20 |
| | Théorie | 10,34 | 11,40 | 13,84 | 15,78 |
| S/W | | 3,92 | 1,93 | 4,01 | 1,99 |

TABLEAU N° 1

passé du tungstène au molybdène.

- Analyse chimique

Les composés sulfurés ont été analysés suivant les méthodes décrites au chapitre précédent. Nous avons, à titre de comparaison, exposé les résultats obtenus en utilisant,

quand c'était possible, plusieurs techniques pour une même analyse. Dans le cas des sels d'ammonium, l'élimination du cation par calcination permet le recouplement des résultats analytiques. Le tableau 1 est établi à partir de résultats moyens portant sur plusieurs échantillons.

De ce bilan, il ressort que les méthodes nécessitant une précipitation de l'anhydride tungstique conduisent à des résultats par défaut. Ceci est dû à la légère solubilité de WO_3 qui est d'ailleurs en partie compensée par l'absorption des ions sulfate dans le précipité colloïdal.

En ce qui concerne le molybdène, l'analyse volumétrique donne également des pourcentages inférieurs à la valeur réelle; si la réduction des ions Mo^{6+} est quantitative, il est néanmoins difficile d'éviter une faible oxydation de Mo^{3+} au contact de l'atmosphère ambiante. Le degré de pureté des échantillons préparés varie entre 97 et 99%.

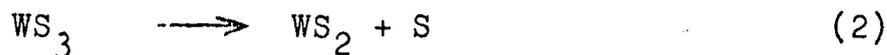
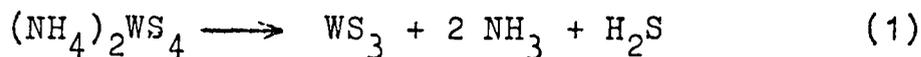
- Etude des décompositions thermiques

Les décompositions thermiques ont été suivies par analyse thermopondérale et analyse thermique différentielle. Ces études sont effectuées sous atmosphère inerte, en montée linéaire de la température.

Des études à température constante permettent d'analyser les dégagements gazeux et les produits intervenant aux différents stades de la pyrolyse. Ces expériences sont réalisées sous vide, dans un tube pyrex. Une extrémité du tube laboratoire comporte un enroulement de fil nichrome qui permet la mise en température; l'autre extrémité présente une dérivation en T dont une branche peut être plongée dans de l'azote liquide. Les produits gazeux se condensent dans cette partie de l'appareil.

1) Décomposition de $(NH_4)_2WS_4$ et $(NH_4)_2MoS_4$

Le tétrathiotungstate d'ammonium se décompose en deux étapes:



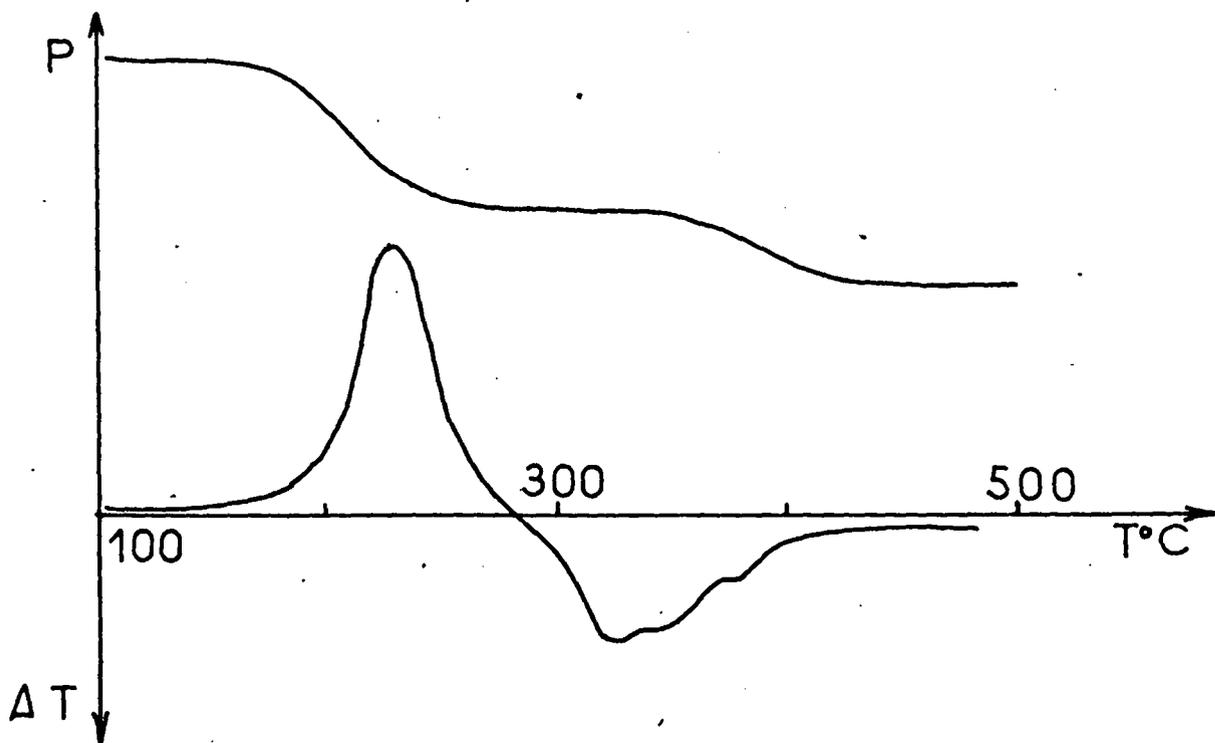
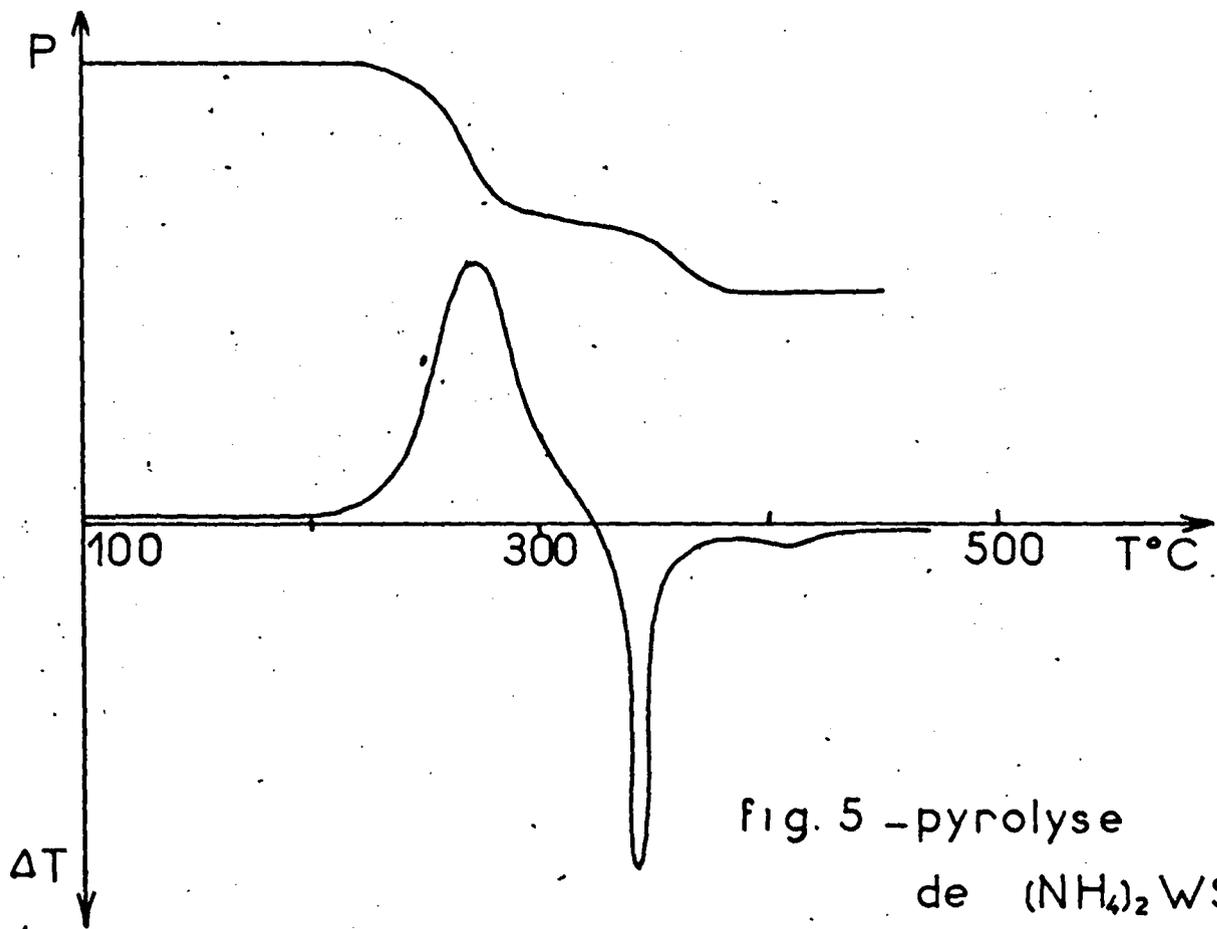
La thermogravimétrie indique une première perte de poids répartie dans un intervalle de température restreint, 250 - 285°. (Fig. 5) Cette perte de poids correspond exactement à la première réaction. Parallèlement, l'analyse thermique différentielle révèle une transformation endothermique importante.

La deuxième réaction se traduit par la volatilisation du soufre aux environs de 350°C. Dans cette zone de température, nous pouvons noter une transformation exothermique. SOKOL (13) interprète ce phénomène thermique comme une conséquence de la modification structurale de WS_2 : le disulfure, initialement isomorphe du tétrathiosel, prend sa configuration normale qui est la structure hexagonale. Nous avons vérifié que la transformation n'était pas réversible.

La diffraction par les rayons X révèle l'apparition du disulfure hexagonal au-dessus de 350°, l'élargissement des raies indiquant d'ailleurs un écart à la composition stœchiométrique. Intermédiairement, l'analyse radiocristallographique est inutilisable, les produits obtenus ne diffractant pas.

Les analyses chimiques sont effectuées sur les produits condensés à la température de l'azote liquide: Le gaz sulfhydrique est fixé sous forme de sulfure par addition de soude. Cette addition se fait à froid en coiffant le tube qui contient les produits condensés par une ampoule à brome remplie de réactif.

L'ammoniac, isolé suivant ce même procédé, est dosé par la méthode de Kjeldahl: un appareil à distillation est adapté au tube qui est retiré progressivement de l'azote liquide. Les



résultats analytiques confirment le schéma théorique du début.

La décomposition du tétrathiomolybdate d'ammonium se produit suivant un processus tout à fait comparable. Le produit final est le disulfure de molybdène. La dégradation commence vers 150° et la première étape est endothermique. La volatilisation du soufre intervient à 330° et se poursuit jusqu'à 450°.

2) Décomposition de $(NH_4)_2WO_2S_2$ et $(NH_4)_2MoO_2S_2$

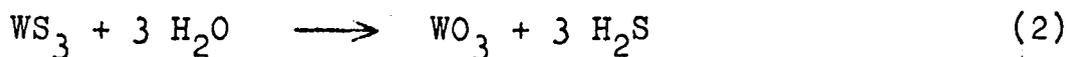
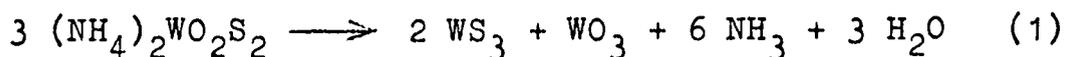
L'évolution d'un thiosel correspondant à un état de substitution intermédiaire est rendue complexe par la présence d'oxygène dans la molécule. Théoriquement, un composé tel que $(NH_4)_2WO_2S_2$ pourrait conduire aux deux oxysulfures WO_2S et WOS_2 . En fait, aucun de ces deux composés n'a pu être mis en évidence. L'analyse thermopondérale (Fig. 6) indique deux pertes de poids. L'analyse chimique prend ici toute son importance et permet de définir un schéma de décomposition que la thermogravimétrie seule ne pourrait mettre en évidence.

Le tableau de résultats suivant est établi pour une mole de thiosel.

| | 1ère perte de poids | Décomposition théorique |
|------------------|---------------------|-------------------------|
| H ₂ S | 1,9 à 2,8 | 0 |
| NH ₃ | 33,5 | 34 |
| H ₂ O | 15,8 à 16,6 | 18 |
| Total | 52 | 52 |

Les résultats analytiques, portant sur 5 expériences, indiquent le départ de deux moles d'ammoniac et d'une quantité variable, mais faible de gaz sulfhydrique. D'autre part, l'observation du tube laboratoire montre une condensation de vapeur d'eau sur les parties froides à partir de 180°C.

Ces diverses constatations nous ont conduit à imaginer la décomposition du dithiosel de tungstène suivant le schéma



La réaction (2) est une hydrolyse du trisulfure qui porte sur moins de 10% du produit. Cette étape de décomposition est très nettement endothermique, comme le montre le pic enregistré à l'analyse thermique différentielle entre 160 et 280°.

La deuxième perte de poids correspond, comme nous l'avons observé à propos du tétrathiosel, à une volatilisation du soufre libéré par dissociation du trisulfure.

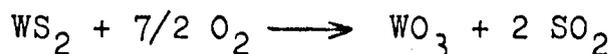
La perte de poids enregistrée à la thermobalance est de 22,6g. par mole de thiosel. Le schéma théorique précédent donne un $\Delta p = 21,4$ g. par mole. D'autre part, il est probable que le soufre fondu réagit superficiellement sur l'oxyde tungstique au cours de ce deuxième stade de la décomposition:



Cette réaction de surface expliquerait l'exothermicité très large de l'évolution. Cette réaction n'est cependant pas sensible dans le bilan total.

Le produit obtenu par pyrolyse sous vide à 450° a été calciné dans un courant d'oxygène. La perte de poids enregistrée au cours de cette opération est de 10 g. par mole de dithiosel.

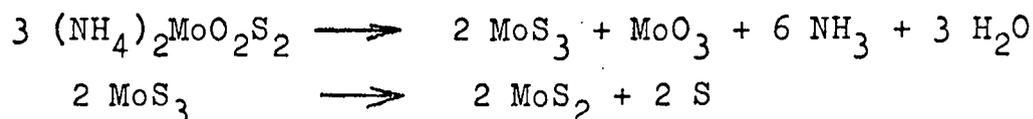
L'oxydation ne peut intéresser que le disulfure. Or, suivant le mécanisme exposé précédemment, il se forme 2/3 de mole de WS_2 pour une mole de $(NH_4)_2WO_2S_2$. La réaction d'oxydation s'écrit



soit une perte théorique $\Delta p = 10,65$ g. Compte tenu de l'intéférence des réactions d'hydrolyse et de sulfuration, la vérification est très valable.

Le schéma proposé pour la décomposition du dithiotungstate d'ammonium se trouve confirmé par l'étude du dithiomolybdate. Le tableau ci-dessous rassemble les résultats analytiques

| | Intervalle 125-250° | Intervalle 350-475° | Décomposition théorique |
|--------|---------------------|---------------------|-------------------------|
| H_2S | Traces | | 0 |
| NH_3 | 34,5 | | 34 |
| H_2O | 15,5 | | 18 |
| S | | 20,6 | 21,4 |
| Total | 50 | 20,6 | 73,4 |



II - THIOTUNGSTATES DE POTASSIUM

- Préparation

L'action du gaz sulfhydrique sur une solution de tungstate de potassium montre la substitution progressive de l'oxygène par le soufre.

La solution de tungstate est obtenue par dissolution d'acide tungstique dans de la potasse concentrée. Cette opération est difficile à froid. Il faut noter que la préparation de tungstate de potassium par fusion d'oxyde tungstique anhydre et de potasse en pastilles conduit à un composé peu soluble.

Dès le début de la sulfuration, le dithiotungstate précipite. L'aspect physique de ce composé est identique à celui du thiosel d'ammonium correspondant. La saturation de la solution par le gaz sulfhydrique modifie la coloration qui passe à l'orangé. Une addition d'alcool entraîne la précipitation du trithiosel en paillettes jaunes d'or, brillantes. Les eaux mères provenant de la filtration abandonnent, après plusieurs jours de repos, de fines aiguilles rouges de tétrathiosel.

CORLEISS (2) signale l'existence d'un monothiosel de potassium se présentant en cristaux incolores, déliquescents. A aucun stade de la sulfuration nous n'avons pu isoler un tel composé.

Les trois thiosels préparés sont très stables en atmosphère anhydre. Ils sont par contre beaucoup plus sensibles à l'humidité que les thiosels d'ammonium et l'hydrolyse est rapide. Les clichés de diffraction par les rayons X ont été rassemblés sur la figure 4.

- Analyse chimique

Les résultats analytiques sont notés dans le tableau N° 2.

| | | K_2WS_4 | K_2WOS_3 | $K_2WO_2S_2$ |
|-----|---------------------------------|-----------|------------|--------------|
| W% | Précipitation par la cinchonine | 47,00 | 48,70 | 50,25 |
| | Théorie | 47,15 | 49,17 | 51,37 |
| S% | Iodométrie | 33 | 26,30 | 18,10 |
| | Théorie | 32,80 | 25,65 | 17,87 |
| K% | Evaporation de K_2SO_4 | 20,20 | 21,05 | 22 |
| | Théorie | 20,04 | 20,90 | 21,83 |
| S/W | | 4,02 | 3,11 | 2,06 |

TABLEAU N° 2

Le seul critère valable de composition est le pourcentage de soufre qui est établi à partir d'un dosage précis. Le résultat trouvé pour le trithiosel de potassium est nettement supérieur au résultat théorique. Il semble donc qu'il se produise une copécipitation du tétrathiosel. Cette hypothèse sera vérifiée au cours de l'étude spectrophotométrique. Un essai de purification par recristallisation n'apporte pas d'amélioration sensible,

étant données les solubilités très grandes des différents thio-sels en milieu aqueux.

III - ETUDE DES THIOSELS DE SODIUM

La méthode de préparation classique ne donne aucun résultat dans le cas du tungstate de sodium. La solution prend successivement les colorations caractéristiques des différents thiosels, mais il n'est pas possible de les faire cristalliser. CORLEISS (2) signale la préparation d'un sel mixte par double décomposition à partir du tétrathiotungstate d'ammonium et du sulfhydrate de sodium.

Nous avons préparé un thiosel de sodium correspondant à un état de substitution intermédiaire par un procédé différent. Une étude préliminaire de l'action du gaz sulfhydrique sur le monotungstate de sodium à l'état solide dans un domaine de température compris entre 20°C et 200°C a été entreprise. Une sulfuration superficielle se produit. Le tungstate devient uniformément jaune et de nouvelles raies de diffraction par les rayons X apparaissent. Cependant la faible augmentation de poids dénote une substitution très limitée. Il est probable que la diffusion de H_2S à travers la pellicule de thiosel formé est nulle à basse température. A plus haute température, l'action réductrice du gaz s'ajoute à son action sulfurante ainsi que l'ont montré ENGELHARD et TRAMBOUZE (5).

Nous avons, par contre, obtenu un rendement important en utilisant du gaz sulfhydrique saturé de vapeur d'eau à 25°. La courbe donnant la variation de poids en fonction du temps présente une asymptote. L'analyse chimique définit un rapport de sulfuration $S/W = 3,15$. La spectrophotométrie montrera qu'il

s'agit, en fait, d'un mélange de trithiotungstate et tétrathio- tungstate de sodium.

IV - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

Les solutions aqueuses de thiotungstates et thiomolybdates alcalins présentent dans l'ultra-violet et le visible une absorption des radiations lumineuses assez considérable. En conséquence, les mesures de densité optique ont été effectuées à faible concentration ou sous faible épaisseur de liquide. La loi de Beer a été vérifiée dans un domaine de concentrations compris entre 10^{-4} et 10^{-2} M, l'épaisseur des cuves utilisées variant entre 0,1 et 10 mm.

Les différents thiosels sont dissous dans une solution 0,1 M du chlorure alcalin correspondant pour constituer une solution de base 0,06 M en W ou Mo à partir de laquelle sont effectuées les dilutions. Les solutions de chlorure constituent la solution étalon pour laquelle on règle une transmission lumineuse de 100% au cours des mesures. Les spectres d'absorption définis dans ces conditions sont caractéristiques des seuls ions thiotungstiques ou thiomolybdiques.

CARACTERISTIQUES SPECTROPHOTOMETRIQUES DES THIOTUNGSTATES

Les spectres de référence représentés sur la figure 7 ont été établis pour une concentration $c = 1,25 \cdot 10^{-4}$ M en W

L'ion tétrathiotungstique a été mis en évidence en solution aqueuse par BRINTZINGER (14) qui lui donne la constitution simple $(WS_4, 2H_2O)^{2-}$. Le spectre d'absorption de cet ion présente entre 200 et 400 m μ trois bandes caractéristiques dont les maximums sont respectivement situés à 220 - 277,5 et 392,5 m μ . La nature du cation alcalin associé à l'anion thiotungstique

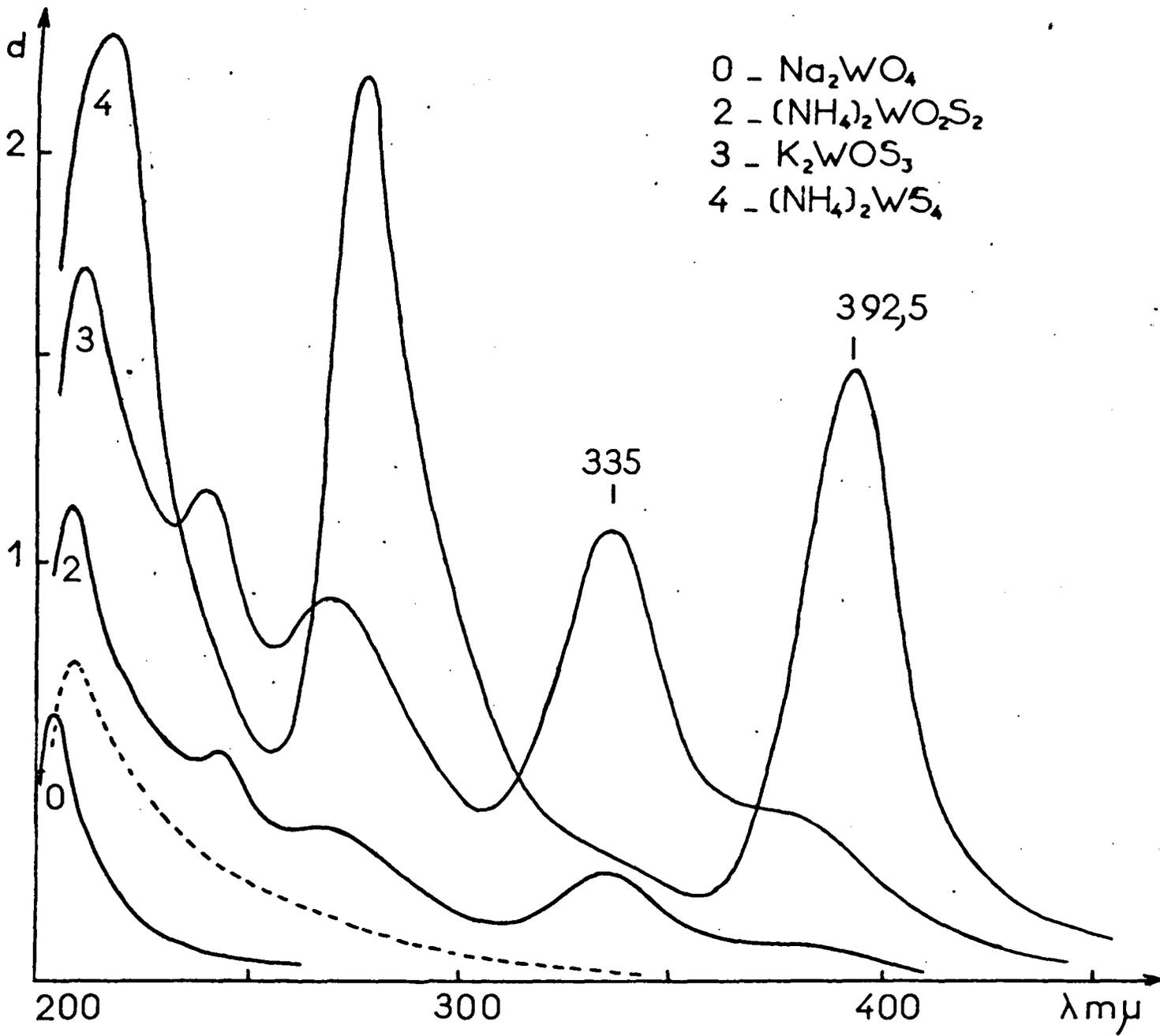


fig.7 .étude spectrophotométrique des thiosels de tungstène -

n'affecte pas la configuration du spectre. Le coefficient d'extinction spécifique ϵ , défini par la relation $d = \epsilon \cdot c$, a été calculé à 335 m μ et 392,5 m μ .

$$\epsilon_4^{335} = 20 \cdot 10^2 \qquad \epsilon_4^{392,5} = 122 \cdot 10^2$$

Le trithiotungstate de potassium se caractérise dans l'ultra-violet par quatre bandes d'absorption respectivement situées à 210 - 245 - 270 - 335 m μ . Si l'on se réfère à la détermination analytique du soufre dans K_2WOS_3 , on peut calculer que le pourcentage pondéral trouvé (26,30%) correspond, en fait, à un mélange de tri et tétrathiosel dans les proportions molaires suivantes:



La présence d'ions WS_4^{-2} en solution est révélée par une inflexion de la courbe d'absorption vers 380 m μ . En appliquant la règle d'additivité des densités optiques, nous pouvons définir le coefficient d'extinction spécifique ϵ_3 , de l'ion trithiotungstique.

$$D = \epsilon_3 \cdot c_3 + \epsilon_4 \cdot c_4$$
$$\epsilon_3^{335} = 98 \cdot 10^2 \qquad \epsilon_3^{392,5} = 12 \cdot 10^2$$

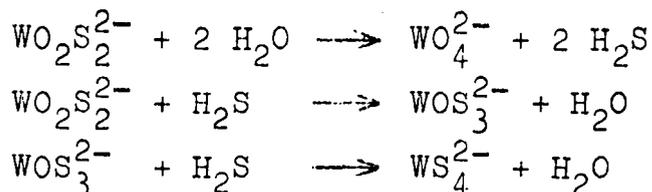
Remarque - L'étude spectrophotométrique du composé préparé par sulfuration du tungstate de sodium permet l'identification d'un mélange de tri et tétrathiosel de composition molaire:



La détermination analytique a donné les taux respectifs de 0,85 et 0,15.

Les solutions aqueuses des dithiotungstates d'ammonium et de potassium présentent les bandes d'absorption caractéristiques de l'ion trithiotungstique. On note toutefois un déplacement du premier maximum vers 207 m μ . Les courbes de densité

optique s'infléchissent également très légèrement vers 380 m μ . Il semble donc que la dissolution d'un dithiosel conduise par un phénomène d'hydrolyse ou de dédoublement à un équilibre complexe entre les différents ions sulfurés :



La courbe d'absorption relative aux ions hypothétiques dithio-tungstiques est reconstituée en pointillés sur la figure 7 : il suffit de retrancher point par point sur la courbe originelle la somme des densités optiques correspondant aux ions tri et tétrathiotungstiques. A partir de 320 m μ les seuls ions absorbants sont WOS_3^{2-} et WS_4^{2-} . Nous calculons donc les proportions relatives de ces deux formes ioniques en appliquant la relation d'additivité des densités optiques à 335 et 392,5 m μ .

Le tableau suivant résume la composition d'une solution 0,06 M en W obtenue par dissolution de $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$; - pH = 6,70

| | WO_4^{2-} | $\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$ | WOS_3^{2-} | WS_4^{2-} |
|---------------------|--------------------|------------------------------|---------------------|--------------------|
| c.10 ² M | 0,75 | 3,95 | 1,10 | 0,20 |
| fraction molaire | 0,125 | 0,658 | 0,184 | 0,033 |

CARACTERISTIQUES SPECTROPHOTOMETRIQUES DES THIOMOLYBDATES

La figure 8 représente les spectres d'absorption de $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ et $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_2\text{S}_2$ pour une concentration $c = 1,25 \cdot 10^{-4}$.

Les propriétés spectrales de l'ion tétrathiomolybdique

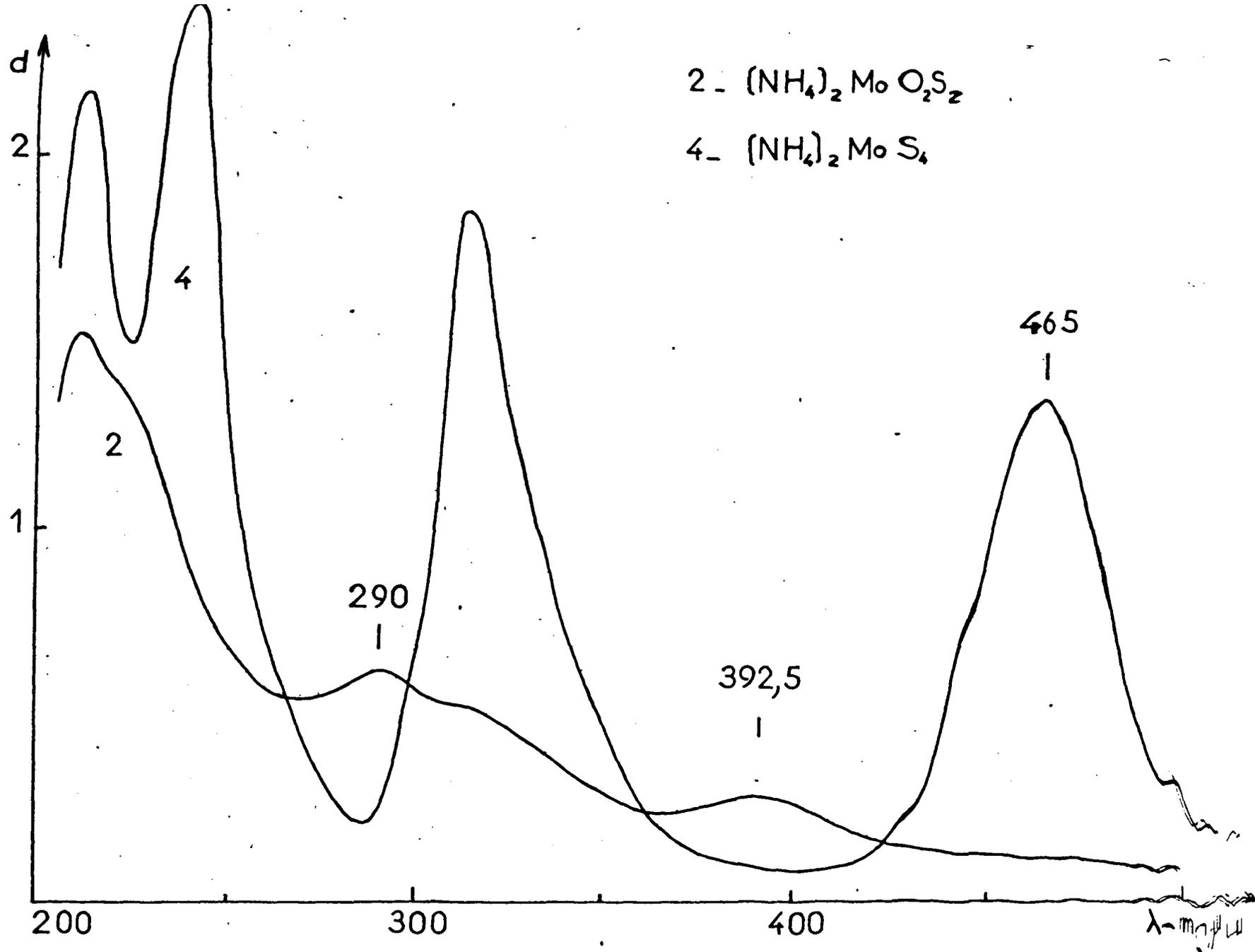


fig. 8 étude spectrophotométrique

sont très voisines de celles de l'homologue thiotungstique. Les maximums d'absorption des radiations lumineuses sont déplacés vers le visible mais la configuration et l'amplitude des différents pics sont très comparables. Les bandes caractéristiques sont situées à 210 - 140 - 325 - 465 m μ .

$$\xi_4^{392,5} = 7 \cdot 10^2 \quad - \quad \xi_4^{465} = 108 \cdot 10^2$$

Le spectre établi à partir de solution de dithiomolybdate d'ammonium présente également des analogies avec celui du dithiotungstate : quatre bandes d'absorption respectivement situées à 210 - 290 - 315 - 392,5 m μ .

L'absence d'un composé de référence du type trithiomolybdate ne nous permet pas de faire une comparaison poussée avec les solutions de $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2$. Néanmoins la bande située à 392,5 m μ est à rapprocher de la bande du thiotungstate située à 335 m μ .

C'est d'autant plus intéressant que l'on constate vers 450 m μ une inflexion de la courbe d'absorption traduisant l'existence d'ions MoS_4^{2-} et par conséquent un équilibre possible entre les différents ions thiomolybdiques.

CHAPITRE III

SULFURATION DES SOLUTIONS AQUEUSES

DE TUNGSTATES ALCALINS

I - EVOLUTION DU SYSTEME: SULFURE DE SODIUM -

TUNGSTATE DE SODIUM PAR ACIDIFICATION.

Comme nous l'avons montré au cours de l'exposé du mode de préparation des différents thiosels de tungstène, le gaz sulfhydrique est l'agent sulfurant de choix. Il nous a paru intéressant de suivre l'évolution normale des ions en fonction du pH et d'examiner l'action des sulfures et bisulfures alcalins sur les solutions aqueuses de tungstates. Les sels de sodium se prêtent particulièrement bien à cette étude, en raison de leur pureté et de leur stabilité.

A ... ETUDE POTENTIOMETRIQUE ET CONDUCTIMETRIQUE

Nous utilisons la cellule de mesure décrite au premier chapitre. Les solutions de base sont respectivement:

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ R.P. à 330g. par litre (solution 1M)

Na_2S , $9\text{H}_2\text{O}$ R.P. en solution kM (k ≠ 1)

Le sulfure de sodium provenant de flacons fraîchement ouverts n'est pas déliquescent et peut être facilement pesé. Le titre est déterminé par dosage du soufre, le rapport S/Na étant éventuellement ajusté à la valeur 1/2.

Nous avons titré par l'acide chlorhydrique des solutions renfermant au départ des rapports $R = \text{Na}_2\text{S}/\text{Na}_2\text{WO}_4$ variable

compris entre 1 et 4. Les solutions ont une concentration en tungstate fixe : 5cc d'une solution molaire pour un volume total de 60cc. Après chaque addition d'acide, nous attendons la stabilisation du pH, une agitation importante étant maintenue durant toute la durée des expériences.

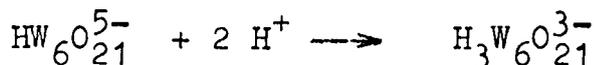
1) Résultats expérimentaux

Pour tous les rapports S/W étudiés, le terme de la réaction est marqué par une précipitation plus ou moins importante de trisulfure de tungstène, après une évolution continue de la coloration des solutions du jaune pâle au rouge orangé. Les courbes potentiométriques et conductimétriques présentent une allure générale assez reproductible, caractérisée sur la figure 9.

L'ion monotungstique $(WO_4)^{2-}$ n'est stable en solution aqueuse qu'au-dessus de pH 7,5. Les travaux de SOUCHAY (15) et de JANDER (16) ont montré que l'addition d'un acide minéral fort produit une condensation à l'état d'anion complexe hexatungstique pentavalent. Cette condensation est complète au-dessous de pH 5.

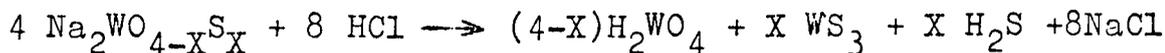


Au-dessous de pH 6 intervient une seconde réaction, complète à pH 4 :



Ces deux ions isopolytungstiques s'identifient stoechiométriquement à ceux donnés en solution aqueuse respectivement par les paratungstates et les métatungstates. Le terme de l'évolution du tungstate normal est la précipitation d'acide tungstique $WO_3 \cdot xH_2O$. BIEHLER (17) signale que la formation du paratungstate passe inaperçue sur les courbes potentiométriques en milieu dilué. La formation du métatungstate se caractérise par un

point d'inflexion au voisinage de pH 3. Dans la présente étude vient interférer la formation du trisulfure de tungstène provenant de la décomposition des thiosels. La réaction de dégradation des composés dans lesquels le tungstène est engagé peut être représentée, dans son ensemble et d'une manière purement littérale par le schéma suivant:



Le soufre se trouve dans la solution étudiée:

- à l'état de combinaisons ioniques: sulfure, bisulfure, thiosel.

- à l'état de sulfure de tungstène précipité.

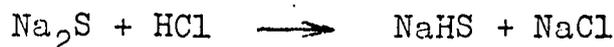
- à l'état de H_2S dissous.

De ces trois formes, seule la dernière est accessible à l'analyse. La séparation du gaz sulfhydrique dissous se fait par dégazage, à l'aide d'un courant d'azote. Le gaz sulfhydrique commence à se dégager après transformation totale du sulfure de sodium en bisulfure. Le volume dégagé croit jusqu'au terme des additions d'acide pour atteindre une valeur limite notée sur le tableau 3. La différence entre cette valeur limite et la valeur théorique correspondant au sulfure initialement contenu dans la solution permet de calculer le pourcentage de tungstène combiné sous forme de WS_3 .

2) Interprétation des résultats

L'ensemble de ces données expérimentales conduit à interpréter l'évolution des solutions suivant un schéma complexe

a) - Quelle que soit la concentration initiale en sulfure de sodium, le premier stade de l'évolution est la formation du bisulfure.

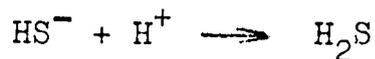


| S/W | Vol. de H ₂ S théorique à 20° | Vol. de H ₂ S dégagé à 20° | WS ₃ formé en millimole | % W combiné |
|-----|--|---------------------------------------|------------------------------------|-------------|
| 1 | 120,5 cc | 102 cc | 0,25 | 5 |
| 2 | 241 | 204 | 0,51 | 10,2 |
| 3 | 361,5 | 259 | 1,41 | 28,2 |
| 4 | 482 | 320 | 2,24 | 44,8 |

TABLEAU N° 3

En fait, la dissolution de Na₂S conduit à un équilibre entre les ions S²⁻, Na⁺, HS⁻, et OH⁻. Le taux d'hydrolyse peut atteindre 85% pour une solution 0,1 N à la température ordinaire. Le terme de la transformation du sulfure est marquée par un saut de pH très net et une cassure dans les courbes conductimétriques. (point 1, figure 9)

b) - Le deuxième accident des courbes expérimentales correspond à la neutralisation totale du sulfure:



Parallèlement, l'évolution de la coloration des solutions est caractéristique. Après une légère réduction photolytique au début des additions d'acide, les solutions teintées en bleu très pâle se colorent en jaune après le premier saut de pH. Au point d'impact des gouttes d'acide, un précipité brun se forme qui se redissout immédiatement. Ces phénomènes sont particulièrement intenses pour des solutions correspondant aux rapports S/W égaux à 3 et 4.

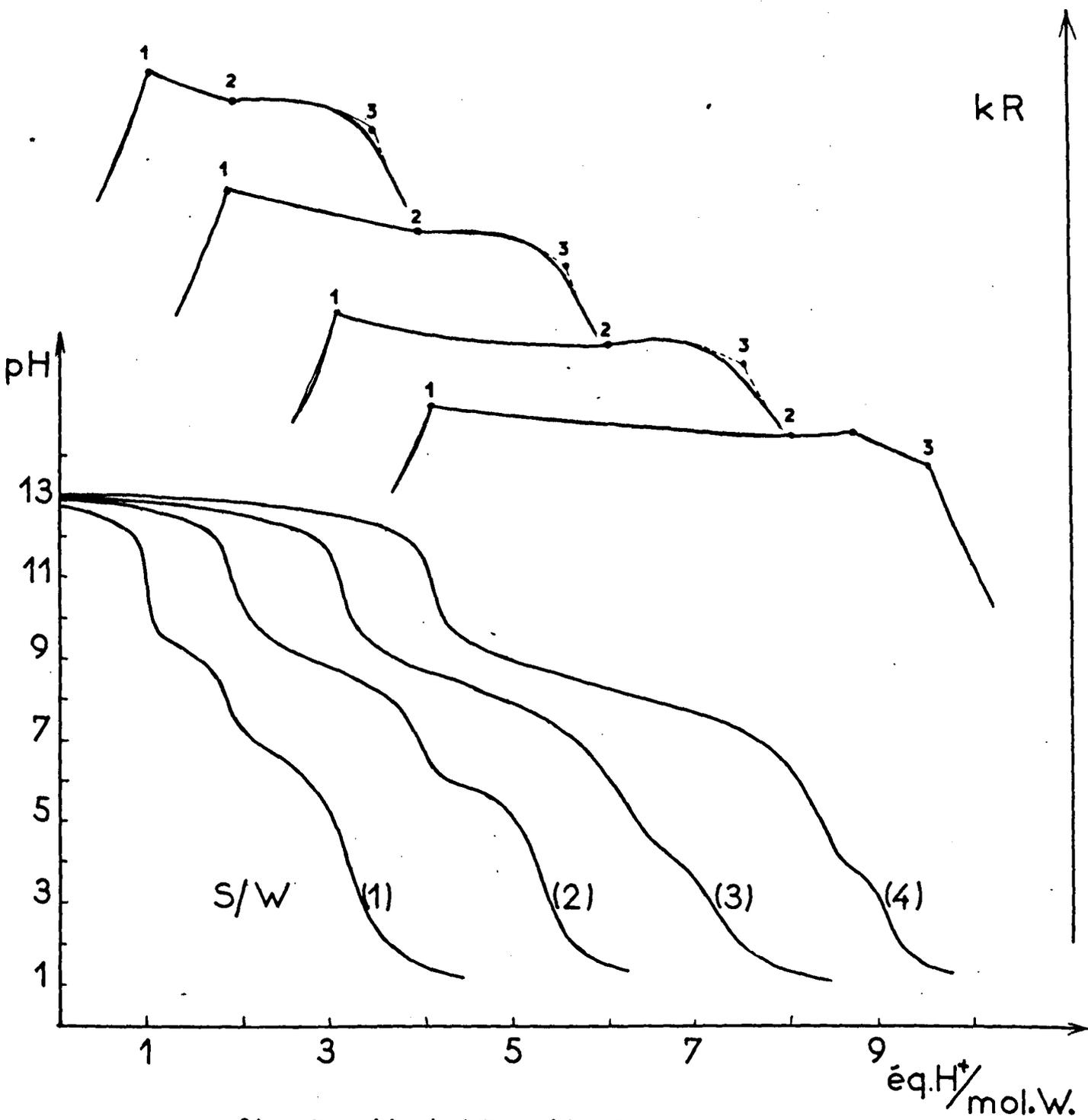


fig. 9 - $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_-$

étude potentiométrique et conductimétrique

c) - Les courbes potentiométriques sont donc initialement les courbes de titrage du sulfure de sodium. Mais à mesure de l'accroissement de la concentration en sulfure le pH correspondant au deuxième point d'inflexion se trouve abaissé. Pour le rapport $S/W = 1$ nous obtenons pratiquement la courbe de dégradation du monotungstate à partir de pH 7,5, la dilution étant trop grande pour que la transformation tungstate - paratungstate soit visible. La conductimétrie marque le terme de l'évolution paratungstate - tétratungstate (point 3), très légèrement déplacé par suite d'une précipitation de WS_3 en proportions très faibles (5% du tungstène combiné).

Pour le rapport $S/W = 2$ l'évolution est semblable, les caractères tungstiques de la solution étant mis en évidence à l'exclusion des caractères thiotungstiques.

A partir du rapport $S/W = 3$, l'effet tampon de la transformation tungstate - paratungstate est de moins en moins sensible et un palier assez peu marqué se dessine qui coïncide avec le début de précipitation du trisulfure de tungstène.

Pour le rapport 4 la transformation tungstique a perdu totalement son caractère tamponné et au-dessous de pH 4,5 le palier de la courbe potentiométrique marque la précipitation du trisulfure. Parallèlement, la courbe conductimétrique a pris un caractère de netteté suffisant pour que l'on puisse déterminer très exactement la transformation: Après le point 2 la résistance croît très légèrement pendant la formation des ions hexatungstiques pentavalents puis on observe un changement de pente lors du début de la formation du trisulfure, le terme étant marqué par une chute très rapide.

Les calculs effectués à partir de la conductimétrie nous donnent pour le rapport 4 :

52,5% de tungstène combiné sous forme paratungstique

47,5% de tungstène combiné sous forme thiotungstique. Ces résultats recoupent assez bien ceux de l'étude du dégazage. Il faut néanmoins noter que la variation de résistance est faible, ce qui donne une précision médiocre du fait de l'allure même des courbes conductimétriques entre les points 2 et 3. La figure 10 récapitule l'ensemble de ces observations.

De cette étude potentiométrique et conductimétrique on déduit que le tungstène se retrouve finalement en partie à l'état de trisulfure, en partie à l'état d'acide tungstique. La sulfuration intervient seulement lors de la formation du gaz sulfhydrique. De ce fait les facteurs: vitesse d'agitation, courant de dégazage et concentration initiale en sulfure de sodium sont particulièrement importants. Le taux de la réaction croît rapidement en fonction du rapport S/W, ce qui confirme les hypothèses énoncées. La nature des combinaisons ioniques va être précisée à l'aide de la spectrophotométrie.

B - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

Nous avons préparé, pour chaque rapport S/W étudié, des mélanges de 10cc au total: 2,5cc de Na_2WO_4 0,2M - 2,5/x cc de Na_2S 0,8M ($x = 1$ S/W = 4) - n cc de HCl 1M - le complément à 10 cc par une solution de NaCl 0,5M. Soit

$$c_w = 5 \cdot 10^{-2} \text{M}$$

Nous définirons le volume n d'acide chlorhydrique ajouté par le taux θ du sulfure de sodium transformé. θ varie de 0 à 1 quand on passe du sulfure au gaz sulfhydrique. $\theta = 0,5$ correspond au bisulfure.

Les mesures de densité optique sont effectuées entre 200 et 450 m μ . Le domaine étudié est limité par le pH de précipitation du trisulfure.

- Mise en évidence des composés thiotungstiques

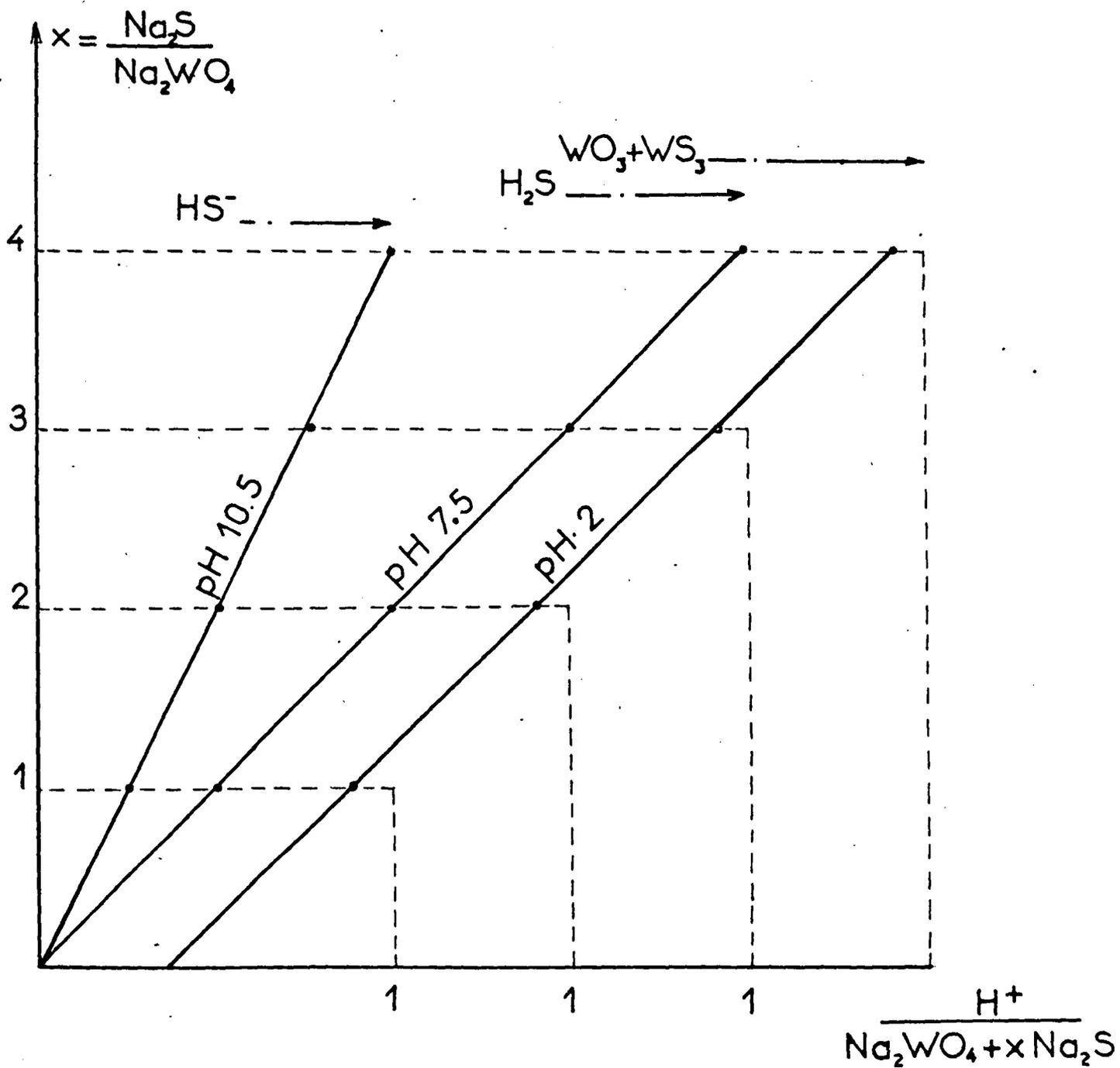


fig.10. $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{S}$.

Pour une valeur de Θ inférieure à 0,5, on constate sur les spectres ultra-violetts des solutions un maximum de densité optique à 225 m μ , caractéristique de l'ion HS⁻. A partir de $\Theta = 0,5$ se développent les bandes de l'ion trithiotungstique, respectivement à 270 et 335 m μ (figure 11). Par contre, la formation de l'ion tétrathiotungstique, que la spectrophotométrie révèle très bien, n'est sensible qu'après évolution totale du sulfure de sodium.

Entre 300 et 400 m μ les seuls composés absorbants sont WOS₃²⁻ et WS₄²⁻. Nous appliquerons donc la loi de Beer sous une forme très simple:

$$D = \epsilon_3 c_3 + \epsilon_4 c_4$$

l'équation étant écrite pour les deux longueurs d'onde 335 et 392,5 m μ . Les résultats des calculs sont rassemblés sur les fig. 12 et 13 en fonction du pH et de Θ .

Entre pH 10 et pH 7,5, la concentration en ion trithiotungstique est une fonction linéaire du volume de H₂S dégagé. La formation de WOS₃²⁻ n'est cependant pas quantitative car il faut tenir compte de la répartition très hétérogène du gaz sulfhydrique. D'autre part, si l'ion dithiotungstique n'est pas caractérisable dans les conditions où nous opérons, il est cependant probable qu'il se forme antérieurement aux autres combinaisons.

En-dessous de pH 7,5, le trithiosel se dégrade progressivement. Cette dégradation se ralentit lorsque l'on atteint la valeur $\Theta = 1$, l'évolution prépondérante étant alors la condensation du monotungstate qui n'a pas été sulfuré.

Lorsque le pH atteint la valeur 5,5, la concentration en ion trithiotungstique décroît très rapidement et simultanément la formation de l'ion tétrathiotungstique devient prépondérante. C'est un point important car on peut en conclure que

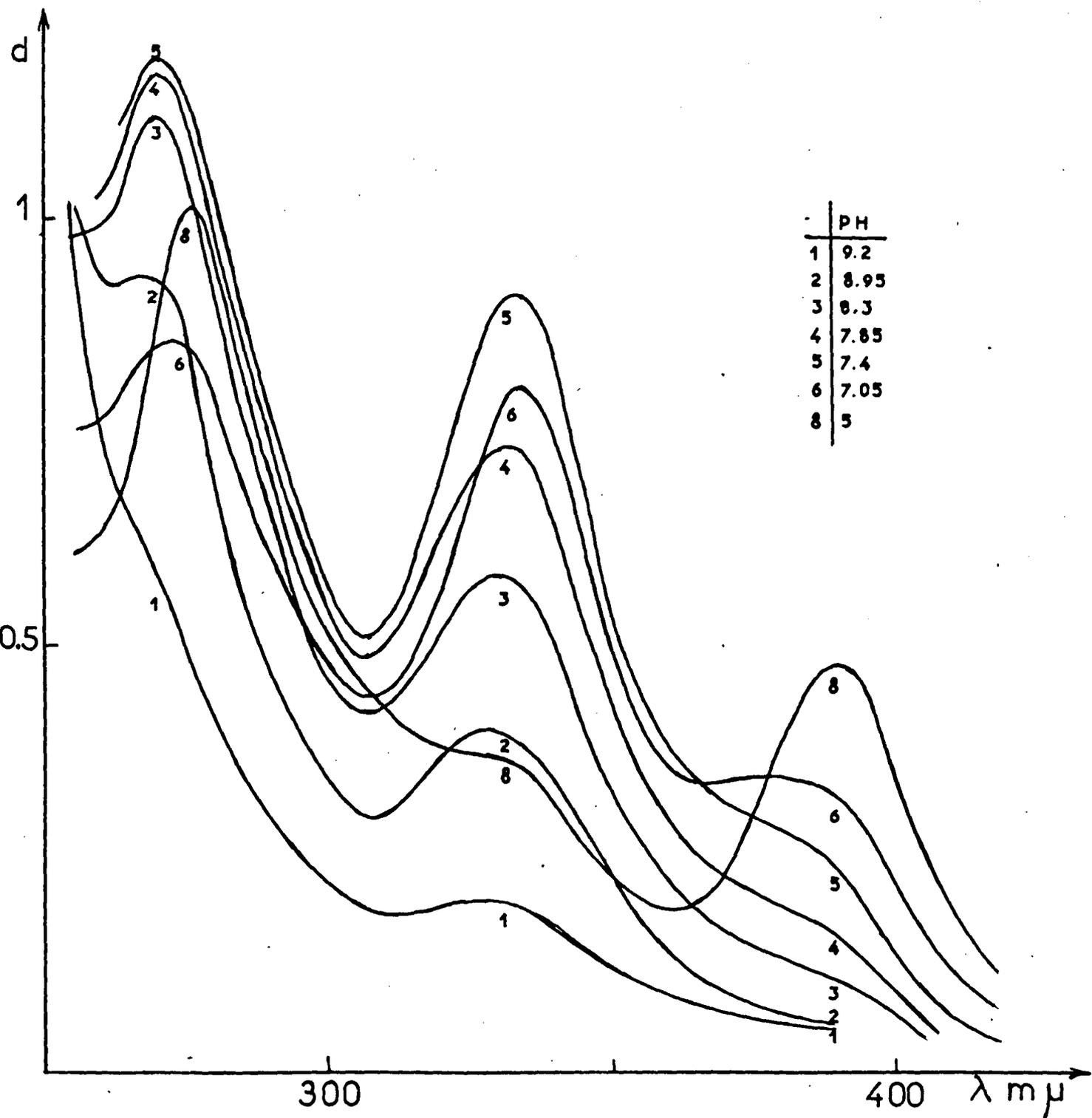


fig.11 - $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{Na}_2\text{S} - \text{S/W} = 6 -$
 étude spectrophotométrique

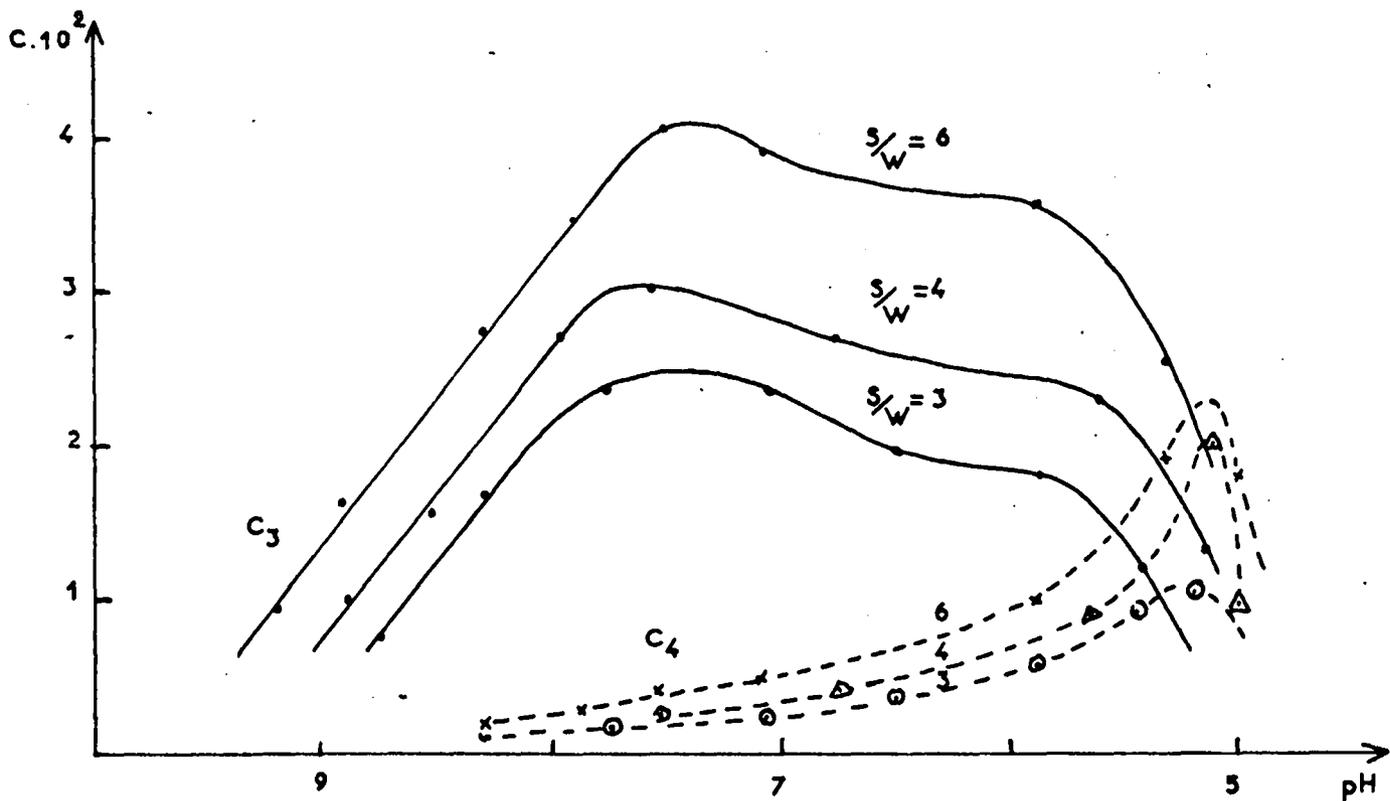


fig.12 - Variations de C_3 et C_4 en fonction du pH -

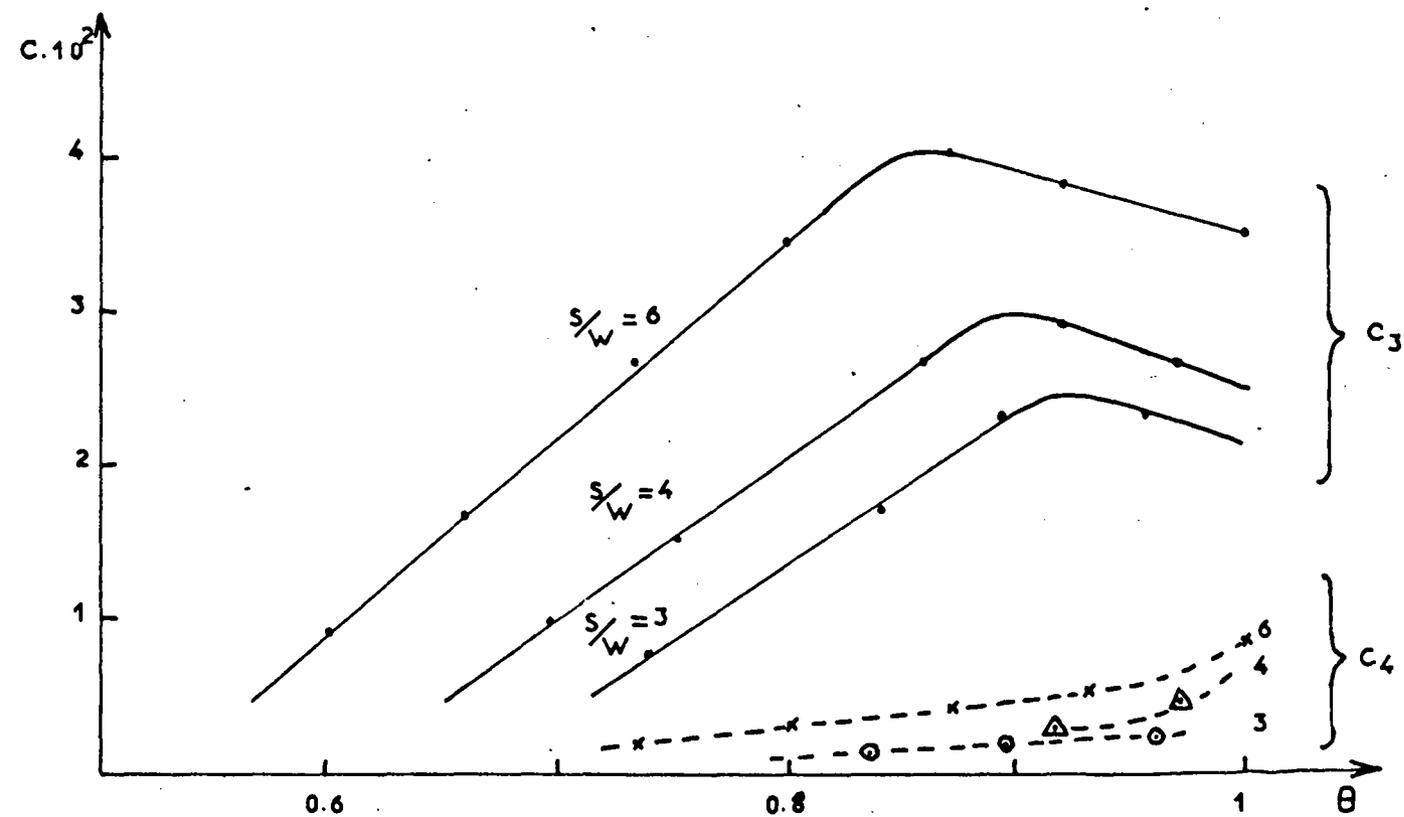


fig.13 - Variations de C_3 et C_4 en fonction de θ -

le tétrathiosel se forme dans une zone de pH très restreinte, au dépend du trithiosel. Le faible rendement de cette substitution s'explique par le fait qu'elle se produit à un pH pour lequel l'évolution du bisulfure en gaz sulfhydrique est déjà terminée; par conséquent réagit uniquement la fraction de H_2S qui reste dissoute.

En-dessous de pH 5 le trisulfure précipite.

II - ABSORPTION QUANTITATIVE DE GAZ SULFHYDRIQUE PAR LES SOLUTIONS AQUEUSES DE TUNGSTATES ET OXYTHIOTUNGSTATES ALCALINS

Les résultats expérimentaux précédents montrent que le gaz sulfhydrique est le seul agent sulfurant et que le pH détermine assez rigide-ment la limite de sulfuration. Nous allons préciser le mécanisme de la substitution en étudiant l'absorption du gaz sulfhydrique en fonction du temps.

L'appareil à sulfuration quantitative permet d'opérer de façon très reproductible: le réservoir rempli d'huile est mis en communication avec le générateur de H_2S . On fait le vide dans le réacteur, qui est mis en relation avec le réservoir dans la phase suivante, après isolement du générateur. L'ensemble réacteur réservoir est alors sous atmosphère de H_2S . Un volume déterminé d'une solution de tungstate est versé dans le réacteur à l'aide d'une micro-burette. Le temps zéro d'une expérience coïncide avec la mise en marche de l'agitateur magnétique.

Un certain nombre de facteurs déterminent physiquement l'absorption: température, vitesse d'agitation, pression

du gaz, concentration des solutions. En fait, ces facteurs sont fixés en vue d'une utilisation commode et précise de notre appareillage. Dans chaque série d'expériences la température est fixée à $19^{\circ} \pm 1^{\circ}$, la vitesse d'agitation est constante, la concentration est 0,06M en tungstène. Nous opérons à pression atmosphérique.

A - ACTION DU GAZ SULFHYDRIQUE SUR LES TUNGSTATES

1) Solutions de monotungstate de sodium

Nous préparons une solution 0,06M en W par dissolution de $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ dans une solution de NaCl 0,5M. Le rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{WO}_3 = 1$ caractérise le monotungstate.

- Etude cinétique

Nous avons effectué une série de douze expériences en arrêtant la sulfuration pour des temps de contact régulièrement croissants. L'analyse chimique différencie la fraction de H_2S dissoute de la fraction combinée, ce qui permet de définir le bilan complet du soufre.

Le tracé des courbes: volume absorbé en fonction du temps révèle une allure cinétique classique. Après un début d'absorption rapide dont la vitesse peut être caractérisée par la tangente à l'origine, le volume de H_2S absorbé tend vers une valeur limite. L'asymptote correspondant à la courbe volume combiné = $f(t)$ définit la limite de sulfuration.

Dans la présente étude, le volume limite atteint pour un temps de sulfuration de 90 minutes est 42,80 cc (Fig.14). Le volume théorique nécessaire à la substitution d'un oxygène par mole de tungstate est 14,37 cc dans les conditions où nous opérons. Le rapport de sulfuration obtenu est donc $S/W = 2,98$. Ce rapport caractérise la composition globale de la solution

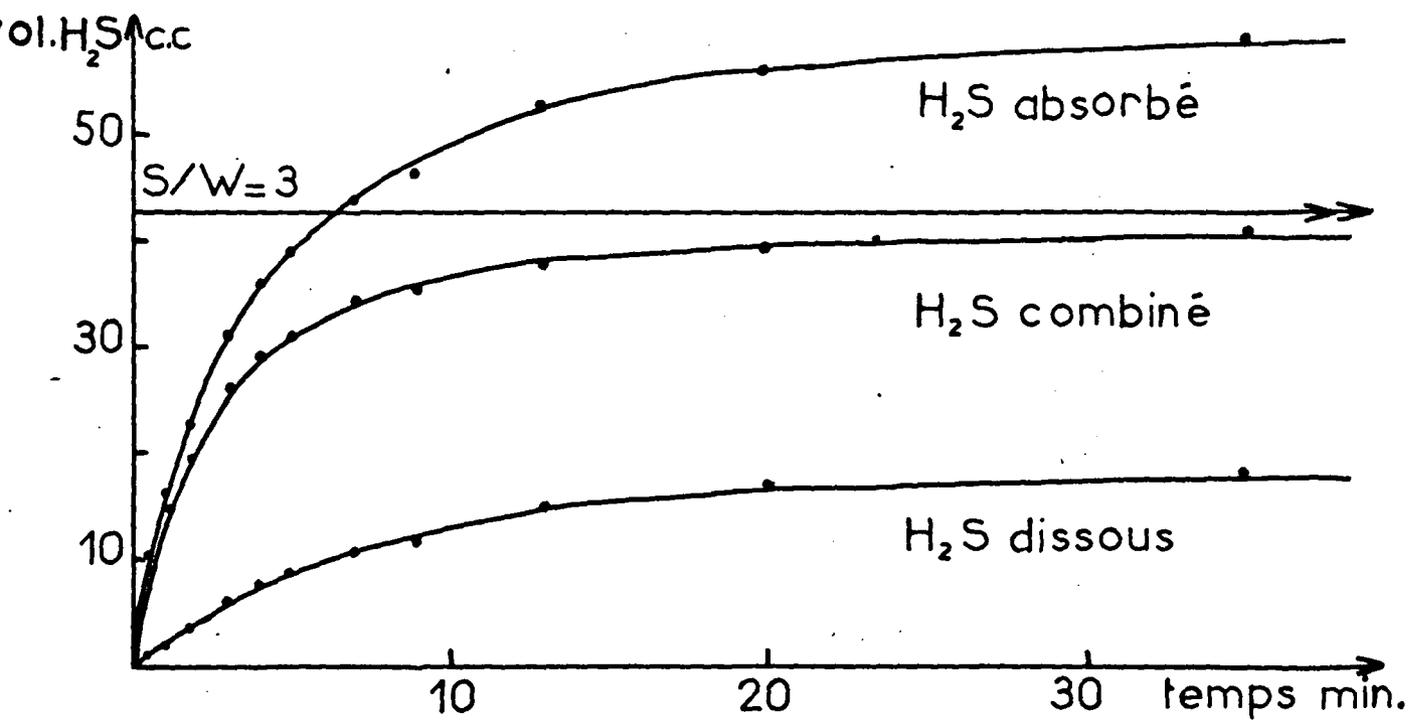


fig.14 - étude cinétique -

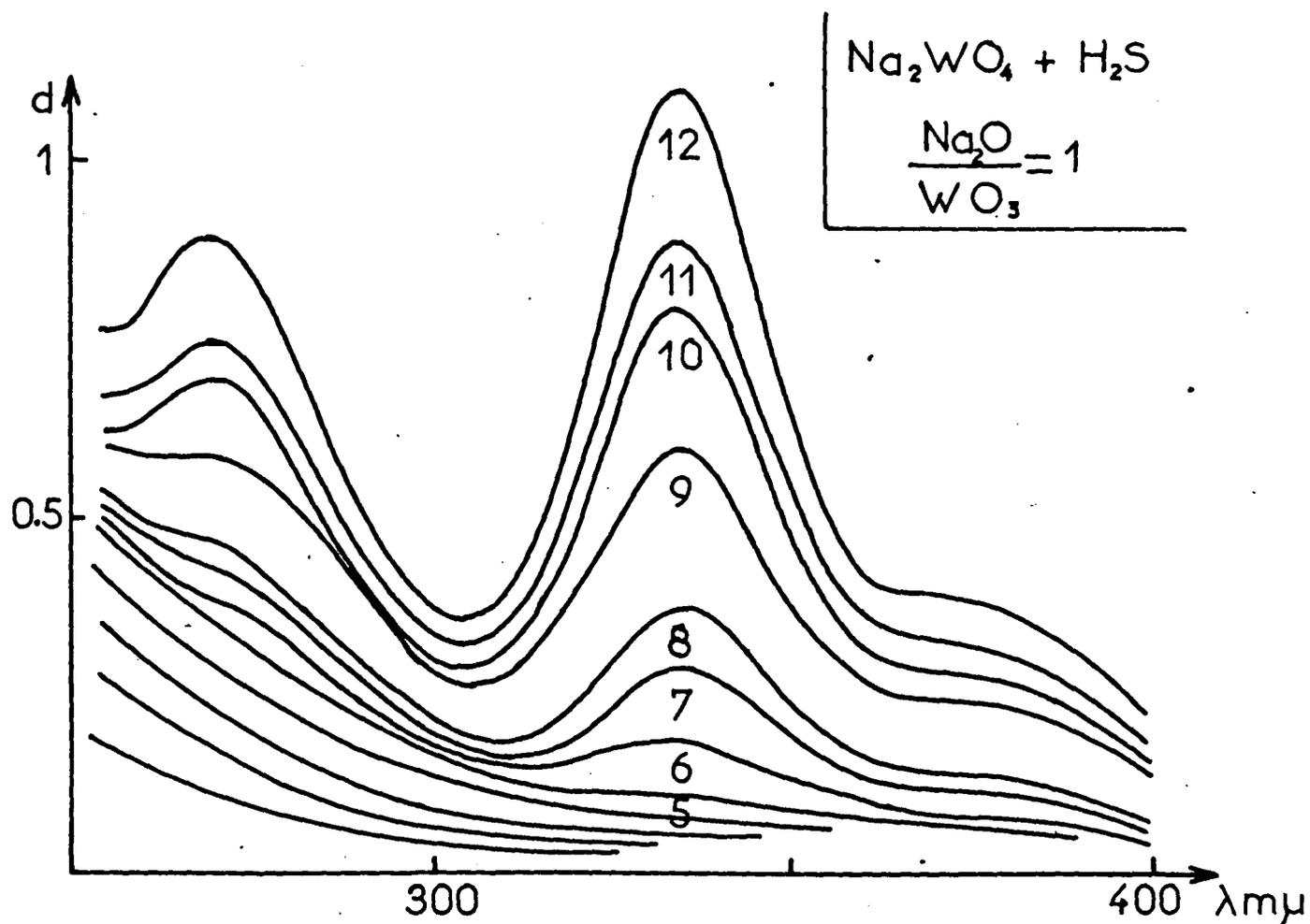


fig.15 - étude spectrophotométrique -

pour une absorption maximale.

La dissolution physique de H_2S s'effectue suivant une loi identique; la vitesse de dissolution ne limite pas la vitesse de sulfuration car à chaque instant les solutions contiennent du gaz sulfhydrique libre.

- Etude spectrophotométrique

Les spectres d'absorption des solutions sulfurées ont été établis entre 200 et 400 $m\mu$ (Fig.15)

Dès le début de la sulfuration on constate une augmentation de la densité optique au voisinage de 210 $m\mu$. Les ions tungstiques et thiotungstiques se caractérisent dans l'ultra-violet par une première bande d'absorption entre 205 et 250 $m\mu$, avec déplacement progressif du maximum lorsque l'on passe de WO_4^{2-} à WS_4^{2-} . C'est pourquoi il est difficile de mettre en évidence l'ion dithiotungstique, ce dernier ne présentant une bande caractéristique que dans cette région.

La deuxième phase de la sulfuration est marquée par l'évolution progressive de trois bandes imputables à WOS_3^{2-} (240 - 270 et 335 $m\mu$) Simultanément, une inflexion vers 380 $m\mu$ traduit la formation de WS_4^{2-} en faible proportion.

- Calcul des concentrations ioniques

La méthode de calcul que nous exposons ici a été appliquée dans la totalité de notre étude. Nos hypothèses sont les suivantes:

1) les thiotungstates constituent les seules combinaisons sulfurées formées.

2) Les ions thiotungstiques existant en solution sont respectivement $WO_2S_2^{2-}$ - WOS_3^{2-} - WS_4^{2-} .

Il est alors facile d'établir le système d'équations:

$$(1) \quad D = \epsilon_0 c_0 + \epsilon_2 c_2 + \epsilon_3 c_3 + \epsilon_4 c_4$$

$$(2) \quad C_W = c_0 + c_2 + c_3 + c_4$$

$$(3) \quad C_S = 2c_2 + 3c_3 + 4c_4$$

D est la densité optique de la solution

ϵ affecté des indices 0, 2, 3, 4 est le coefficient d'extinction spécifique relatif aux ions tungstiques (mono ou hexa), dithio, trithio et tétrathiotungstiques.

C_W est la concentration totale en tungstène

c représente les concentrations partielles

C_S est la concentration totale en soufre combiné.

Les concentrations sont exprimées en molarité par rapport à l'élément considéré, d'où l'équation (3).

La densité optique est mesurée, les coefficients sont calculés à partir des composés de référence, C_W est une constante et C_S est établi par l'analyse chimique.

Disposant de trois équations pour quatre inconnues, nous devons appliquer la première relation pour deux longueurs d'onde. Si la résolution mathématique est théoriquement possible, elle est en fait très difficile car la disposition des spectres ultra-violet des ions tungstiques et dithiotungstique est peu favorable. La mesure des coefficients d'extinction vers 210 m μ est en effet d'une précision assez faible, la définition expérimentale des spectres étant, dans cette région, peu sélective.

Par contre la configuration des spectres entre 300 et 450 m μ est très intéressante: dans cet intervalle, seuls les ions WOS_3^{2-} et WS_4^{2-} sont absorbants et l'on peut négliger, dans l'équation (1) les termes en ϵ_0 et ϵ_2 . L'équation simplifiée, appliquée pour 335 et 392,5 m μ donne c_3 et c_4 . L'équation (3) permet d'obtenir c_2 par différence et de la relation (2) nous tirons ϵ_0 .

Cette méthode a l'inconvénient de dépendre étroitement des hypothèses faites. Cependant, l'élaboration des résultats expérimentaux (tableau 4) apporte une justification à posteriori.

- Interprétation des résultats

Les variations des concentrations partielles en fonction du rapport atomique S/W sont représentées sur la figure 16

La première constatation importante est que la limite de sulfuration, déterminée analytiquement, correspond pratiquement à la limite de substitution déterminée par la spectrophotométrie. Nous avons en effet, en fin d'opération, une substitution de trois atomes d'oxygène sur quatre dans l'ion monotungstique initial. Le rendement de cette transformation est de 86%. Le reste du soufre se retrouve dans l'ion tétrathiotungstique, d'où une justification de notre première hypothèse.

Le deuxième fait important est que la formation du trithiosel ne devient prépondérante que pour un rapport S/W supérieur à 2. La substitution passe nécessairement par un stade intermédiaire qui est la formation du dithiosel. Cette étape est, comme la suivante, pratiquement quantitative.

Cette analyse n'infirme pas la possibilité d'existence d'un monothiosel. Néanmoins, en remplaçant les phénomènes par rapport à la variable temps (fig. 17) on constate que la vitesse de formation de l'ion dithiotungstique est assez considérable:

$$\left(\frac{dc_2}{dt}\right)_0 = 3,5 \cdot 10^{-2}$$

exprimée en variation de concentration molaire par minute.

Parallèlement, la vitesse maximale de formation de l'ion trithiotungstique est de $0,4 \cdot 10^{-2}$.

Il faut donc admettre, en supposant son existence, une vitesse de décomposition de l'ion monothiotungstique trop

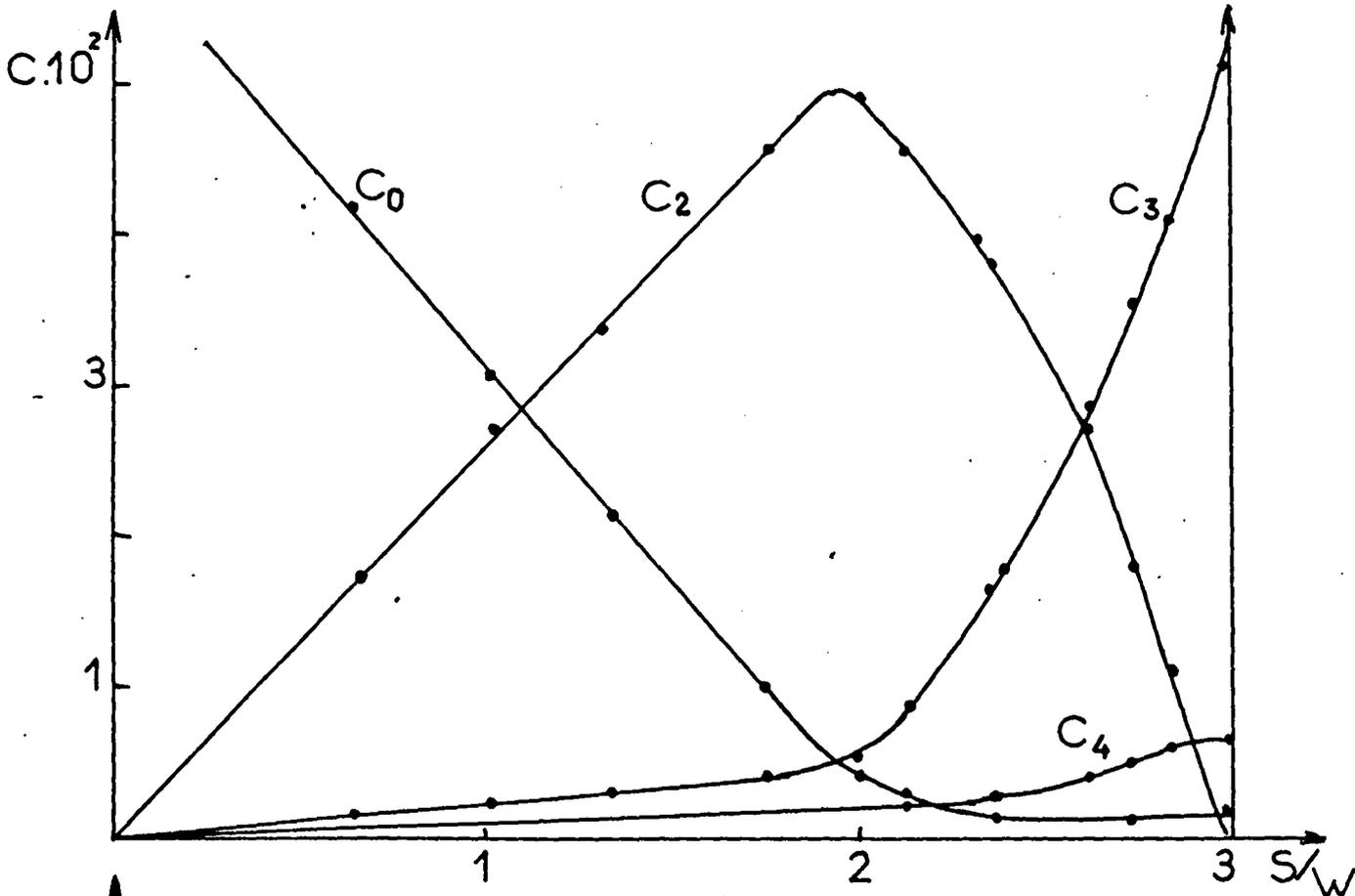


fig. 16 $C = f(S/W)$

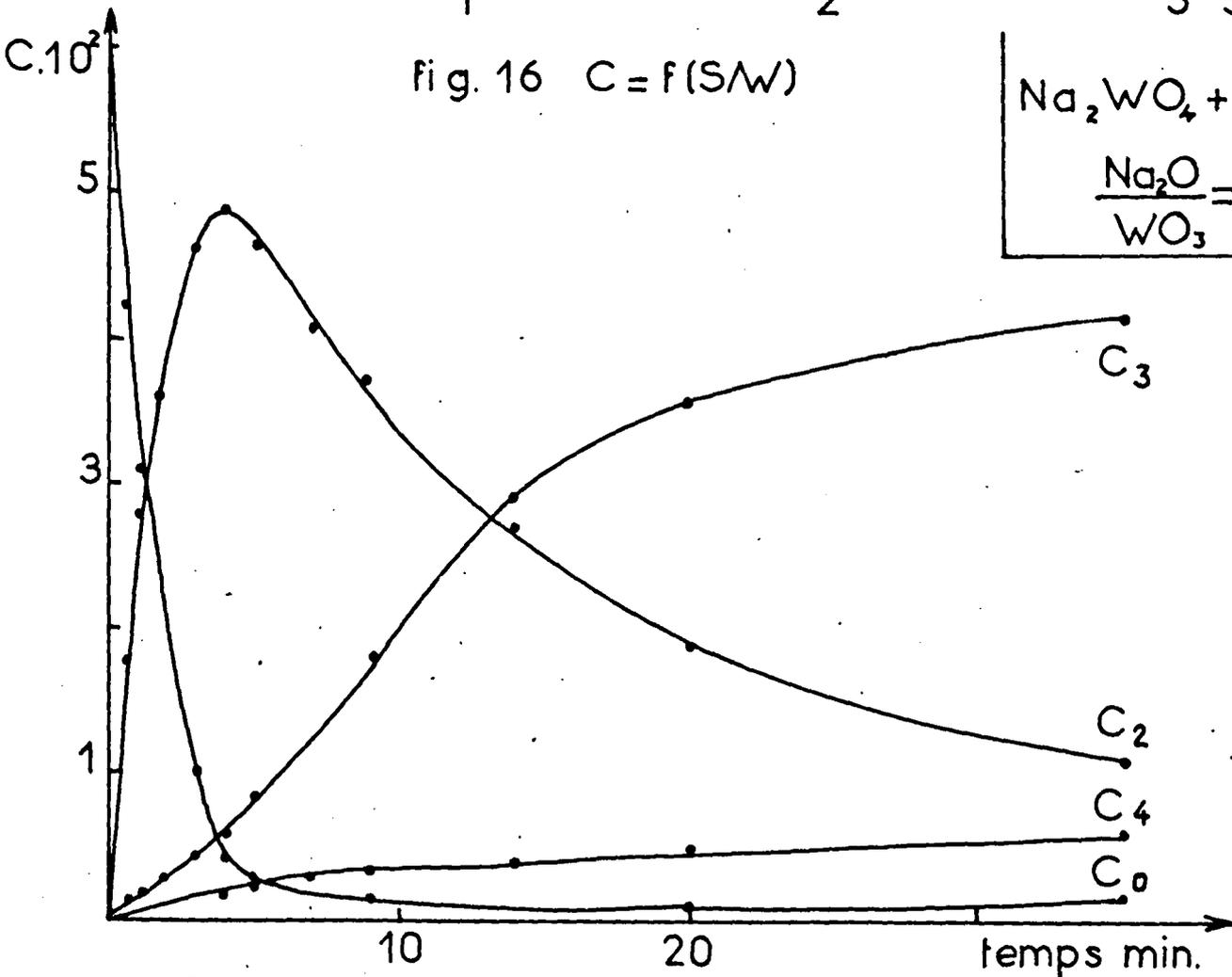
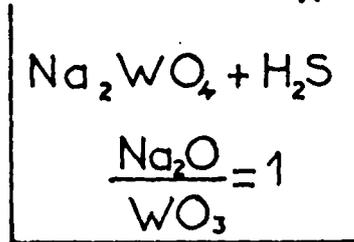


fig. 17 $C = f(t)$

$$C_W = 0,06M$$

$$Na_2O/WO_3 = 1$$

$$pH_O = 7,80$$

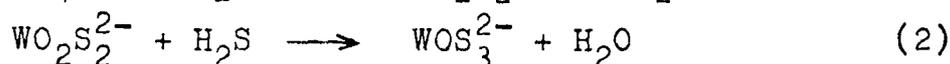
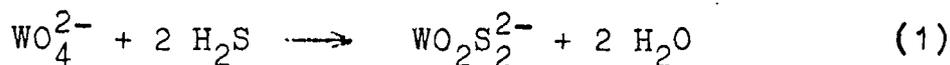
$$pH_F = 7,40$$

| Exp. | temps en minutes | S/W | $c_0 \cdot 10^2$ | $c_2 \cdot 10^2$ | $c_3 \cdot 10^2$ | $c_4 \cdot 10^2$ |
|------|------------------|------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | 0.30 | 0,65 | 4,20 | 1,75 | 0,14 | - |
| 2 | 1 | 1,02 | 3,05 | 2,75 | 0,19 | - |
| 3 | 1.45 | 1,34 | 2,15 | 3,55 | 0,29 | - |
| 4 | 3 | 1,75 | 1,00 | 4,60 | 0,43 | - |
| 5 | 4 | 2 | 0,40 | 4,90 | 0,51 | 0,17 |
| 6 | 5 | 2,12 | 0,30 | 4,55 | 0,88 | 0,24 |
| 7 | 7 | 2,34 | 0,05 | 4,00 | 1,67 | 0,27 |
| 8 | 9 | 2,37 | 0,10 | 3,85 | 1,80 | 0,27 |
| 9 | 13 | 2,61 | 0,00 | 2,75 | 2,87 | 0,39 |
| 10 | 20 | 2,72 | 0,10 | 1,80 | 3,57 | 0,50 |
| 11 | 35 | 2,82 | 0,20 | 1,10 | 4,10 | 0,60 |
| 12 | 90 | 2,98 | 0,20 | - | 5,15 | 0,63 |

TABLEAU N° 4

importante pour que l'on puisse mettre en évidence sa formation dans les conditions expérimentales où nous opérons.

En résumé, nous pensons que dans un domaine de pH voisin de 7 la substitution de l'oxygène par le soufre dans un monotungstate alcalin conduit au trithiosel suivant le schéma:



La vitesse très supérieure de la première étape rend la différenciation des formes ioniques extrêmement nette.

2) Solutions de tungstate de sodium acidifiées

Etant donné les résultats de l'étude du système sulfure -tungstate en solution acide, on pouvait s'attendre à obtenir un déplacement de la limite de sulfuration en abaissant le pH des solutions. Nous avons modifié le rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{WO}_3$ du tungstate initial par addition d'acide chlorhydrique. Les solutions utilisées dans cette série d'expériences ont une composition de départ définie par le rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{WO}_3 = 11/12$.

- Etude cinétique

Pendant les vingt premières minutes de réaction la vitesse d'absorption du gaz sulfhydrique est très comparable à celle de la série des expériences précédentes. La vitesse de sulfuration est cependant un peu inférieure et par conséquent les solutions se saturent plus rapidement en H_2S .

Dans un deuxième temps, l'absorption ralentit considérablement et les courbes relatives à H_2S combiné et H_2S absorbé tendent vers des positions limites. Bien qu'elle se fasse sans discontinuité, la transition entre les deux phases de l'absorption est extrêmement sensible.

Les positions asymptotiques ne sont atteintes pratiquement que pour un temps de contact supérieur à quatre heures. La limite de sulfuration déterminée après dégazage correspond à un rapport $S/W = 3,5$.

- Etude spectrophotométrique

La figure 18 représente la partie la plus caractéristique des spectres d'absorption numérotés en fonction croissante du temps.

Dans la première phase de la sulfuration, on observe la progression rapide d'une bande à $210 \text{ m}\mu$, bientôt complétée par l'apparition des bandes caractéristiques de l'ion trithio-tungstique. Dans la deuxième phase de la réaction, deux maximums d'absorption sont observés dans la zone des longueurs d'onde reproduite sur la figure 18, respectivement à 335 et $392,5 \text{ m}\mu$. Le premier pic passe par un maximum d'amplitude avant de décroître au profit du second. Nous définissons ainsi, sans ambiguïté, la formation de l'ion tétrathiotungstique qui intervient aux dépens de l'ion trithiotungstique.

Le tableau 5 groupe les résultats expérimentaux et les résultats du calcul. Notons que c_0 représente, dans cette série d'expériences, les ions tungstiques (mono ou hexa) sans qu'il soit fait mention de l'état de condensation. La présence d'ions isopolytungstiques ne modifie pas la méthode de calcul car ces derniers ne sont pas absorbants dans la région des spectres que nous considérons. Les figures 19 et 20 traduisent les variations des concentrations ioniques en fonction du rapport S/W et du temps.

- Interprétation des résultats

La spectrophotométrie montre qu'au terme de la sulfuration il n'existe plus en solution qu'une seule combinaison

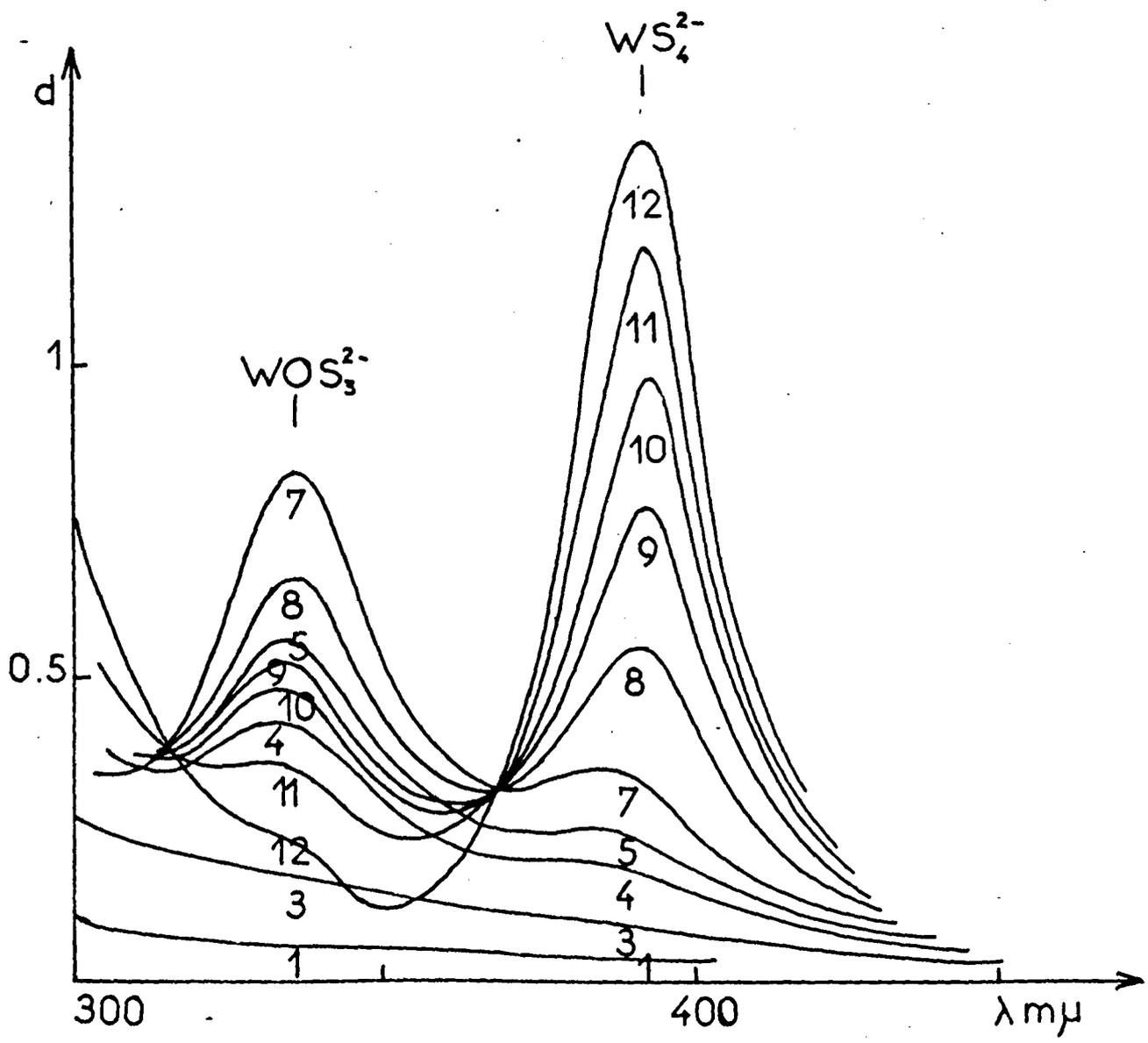


fig. 18 - $\text{Na}_2\text{WO}_4 + \text{H}_2\text{S} - \frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{WO}_3} = \frac{11}{12}$

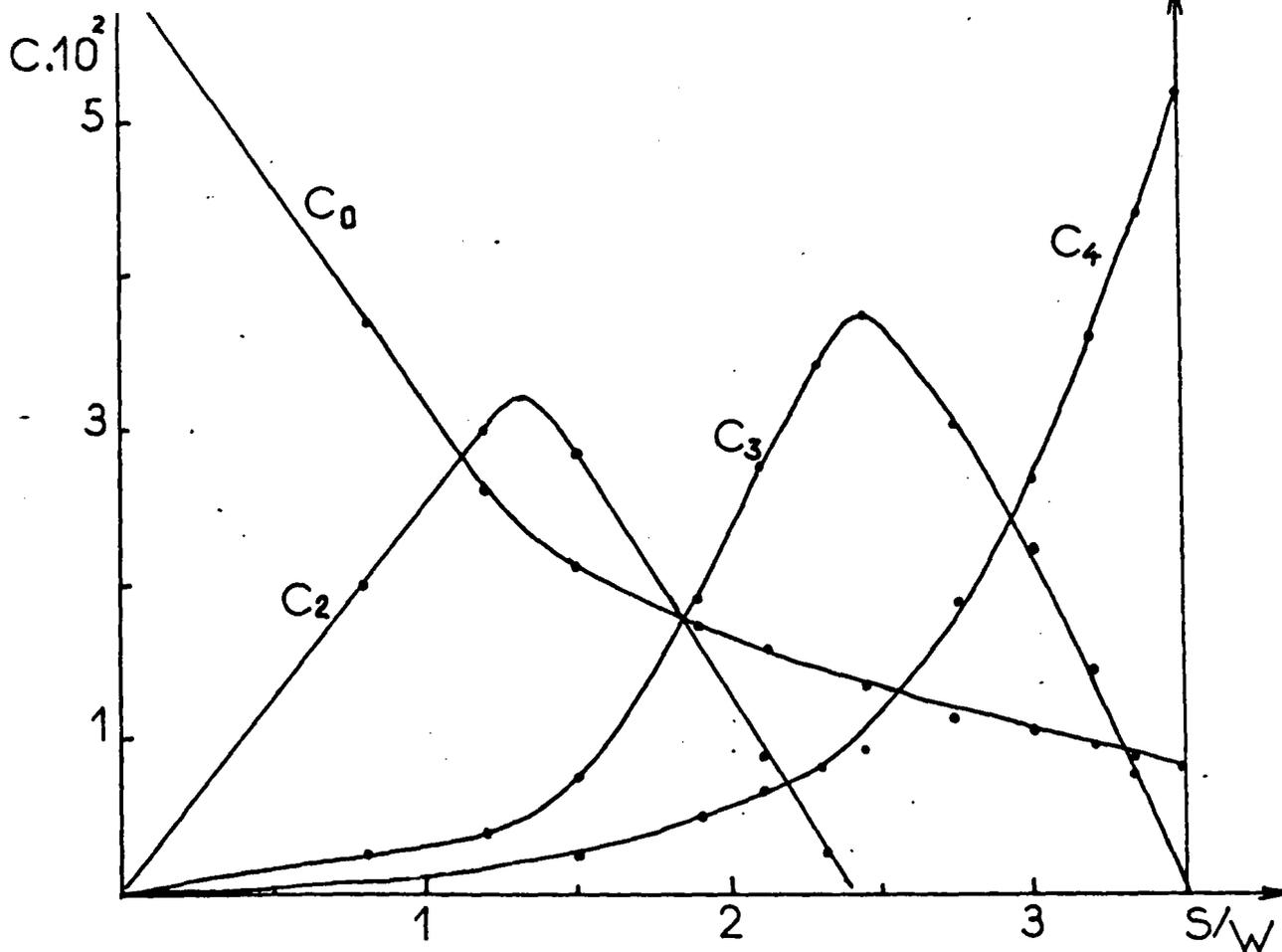


Fig. 19 $C = f(S/W)$

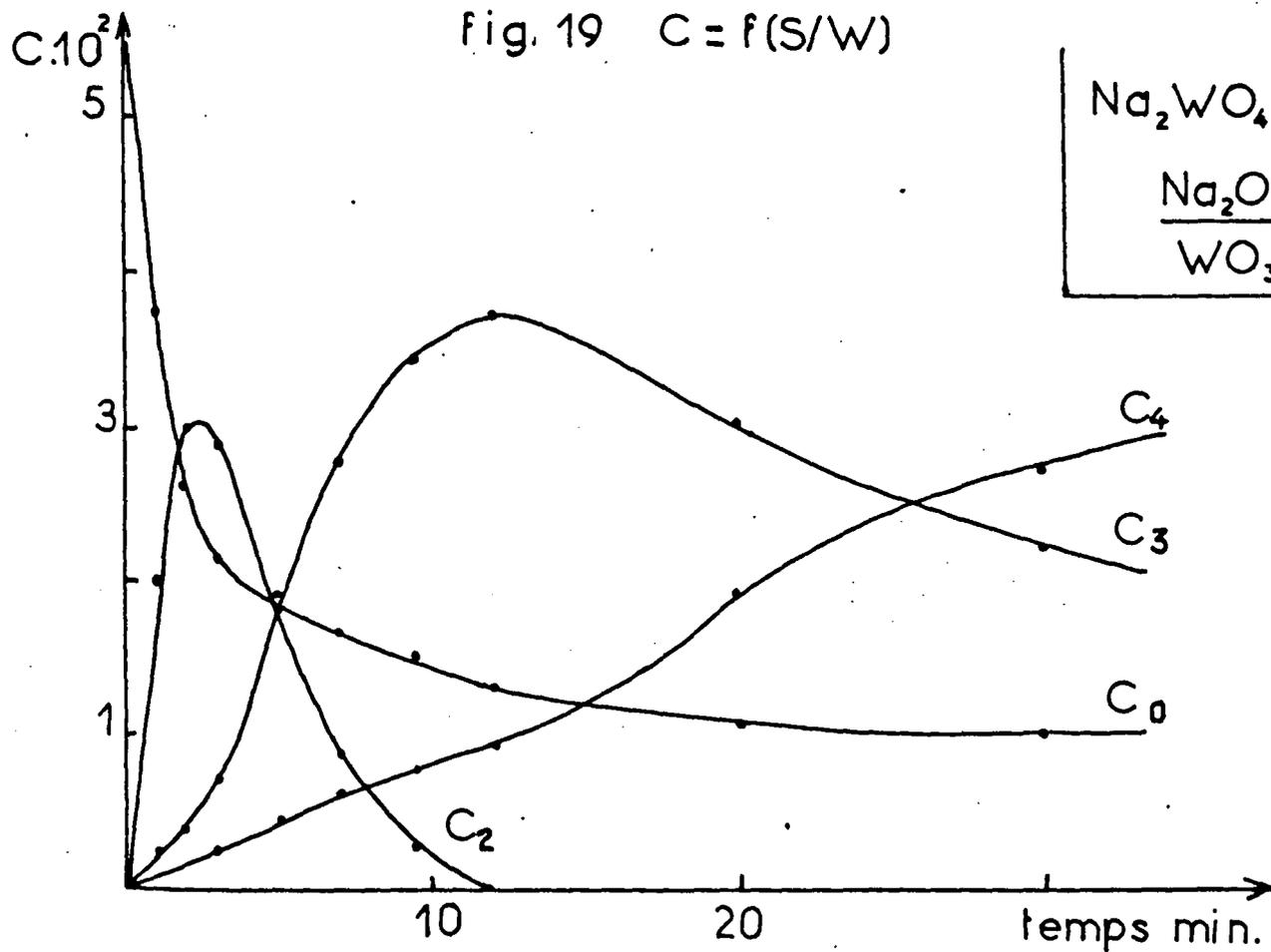


Fig. 20 $C = f(t)$



$$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{WO}_3} = \frac{11}{12}$$

$$C_W = 0,06$$

$$R = Na_2O/WO_3 = 11/12$$

$$pH_0 = 7,5$$

| Exp. | Temps en minutes | S/W | $c_0 \cdot 10^2$ | $c_2 \cdot 10^2$ | $c_3 \cdot 10^2$ | $c_4 \cdot 10^2$ | pH |
|------|------------------|------|------------------|------------------|------------------|------------------|------|
| 1 | 1 | 0,80 | 3,73 | 2,02 | 0,25 | | 6,50 |
| 2 | 2 | 1,19 | 2,62 | 3,00 | 0,38 | | 6,50 |
| 3 | 3 | 1,50 | 2,13 | 2,87 | 0,73 | 0,27 | 6,50 |
| 4 | 5 | 1,88 | 1,78 | 1,87 | 1,85 | 0,50 | 6,30 |
| 5 | 7 | 2,10 | 1,74 | 0,83 | 2,78 | 0,65 | 6,20 |
| 6 | 9.30 | 2,30 | 1,59 | 0,21 | 3,42 | 0,78 | 5,90 |
| 7 | 12 | 2,44 | 1,34 | | 3,76 | 0,90 | 5,90 |
| 8 | 20 | 2,72 | 1,08 | | 3,02 | 1,90 | 5,75 |
| 9 | 30 | 2,99 | 1,05 | | 2,25 | 2,70 | 5,55 |
| 10 | 60 | 3,20 | 0,94 | | 1,46 | 3,60 | 5,45 |
| 11 | 120 | 3,34 | 0,87 | | 0,73 | 4,40 | 5,35 |
| 12 | 270 | 3,50 | 0,80 | | | 5,20 | 5 |

TABLEAU N° 5

thiotungstique correspondant à un rapport de substitution égal à quatre. Apparemment la réaction n'est pas quantitative, la concentration finale en ion tétrathiotungstique étant de $5,20 \cdot 10^{-2} M$, ce qui correspond à un rendement de 86,5%.

Cependant, il faut considérer la composition initiale des solutions; le rapport $Na_2O/WO_3 = 11/12$ définit un équilibre théorique entre les ions monotungstiques et paratungstiques dans les proportions respectives $WO_4^{2-} : 86\% - HW_6O_{21}^{5-} : 14\%$. Il semble donc que les ions hexatungstiques ne soient pas substitués.

Cette hypothèse a été vérifiée en opérant sur des solutions dont le rapport oxyde basique / oxyde acide était variable. Dans chaque cas, la concentration maximale en WS_4^{2-} a été trouvée égale, aux erreurs d'expériences près, à la concentration initiale théorique en WO_4^{2-} . En particulier l'action du gaz sulfhydrique sur une solution de paratungstate ($Na_2O/WO_3 = 5/12$) se traduit par un taux de sulfuration limite inférieur à 5%.

La substitution procède en trois étapes:

a) Une première réaction rapide, est la substitution de deux atomes d'oxygène du monotungstate pour former le dithiotungstate. Parallèlement le pH décroît d'une unité pour se fixer à la valeur 6,5. Il semble donc que les ions hexatungstiques imposent un caractère tamponné à cette première étape.

b) La formation du trithiosel devient prépondérante au-dessous de pH 6,5. Cette sulfuration intervient à partir du dithiosel, le début de croissance de c_3 coïncidant avec le maximum de c_2 . Au cours de cette étape, la concentration en ion tétrathiotungstique croît lentement.

c) Le dernier stade de la substitution, qui intervient en-dessous de pH 6, est pratiquement quantitatif. En

effet, à partir de l'expérience 7 qui correspond à une concentration maximale en WOS_3^{2-} , les courbes spectrophotométriques sont intermédiaires entre la courbe du trithiosel et celle du tétrathiosel; en particulier, elles se croisent dans une région étroite que l'on peut assimiler à un point isobestique. Ceci confirme l'existence des deux combinaisons sulfurées WOS_3^{2-} et WS_4^{2-} à l'exclusion de toute autre, à partir du rapport $S/W=2,50$



Soit c_1 la concentration initiale en trithiosel et α le taux de réaction. A un instant donné, la densité optique de la solution a pour valeur:

$$D = \epsilon_3 c_1 (1 - \alpha) + \epsilon_4 c_1 \alpha$$

Cette expérience est indépendante du taux de réaction si $\epsilon_3 = \epsilon_4$. Cette condition est réalisée à 370 m μ . Le point défini dans cette série d'expériences n'est pas rigoureusement isobestique du fait d'une légère variation de c_1 au cours du dernier stade de la sulfuration. Notons que la vitesse de formation de l'ion tétrathiotungstique reste faible, même aux pH les plus bas.

Remarque : Ces résultats ont été confirmés par une étude de la sulfuration des solutions de tungstate d'ammonium. Les vitesses de sulfuration sont du même ordre de grandeur. Les zones de pH correspondant à la formation des différents thiosels sont légèrement déplacées.

B - ACTION DU GAZ SULFHYDRIQUE SUR LE DITHIOTUNGSTATE D'AMMONIUM

L'étude spectrophotométrique des solutions de dithiotungstate d'ammonium a révélé une rétrogradation importante de la sulfuration et l'existence d'un équilibre complexe entre les différentes formes ioniques (chapitre II).

1) Solutions neutres de dithiotungstate d'ammonium

La concentration est 0,06M en W. Le pH initial des solutions est 6,70. La vitesse d'absorption du gaz sulfhydrique est initialement plus faible que celle enregistrée dans les expériences réalisées à partir des tungstates. Parallèlement, la vitesse de saturation des solutions en H_2S est plus importante ce qui traduit une sulfuration plus difficile.

La limite de sulfuration est obtenue pour un rapport $S/W = 3,16$. La spectrophotométrie indique la formation prépondérante de l'ion trithiotungstique. Le pH se fixe à 6,30.

- Interprétation des résultats

Les résultats expérimentaux sont traduits sur les figures 21 et 22 en fonction du rapport S/W et en fonction du temps. L'ion monotungstique provenant de la dégradation du dithiosel est progressivement transformé. Simultanément l'ion dithiotungstique passe à l'état de substitution supérieur.

Les fonctions représentatives du type $c = f(S/W)$ sont pratiquement linéaires dans la première partie de la sulfuration. On constate ensuite un fléchissement du taux de formation de l'ion trithiotungstique qui coïncide avec un accroissement de concentration en ion tétrathiotungstique, un équilibre stable s'établissant assez rapidement.

2) Solutions acidifiées de dithiotungstate d'ammonium

L'acidification d'une solution de dithiotungstate d'ammonium doit se traduire initialement par une condensation du monotungstate formé par hydrolyse.

A une solution 0,06 M de $(NH_4)_2WO_2S_2$, nous avons ajouté une quantité d'acide chlorhydrique correspondant théoriquement à la neutralisation du tungstate. Le pH initial de 6,70 décroît

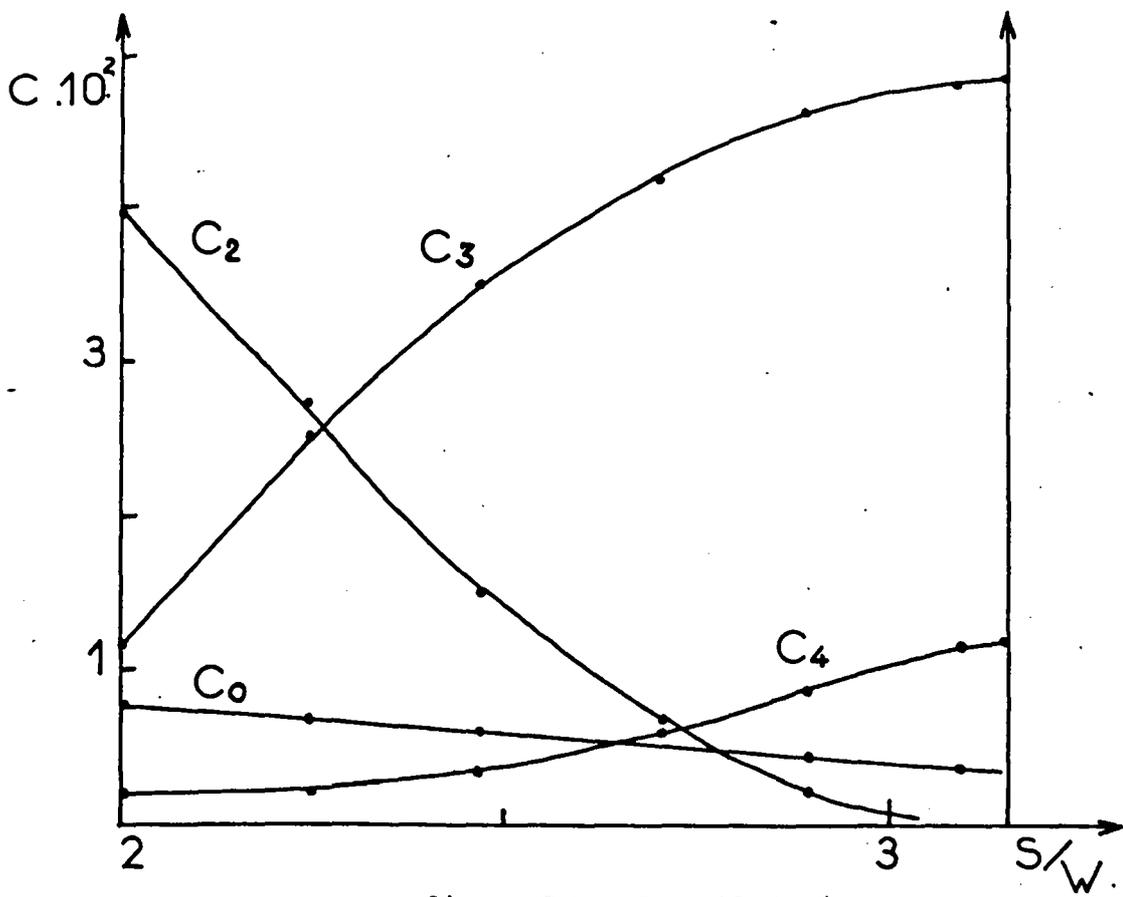


fig. 21 - $C=f(S/W)$ -

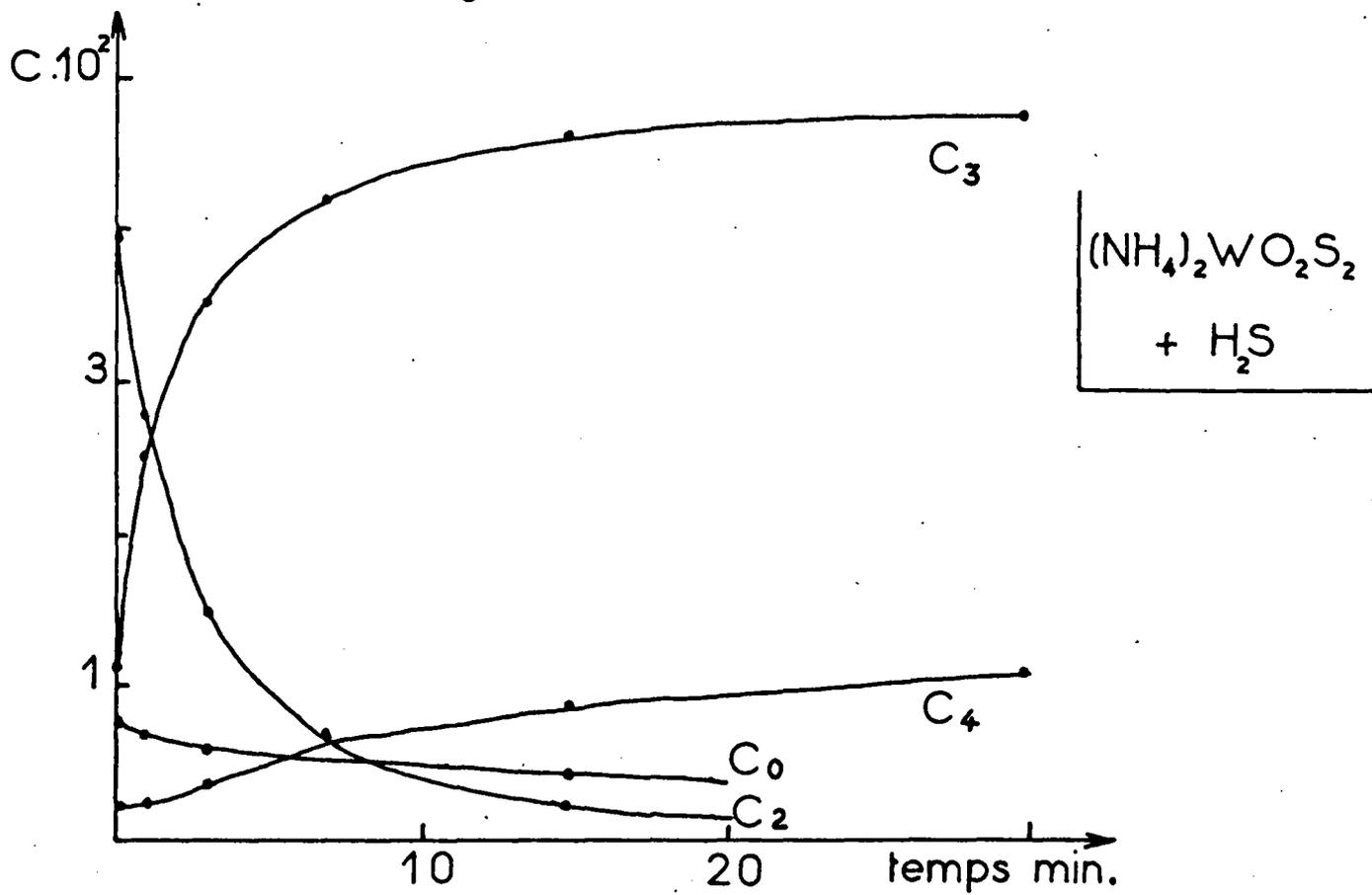


fig. 22 $C=f(t)$

rapidement jusqu'à 6,30 et se fixe à cette valeur. La densité optique de la solution ne varie pas. Nous utilisons donc une solution de base dont la composition est définie sur le tableau 6. (Expérience 0)

| Exp. | temps min. | S/W | $c_0 \cdot 10^2$ | $\sigma_2 \cdot 10^2$ | $c_3 \cdot 10^2$ | $c_4 \cdot 10^2$ | pH |
|------|------------|------|------------------|-----------------------|------------------|------------------|------|
| 0 | 0 | 2 | 0,75 | 3,95 | 1,10 | 0,20 | 6,30 |
| 1 | 1 | 2,17 | 0,80 | 2,80 | 2,10 | 0,30 | 6,10 |
| 2 | 1.45 | 2,36 | 0,80 | 1,90 | 2,85 | 0,45 | 5,95 |
| 3 | 3 | 2,47 | 0,85 | 1,15 | 3,40 | 0,60 | 5,60 |
| 4 | 5 | 2,60 | 0,90 | 0,50 | 3,75 | 0,85 | 5,55 |
| 5 | 7 | 2,78 | 0,85 | | 3,70 | 1,45 | |
| 6 | 20 | 3,04 | 0,80 | | 2,40 | 2,80 | 5,30 |
| 7 | 150 | 3,31 | 0,80 | | 0,85 | 4,35 | 5,20 |
| 8 | 300 | 3,50 | 0,80 | | | 5,20 | 5,15 |

TABLEAU N° 6

Si nous tenons compte du fait que le temps zéro de l'absorption correspond à un rapport de sulfuration S/W = 2, les résultats sont très comparables à ceux obtenus à partir de

solutions de tungstate en milieu acide.

La figure 23 représente les variations des spectres entre 250 et 450 m μ . La bande d'absorption caractéristique du trithiosel se développe très rapidement, passe par un maximum d'amplitude et décroît. Simultanément se dessinent les pics caractéristiques du tétrathiosel. On observe un point isobestique très net à partir de l'expérience 4. On atteint d'ailleurs dans cette expérience une concentration limite en WOS_3^{2-} .

L'élimination des ionstungstiques par acidification permet d'obtenir dès le début de l'absorption une substitution quantitative de $WO_2S_2^{2-}$ et WOS_3^{2-} ainsi que l'indiquent les variations linéaires des concentrations partielles en fonction du rapport de sulfuration (Fig. 24).

Le tracé des courbes $c = f(\text{temps})$ révèle l'identité d'évolution des solutions de tungstate et de dithiotungstate.

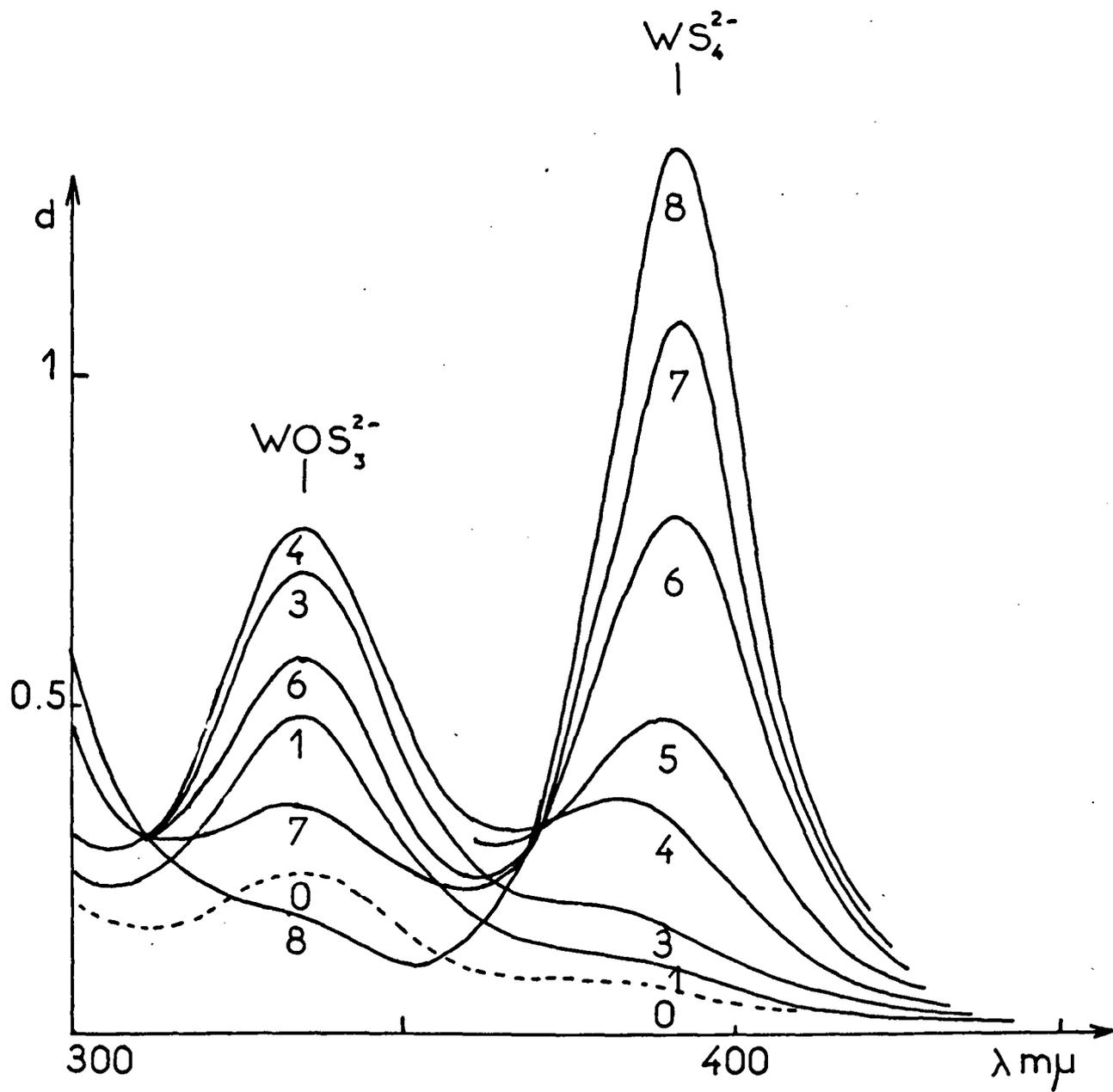


fig. 23 - $(\text{NH}_4)_2\text{WO}_2\text{S}_2 + \text{H}^+ + \text{H}_2\text{S} -$

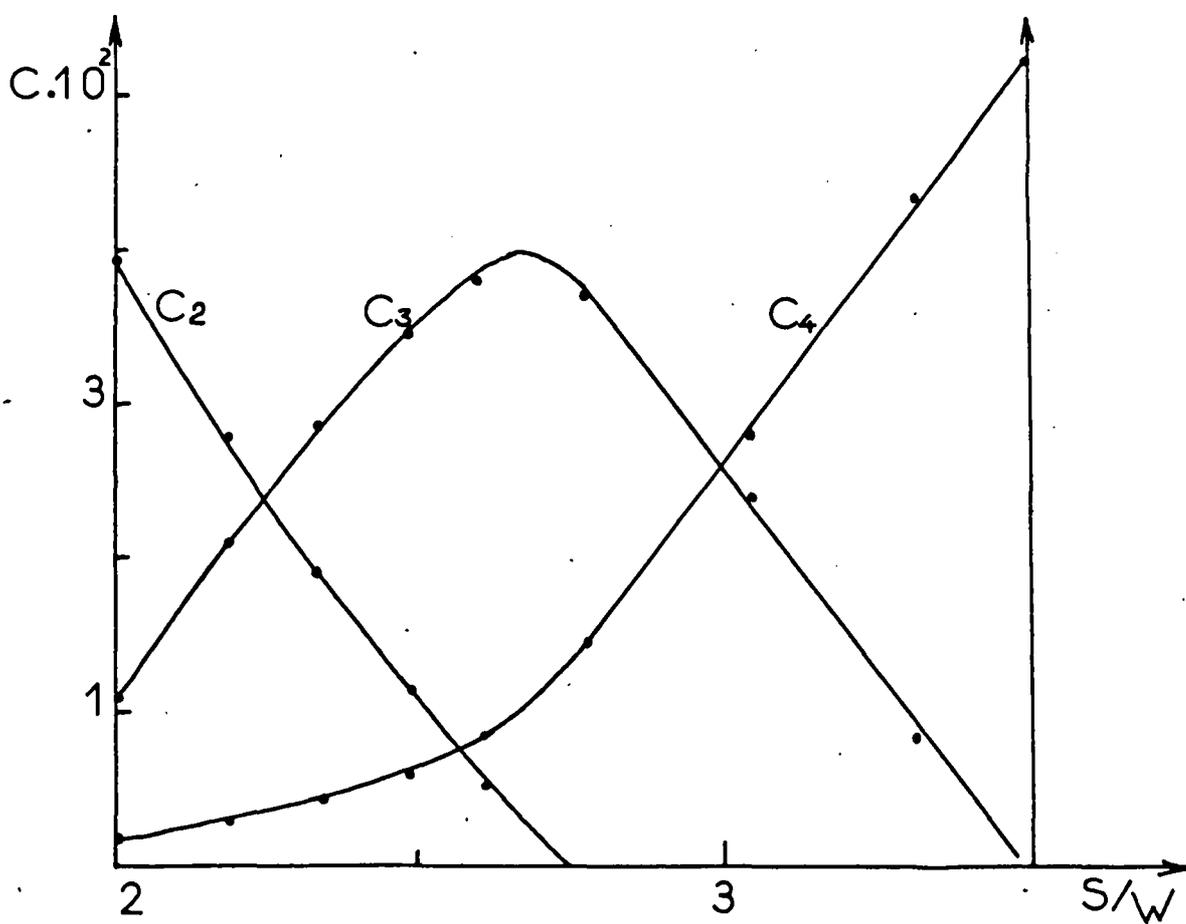


fig. 24 $C=f(S/W)$

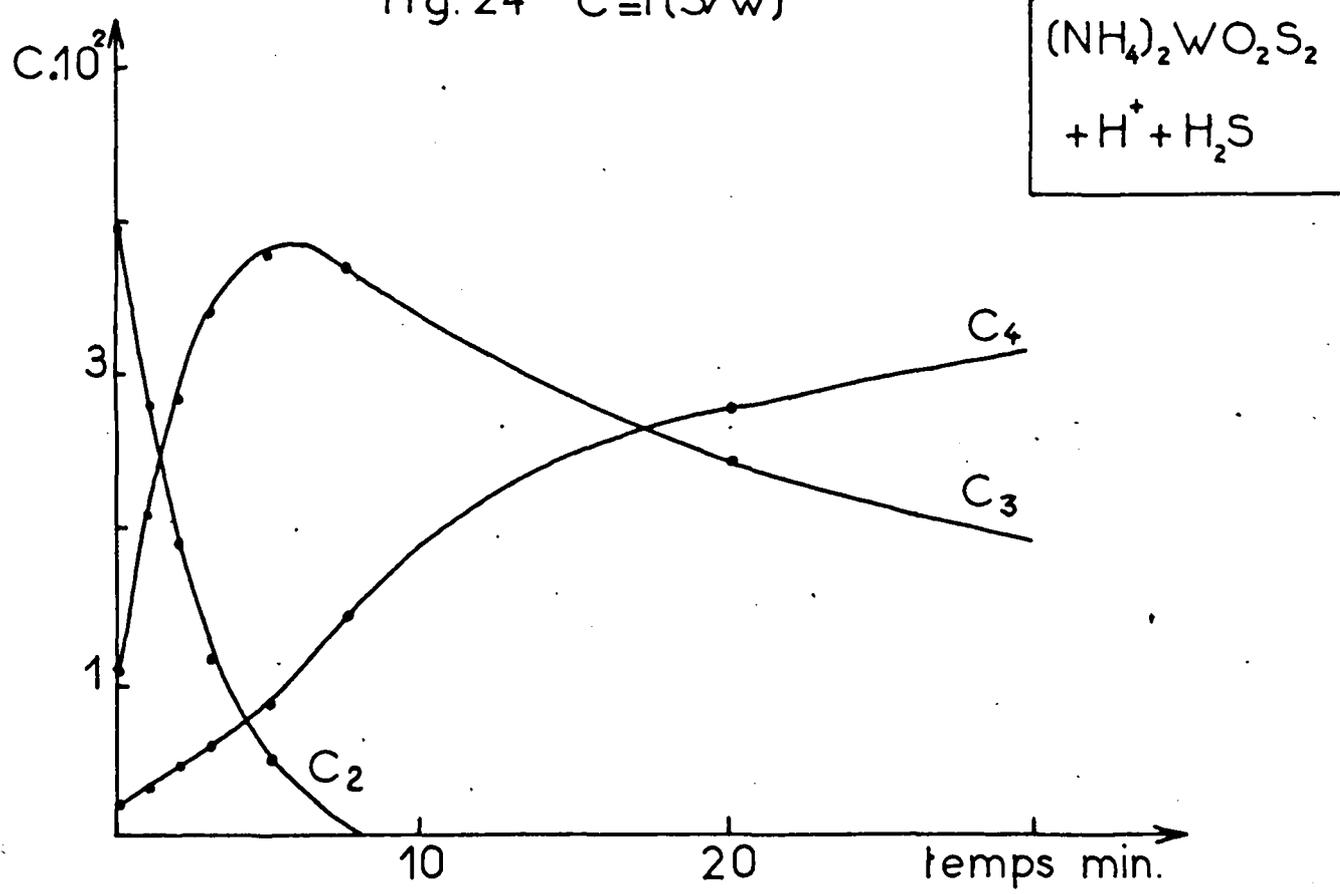


fig. 25 $C=f(t)$

CHAPITRE IV

ETUDE DE LA SULFURATION DES SOLUTIONS AQUEUSES

DE MOLYBDATES ALCALINS

I - EVOLUTION DU SYSTEME SULFURE DE SODIUM -

MOLYBDATE DE SODIUM PAR ACIDIFICATION

L'étude entreprise à partir du sulfure de sodium et du molybdate de sodium a été effectuée dans les conditions expérimentales définies au cours de l'étude des tungstates. Le composé de base est $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ purifié par recristallisation.

A - ETUDE POTENTIOMETRIQUE

Le système $\text{Na}_2\text{MoO}_4 - \text{Na}_2\text{S}$ évolue par addition d'un acide fort. Quatre séries d'expériences correspondent respectivement aux rapports atomiques $\text{S}/\text{Mo} = 1, 2, 3, 4$. Les solutions ont une concentration fixe en molybdène : 2,5cc d'une solution de molybdate 1M pour un volume total de 30cc. Le terme de l'évolution du système molybdate - sulfure est la formation du trisulfure de molybdène MoS_3 .

La figure 26 représente les variations de pH en fonction des deux variables rapport atomique S/Mo et nombre d'équivalents H^+ ajoutés par mole de molybdate.

La courbe correspondant au rapport $\text{S}/\text{Mo} = 0$ définit l'évolution de l'ion $(\text{MoO}_4)^{2-}$ en milieu acide. Comme dans le cas des tungstates deux anions complexes hexamolybdiques ont été mis en évidence (18) (19). Ce sont respectivement les ions

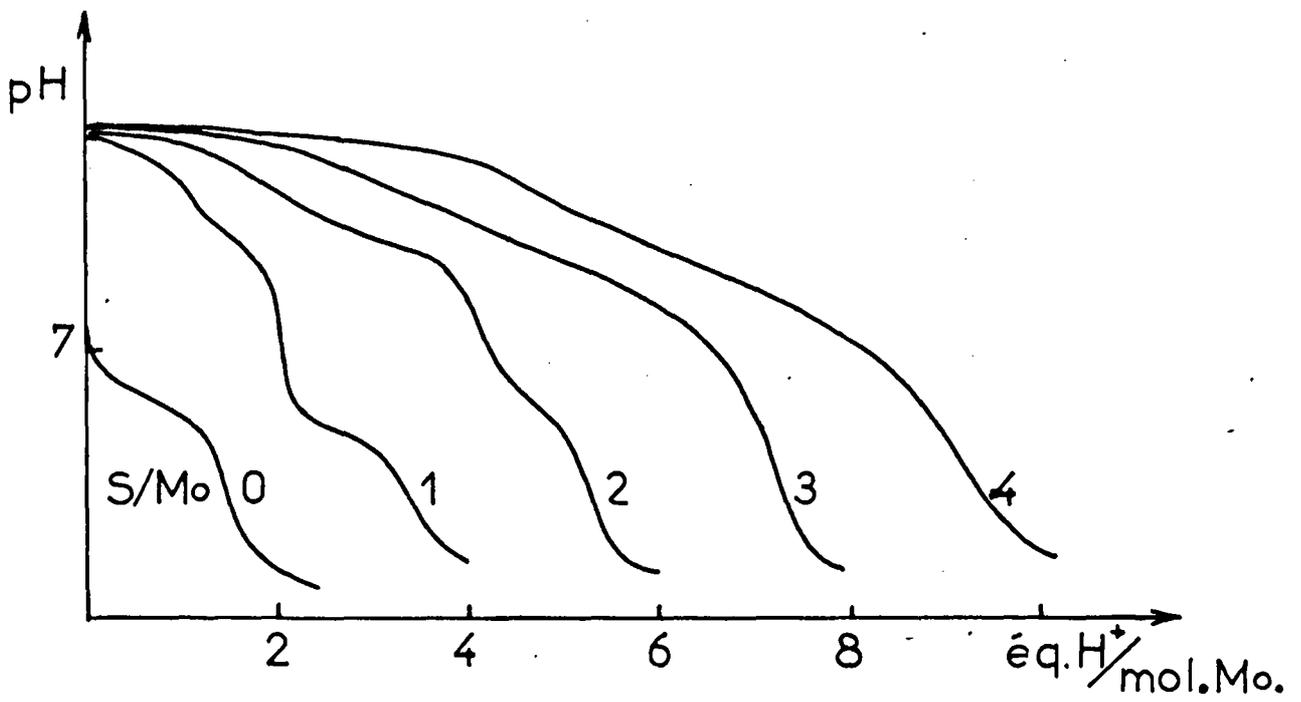


fig. 26 - étude potentiométrique -

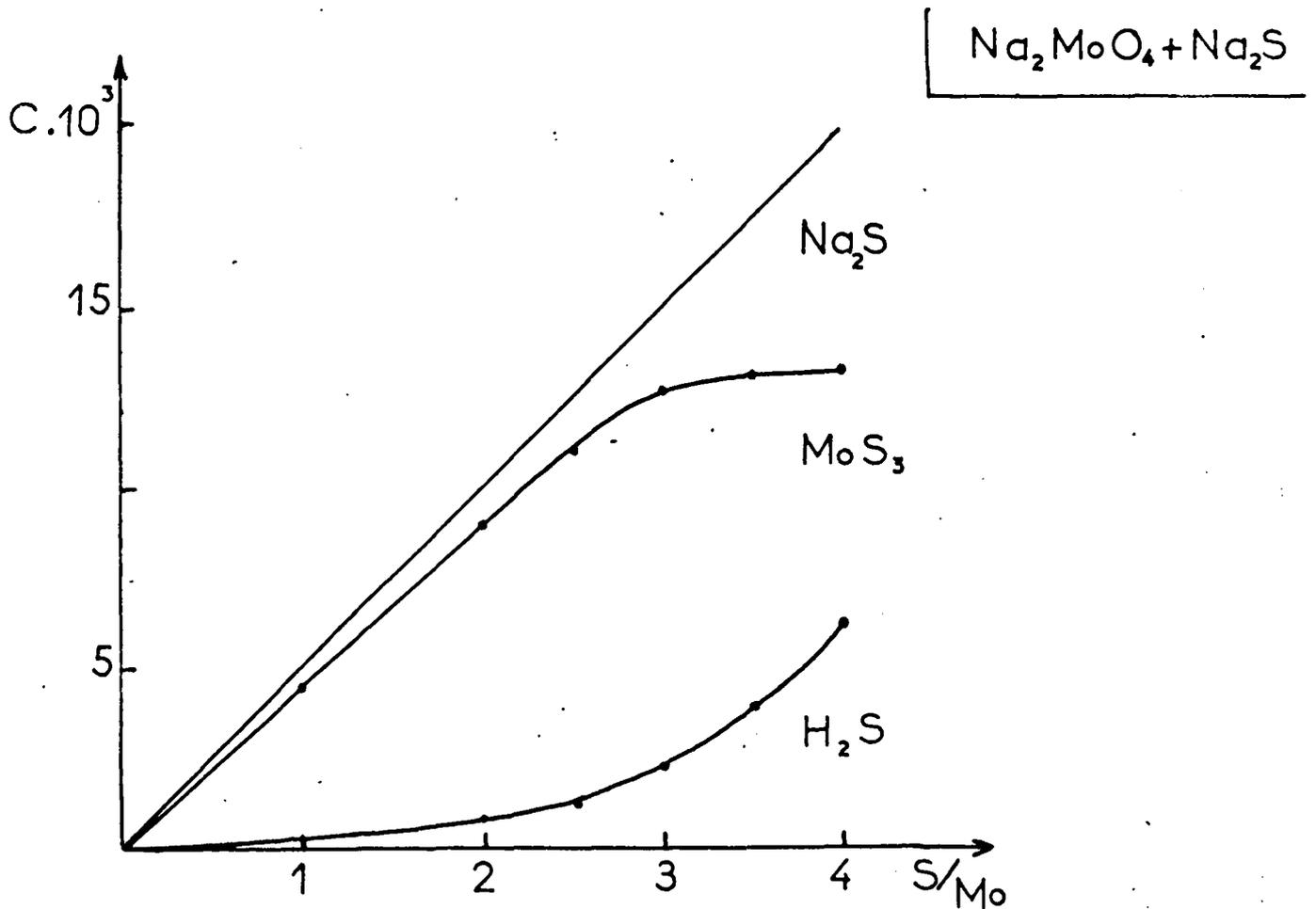


fig. 27 - étude analytique -

para et tétramolybdiques $(\text{HMo}_6\text{O}_4)^{5-}$ et $(\text{H}_3\text{Mo}_6\text{O}_{21})^{3-}$. En milieu 0,1M la potentiométrie indique uniquement la formation de l'ion trivalent qui est complète pour une addition d'acide stoechiométrique.

L'évolution des mélanges sulfure - molybdate se traduit, dans l'étude potentiométrique, par une première inflexion des courbes, intervenant pour un taux de neutralisation du sulfure voisin de 0,5. Au cours de cette première étape, la résistance des solutions augmente rapidement par suite de la disparition des ions provenant de l'hydrolyse du sulfure.

En dessous de pH 10,5, le gaz sulfhydrique formé par dégradation du bisulfure se combine au molybdate. Les solutions prennent une coloration rouge intense. Simultanément un précipité brun, rapidement dissous par agitation, se forme au point d'impact des gouttes d'acide. Le terme de cette étape est nettement défini pour les rapports S/Mo 1 et 2.

La courbe 1 indique l'évolution du molybdate en excès. Sur la courbe 2, en dessous de pH 7, un palier dégénéré marque la précipitation de MoS_3 . Pour des concentrations en sulfure de sodium plus importantes (S/Mo = 3 et 4), la précipitation interfère avant que la neutralisation des ions bisulfure soit complète.

En résumé, les différentes réactions de sulfuration et de dégradation interviennent dans une zone de pH élevés. En conséquence, l'étude potentiométrique, assez peu sélective, ne permet pas de différencier nettement les étapes intermédiaires

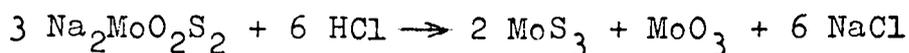
B - ETUDE ANALYTIQUE

Le trisulfure de molybdène présente sur WS_3 l'avantage de décanter relativement bien. On peut l'isoler et

le doser à l'état de sulfate après oxydation nitrique. D'autre part, le gaz sulfhydrique dégagé au sein de la solution est entraîné par un courant d'azote. Nous avons donc la possibilité d'établir, pour chaque rapport étudié, le bilan soufre.

La figure 27 représente les résultats obtenus pour des rapports compris entre les valeurs extrêmes 1 et 4. Nous comparons les quantités de sulfure initial, gaz sulfhydrique dégagé, sulfure de molybdène précipité. Ces quantités sont exprimées en millimoles.

La variation continue et non linéaire du dégagement de gaz sulfhydrique en fonction du rapport S/Mo montre que ce dernier est, comme dans le cas du tungstate l'agent sulfurant. D'autre part, il apparaît que pour une valeur du rapport S/Mo inférieure ou égale à 2 la sulfuration est pratiquement quantitative. Il semble que la formation d'un dithiomolybdate soit relativement facile, la dégradation en milieu acide s'effectuant sans dégagement de H₂S.



H. TER MEULEN (20) a signalé cette propriété dans une étude de la précipitation du trisulfure à partir du dithiomolybdate d'ammonium.

Le déplacement de la limite de sulfuration s'effectue plus difficilement ensuite, la plus grande partie du gaz sulfhydrique se dégageant lorsque l'on atteint le rapport S/Mo = 3

C - ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE

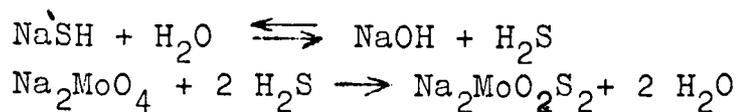
Les spectres des solutions molybdate-sulfure évoluent au cours de l'acidification. Quelle que soit la concentration initiale en sulfure, une bande d'absorption apparaît à 290 mμ lorsque le bisulfure est formé. Cependant, simultanément,

ment une augmentation générale de l'absorption se produit dans l'ultra-violet, par suite de la formation de trisulfure qui reste en solution aux pH élevés. Il n'est pas possible de faire une détermination quantitative précise, mais on peut néanmoins constater que la densité optique mesurée à 290 m μ double approximativement entre les rapports S/Mo = 1 et 2. Elle reste pratiquement constante à partir du rapport 2. Nous pouvons donc avancer l'existence d'une combinaison dithiomolybdique.

- Mise en évidence d'une combinaison dithiomolybdique

L'hypothèse formulée précédemment se trouve vérifiée par une étude complémentaire du système Na₂MoO₄ - NaSH.

Nous avons constaté qu'en milieu 0,001M l'addition de bisulfure de sodium à une solution de molybdate de sodium se traduisait, à la spectrophotométrie, par l'apparition d'une bande à 290 m μ (fig. 28). Le tracé de la densité optique en fonction du rapport S/Mo (Fig. 29) révèle une croissance linéaire jusqu'au rapport 2. Nous pouvons interpréter ce phénomène par un déplacement de l'équilibre d'hydrolyse du bisulfure:



La densité optique limite n'est atteinte qu'après plusieurs heures ce qui montre bien le caractère équilibré de la réaction.

Nous définissons, à partir de cette expérience, le coefficient d'extinction spécifique de l'ion MoO₂S₂²⁻ pour la longueur d'onde 290m μ

$$\epsilon_2^{290} = 69,5 \cdot 10^2$$

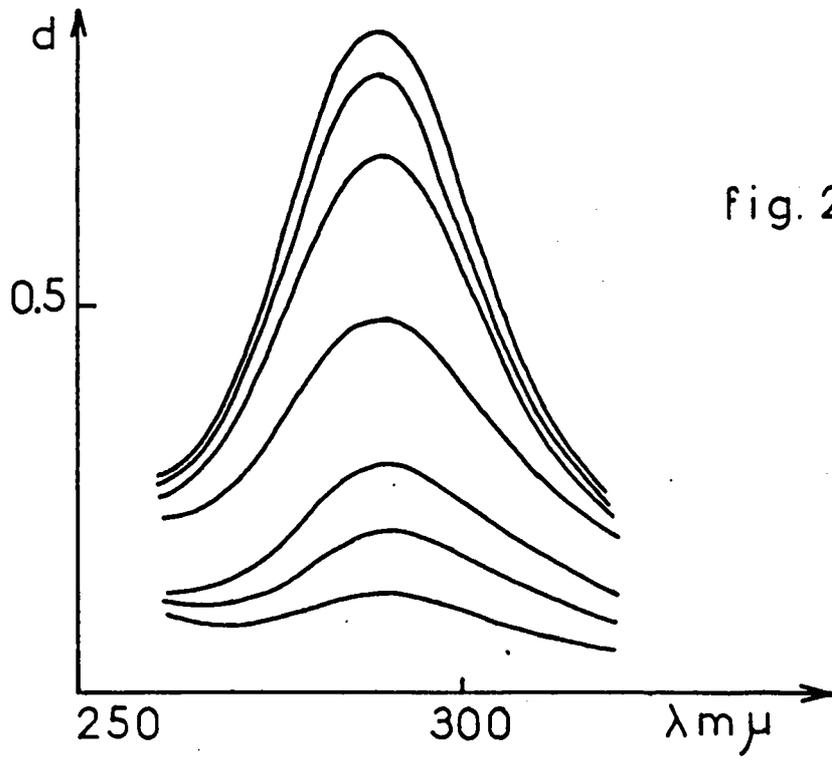


fig. 28

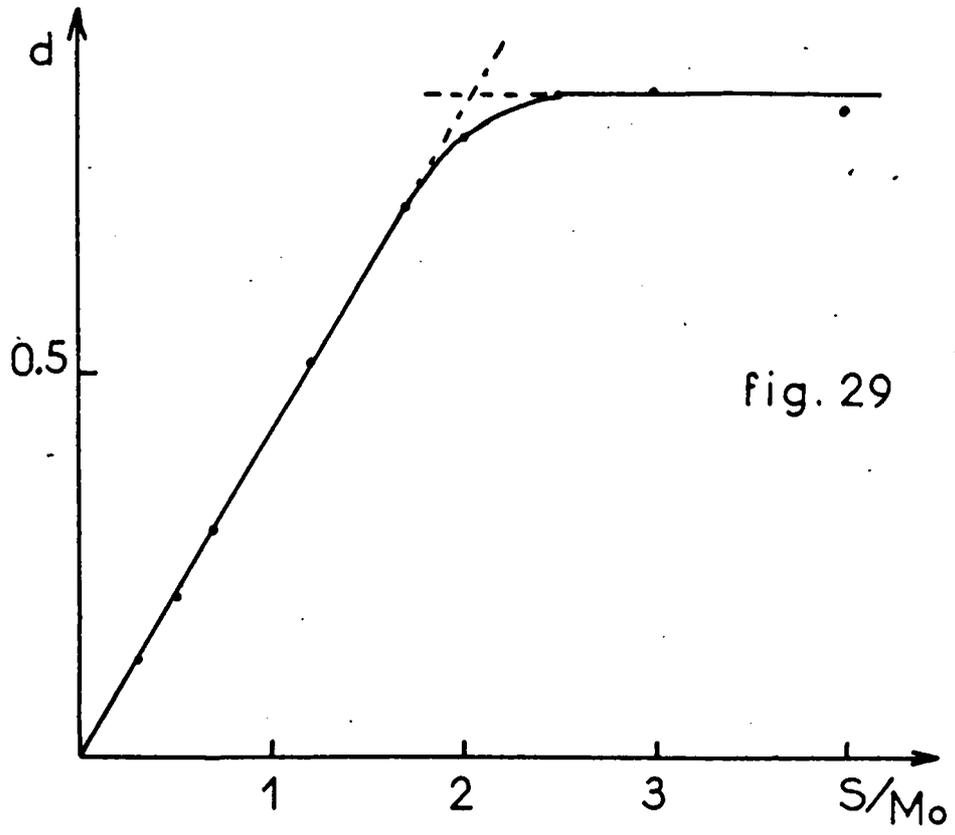
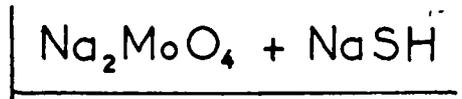


fig. 29

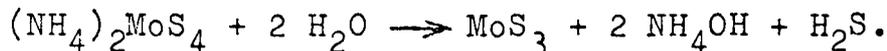
II - ACTION DU GAZ SULFHYDRIQUE SUR LES SOLUTIONS

AQUEUSES DE MOLYBDATE ET DE DITHIOMOLYBDATE D'AMMONIUM

Les thiomolybdates d'ammonium isolés à l'état cristallisé, le tétra et le dithiosel, ont en solution 0,06M des pH respectifs de 7 et 7,9. Il semble donc que les acides thiomolybdiques hypothétiques correspondants soient beaucoup plus faibles que les acides thiotungstiques. Une solution de thiomolybdate se dégrade très rapidement en dessous de pH 7.

C'est pourquoi l'action du gaz sulfhydrique sur une solution de molybdate alcalin ne conduit pas à une substitution simple de l'oxygène par le soufre: la décomposition des solutions de thiomolybdates, spontanée en atmosphère normale, est favorisée par la dissolution du gaz sulfhydrique qui provoque une augmentation de l'acidité du milieu.

On peut avancer le schéma de décomposition suivant:



le gaz sulfhydrique réagissant sur l'ammoniaque pour former le sulfhydrate ou le sulfure d'ammonium.

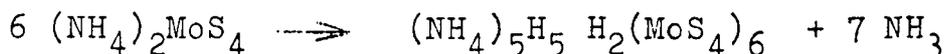
Cette évolution se traduit très indirectement à la spectrophotométrie et sur les mesures de pH. En effet, la formation du trisulfure, qui demeure en solution, provoque l'apparition progressive d'un fond continu important dans l'ultraviolet, cette absorption masquant finalement les pics caractéristiques des ions thiomolybdiques. Le pH des solutions, qui se maintient au voisinage de 7 dans les premiers temps de l'absorption, croît ensuite pour se fixer à la valeur 8,8 ce qui indique la présence des ions S^{--} et HS^- .

Le but recherché étant la formation quantitative des

thiomolybdates, nous avons pensé supprimer la dégradation des composés en opérant la sulfuration en milieu **basique**

Remarque :

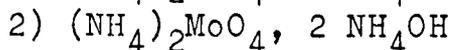
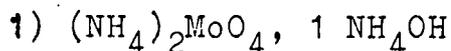
Suivant FERNANDES (21), par exposition à l'air, le tétrathiosel d'ammonium se décomposerait pour former un parathio-molybdate d'ammonium cristallisé



On peut constater effectivement une altération superficielle des cristaux; cependant l'analyse par diffraction X n'indique pas d'évolution structurale.

A - ACTION DE H₂S SUR LE MOLYBDATE D'AMMONIUM EN MILIEU AMMONIACAL.

Le composé de base est un molybdate d'ammonium commercial de composition $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}, 4\text{H}_2\text{O}$. Après dosage du molybdène et de l'ammonium, une solution 0,06M en Mo est préparée par dissolution du sel précédent. La teneur en ammonium est ajustée de manière à obtenir un excès d'ammoniaque. Les compositions globales utilisées dans les deux séries d'expériences exposées ici sont respectivement:



Les conditions expérimentales reproduisent celles utilisées dans les études sur les tungstates : pression atmosphérique, température 19°C, vitesse d'agitation constante, volume de solution 10cc. L'introduction d'un excédent d'ammoniaque complique le problème en ce sens que l'attribution du volume de gaz sulfhydrique combiné n'est plus unilatérale: H_2S se combine à l'ammoniaque et au molybdate dans des proportions partielles qu'il n'est pas possible de définir au début de la sulfuration. Toutefois,

nous avons réalisé une expérience témoin qui fixe la quantité totale de gaz absorbé à la limite par l'ammoniaque en excès.

a) Expérience témoin

Une solution 0,06M de tétrathiomolybdate d'ammonium de composition $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$, $2\text{NH}_4\text{OH}$ est sulfurée dans les conditions décrites.

La courbe $V_{\text{H}_2\text{S}} = f(\text{temps})$ présente une asymptote pour un volume absorbé de $^{2-} 44,9\text{cc}$. Le soufre combiné est dosé sur la solution dégazée. Les calculs sont rapportés aux volumes de H_2S à 19° .

| | |
|--------------------------------------|-----------------------|
| volume total $V_0 = 44,9 \text{ cc}$ | mesuré |
| volume dissous $V_1 = 29,9\text{cc}$ | dosé volumétriquement |
| volume combiné $V_2 = 72,1\text{cc}$ | dosé par gravimétrie |

La spectrophotométrie montre que la concentration en ions MoS_4^{2-} n'a pas variée, ce qui permet d'attribuer la composition théorique au thiosel soit $57,5\text{cc}$ de H_2S combiné. La différence $\Delta V = 14,6\text{cc}$ correspond à la formation du sulfure d'ammonium en quantité pratiquement théorique, soit une mole de gaz pour 2 moles d'ammoniaque. Le pH final, après dégazage, est de 8,80.

Cette expérience permet d'évaluer la précision de la méthode. En effet,

$$V_0 = V_1 + V = 44,5$$

ce qui donne une correspondance entre le calcul et les mesures à 1 % près. En fait le cas exposé ici bénéficie de conditions optima, le tétrathiosel étant remarquablement stable dans la zone de pH où l'on opère.

b) Etude cinétique

Les courbes : volume de H_2S combiné et volume de H_2S

dissous en fonction du temps sont rassemblées sur la figure 30. Elles correspondent à une série de 14 expériences réalisées à partir du mélange $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 1 \text{NH}_4\text{OH}$ et une série de 13 expériences réalisées à partir du mélange $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 + 2 \text{NH}_4\text{OH}$.

La vitesse de sulfuration initiale est identique dans les deux séries et a pour valeur moyenne :

$$\left(\frac{d\text{vol}}{dt}\right)_0 = 21,5\text{cc}$$

Les variations des deux vitesses de sulfuration sont continues, mais on peut constater cependant un ralentissement assez considérable qui intervient vers la 7^{ème} minute de l'absorption. D'autre part, la concentration en H_2S libre est très faible durant les premières minutes de la réaction.

Dans tous les cas, la sulfuration tend vers une limite. Les opérations arrêtées respectivement pour des temps de contact de 120 et 90 Minutes conduisent à des volumes de gaz sous forme combinée $V_1 = 62$ et $V_2 = 68,8$, ce qui correspond aux rapports atomiques $(\text{S}/\text{Mo})_1 = 4,40$ et $(\text{S}/\text{Mo})_2 = 4,85$. Compte tenu des quantités d'ammoniaque primitivement introduites et supposées transformées en sulfure d'ammonium, nous obtenons des taux de sulfuration limite de 3,90 et 3,85. Les solutions dégazées se fixent à pH 9.

c) Etude spectrophotométrique

- Mise en évidence des ions thiomolybdiques

Les spectres d'absorption des solutions sulfurées ont été enregistrés entre 200 et 500 m μ (fig. 31). L'évolution de la zone ultra-violette est particulièrement complexe.

Dans un premier stade, un maximum d'absorption se développe à 290 m μ et, comme nous l'avons vu précédemment, nous l'attribuons à l'ion dithiomolybdique. Très rapidement ce maxi-

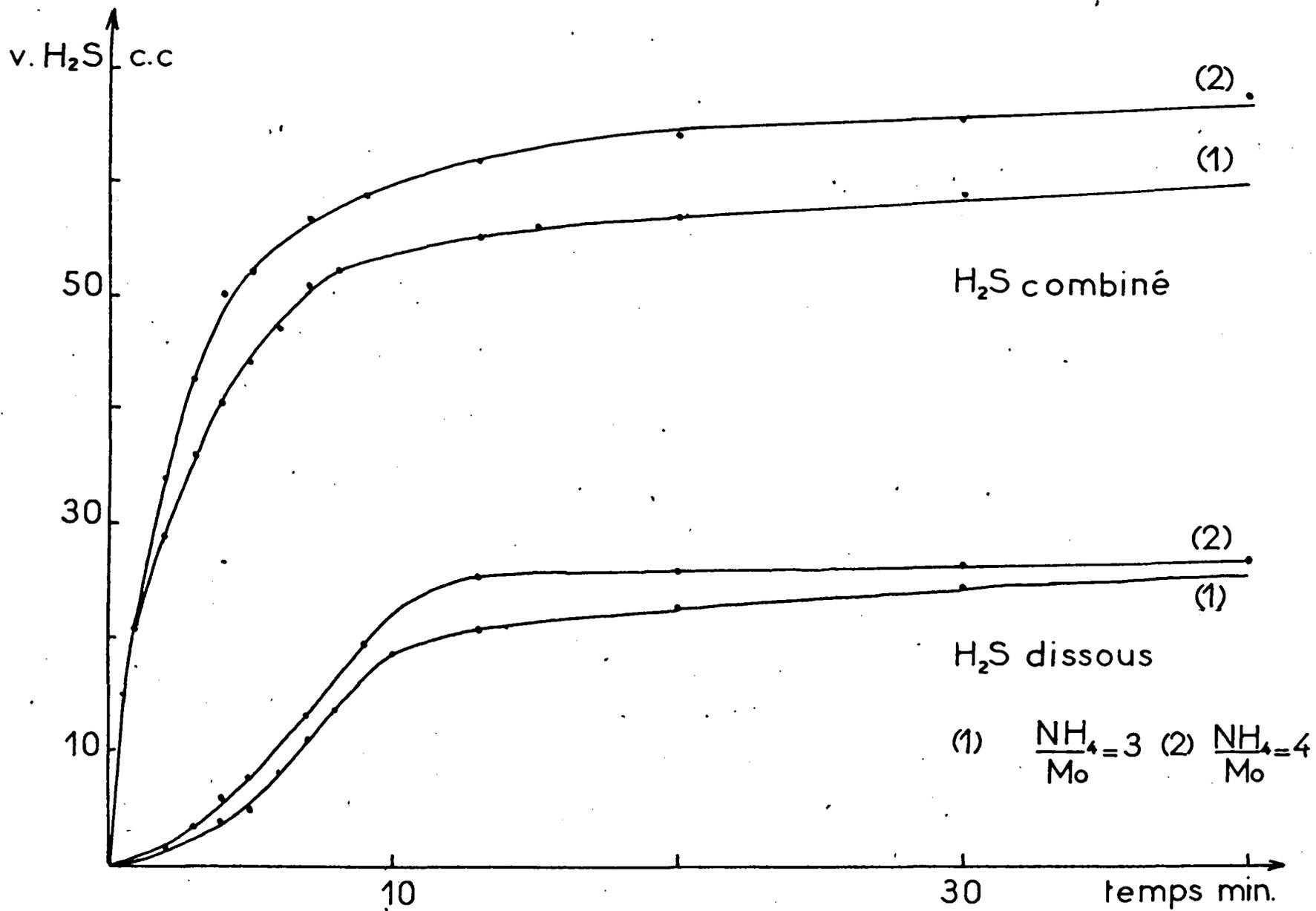


fig.30- $(NH_4)_2MoO_4 + H_2S$ - cinétique

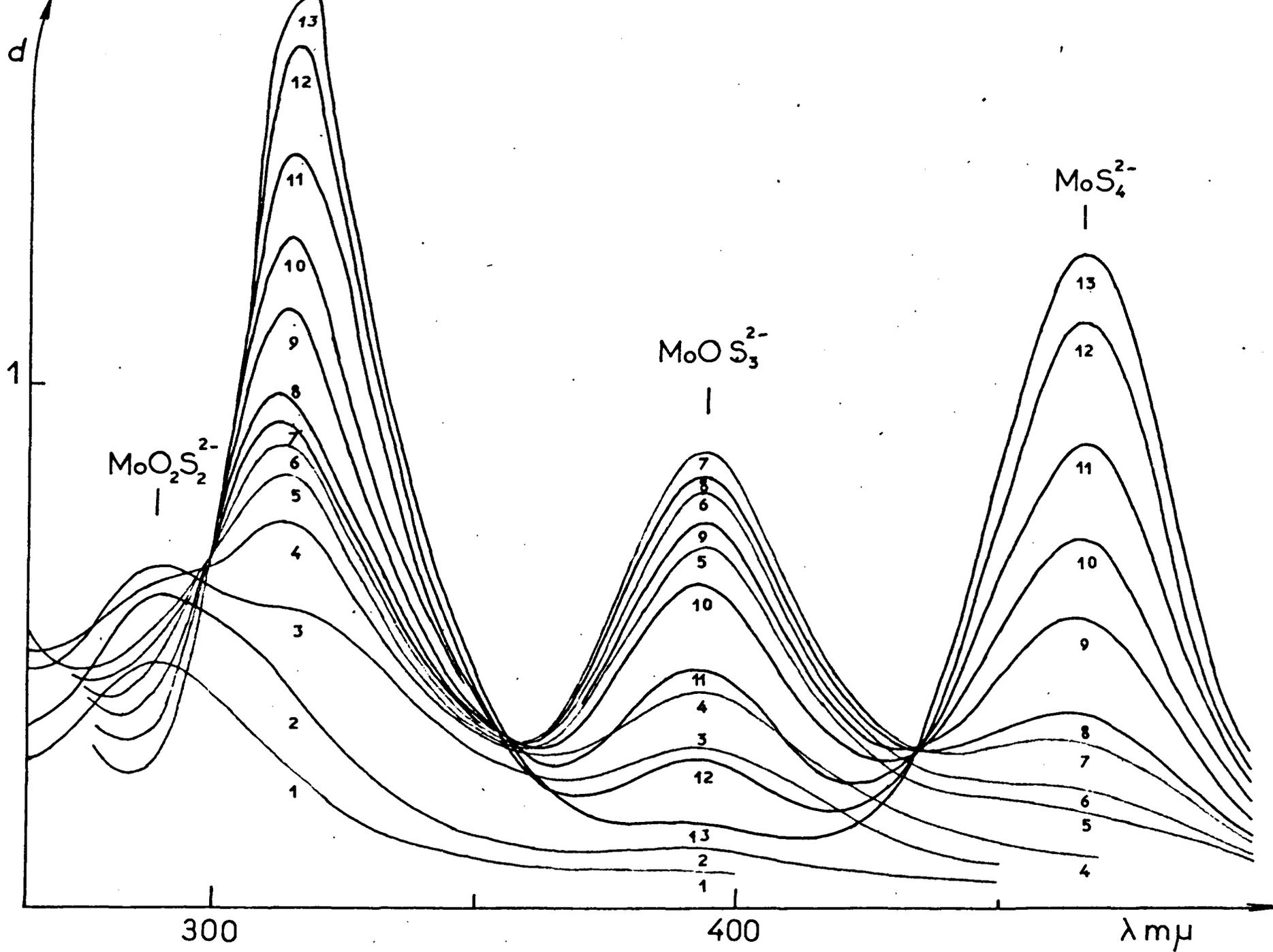


fig.31-(NH₄)₂ MoO₄+ H₂S – spectrophotométrie

mum dégénère en une bande assez large, répartie entre 290 et 315 $m\mu$, et parallèlement un second pic apparaît à 392,5 $m\mu$.

Dans un deuxième stade, ce dernier pic croit très nettement en même temps que se produit une modification de la bande précédemment signalée. Deux maximums deviennent visibles sur cette bande, le premier à 290 $m\mu$ s'infléchissant pour disparaître ensuite, le second se précisant vers 315 $m\mu$. Comme nous en avons avancé l'hypothèse lors de l'étude spectrophotométrique du dithiosel d'ammonium, les maximums d'absorption respectivement situés à 315 et 392,5 $m\mu$ peuvent être attribués à l'ion trithiomolybdique. Jusqu'à ce stade de l'étude, cette hypothèse était une conséquence des analogies constitutionnelles et spectrales des thiomolybdates et des thiotungstates. Elle se trouve confirmée par le fait que le pic caractéristique situé à 392,5 $m\mu$ passe par un maximum d'amplitude pour un rapport de sulfuration voisin de 3. Ce dernier point sera plus précisément défini dans l'étude quantitative.

Dans un troisième et dernier stade de la sulfuration, le pic ci-dessus défini décroît et, simultanément le spectre caractéristique de l'ion tétrathiomolybdique apparaît, caractérisé principalement par deux maximums respectivement situés à 315 et 465 $m\mu$. La partie des spectres située entre 200 et 250 $m\mu$ présente également quelques pics caractéristiques: l'ion dithiomolybdique à 210 $m\mu$, trithiomolybdique à 225 $m\mu$, tétrathiomolybdique à 210 et 240 $m\mu$. En fait, la partie exploitable pour une étude quantitative est située dans l'intervalle 350 - 500 $m\mu$.

La figure 31 est relative aux mélanges de rapport $NH_4/Mo = 4$. Les spectres sont numérotés en fonction des diverses expériences et correspondent à des temps de sulfuration croissants.

- Calcul des concentrations des ions en solution

Le principe de calcul général exploité dans les études antérieures est valable dans le cas présent. Nous posons à priori le système d'équations:

$$(1) \quad D = \epsilon_0 c_0 + \epsilon_2 c_2 + \epsilon_3 c_3 + \epsilon_4 c_4 + \epsilon_S c_S$$

$$(2) \quad C_{Mo} = c_0 + c_2 + c_3 + c_4$$

$$(3) \quad C_S = 2c_2 + 3c_3 + 4c_4 + c_S$$

Les hypothèses faites supposent l'existence des ions dithio, trithio, tétrathiomolybdiques et sulfure. La notation c_S correspond à la concentration en sulfure d'ammonium.

Le système ainsi posé n'est pas exploitable directement l'inconvénient majeur étant l'impossibilité de définir ϵ_3 à partir d'un composé de référence. Cependant, il faut tenir compte d'une particularité très importante: les spectres d'absorption indiquent à partir d'un certain stade de la sulfuration l'existence d'un point isobestique à $435m\mu$. Donc à partir d'un instant nettement défini il n'existe plus en solution que deux ions thiomolybdiques: MoS_4^{2-} identifié sans ambiguïté et $MoOS_3^{2-}$ défini par analogie avec l'ion thiotungstique correspondant. D'autre part la formation du tétrathiosel intervient par sulfuration quantitative du trithiosel.

Ces considérations conduisent à la simplification du système d'équations, simplification d'autant plus grande que l'on en considère l'application dans un domaine de longueurs d'onde où ϵ_0 et ϵ_S sont nuls c'est à dire entre 350 et $500m\mu$.

$$(1') \quad D = \epsilon_3 c_3 + \epsilon_4 c_4$$

$$(2') \quad C_{Mo} = c_3 + c_4$$

$$(3') \quad C_S = 3c_3 + 4c_4 + c_S$$

Le système n'est pas directement résoluble en appliquant l'équation (1) à deux longueurs d'onde bien choisies, $392,5$ et $465m\mu$.

Mais nous pouvons également déduire c_S de l'examen des courbes cinétiques: après un temps de sulfuration d'environ 12 minutes les courbes obtenues sont pratiquement parallèles et l'intervalle qui les sépare correspond à un volume de H_2S $\Delta V = 7cc$, soit une différence de concentration en sulfure d'ammonium équivalente à une demi mole, ce qui confirme l'expérience témoin. Nous en déduisons les valeurs des coefficients d'extinction spécifique de $MoOS_3^{2-}$ pour les longueurs d'onde 392,5 et 465 $m\mu$:

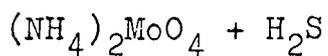
$$\xi_3^{392,5} = 98,5 \cdot 10^2 \quad \xi_3^{465} = 4 \cdot 10^2$$

Le système est alors résolu et le mode de calcul employé permet des recoupements dans cette dernière étape de la sulfuration.

En effet, si ξ_3 et ξ_4 sont connus, c_3 et c_4 dérivent de la seule équation 1' appliquée pour les deux longueurs d'onde caractéristiques, 2' et 3' servant alors à vérifier que le système est compatible c'est à dire que les hypothèses avancées sont vérifiées.

La détermination quantitative du dithiosel est plus délicate et assez peu précise. La longueur d'onde exploitable est en effet 290 $m\mu$ et dans cette région le triet le tétrathiosel sont assez fortement absorbants. Quoiqu'il en soit, nous avons calculé les valeurs de ξ_3 et ξ_4 à 290 $m\mu$ et nous avons déduit c_2 et c_S du système d'équations originel dans lequel les termes contenant ξ_0 et ξ_S ont été supprimés, l'absorption des ions correspondants étant encore négligeable dans la zone considérée.

Les tableaux 7 et 8 rassemblent les résultats du calcul pour les deux séries d'expériences effectuées. Les variations des diverses concentrations sont représentées sur les figures 32 et 33 en fonction du rapport atomique S/Mo.



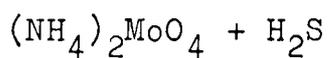
$\text{NH}_4/\text{Mo} = 3$

$c = 0,06\text{M}$

$T = 19^\circ$

| Exp. | temps min. | S/Mo | $c_0 \cdot 10^2$ | $c_2 \cdot 10^2$ | $c_3 \cdot 10^2$ | $c_4 \cdot 10^2$ | $c_S \cdot 10^2$ |
|------|------------|------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | 0.10 | 0,60 | 4,55 | 1,45 | 0,10 | | 0,40 |
| 2 | 0.30 | 1,05 | 3,40 | 2,30 | 0,30 | | 0,70 |
| 3 | 1 | 1,55 | 2,25 | 3,00 | 0,75 | | 1,05 |
| 4 | 2 | 2,05 | 1,60 | 3,10 | 1,30 | | 2,20 |
| 5 | 3 | 2,50 | 1,20 | 2,40 | 2,00 | 0,40 | 2,60 |
| 6 | 4 | 2,85 | 0,85 | 1,70 | 2,80 | 0,65 | 2,70 |
| 7 | 5 | 3,15 | 0,60 | 0,80 | 3,80 | 0,80 | 2,70 |
| 8 | 7 | 3,50 | 0,25 | | 4,50 | 1,25 | 2,80 |
| 9 | 10 | 3,65 | 0,15 | | 4,40 | 1,45 | 2,90 |
| 10 | 13 | 3,75 | 0,20 | | 3,60 | 2,20 | 2,90 |
| 11 | 20 | 3,95 | 0,15 | | 2,65 | 3,20 | 2,95 |
| 12 | 30 | 4,10 | 0,10 | | 1,90 | 4,00 | 2,90 |
| 13 | 45 | 4,30 | 0,05 | | 0,95 | 5,00 | 2,95 |
| 14 | 90 | 4,40 | 0,05 | | 0,20 | 5,75 | 2,80 |

TABLEAU N° 7



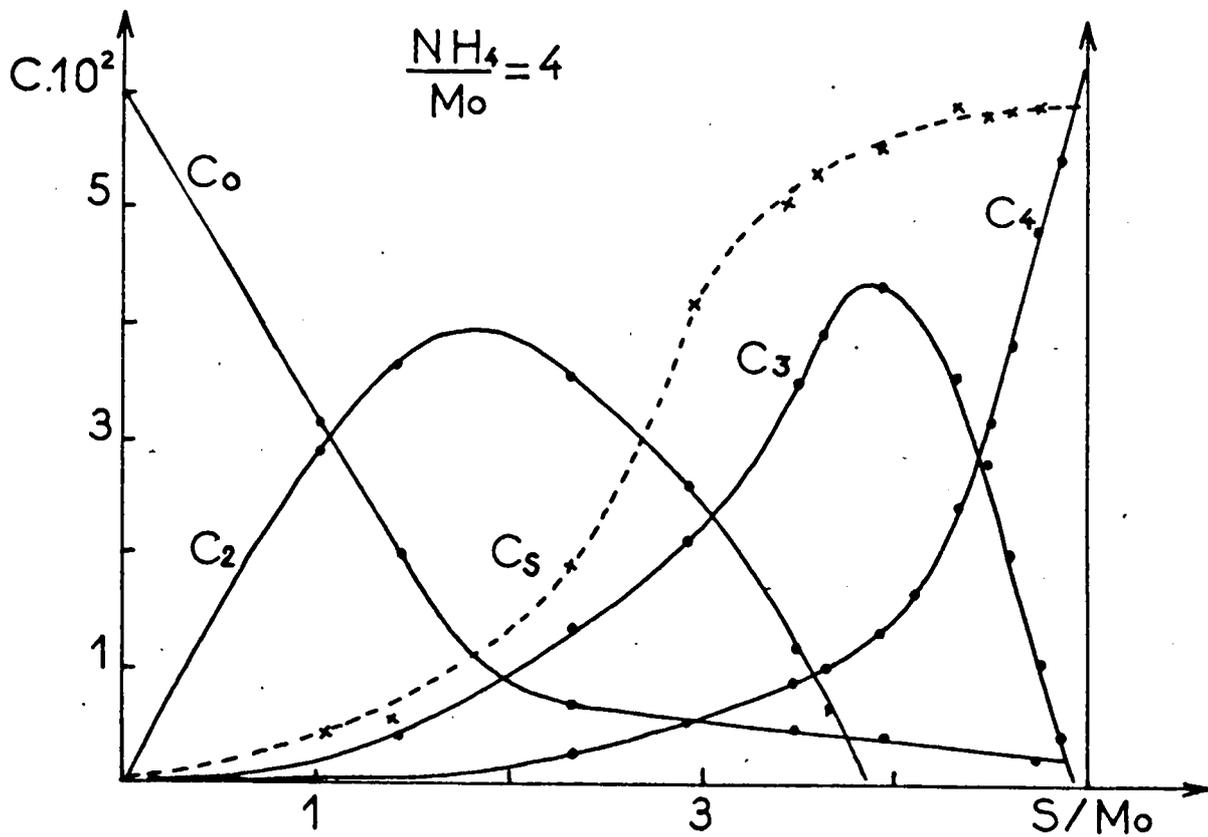
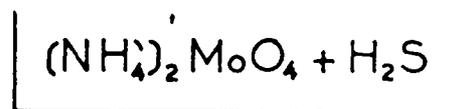
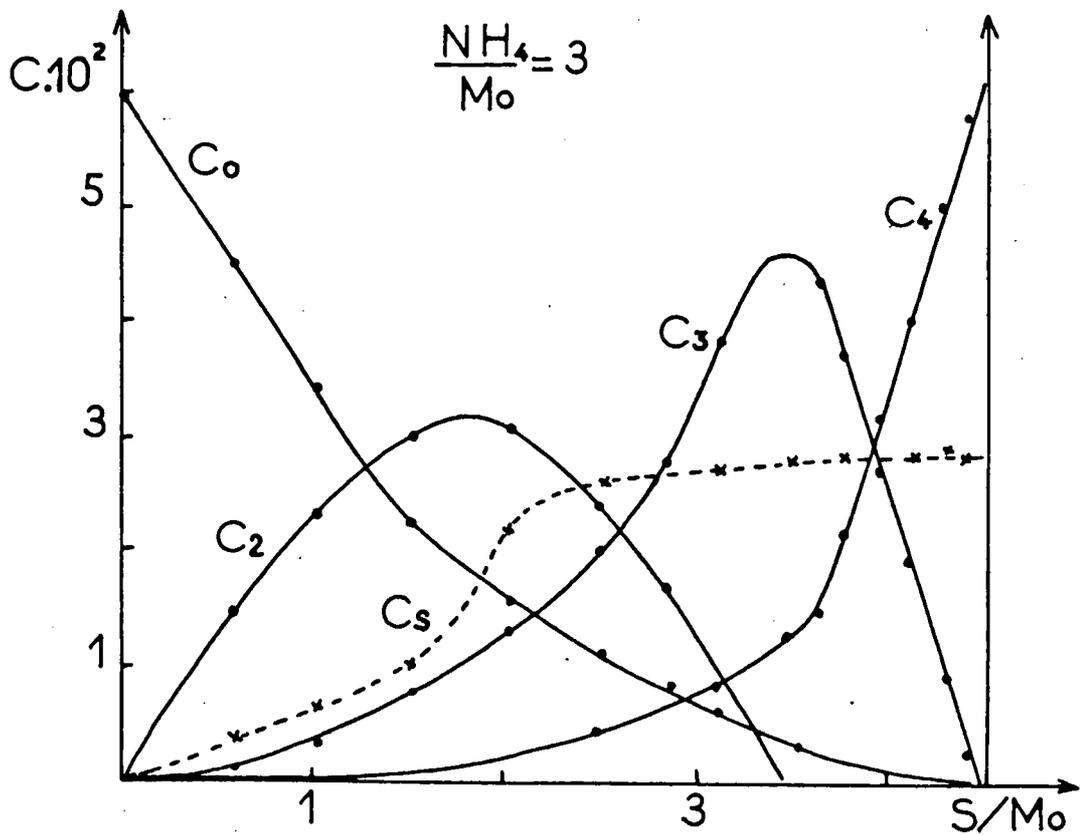
$\text{NH}_4/\text{Mo} = 4$

$c = 0,06\text{M}$

$T = 19^\circ$

| Exp. | temps min. | S/Mo | $c_0 \cdot 10^2$ | $c_2 \cdot 10^2$ | $c_3 \cdot 10^2$ | $c_4 \cdot 10^2$ | $c_S \cdot 10^2$ |
|------|---------------|------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 1 | 0.30 | 1,04 | 3,10 | 2,90 | | | 0,45 |
| 2 | 1 | 1,45 | 2,05 | 3,60 | 0,35 | | 0,45 |
| 3 | 2 | 2,36 | 0,60 | 3,55 | 1,40 | 0,25 | 1,85 |
| 4 | 3 | 2,95 | 0,70 | 2,60 | 2,10 | 0,50 | 4,20 |
| 5 | 4 | 3,50 | 0,55 | 1,15 | 3,45 | 0,85 | 4,95 |
| 6 | 5 | 3,70 | 0,50 | 0,60 | 3,90 | 1,00 | 5,30 |
| 7 | 7 | 3,95 | 0,45 | | 4,35 | 1,30 | 5,45 |
| 8 | 9 | 4,09 | 0,45 | | 4,05 | 1,60 | 6,00 |
| 9 | 13 | 4,32 | 0,10 | | 3,50 | 2,40 | 5,80 |
| 10 | 20 | 4,50 | 0,00 | | 2,85 | 3,15 | 5,85 |
| 11 | 30 | 4,55 | 0,05 | | 1,95 | 3,80 | 5,85 |
| 12 | 40 | 4,73 | 0,15 | | 1,05 | 4,80 | 5,95 |
| 13 | 120 | 4,85 | 0,10 | | 0,40 | 5,50 | 5,90 |

TABLEAU N° 8

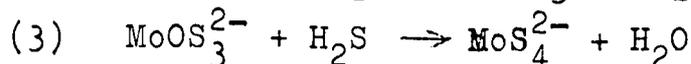
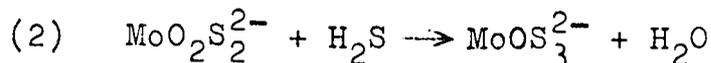
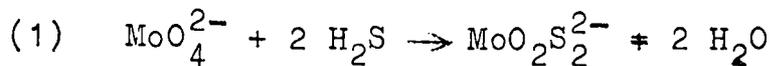


d) Interprétation des résultats

Les limites de sulfuration déduites de l'étude cinétique étaient respectivement de 4,85 et 4,40 atomes de soufre par atome de molybdène, pour des rapports initiaux NH_4/Mo égaux à 4 et 3. Donc la limite de sulfuration du molybdate d'ammonium est atteinte pour un rapport atomique S/Mo # 4.

L'étude spectrophotométrique montre que la substitution porte effectivement sur l'oxygène du molybdate de départ, puisqu'en fin de réaction le seul ion qui subsiste est MoS_4^{2-} . La formation de cet ion ne devient prépondérante que pour un rapport S/Mo supérieur à 3, abstraction faite de la quantité de sulfure d'ammonium existant à ce stade de la sulfuration. Intermédiairement, il se forme donc MoOS_3^{2-} dont la concentration passe par un maximum pour un rapport S/Mo voisin de 3. En effet, comme nous l'avons signalé, le parallélisme des courbes cinétiques indique la consommation totale de l'ammoniaque libre introduite dans les solutions, et par conséquent la détermination exacte du taux de sulfuration du molybdate. Par contre la formation de l'ion dithiomolybdique intervient concurremment à celle de l'ion sulfure.

En résumé, la substitution de l'oxygène dans le molybdate d'ammonium s'effectue en trois étapes:



Les deux premières étapes sont très rapides ce qui rend complexe l'interférence des ions sulfures. La troisième étape impose sa cinétique dans la dernière partie de la sulfuration, les solutions étant pratiquement saturées en gaz sulfhydrique.

B - ACTION DE H₂S SUR LE DITHIOMOLYBDATE D'AMMONIUM EN MILIEU AMMONIACAL.

La technique expérimentale et la préparation des solutions sont identiques à celles des cas précédents. La série d'expériences a été réalisée sur des solutions de dithiomolybdate d'ammonium 0,06M en Mo, dans lesquelles le rapport NH₄/Mo est égal à 3.

a) Résultats expérimentaux

Les courbes cinétiques représentées sur la figure 34 sont relatives à la quantité de gaz sulfhydrique entré en combinaison au cours de l'absorption, et à la quantité de H₂S libre dissous dans les solutions.

La vitesse d'absorption initiale est

$$\left(\frac{dV_{H_2S}}{dt} \right)_0 = 8,9 \text{ cc/minute.}$$

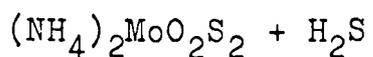
La concentration en H₂S libre croit rapidement après les deux premières minutes de l'absorption. On constate néanmoins une inflexion de la courbe représentative, ce qui est l'indice d'une réaction de sulfuration initiale relativement rapide. L'étude spectrophotométrique indique la croissance d'un maximum d'absorption intermédiaire à 392,5m μ ; simultanément, la bande située entre 285 et 320m μ dégénère en un pic très net à 315 m μ . on peut constater par ailleurs à 290 m μ une inflexion des courbes qui disparaît dans l'expérience n° 3, cette dernière correspondant un à maximum d'amplitude du pic attribué à l'ion MoOS₃²⁻.

Dans une deuxième étape de la sulfuration se développe un maximum d'absorption à 465 m μ , traduisant la formation de l'ion MoS₄²⁻.

A partir de l'expérience n° 3, toutes les courbes

spectrales passent par un point isobestique situé à $435m\mu$.
L'étude quantitative est résumée dans le tableau 9

| Exp. | temps min. | S/Mo | $c_0 \cdot 10^2$ | $c_2 \cdot 10^2$ | $c_3 \cdot 10^2$ | $c_4 \cdot 10^2$ | $c_S \cdot 10^2$ |
|------|---------------|------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| 0 | 0 | 1,99 | 1,10 | 3,25 | 1,30 | 0,35 | |
| 1 | 1 | 2,62 | 0,90 | 2,00 | 2,60 | 0,50 | 1,90 |
| 2 | 2.15 | 2,99 | 0,70 | 1,00 | 3,60 | 0,70 | 2,30 |
| 3 | 3.45 | 3,50 | 0,35 | | 4,50 | 1,15 | 2,90 |
| 4 | 6 | 3,65 | 0,30 | | 3,90 | 1,80 | 3,00 |
| 5 | 9 | 3,75 | 0,30 | | 3,30 | 2,40 | 3,00 |
| 6 | 12 | 3,85 | 0,25 | | 2,70 | 3,05 | 2,80 |
| 7 | 18 | 3,99 | 0,25 | | 2,05 | 3,70 | 2,95 |
| 8 | 45 | 4,10 | 0,20 | | 1,55 | 4,25 | 2,95 |
| 9 | 90 | 4,35 | 0,10 | | 0,50 | 5,40 | 3,00 |



$$\text{NH}_4/\text{Mo} = 3$$

$$c = 0,06\text{M}$$

$$T = 19^\circ$$

TABLEAU N° 9

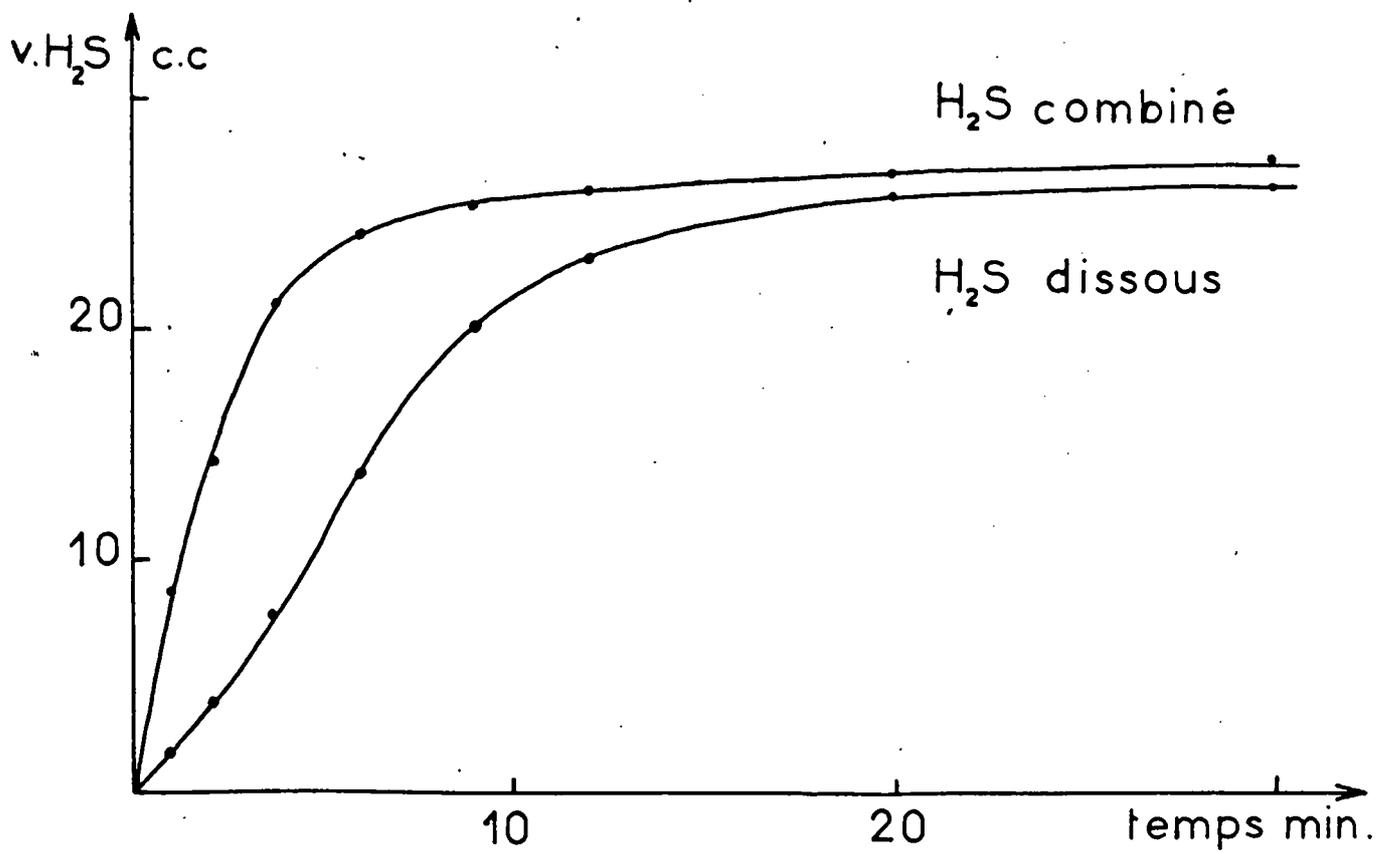


fig. 34 - cinétique -

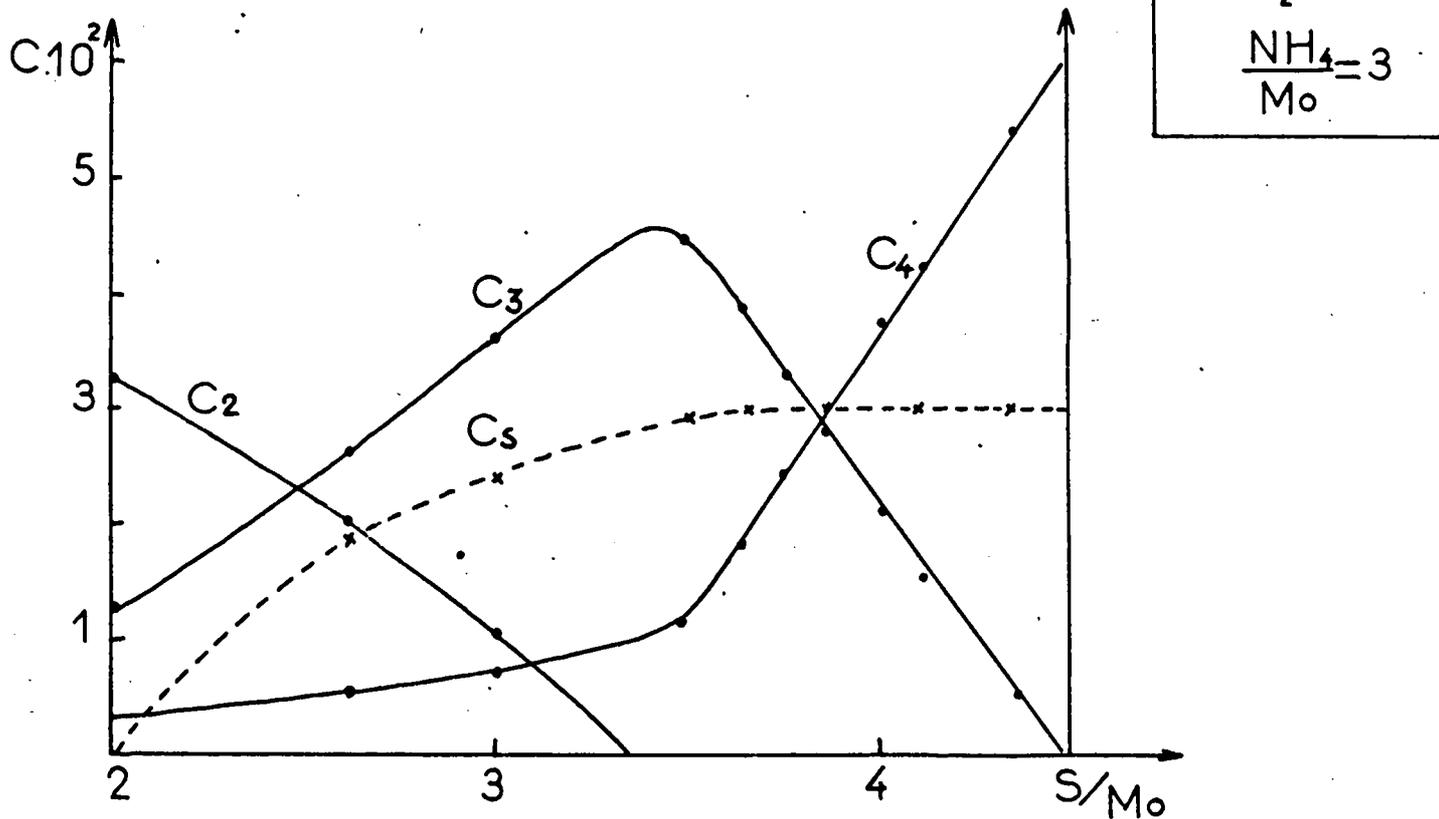


fig. 35

b) Interprétation des résultats

La dissolution dans l'eau du dithiomolybdate d'ammonium conduit à un équilibre complexe entre les différentes formes ioniques dans lesquelles intervient le molybdène.

L'identification de l'ion trithiomolybdique permet de calculer, grâce à la connaissance de ξ_3 , les proportions des différents ions dans une solution de dithiosel 0,06M en Mo.

| | MoO_4^{2-} | $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ | MoOS_3^{2-} | MoS_4^{2-} |
|------------------|---------------------|-------------------------------|----------------------|---------------------|
| $c \cdot 10^2$ | 1,10 | 3,25 | 1,30 | 0,35 |
| fraction molaire | 0,183 | 0,542 | 0,217 | 0,058 |

Le calcul, dont les résultats sont notés sur le tableau ci-dessus, porte sur la détermination des concentrations c_2 , c_3 et c_4 , c_0 étant obtenu par différence. La spectrophotométrie conduit ainsi à une méthode quantitative cohérente car la concentration totale exprimée par rapport au soufre, calculée suivant ce processus diffère peu de la concentration établie par le dosage classique:

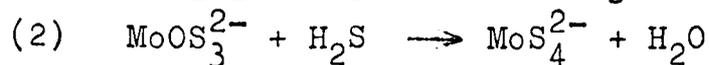
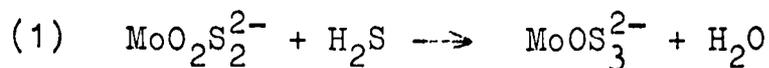
$$c_{\text{calculé}} = 11,80 \quad c_{\text{expérimental}} = 11,94$$

Cette composition globale est tenue pour la composition de base des solutions à sulfurer.

La vitesse initiale de sulfuration est relativement faible si l'on se réfère aux valeurs enregistrées au cours de l'étude sur les molybdates. Il est donc confirmé que ce n'est pas le sulfure d'ammonium qui se forme en premier lieu. La figure 35 montre d'ailleurs que la formation de l'ion trithiomolybdique se produit concurremment. Les ions molybdiques sont consom-

més plus lentement. Après l'expérience 3, c'est à dire un temps de sulfuration de 4 minutes, les réactions sont très nettement ralenties et la substitution du dernier oxygène se produit quantitativement et sélectivement. Ce phénomène est décelable expérimentalement par l'apparition du point isobestique à 435m μ et les variations linéaires de c_3 et c_4 .

Les étapes sont donc simples et bien différenciées:



Cette évolution est tout à fait parallèle aux précédentes et l'on peut constater que les concentrations maximales obtenues pour l'ion trithiomolybdique sont très voisines, quel que soit le composé de départ : $c_3 \text{ max.} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ soit un taux de transformation de 75 %.

RESUME ET CONCLUSION

Le but de cette étude était de préciser le mécanisme de substitution de l'oxygène par le soufre dans les tungstates et les molybdates alcalins.

Des essais de sulfuration par le gaz sulfhydrique des tungstates et molybdates cristallisés nous ont montré que les réactions étaient pratiquement nulles en milieu anhydre, à basse température. Au dessus de 200° , l'action réductrice du gaz s'ajoute à son action sulfurante et l'on obtient des composés intermédiaires entre les tungstates ou molybdates de départ et les disulfures correspondants.

Par contre, à température ordinaire, un gaz saturé de vapeur d'eau substitue rapidement l'oxygène dans le groupe XO_4 . Ces résultats nous ont conduit à orienter ce travail vers une étude en solution qui a permis de préciser la filiation des ions thiotungstiques et thiomolybdiques.

La préparation à l'état cristallisé de quelques thiosels diversement substitués a rendu possible une identification des ions par la connaissance des spectres d'absorption en solution.

L'étude de la décomposition thermique des thiosels d'ammonium précise les analogies structurales qui existent entre les composés sulfurés du tungstène et du molybdène.

I - Formation des ions thiotungstiques

L'examen des courbes de titrages potentiométrique et

conductimétrique des mélanges tungstate de sodium - sulfure de sodium montre que le gaz sulfhydrique est le seul agent sulfurant ce qui conduit à étudier l'absorption quantitative de H_2S par les solutions de tungstates.

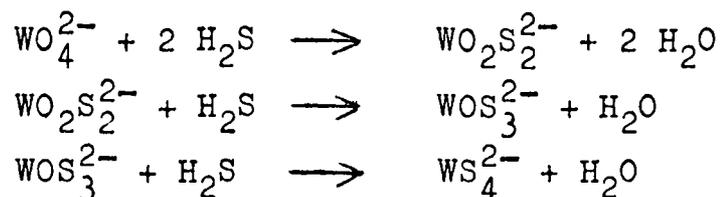
La substitution de l'oxygène par le soufre dans l'ion monotungstique s'effectue par étapes successives plus ou moins différenciées suivant les conditions expérimentales. Trois ions thiotungstiques ont été mis en évidence:



respectivement dithio, trithio et tétrathiotungstiques.

A pH 7, l'ion dithiotungstique se forme quantitativement dans les premiers temps de la sulfuration. L'ion trithiotungstique est mis en évidence pour un rapport de sulfuration S/W supérieur à 2. La concentration en WOS_3^{2-} devient alors prépondérante et la limite de sulfuration correspond au rapport S/W = 3.

La vitesse de formation de l'ion tétrathiotungstique ne devient importante qu'en dessous de pH 6. La substitution totale de l'oxygène par le soufre est obtenue à partir de solutions de tungstate préalablement acidifiées. Les ions hexatungstiques provenant de la condensation du monotungstate par acidification, ne se sulfurent pas. L'ion monotungstique est totalement substitué après une évolution en trois étapes au cours de laquelle la spectrophotométrie caractérise les ions sulfurés intermédiaires:



Ces résultats ont été confirmés par une étude de la sulfuration des solutions de dithiotungstate d'ammonium.

II - Formation des ions thiomolybdiques

Les ions thiomolybdiques se caractérisent par un domaine de stabilité plus restreint: En dessous de pH 7 les solutions aqueuses de thiomolybdates se dégradent en donnant du trisulfure de molybdène.

En milieu basique la substitution de l'oxygène par le soufre est quantitative et procède en trois étapes.

L'ion dithiomolybdique $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$ se forme initialement. Cet ion a été caractérisé dans les solutions de dithiomolybdate d'ammonium. Il est cependant plus facile de le mettre en évidence en milieu de faible concentration (10^{-3}M) dans les solutions obtenues par addition d'un sulfhydrate alcalin à un molybdate. L'hydrolyse du sulfhydrate se traduit par une sulfuration du molybdate. Dans ces conditions l'ion dithiomolybdique se forme quantitativement. La sulfuration limite correspond au rapport $\text{S/Mo} = 2$

La deuxième étape de la substitution est la formation de l'ion trithiomolybdique MoOS_3^{2-} défini, en l'absence d'un composé de référence du type trithiomolybdate, par une étude spectrophotométrique comparée des ions thiotungstiques et thiomolybdiques. Son existence est confirmée par la détermination des proportions relatives des différents ions en fonction du rapport de sulfuration.

L'ion tétrathiomolybdique MoS_4^{2-} se forme finalement aux dépens de l'ion trithiomolybdique et subsiste seul au terme de la sulfuration.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - BERZELIUS: Pogg. Ann. 1826 8 275
- 2 - E.CORLEISS: Lieb. Ann. 1886 232 245
- 3 - G.KRUSS: Lieb. Ann. 1884 225 29
- 4 - Y.COLLEUILLE: Thèse Ing. Doc. Univ. Lyon 1955
- 5 - Y.TRAMBOUZE: Bull. Soc. Chim. 1959 1 195
- 6 - I.G.FARBEN-Industrie : Chem. Zen. 1933 1 1553
- 7 - G.TRIDOT: Thèse Ing. Doc. Univ. Paris 1950
- 8 - MEYER et RONGE: Ang.Chem. 1939 52 637
- 9 - M.QUINTIN: C.R. 1948 226 494
- 10 - BYE: Bull. Soc. Chim. 1947 14 198
- 11 - BERGER et DAUPHIN: Bull. Soc. Chim. 1959 4 618
- 12 - VATER: Z. Kryst 1885 10 392
- 13 - SOKOL: Collect. Czechost.Chem. Communic. 1956 21 1140
- 14 - BRINTZINGER et OSSWALD: Z. Anorg. Allg.Chem. 1934 220 172
- 15 - SOUCHAY: Bull. Soc. Chim. 1942 9 289
Ann. Chim. 1943 18 61
- 16 - JANDER: Z. Anorg. Chem. 1928 41 203
- 17 - BIEHLER: Thèse Ing. Doc. Univ. Paris 1947
- 18 - JANDER, JAHR et HEUKESHOVEN: Z. Anorg. Chem; 1930 194 383
- 19 - BYE: Ann. Chim. 1945 20 463
- 20 - H. TER MEULEN: Chem; Weekbl. 1925 22 219
- 21 - FERNANDES: Atti. Acad. Liucii 1927 6 165

