

Exclu du prêt.

50.376  
1964  
15

50376  
1964  
15

# THÈSES

PRÉSENTÉES

## A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Joseph TUDO

Docteur de l'Université - Licencié ès Sciences  
Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Lille

---

### PREMIÈRE THÈSE

Sur l'étude du sulfate de vanadyle et de sa réduction  
par l'hydrogène sulfuré :  
les sulfures de vanadium.

---

### DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 26 Juin 1964 devant la Commission d'examen.

MM. PÉREZ  Président

HEUBEL  
TRIDOT Examineurs

MARION

CHRETIEN Membre Invité

A MON MAITRE

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

A MA FEMME,

A MES ENFANTS,

Témoignage d'affection.

Ce présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille sous la direction du Professeur G. TRIDOT.

Nous sommes infiniment reconnaissant à notre Maître, de nous avoir réservé une place dans son laboratoire et de nous avoir sans cesse aidé par ses conseils et ses encouragements à surmonter les difficultés de la voie que nous avons choisie. Sa patiente et bienveillante direction ont permis la réalisation de ce travail. Nous lui exprimons notre immense gratitude et l'assurons de nos sentiments respectueusement dévoués.

Monsieur le Professeur J. P. PEREZ nous fait l'honneur de présider notre jury de thèse. Nous lui présentons nos remerciements pour nous avoir fait bénéficier de son précieux concours dans l'élaboration de notre deuxième sujet, et le prions de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance.

Monsieur le Professeur J. HEUBEL nous a fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre jury. Nous lui présentons toute notre respectueuse gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur F. MARION pour toute la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée et pour les conseils qu'il nous a prodigués, notamment sur les problèmes de structure. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

Monsieur A. CHRETIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris nous a fait l'insigne honneur d'accepter de participer au jury de cette thèse. Avec notre reconnaissance et aussi notre admiration pour l'enseignement qu'il nous a dispensé en Sorbonne, nous le prions de croire à nos sentiments de déférente gratitude.

Nous remercions particulièrement Monsieur le Professeur PARREAU, Doyen de la Faculté des Sciences de Lille pour nous avoir fait nommer Maître-Assistant.

Tous mes camarades de laboratoire trouveront ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux.

Dans le cadre des études poursuivies au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille pour l'édification d'une systématique de la substitution de l'oxygène par le soufre dans les sels oxygénés, nous avons entrepris l'étude de la sulfuration du sulfate de vanadyle par le gaz sulfhydrique.

Tandis que les travaux précédents s'intéressaient à des anions contenant un métal de transition [(1) (2)] ou le phosphore [(3) (4)] cette étude porte au contraire sur un cation renfermant le métal. Dans tous les cas le gaz sulfhydrique est susceptible de se comporter non seulement comme un sulfurant mais aussi comme un réducteur.

Peu de travaux se rapportent à l'action du gaz sulfhydrique sur les sulfates depuis la préparation de polysulfures de potassium par BERZELIUS. Le plus souvent, il s'agit d'une réduction avec la libération de l'oxyde de valence inférieure: le sulfate d'uranyle est réduit en  $UO_2 + x$  (5), le sulfate de titane en  $TiO_2$ , les sulfures se formant ensuite, étant donné la grande réactivité des oxydes obtenus.

Pour le vanadium il en va tout autrement et la réduction s'accompagne d'une sulfuration mettant en évidence un polysulfure  $VS_4$ . Cette technique originale de préparation de sulfure diffère totalement de celle normalement utilisée: action du gaz sulfhydrique sur un oxyde à température suffisamment élevée ou combinaison directe du métal et du soufre ou d'un sulfure et du métal en tubes scellés sous vide à haute température.

Ces méthodes usuelles ont l'avantage de former généralement des sulfures bien cristallisés utilisés pour une étude cristallographique mais leur température de formation exclue la mise en évidence de composés fragiles, stables seulement aux basses températures. Ces préparations ne

permettent pas non plus de définir les mécanismes de formation, ni les filiations des différents composés.

Un vaste domaine d'investigation reste donc ouvert, concernant des sulfures préparés à basse température et l'étude de leur évolution par pyrolyse notamment dans l'oxygène, l'hydrogène ou le gaz sulfhydrique. Ainsi les sulfures de vanadium, à part la décomposition thermique de l'orthotétrathiovanadate qui confirme l'existence de  $V_2S_5$  (6), sont presque uniquement préparés par réaction à l'état solide entre le métal ou les sulfures inférieurs et le soufre, mais leur comportement thermique par oxydation ou réduction n'a fait l'objet d'aucune étude systématique. Par exemple, les mémoires signalent que tous les sulfures de vanadium calcinés à 600°C s'oxydent en  $V_2O_5$ , mais les réactions que nous avons étudiées à température croissante montrent des phénomènes nouveaux, non encore signalés, qui permettent d'envisager des mécanismes de réactions complexes avec formation de composés intermédiaires par fixation d'oxygène sans changement de structure du sulfure initial.

Le sulfate de vanadyle est le point de départ de la préparation du sulfure  $VS_4$ , il importait de préciser son étude. Le nombre des travaux et la divergence de leurs résultats nous ont conduits à examiner plus profondément les préparations et l'étude des hydrates du sulfate de vanadyle. Par contre le manque de données nous a fait aborder l'examen du sel anhydre. L'évolution thermique du sel anhydre en atmosphère imposée conduit à la formation intermédiaire d'oxydes, en général très réactifs puisque préparés à basse température.

Toutes ces études utilisent les méthodes générales adaptées à la connaissance des réactions entre solides ou entre gaz et solides : analyse thermogravimétrique, analyse thermique différentielle avec programmation de chauffage appropriée. L'analyse chimique permet de déterminer la composition des phases, la plupart non stoechiométriques, et la diffraction X indique leur nature.

Les résultats de nos recherches sont rassemblés dans les chapitres suivants :

- Chapitre I - Techniques expérimentales et méthodes analytiques
- Chapitre II - Préparations et étude des hydrates du sulfate de vanadyle
- Chapitre III - Etude du sulfate de vanadyle anhydre : examen radiocristallographique, oxydation, évolution thermique sous vide, réduction par l'hydrogène, décomposition sous courant de gaz sulfureux.
- Chapitre IV - Action du gaz sulfhydrique sur le sulfate de vanadyle anhydre : préparation du tétrasulfure de vanadium  $VS_4$
- Chapitre V - Evolution du tétrasulfure de vanadium : contribution à l'étude du système vanadium-soufre. Etude de  $VS_4$ , réduction par l'hydrogène et décomposition sous vide de  $V_2S_3$ , oxydation des sulfures  $V_2S_3 - V_4S_5$  et  $VS$ .

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée  
Faculté des Sciences. LILLE.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

et

METHODES ANALYTIQUES

Les phénomènes à étudier se traduisant par des pertes ou des gains de poids, l'analyse thermogravimétrique est toute indiquée comme technique fondamentale. Elle est cependant toujours complétée par l'analyse thermique différentielle, soit pour préciser exactement le début et la fin des réactions, soit pour mettre en évidence des phénomènes intermédiaires non décelables en thermogravimétrie.

L'étude parfaite d'une déshydratation nécessite à chaque instant l'équilibre entre la pression partielle de la vapeur d'eau dans l'enceinte et la tension de dissociation de l'hydrate. Cette condition, difficilement réalisable même en atmosphère humide, à cause de la lenteur des mises en équilibre, limite les possibilités d'utilisation des analyses thermopondérale et thermique différentielle. Il est alors nécessaire pour une telle étude de procéder à des mesures de tension de vapeur qui définissent le domaine d'existence des hydrates intermédiaires.

L'analyse chimique renseigne sur la composition des produits isolés, et l'analyse radiocristallographique indique les phases en présence.

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

L'analyse thermogravimétrique est si universellement répandue qu'il semble superflu de revenir en détail sur cette technique.

Précisons cependant, que différents facteurs peuvent intervenir pour modifier l'allure des courbes :

- la forme des creusets : les creusets cylindriques sont préférables à ceux de forme tronconique employés habituellement. Ils permettent, en particulier, de faire varier les épaisseurs de substance proportionnellement au poids.

- la substance : deux facteurs entrent en jeu :
  - son état de division (dimension des grains)
  - son épaisseur dans le creuset.

- l'allure du chauffage : la vitesse du chauffage qui doit être constante au cours d'une expérience conditionne l'évolution du système, donc influe sur la nature des réactions : plus l'allure du chauffage est lente, plus on se rapproche des conditions d'équilibre et les courbes thermogravimétriques représentent plus nettement les différents stades de la réaction. A la limite, le régime devient isotherme. C'est uniquement dans ces conditions que l'on peut atteindre la véritable température minimum nécessaire pour une transformation donnée.

- l'atmosphère : l'atmosphère gazeuse régnant autour du creuset joue évidemment un rôle dans la formation des composés de la réaction.

Au cours d'une déshydratation, par exemple, le taux d'humidité de l'atmosphère contribue à la modification des courbes poids - temps enregistrées.

Au cours de notre étude nous avons été amené à utiliser trois types d'appareils :

- Thermobalance A.D.A.M.E.L. à enregistrement graphique pour l'examen des deshydratations et des oxydations.

- Thermobalance UGINE - EYRAUD pour les pyrolyses sous vide ou sous atmosphère d'hydrogène.

- Thermobalance à ressort du type MAC BAIN pour les études sous hydrogène sulfuré et gaz sulfureux.

1 - Thermobalance A.D.A.M.E.L. La thermobalance utilisée est à enregistrement graphique. Un couple Chromel - Alumel (fils BTE - ATE 5/10<sup>e</sup> des aciéries d'IMPHY) mesure la température au niveau de l'échantillon avec une précision de 2<sup>o</sup> jusqu'à 200 ° et de 4<sup>o</sup> vers 500°.

La sensibilité est réglée par des masselottes fixées sur le dispositif de suspension. Pratiquement elle est de 0,5 mg par mm, il est illusoire de vouloir obtenir mieux en raison des phénomènes d'hystérésis de la partie mobile et des erreurs provoquées par la convection des gaz à l'intérieur du four.

Un essai à blanc donne un gain progressif de 5 mg quand la température s'élève de 20 à 1000°C, et permet aisément de corriger les valeurs mesurées.

Les creusets employés sont cylindriques en quartz transparent d'un diamètre intérieur de 19 mm.

La finesse des grains est obtenue par broyage dans un mortier d'agate.

Les vitesses de chauffage généralement adoptées sont les suivantes : 18, 34, 60, 75, et 150 degrés/heure.

La tige supportant le creuset est toujours à l'intérieur d'une cloche de silice traversée par le gaz imposé par l'expérience. Le débit de l'ordre de 2 litres par heure suffit à maintenir dans l'appareil une légère surpression qui évite les remontées d'air par l'orifice de sortie.

2 - Thermobalance UGINE - EYRAUD

Les essais sous vide ou sous hydrogène ont été effectués à

l'aide d'une thermobalance UGINE - EYRAUD du type B 60.

La tension délivrée par le potentiomètre de sortie est appliquée aux bornes d'un enregistreur à compensateur ELNİK du type NSBBY. Toute modification de poids se traduit donc par un mouvement de l'aiguille sur l'enregistreur. La difficulté consiste à travailler dans une zone où les déplacements lus sur l'enregistreur sont une fonction linéaire des variations de poids.

Pour une expérience donnée, la sensibilité est déterminée par :

- la grosseur de l'aimant
- le nombre de spires de la bobine
- la tension de sortie
- la sensibilité de l'enregistreur

En général, nous avons adopté comme sensibilité la valeur de 0,3 mg par mm.

L'étalonnage facile à exécuter sur une telle balance est fait avant la mise en marche du four, puis en fin d'expérience. L'écart observé, en accord avec les résultats indiqués par une courbe à blanc, permet une correction aisée des tracés.

Le four à circulation d'eau peut monter jusqu'à 1000°C. La jaquette d'eau réduit le rayonnement et atténue ainsi les réactions thermiques sur l'équilibre de la balance. Le débit de l'eau de refroidissement est de l'ordre de 100 litres/heure.

La régulation du four se fait à l'aide d'un couple thermoélectrique logé dans le passage prévu au milieu du four. La tension aux bornes

du couple fournit le signal d'entrée à un régulateur ELNIK type REZ dont l'aiguille commande, par l'intermédiaire d'un palpage électrique, un relai de commutation qui permet l'enclenchement ou le déclenchement de l'alimentation du four.

En liaison avec le régulateur, un asservisseur électronique RF4 corrige les variations brutales de l'alimentation, dues aux temps morts de la régulation.

La montée linéaire en température est assurée par un programmeur, associé à un variac. L'appareil permet d'obtenir une gamme de vitesses de chauffage de 20 à 200 degrés/heure.

Quant à la thermobalance elle-même, elle est suffisamment connue pour qu'il soit utile d'en donner une description détaillée. Mentionnons cependant que le mât le long duquel se déplace le four a été remplacé par un mât de longueur plus grande. Le four peut ainsi être placé plus bas ce qui a pour effet, d'une part, d'éviter un échauffement des pièces métalliques fixées à la platine de la balance, échauffement qui se traduit toujours par une perturbation sur la courbe et, d'autre part, de pouvoir concevoir une enceinte de thermopésée assez haute pour que les rodages soient loin du four.

Le schéma de la balance équipée du tube laboratoire est représenté sur la figure n° 1.

La nacelle cylindrique de 20 mm de diamètre est suspendue au bout d'une tige de silice longue d'un mètre environ. Cette longueur est calculée pour que nacelle et couple de température  $C_T$  soient au centre du four. Un essai préliminaire a montré que la température reste constante dans une zone plus grande que celle correspondante aux déplacements de la nacelle.

La température de l'échantillon est mesurée par le thermocouple  $C_T$  en ATE et BTE. Il faut signaler que la température donnée par le thermocouple de régulation  $C_R$  n'est pas égale à celle de l'enceinte mesurée par  $C_T$  mais lui est inférieure d'environ 180° C. L'enregistrement de la courbe représentant la tension aux bornes de  $C_R$  en fonction du

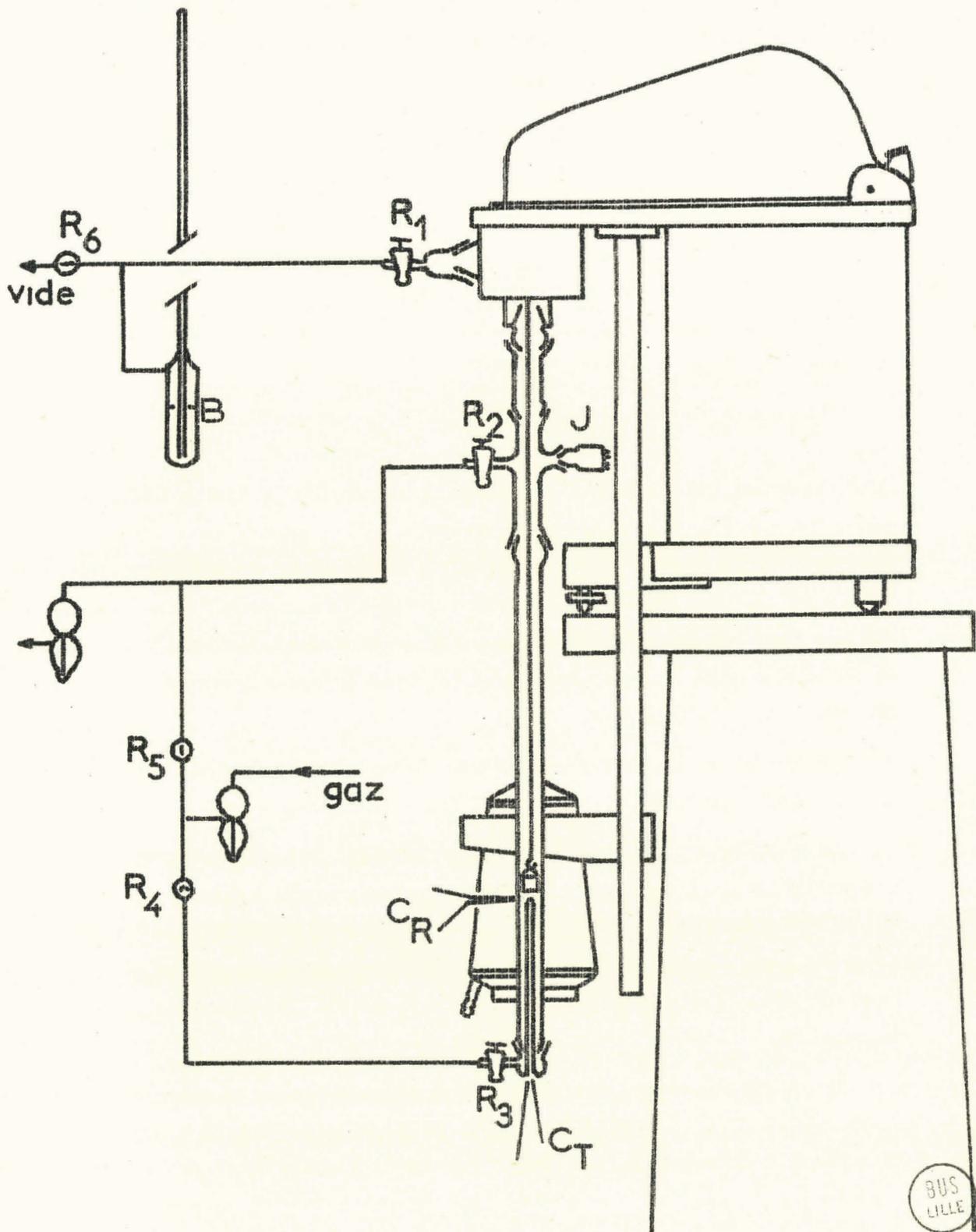


Fig. 1 - Thermobalance UGINE-EYRAUD : Schéma du montage.

temps détecte cependant les anomalies lors du chauffage.

Pour les opérations sous vide, une pompe à palettes à deux étages, avec piège à air liquide, crée un vide de  $10^{-3}$  mm de mercure dans l'enceinte de la balance. Pour obtenir une bonne étanchéité, il est nécessaire de bien appliquer la cloche sur le joint torique placé sur la platine en utilisant un étrier spécialement conçu. Le vide est mesuré par une jauge Pyrovac placée en J (voir figure 1). Un robinet à fuite réglable permet une légère rentrée d'air lors d'un travail sous un vide moins poussé.

Sous atmosphère imposée, une purge rapide de l'appareil s'obtient selon la technique expérimentale suivante : la nacelle étant en place, le vide est fait dans la balance par le robinet  $R_1$ , les robinets  $R_2$  et  $R_4$  étant fermés. (voir figure 1). Le robinet  $R_5$  resté ouvert assure l'évacuation directe du gaz. Le vide établi,  $R_6$  et  $R_5$  sont fermés. La lente ouverture de  $R_4$  permet de détendre le gaz, dont la rentrée dans tout l'appareil est observée par la montée du mercure dans le baromètre B.  $R_5$  est ouvert lorsque la pression atmosphérique est atteinte. L'opération est recommencée deux fois.  $R_1$  et  $R_5$  sont ensuite fermés et  $R_2$  ouvert ce qui assure un passage continu du gaz dans le tube laboratoire. Le débit contrôlé par des compte-bulles est réglé à une ou deux bulles par seconde. Il faut remarquer que le gaz doit circuler de bas en haut. Un sens opposé crée des courants de convection importants se traduisant par des oscillations de la nacelle, qui se répercutent sur la courbe enregistrée.

### 3 - Thermobalance à ressort

Cette balance du type MAC BAIN, dont le principe repose sur les variations d'allongement d'une spirale de quartz, présente l'intérêt de pouvoir être utilisée sous atmosphère corrosive, d'où son emploi pour nos études sous hydrogène sulfuré et gaz sulfureux.

Un dispositif optique permet d'enregistrer des déplacements du ressort sur un suiveur de spot SEFRAM. (7)

La spirale de quartz toujours très délicate à manipuler a été avantageusement remplacée par un ressort en acier inoxydable.

Les oscillations permanentes du ressort dues aux courants de convection se répercutent sur la courbe par un trait plus épais, mais ces phénomènes sont amortis si le débit gazeux est bien régulier, aussi a-t'on remplacé les compte-bulles par des plaques de verre fritté.

Si dans le cas du gaz sulfureux, il est impossible d'éliminer totalement les oscillations, les opérations sous hydrogène sulfuré ont donné, par contre, de très bons résultats, en le diluant dans de l'hydrogène qui assure une bonne conductibilité thermique.

### A N A L Y S E T H E R M I Q U E D I F F E R E N T I E L L E

L'analyse thermique différentielle (A. T. D.) consiste à mesurer la différence de température  $\Delta T$  entre deux substances chauffées dans des conditions identiques, l'une étant un composé inerte ne donnant aucune réaction, l'autre, la substance à analyser.

Le sens de la différence de température permet d'apprécier si une réaction repérée est exothermique ou endothermique.

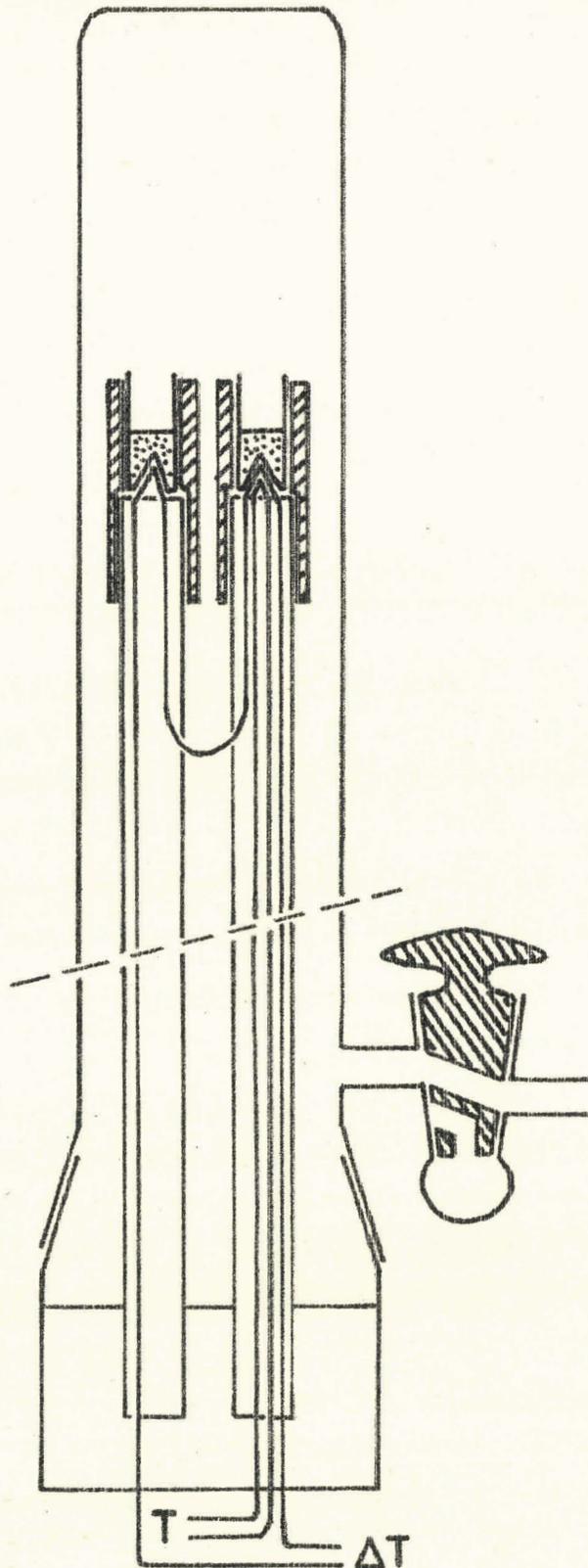
La technique est fort simple à mettre en oeuvre, mais la méthode se heurte à certaines difficultés :

- une variation très lente de la température est nécessaire pour atteindre l'équilibre à chaque instant, mais dans ces conditions la variation de  $\Delta T$  est étalée sur un temps trop long et ne permet pas une mesure précise.

De même, si la température croît rapidement, la brutale variation de  $\Delta T$  donne un pic qui ne correspond pas forcément à un phénomène d'équilibre.

Un juste milieu est donc à adopter.

- Pour réaliser une symétrie thermique (aucune dérive du zéro) il faut s'assurer que le corps de référence et l'échantillon ont le même comportement thermique (conductivité notamment).



BUS  
LILLE

Fig. 2 - A. T. D.: cellule de mesure.

- les masses de substances doivent être prises dans le rapport inverse des chaleurs spécifiques.

- l'existence de forces électromotrices parasites se traduit par l'apparition de courbes en dents de scie. Ces phénomènes s'expliquent par l'hétérogénéité du fil, due à un défaut à l'échelle microscopique, ou encore à un traitement particulier subi par le fil (torsion mécanique au cours de la manipulation et de la mise en place des couples). Un recuit prolongé efface, en général, ces défauts.

L'appareil entièrement construit au laboratoire, présente notamment l'avantage de pouvoir être utilisé sous atmosphère contrôlée et sous vide.

Il se compose essentiellement d'un four A.D.A.M.E.L. à régulation de température et d'une tête de mesure représentée sur la figure n° 2. L'étanchéité est assurée par le tube de silice T et par la couche de piscine qui maintient également les deux tubes support en réfractaires.

Les couples sont en fils ATE - BTE 5/10<sup>e</sup> des aciéries d'IMPHY. Ils donnent une réponse pratiquement linéaire et surtout possèdent une grande sensibilité de l'ordre de 60  $\mu$  v par degré. Sous azote, cependant ils se nitrurent et deviennent cassants dès 500°. Pour les opérations sous hydrogène sulfuré et sous gaz sulfureux ces fils sont remplacés par des couples en platine et platine rhodié moins sensibles, mais non corrodables.

Un galvanomètre enregistreur SEFRAM permet d'obtenir directement la courbe  $\Delta T$ . en fonction du temps.

L'échantillon de référence est de l'alumine soigneusement calcinée à 1300°C.

## ETUDES STATIQUES

Si la thermogravimétrie permet de définir en fonction de la température les différents stades de l'évolution d'un composé, les faibles

prises d'essai ne procurent pas suffisamment de produit pour des études ultérieures. De plus grosses quantités sont obtenues dans un four respectant exactement les conditions thermogravimétriques.

Lors d'un travail sous vide la nacelle est placée dans un tube de silice fermé à l'une de ses extrémités, l'autre étant reliée par l'intermédiaire d'un rodage et d'un robinet à une pompe à palettes.

Dans le cas d'opération sous atmosphère contrôlée le dispositif expérimental représenté sur la figure n° 3 nous a donné entière satisfaction : le schéma du haut montre le montage en cours d'expérience (nacelle dans le four) et celui du bas le tube laboratoire pendant la purge.

Suivant les positions des différents robinets il est aisé :

- de purger l'appareil après introduction de la nacelle, le tube étant hors du four. Les robinets  $R_2$  et  $R_3$  fermés, le gaz est évacué directement vers la hotte. Le vide contrôlé par le baromètre B, branché en dérivation sur le circuit, est fait à l'aide d'une pompe à palettes à un étage. Puis  $R_5$  et  $R_1$  sont fermés, et l'ouverture lente de  $R_2$  permet l'introduction du gaz. Lorsque la pression, suivie sur B, atteint la pression atmosphérique,  $R_1$  est à nouveau ouvert. L'opération est répétée deux fois.

- d'introduire le tube dans le four F à régulation de température, après fermeture de  $R_4$  et retrait du dispositif de pompage.

Si l'opération a lieu à température constante, le four est déjà porté à cette température.

- de rétablir le courant gazeux par fermeture de  $R_1$  et ouverture de  $R_3$  et  $R_4$ . Le débit est contrôlé à l'entrée et à la sortie par des compte-bulles.

- enfin de retirer le tube du four sans qu'il soit nécessaire d'arrêter le chauffage. Il suffit de fermer  $R_4$  et  $R_3$  et d'ouvrir  $R_1$ .

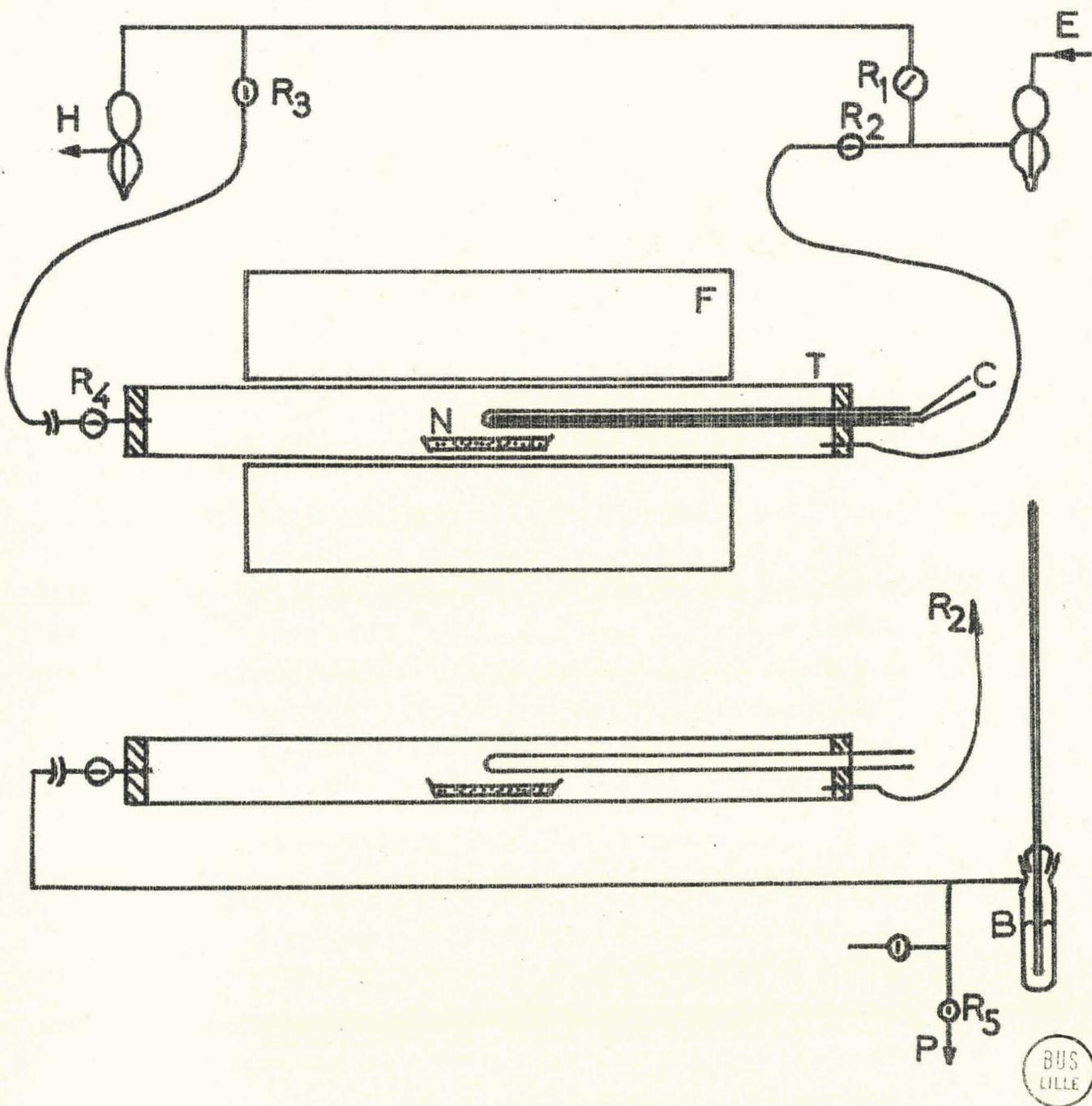


Fig. 3 - Etude statique. Schéma de l'appareil.

- |                                 |                    |   |                       |
|---------------------------------|--------------------|---|-----------------------|
| R <sub>1</sub> à R <sub>5</sub> | : robinets         | N | : nacelle             |
| F                               | : fours            | C | : thermocouple        |
| T                               | : tube laboratoire | B | : baromètre à mercure |
| E                               | : entrée des gaz   | P | : pompe à palettes    |
| H                               | : hotte            |   |                       |

## MESURES DES TENSIONS DE VAPEUR

Dans l'étude des hydrates, il est indispensable pour préciser les résultats de la thermogravimétrie et de l'analyse thermique différentielle, d'effectuer des mesures de tension de vapeur.

L'appareil utilisé a déjà été décrit. (4).

L'hydrate est introduit dans un ballon de 35 cm<sup>3</sup>, surmonté d'un manomètre à mercure. Un jeu de robinets et de rodages permet soit d'isoler le système de l'extérieur, soit d'y établir le vide à l'aide d'une pompe à palettes à deux étages.

Le vide, contrôlé par une jauge Pyrovac, est fait pendant un temps déterminé au dessus de la substance. L'ensemble est ensuite isolé et après 24 heures les pointés de dénivellation de mercure se lisent avec un cathétomètre au 1/20<sup>e</sup> de mm.

La température est maintenue constante en plongeant le ballon dans un thermostat à eau, réglé au 1/10<sup>e</sup> de degré. Cependant, afin de séparer deux hydrates présentant des tensions relativement voisines, nous avons amélioré nos conditions de travail en plaçant la partie de l'appareil non immergée dans une enceinte en plastique transparent, de température identique à celle du bain d'eau.

Pour des températures supérieures à 40°C, l'eau est supprimée. Tout l'appareil se trouve thermostaté dans un bain d'air. Des essais ont pu être effectués jusqu'à 90°C.

## SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

L'appareil utilisé est un spectrographe PERKIN - ELMER modèle 21 à double faisceau, équipé d'un prisme en chlorure de sodium qui permet d'explorer la région de 2 à 15 $\mu$ .

L'échantillon est préparé par mise en suspension dans des huiles "fluoroluble" pour l'intervalle 2 - 7,5  $\mu$ , puis "nujol" ou huile de paraffine au delà. Après une bonne homogénéisation, le mélange est disposé entre deux lames en chlorure de sodium dont l'écartement est réglé par des cales en plomb d'épaisseur déterminée.

### ANALYSE AUX RAYONS X

Le générateur de rayons X BEAUDOIN est monté avec une anticathode en cuivre. Les diagrammes de poudre ont été obtenus à l'aide d'une chambre du type GUINIER (chambre NONIUS) équipée d'un monochromateur à cristal courbe isolant la radiation  $K\alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ). Le domaine angulaire exploré est compris entre 0 et 40° .

L'échantillon, toujours finement broyé est placé sur son support entre deux bandes de ruban adhésif "scotch". Cette technique opératoire s'est avérée suffisante même dans le cas de produits s'oxydant ou s'hydratant facilement à l'air.

Les spectres de diffraction X se trouvent groupés en une seule planche à la fin du mémoire.

Les études sur monocristal (diagramme de LAUE ou méthode du cristal tournant) sont faites avec le goniomètre UNICAM.

### PURIFICATION DES GAZ

Tous les gaz utilisés ont été séchés sur du chlorure de calcium sec et de l'anhydride phosphorique.

L'hydrogène et l'azote ont été désoxygénés par passage à travers une colonne de cuivre activé chauffée vers 200°C. (4).

## METHODES ANALYTIQUES

Au cours de ce travail le vanadium apparaît sous forme de sulfate de vanadyle, d'oxydes ou de sulfures. Les méthodes analytiques comportent le dosage simultané des éléments V et S présents dans le sulfate de vanadyle ou le sulfure ou dans leurs produits de dégradation.

### DOSAGE DU SULFATE DE VANADYLE

Après dissolution, l'analyse porte sur l'ion sulfurique  $\text{SO}_4^-$  et sur le vanadium tétravalent. Cependant, pour la préparation du sulfate de vanadyle il est indispensable de rechercher la présence possible de vanadium pentavalent.

Dans ce paragraphe, nous indiquerons les modes opératoires utilisés pour doser :

- le soufre sous forme  $\text{SO}_4^-$
- le vanadium sous forme d'ion vanadyle
- le vanadium V
- le mélange vanadium IV et vanadium V.

#### 1 - Dosage de l'ion sulfate

A chaud, les ions sulfuriques sont précipités à l'état de sulfate de baryum, en milieu chlorhydrique, par une solution de chlorure de baryum à 5 %.

Les conditions d'une bonne précipitation sont :

- température voisine de 90°C.
- addition goutte à goutte de la solution de chlorure de baryum en quantité calculée.
- doux chauffage pendant une heure environ.

Après un repos de 24 heures, le précipité filtré est lavé minutieusement à l'eau bouillante puis calciné à 800°C.

La précision est de l'ordre de 0,3 %.

2 - Dosage du vanadium tétravalent.

Le vanadium tétravalent est oxydé à l'état de vanadium pentavalent par une solution de permanganate de potassium de titre connu. Dès pH 2 les sels de vanadyle commencent à s'oxyder à l'air, aussi vaut-il mieux opérer en milieu plus acide bien que la réaction soit plus lente. Après chauffage à 45 - 50°C le permanganate est ajouté jusqu'à apparition de la couleur caractéristique de l'ion  $MnO_4^-$ .

3 - Dosage du vanadium pentavalent

En milieu sulfurique et phosphorique et en présence de diphénylamine-sulfonate de baryum, le vanadium V est réduit en vanadium IV par le fer ferreux.

4 - Dosage d'un mélange de vanadium tétravalent et pentavalent

Le vanadium V est déterminé par réduction et le vanadium IV par oxydation.

Il est également facile de connaître le vanadium total : en effet, le zinc, en milieu sulfurique, transforme tout le vanadium en vanadium III et partiellement en vanadium II., qui peut être oxydé en vanadium III, par barbotage d'air pendant 5 minutes.

L'oxydation totale par le permanganate conduit au vanadium V.

## DOSAGE DES OXYDES DU VANADIUM

La méthode de choix est la transformation de l'oxyde à analyser en hémipentoxyde de vanadium  $V_2O_5$ , par calcination à l'air vers  $630^\circ C$ .

Il faut éviter une fusion de l'hémipentoxyde formé (point de fusion =  $658^\circ C$ ) qui conduit toujours à un oxyde moins riche en oxygène par suite du phénomène de rochage.

## DOSAGE DES SULFURES

L'oxydation par le brome et l'acide nitrique transforme intégralement le soufre à l'état d'ion sulfurique après un contact de 12 Heures. L'excès de brome est chassé par chauffage et l'acide nitrique est éliminé par l'acide chlorhydrique. Il faut prendre soin d'arrêter l'opération avant siccité pour éviter une destruction partielle du sulfate. Les ions sulfuriques sont ensuite précipités à l'état de sulfate de baryum.

Le vanadium est déterminé par calcination du sulfure à l'état d'hémipentoxyde de vanadium, terme final de l'oxydation comme nous le verrons par la suite.

CHAPITRE II

PREPARATIONS ET ETUDE

DES

HYDRATES DU SULFATE DE VANADYLE

La plupart des mémoires publiés sur le sulfate de vanadyle concernent surtout sa préparation. Ce n'est qu'en 1959, que ROCH (8) et DUCHEME (9) ont abordé par des mesures physiques l'étude de sa déshydratation.

Le produit de départ de toute préparation est l'hémipentoxyde de vanadium qui en solution sulfurique est réduit pour donner un sel neutre ou un sel acide.

En 1831, BERZELIUS (10) effectue la réduction par l'hydrogène sulfuré. La solution bleue obtenue est évaporée au bain de sable et le résidu, traité par l'alcool, fournit un sel de formule  $\text{VOSO}_4, 2 \text{H}_2\text{O}$ .

En 1876, GERLAND (11) et CROW (12) préfèrent l'addition d'acide sulfurique après concentration de la solution, et ils obtiennent ainsi le sel acide  $2 \text{VOSO}_4, \text{H}_2\text{SO}_4, x \text{H}_2\text{O}$  dont ils isolent les hydrates à 5 et 2  $\text{H}_2\text{O}$ .

GERLAND, par chauffage vers  $300^\circ\text{C}$  d'une solution de sulfate de vanadyle dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentré prépare  $\text{VOSO}_4$  anhydre. Ce sel par hydratation conduit au sulfate neutre à 5  $\text{H}_2\text{O}$ , qui chauffé à  $100^\circ\text{C}$  se transforme par perte d'eau en hémitrihydrate. Par évaporation d'une solution du sel anhydre dans l'acide sulfurique concentré, il obtient une masse sirupeuse qui reprise par l'eau et l'alcool aboutit à des cristaux bleus correspondant au sulfate neutre à 3,5  $\text{H}_2\text{O}$ . Celui-ci abandonné à l'air absorbe de l'eau pour devenir une masse visqueuse de formule  $\text{VOSO}_4, 6,5 \text{H}_2\text{O}$ .

Pour CROW, un sel acide traité par l'alcool conduit, après passage par l'hydrate neutre à 3,5  $\text{H}_2\text{O}$ , au sel isolé par BERZELIUS. Ce résultat lui fait supposer qu'en réalité BERZELIUS a préparé un sel acide qui,

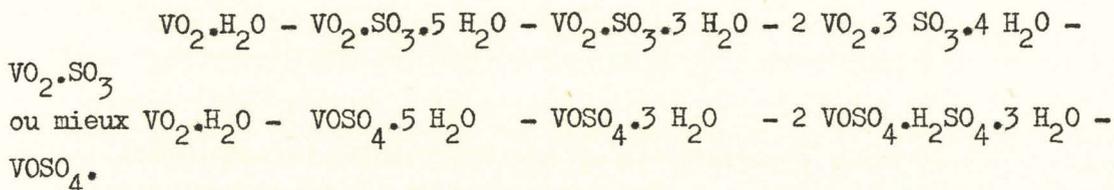
sous l'action de l'alcool, donne le dihydrate.

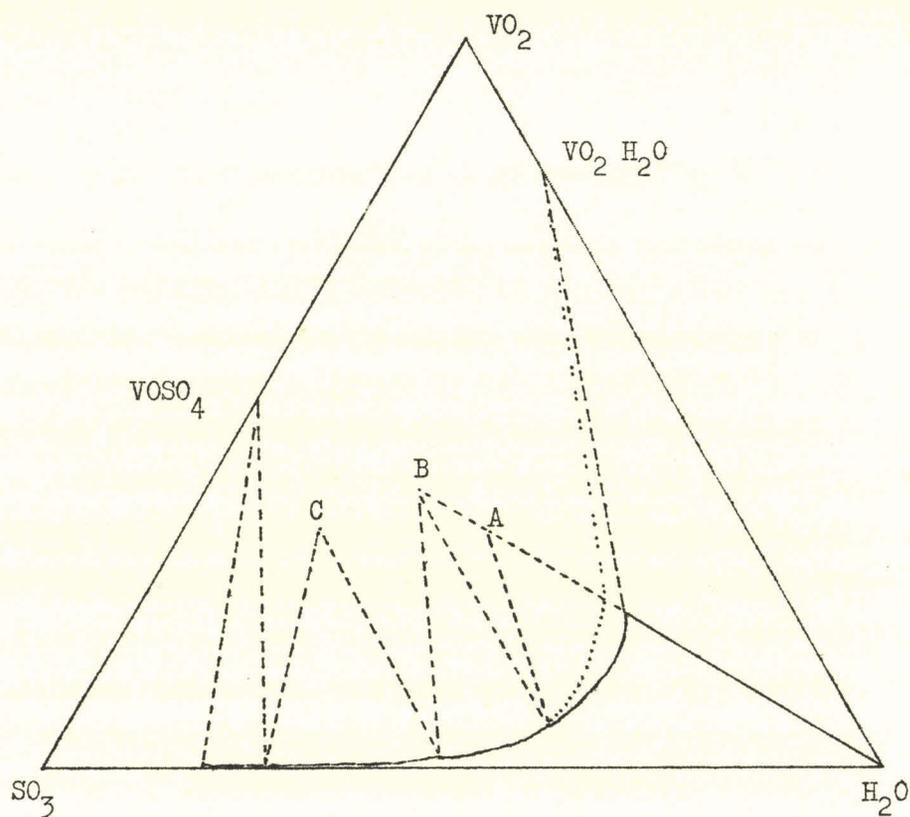
Dans un article paru en 1903, KOPPEL et BEHRENDT (13) font une mise au point en remarquant que la réduction d'une solution sulfurique d'hémipentoxyle de vanadium contenant moins de 3 molécules d'acide pour une molécule d'oxyde conduit toujours à un sel neutre. A partir de cette constatation, les auteurs ont pu confirmer l'existence des hydrates à 6,5 - 5 - 3,5 - 2 - et 1,5 H<sub>2</sub>O déjà signalés. Par évaporation jusqu'à siccité d'une solution de sulfate de vanadyle neutre, ils préparent de plus les hydrates à 3,5 - 3 - 2,5 - 1,5 - et 1 H<sub>2</sub>O en opérant aux températures respectives de 80, 90, 100, 125 et 150°C.

NEUMANN (14) en 1933 pour son étude sur le sulfate anhydre est amené à le préparer pur, en reprenant les résultats de GERLAND et de BEHRENDT, c'est-à-dire en chauffant un sel acide vers 300°C.

Il nous semble intéressant de noter ce passage du sel acide au sel neutre.

L'étude du système ternaire VO<sub>2</sub> - SO<sub>3</sub> - H<sub>2</sub>O a été établie par ROHRER - LANFORD et KIEHL (15) en 1942 pour la température de 30°C. Le diagramme de solubilité reproduit ci-dessous fait apparaître les cinq phases solides stables :





- A :  $\text{VO}_2 \text{ SO}_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$
- B :  $\text{VO}_2 \text{ SO}_3 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$
- C :  $2 \text{ VO}_2 \cdot 3 \text{ SO}_3 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$

En 1956, QNOSOVA (16) préfère partir d'anhydride vanadique fraîchement précipité par action d'acide sur une solution chaude de métavanadate d'ammonium. La suspension de cet anhydride colloïdal dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  étendu est réduite par  $\text{SO}_2$  à chaud. Après réduction, l'évaporation est poussée jusqu'à cristallisation. Les cristaux lavés, et séchés, sous vide, répondent à la formule  $\text{VOSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ .

ROCH par des mesures de résonance paramagnétique électronique a indiqué la nature des produits de décomposition du sulfate de vanadyle anhydre.

DUCHENE en utilisant une thermobalance à ressort du type MAC BAIN a laquelle il a adapté un autosuiveur, établit une courbe thermopondérale pour un programme de chauffe de 180 degrés/heure : il indique la formation des hydrates à 3 et 1 H<sub>2</sub>O avant l'obtention du sel anhydre.

L'ensemble de ces données bibliographiques mentionne l'existence de neuf hydrates. Cependant, loin de vouloir mettre en doute ces résultats, les techniques opératoires rendent les préparations peu reproductibles : l'évaporation à une température donnée n'exclue pas la possibilité d'une surchauffe et par suite d'une dégradation locale. Il est probable que certains hydrates mentionnés ne sont en réalité que des mélanges.

En dehors des travaux de ROCH et DUCHENE aucune mesure physique n'a été faite sur le sulfate de vanadyle.

Actuellement, si la réduction de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en milieu sulfurique permet bien de cristalliser un sel neutre ou acide il semble difficile d'indiquer à priori la nature du précipité.

L'influence de la valeur du rapport V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a été abordée par BEHRENDT, mais rien de plus n'est indiqué quant à la manière même de conduire la cristallisation.

Ce chapitre définit d'une part les modalités rigoureuses de préparation et, d'autre part, précise les degrés d'hydratation du sulfate de vanadyle.

## P R E P A R A T I O N S

Toutes les préparations sont effectuées par réduction d'une solution sulfurique d'hémipentoxyde de vanadium, lui-même obtenu par calcination du métavanadate d'ammonium.

Pour sa purification, le métavanadate d'ammonium du commerce est dissous dans l'eau chaude puis précipité par une solution saturée de chlorure d'ammonium après addition d'ammoniaque. Cette opération effectuée trois fois donne un produit qui par décomposition vers 600°C dans l'oxygène, conduit à l'hémipentoxyde de vanadium extrêmement pur. Il faut éviter, lors de ce chauffage, une fusion de l'oxyde qui perd alors de l'oxygène par phénomène de rochage.

Le passage du vanadium pentavalent au vanadium tétravalent peut se faire par l'emploi de nombreux agents. Indiquons, par exemple, l'acide acétique, l'acide iodhydrique (17). Certains, comme le chlorhydrate d'hydroxylamine sont trop chers, d'autres comme le glucose et l'alcool sont peu actifs pour être employés couramment. L'électrolyse et la réduction photochimique (18) permettent également d'atteindre le stade du vanadium IV.

Il faut aussi éviter le choix de réducteurs trop énergiques qui conduisent à une valence inférieure à celle désirée, tel le zinc en milieu sulfurique qui, en plus, présente l'inconvénient d'être difficilement éliminé du produit final.

Les réducteurs les plus courants sont le gaz sulfureux et l'hydrogène sulfuré. Cependant la réduction par  $H_2S$  laisse un dépôt de soufre qui risque, à chaud, de réduire le vanadium IV en vanadium III.

Le gaz sulfureux nous a paru être le meilleur agent : il conduit uniquement au vanadium tétravalent et une simple ébullition en chasse facilement l'excès. (Le gaz utilisé provient d'une bouteille de  $\text{SO}_2$  liquide).

#### PREPARATION DE L'HEXAHYDRATE

Il s'obtient par réduction à l'anhydride sulfureux d'une solution sulfurique d'hémipentoxyde de vanadium, renfermant une quantité équimoléculaire de  $\text{V}_2\text{O}_5$  et de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . En fait, une molécule d'oxyde utilise deux molécules d'acide, mais il faut tenir compte de la molécule de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  qui prend naissance au cours de la réduction.

Dans un erlenmeyer de  $800 \text{ cm}^3$ , on introduit  $18,2 \text{ g}$  ( $1/10^{\text{ème}}$  de molécule) d'hémipentoxyde de vanadium fraîchement préparé, puis  $200 \text{ cm}^3$  d'eau et  $20 \text{ cm}^3$  d'acide sulfurique  $10 \text{ N}$  ( $1/10^{\text{ème}}$  de molécule). Deux tubulures assurent d'une part, l'arrivée du gaz qui barbote dans la solution et d'autre part l'évacuation de l'excès vers la hotte. La réaction commencée à froid est continuée vers  $80^\circ\text{C}$ . Le courant gazeux est arrêté quand tout l'oxyde a disparu et l'excès de réducteur est chassé par simple chauffage.

Après filtration sur verre fritté n° 3 la solution peut être concentrée jusqu'à consistance sirupeuse sans subir de prise en masse. Des agglomérats de cristaux bleu marine apparaissent au bout de 3 à 4 jours. Ils sont broyés, lavés à l'eau distillée, séchés à l'air.

L'analyse par dosage du vanadium et du soufre montre que tout le vanadium est au degré d'oxydation + 4. L'eau est déterminée par différence. Les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessous montre qu'il s'agit de l'hexahydrate  $\text{VOSO}_4, 6 \text{ H}_2\text{O}$ , non encore signalé.

	V	S	$\text{H}_2\text{O}$
% Trouvés	18,8	11,83	40,0
% Théoriques dans $\text{VOSO}_4, 6 \text{ H}_2\text{O}$	18,85	11,80	39,90

Remarque : Au cours de nos préparations, nous avons observé qu'en réalité l'héniptoxyde en suspension dans l'acide sulfurique donne par réduction le bioxyde de vanadium  $V_2O_4$  qui sous l'action de l'acide est transformé en ion vanadyle. Ces résultats confirment d'ailleurs les travaux de CARTILLIER (19).

La préparation menée dans les mêmes conditions conduit encore à l'hydrate précédent le rapport initial  $H_2SO_4/V_2O_5$  est égal à 2.

L'hexahydrate  $VOSO_4 \cdot 6 H_2O$  peut comme nous le verrons dans la suite de notre travail être également obtenu :

d'une part : par recristallisation du trihydrate ou d'un mélange de sel acide et de sel neutre.

d'autre part : par réhydratation du sel anhydre ou d'un hydrate inférieur.

Cet hexahydrate est extrêmement soluble dans l'eau : 115 g dans 100 g de solution à 19°8 ; il donne facilement une solution sursaturée.

#### PREPARATION DU PENTAHYDRATE

En nous basant sur le diagramme ternaire  $VO_2-SO_3-H_2O$  établi par ROHRER LANDFORD et KIEHL (15), à la température de 30°C, nous avons examiné la possibilité de faire cristalliser le pentahydrate du sulfate de vanadyle.

La solution concentrée obtenue dans les mêmes conditions que pour la préparation de l'hexahydrate est abandonnée non plus à la température ordinaire mais dans un thermostat réglé à 30°C.

Des cristaux bleu marine de forme sensiblement rectangulaire apparaissent au bout d'une semaine.

Les résultats de l'analyse de ces cristaux rassemblés dans le

tableau ci-dessous, montrent qu'il s'agit du pentahydrate du sulfate de vanadyle  $\text{VOSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$ .

	V	S	$\text{H}_2\text{O}$
% Trouvés	20,20	12,68	35,70
% Théoriques dans $\text{VOSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$	20,15	12,65	35,60

Il faut signaler, cependant, que ce sel se transforme par hydratation à l'air en hexahydrate. Il s'obtient difficilement pur, car, des cristaux d'hexahydrate prennent facilement naissance au sein de la solution.

#### PREPARATION DU TRIHYDRATE

Dès que le rapport acide/oxyde dépasse 3, il n'est plus possible d'opérer la cristallisation suivant la méthode indiquée dans la préparation de l'hexahydrate. Par exemple pour des valeurs comprises entre 4 et 10, la réduction peut être totale à froid contrairement au cas précédent.

Après élimination du gaz sulfureux, la manière d'effectuer la concentration permet d'aboutir soit à un sel acide soit à un sel neutre.

#### 1 - Préparation d'un sulfate de vanadyle acide

Si l'on pousse assez loin l'évaporation, il y a prise en masse, contrairement au cas où le rapport  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{V}_2\text{O}_5$  à la valeur 2 et même 3.

Si l'on pousse assez loin l'éva-

Après filtration, on obtient une masse bleu clair hygroscopique. L'analyse confirme la présence du sel acide signalé dans la littérature :  $2 \text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Cependant, suivant cette méthode il est difficile de l'obtenir pur et exempt du sulfate de vanadyle trihydraté. Un lavage à l'eau le transforme en trihydrate neutre comme le confirment les analyses chimique et cristallographique.

Signalons que cette technique de préparation est celle indiquée par BERZELIUS. Un lavage à l'alcool du sel acide lui a permis d'isoler le dihydrate neutre.

Cependant, une déshydratation à l'alcool conduit toujours à un sel présentant le spectre X du trihydrate du sulfate de vanadyle.

Le sulfate acide obtenu est très hygroscopique, il donne à l'air une solution saturée qui laisse déposer des cristaux de sulfate de vanadyle hexahydraté.

2 - Préparation du trihydrate du sulfate de vanadyle.

Dans ce cas,  
la concen-

tration est arrêtée avant la prise en masse. Dans la solution obtenue, au bout de quelques jours, un précipité microcristallin bleu clair apparaît. Après filtration, un lavage important laisse un produit dont l'analyse confirme qu'il s'agit du trihydrate du sulfate de vanadyle.

Les résultats sont indiqués ci-dessous.

	V	S	H <sub>2</sub> O
% Trouvés	23,55	14,80	25,00
% Théoriques dans $\text{VO}_2\text{SO}_4, 3 \text{H}_2\text{O}$	23,55	14,75	24,90

Si la filtration est suivie d'un simple lavage, l'analyse indique toujours la présence de 4 à 10 % de soufre en excès par rapport au vanadium présent. Le cliché X du produit est pourtant identique à celui du trihydrate. Un lavage plus complet permet d'obtenir un composé stoechiométrique.

Nous indiquerons dans l'étude thermogravimétrique les différences, observées sur les courbes, d'un produit lavé normalement et d'un produit lavé abondamment.

L'excès d'acide peut provenir soit de la présence de sulfate de vanadyle acide, soit aussi d'une absorption d'acide sur le précipité toujours microcristallin.

#### Recristallisation du trihydrate

Après dissolution du trihydrate dans l'eau,

la solution obtenue est concentrée par chauffage. Il n'y a plus de prise en masse, et l'évaporation peut être continuée jusqu'à consistance sirupeuse. L'examen du sel qui prend naissance au bout de 3 à 4 jours révèle qu'il s'agit de l'hexahydrate du sulfate de vanadyle.

La recristallisation du trihydrate ne redonne donc pas le trihydrate mais conduit à l'hexahydrate.

#### Obtention de cristaux de sulfate de vanadyle trihydraté

Le trihydrate se présente généralement sous forme d'une poudre microcristalline bleu clair. Cependant, au cours de nos essais de préparation nous avons constaté que dans les conditions suivantes des cristaux du trihydrate pouvaient se former :

Une solution contenant dix molécules d'acide pour une molécule d'héni-pentoxyde est réduite par le gaz sulfureux. Après filtration et très légère concentration, elle est abandonnée dans une enceinte thermostatée à 30°C. Au bout de trois mois nous constatons l'existence de cristaux dont les dimensions sont de l'ordre du millimètre. Les analyses chimiques et

cristallographique confirment qu'il s'agit du sulfate à trois molécules d'eau.

Ces cristaux nous ont permis d'effectuer l'étude cristallographique du trihydrate par les méthodes de LAUE et du cristal tournant.

En résumé, nous définissons les conditions opératoires qui, adaptées aux différentes valeurs du rapport acide sulfurique/héni-pentaoxyde de vanadium, permettent d'isoler les hexa, penta et trihydrates du sulfate de vanadyle.

Nous avons également précisé que le sel acide qui précipite à chaque fois qu'il y a prise en masse, est détruit par lavage à l'eau avec formation du sel neutre trihydraté.

D'une façon générale, pour des rapports acide/oxyde voisins de 4 il n'est pas rare d'obtenir par cristallisation lente un mélange d'hexahydrate et trihydrate. L'analyse d'un tel mélange fait apparaître un degré d'hydratation de l'ordre de 4,5 qu'il ne faut pas attribuer au mélange des deux hydrates voisins à 4 et 5 H<sub>2</sub>O.

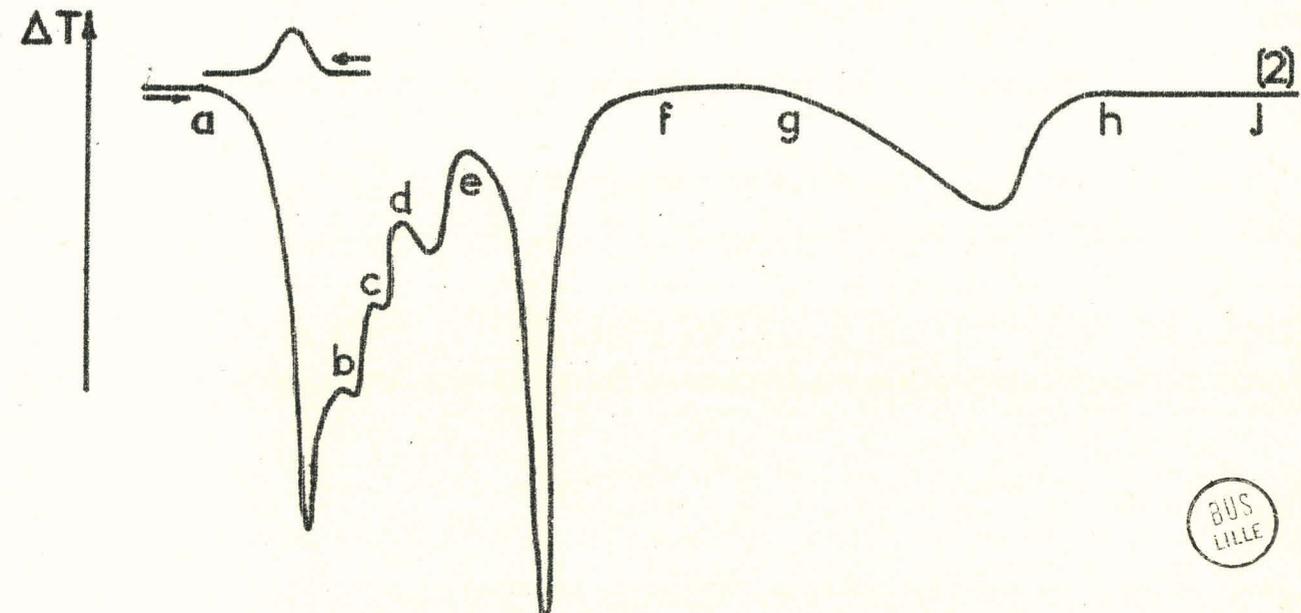
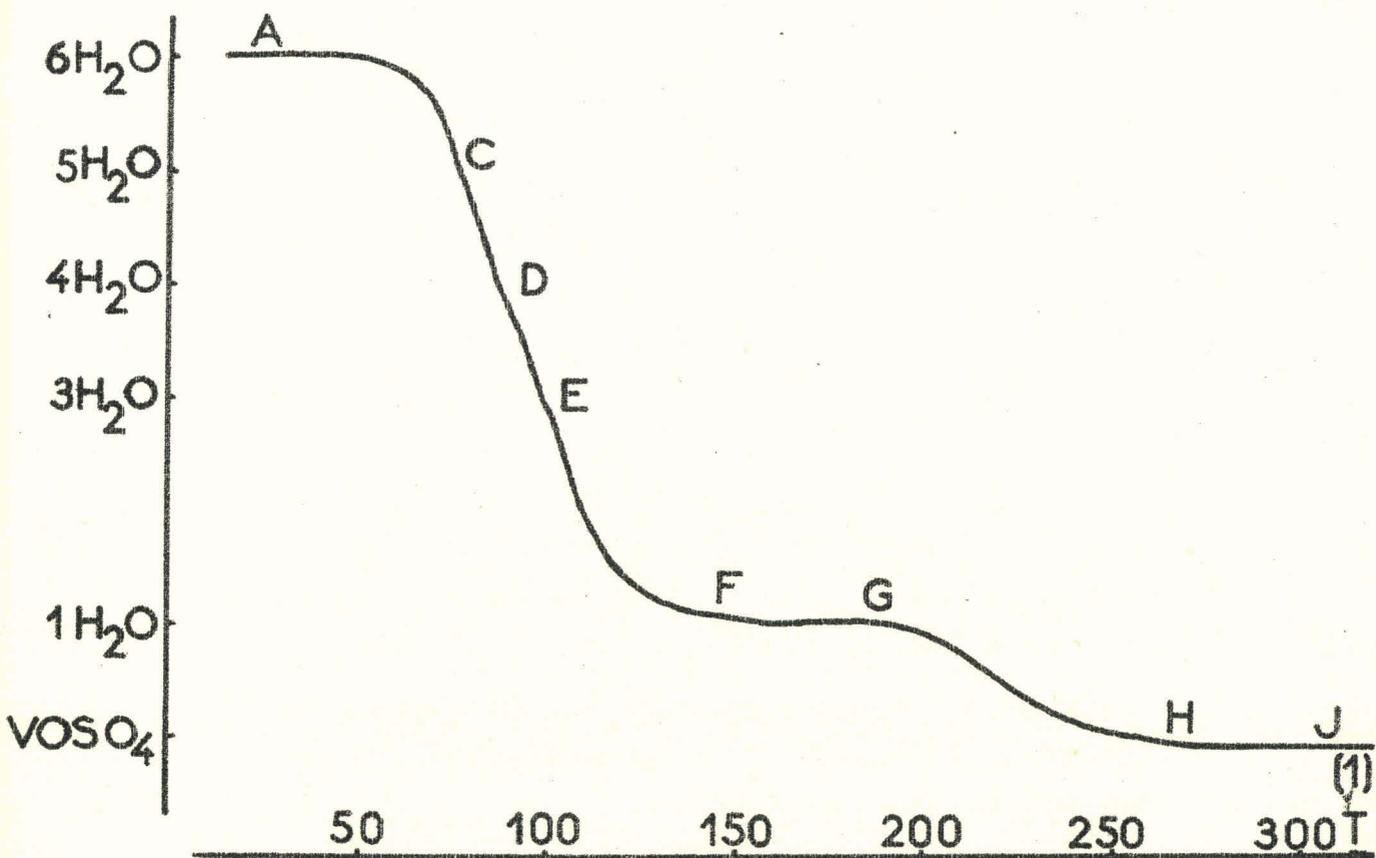


Fig. 4 - Déshydratation de  $\text{VOSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

BUS  
LILLE

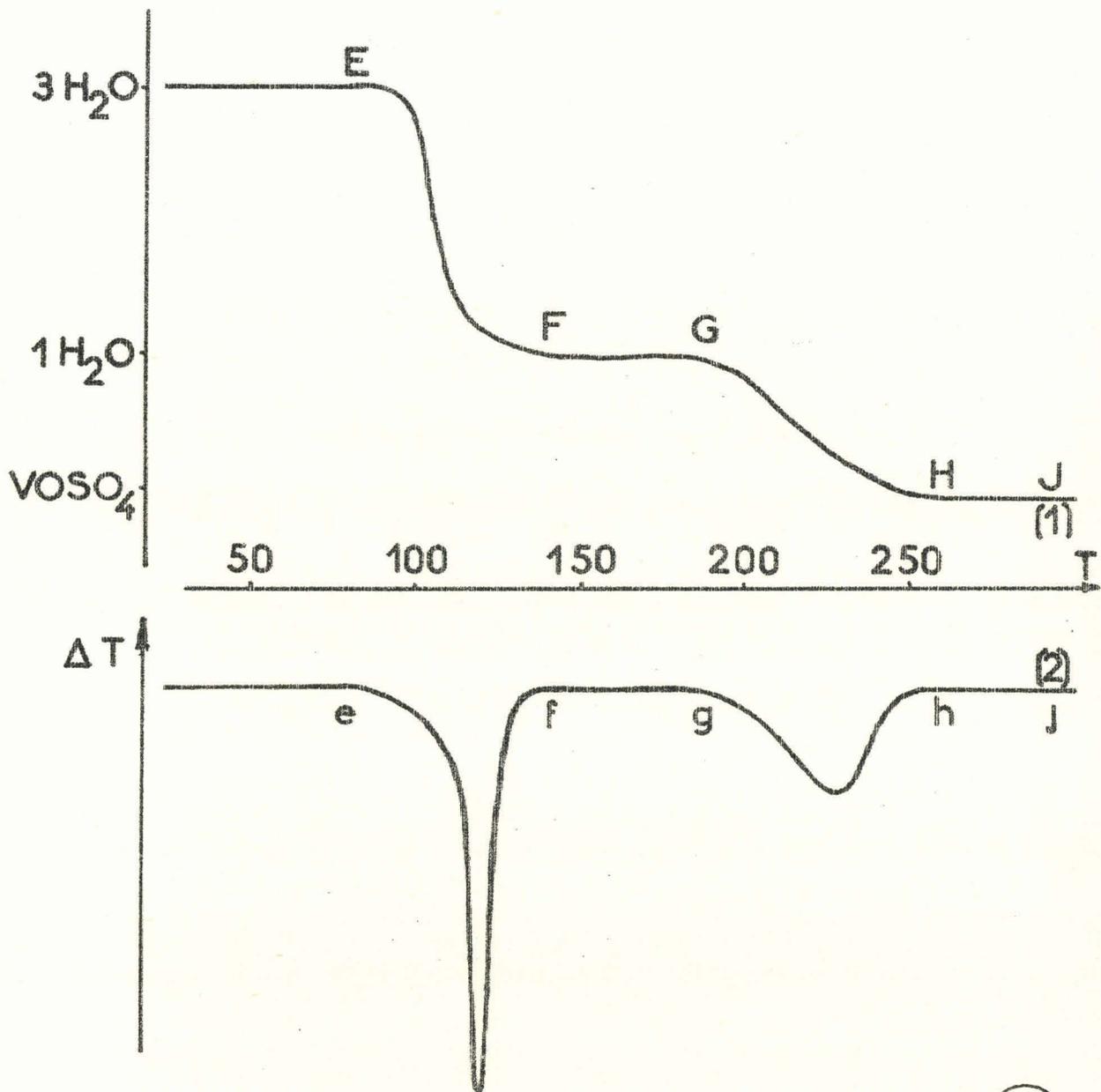


Fig. 5 - Déshydratation de  $\text{VOSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Le trihydrate stable jusqu'à la température 93°C conduit directement au monohydrate. L'analyse thermique différentielle (courbe 2) le confirme : existence d'un seul pic  $\epsilon_f$  qui doit donc être attribué au passage du trihydrate au monohydrate suivant la réaction



2 - Interprétation des phénomènes endothermiques  $\epsilon_d$  et  $\epsilon_e$  : déshydratation du pentahydrate  $\text{VOSO}_4, 5 \text{H}_2\text{O}$ .

Ce sel, préparé comme nous l'avons indiqué, est également caractérisé par son spectre X (cliché n° 2).

Sur la courbe thermopondérale (courbe 1 - figure 6) les paliers FG et HJ indiquent l'existence du sulfate monohydraté et du sel anhydre déjà signalés.

L'A.T.D. révèle deux pics supplémentaires  $\epsilon_d$  et  $\epsilon_e$ , non encore identifiés.

L'examen de la courbe 1 fait apparaître un nouveau palier E'E entre 80 et 93°C. D'après la perte d'eau et l'analyse il correspond au sulfate trihydraté. Le cliché X le confirme. Sur cette même courbe, il est facile de déceler un changement de pente très net dans le départ de l'eau, juste entre les hydrates à cinq et trois  $\text{H}_2\text{O}$ . Sa position permet de dire qu'il marque l'existence de l'hydrate intermédiaire à 4  $\text{H}_2\text{O}$ .

Le phénomène  $\epsilon_d$  ne peut donc que traduire le passage



Dès lors l'explication du pic  $\epsilon_e$  est aisée : il manifeste la réaction



Si l'on arrête la déshydratation en D et que l'on examine aux rayons X le produit obtenu il présente un cliché différent de celui du 3 ou du 5 : c'est le spectre du tétrahydrate (cliché n° 3). En réalité il est extrêmement difficile d'isoler ce sel pur même en prenant de grandes précautions ; il est toujours plus ou moins souillé de 3 H<sub>2</sub>O ou de 5 H<sub>2</sub>O, plus stables que lui.

### 3 - Interprétation des phénomènes endothermiques ab et bc.

La courbe 1 de la figure 4 présente un léger point anguleux en C. Le spectre X du composé formé en C ou prélevé après le phénomène endothermique bc de la courbe 2 est le même que celui du pentahydrate. Le point C marque donc le passage par le pentahydrate. Il reste encore à expliquer lequel des deux pics ab ou bc correspond à cette transformation.

Examinons à l'analyse thermique différentielle un sel de formule VOSO<sub>4</sub>, 5,5 H<sub>2</sub>O préparé par déshydratation lente et contrôlée de l'hexahydrate : la courbe 2 sur la figure 7 ne manifeste presque plus le phénomène ab à 56 - 57°C, mais présente encore d'une façon extrêmement nette le pic bc. Un cliché X confirme l'existence du pentahydrate en c. Le phénomène bc caractérise donc l'évolution de l'hexahydrate selon :



Le phénomène ab fortement endothermique à 56 - 57°C traduit la fusion aqueuse de l'hydrate à 6 H<sub>2</sub>O : autrement dit l'hydrate fond dans l'eau présente dans le milieu réactionnel et provenant d'un début de déshydratation du 6 H<sub>2</sub>O. Ce phénomène est réversible si l'on prend soin d'arrêter le chauffage après la fusion afin d'éviter la perte d'eau.

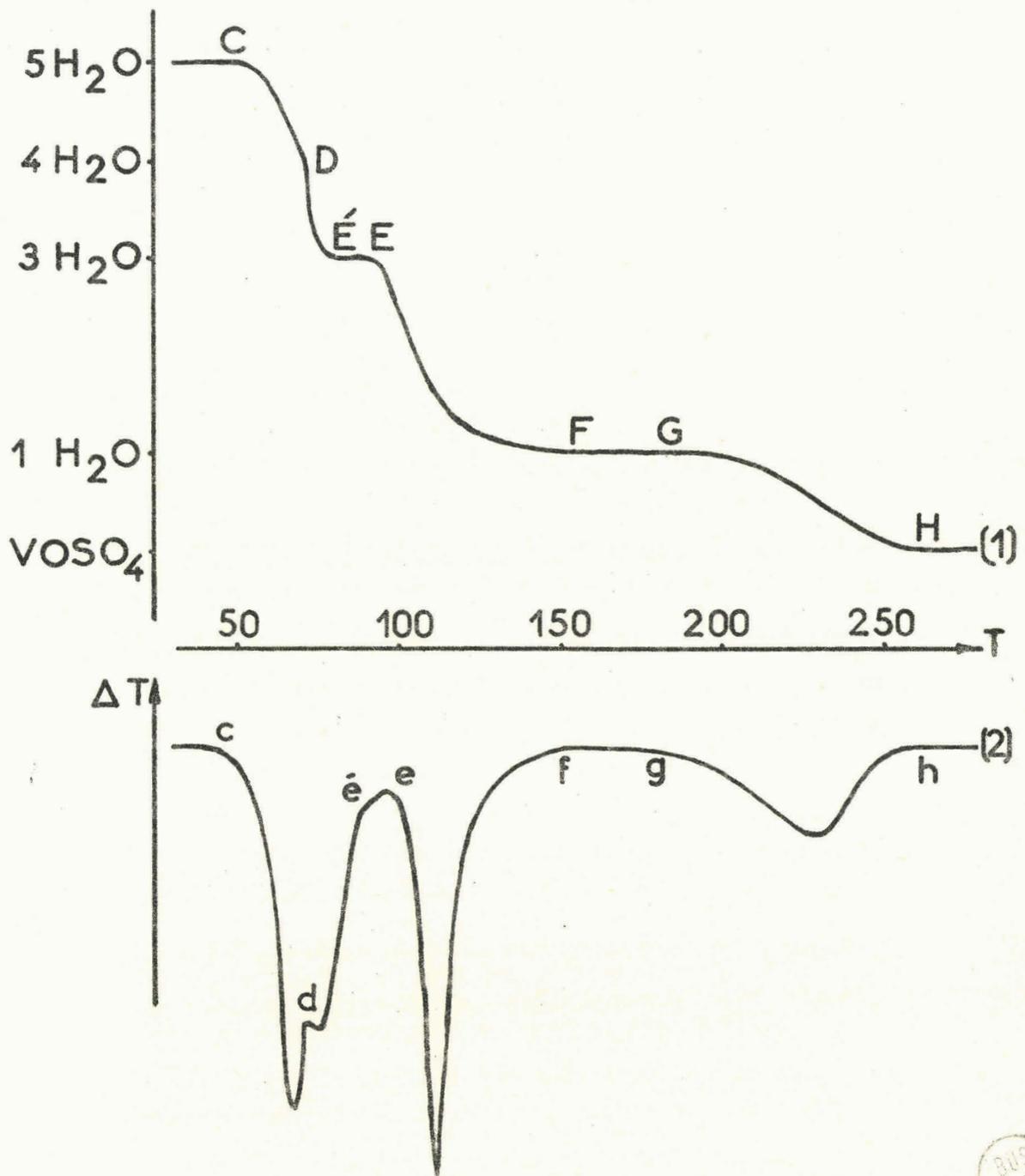


Fig. 6 - Déshydratation de  $\text{VOSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

BUS  
LILLE

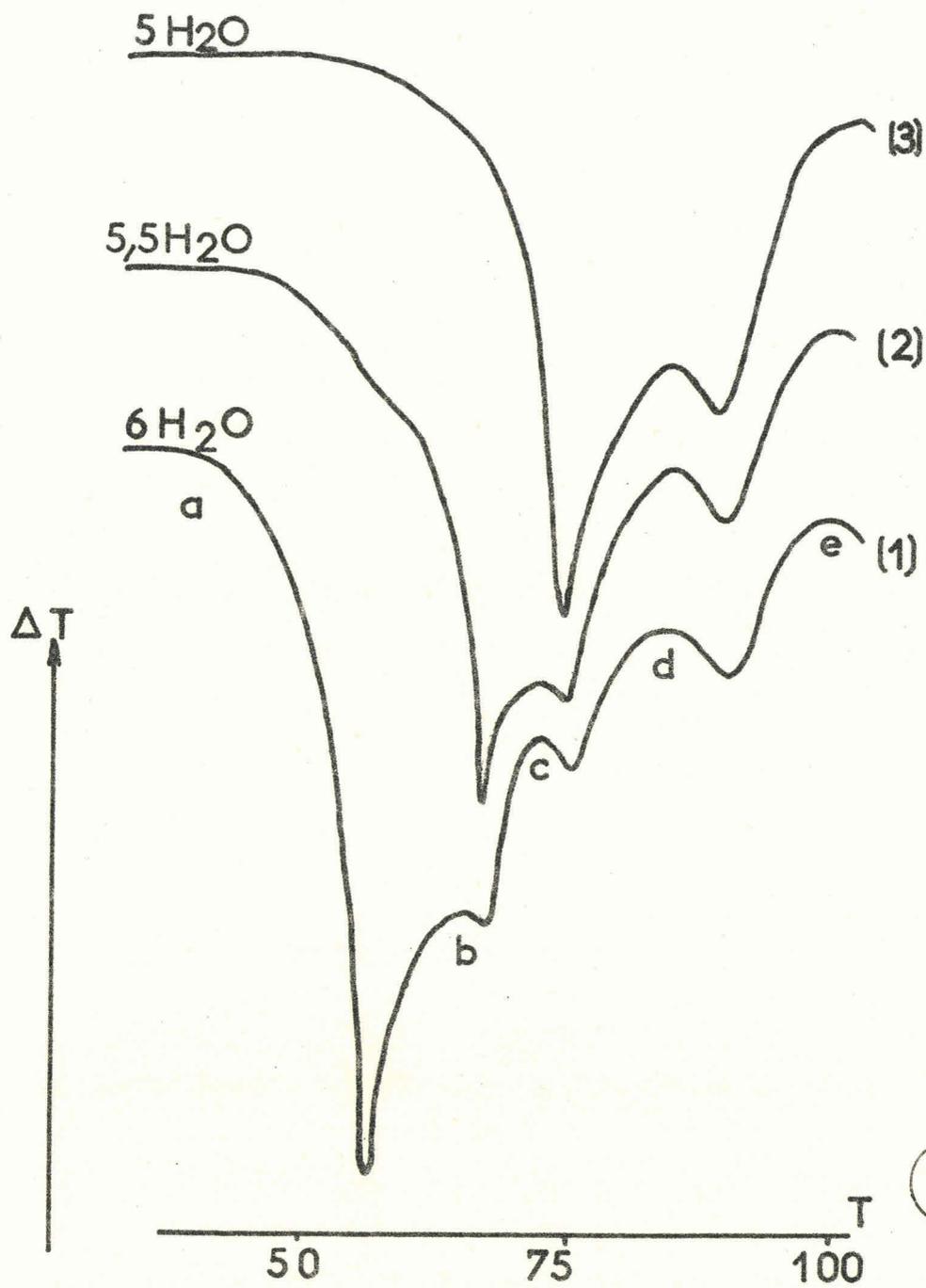
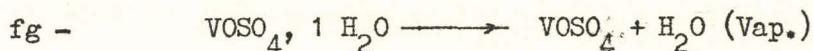
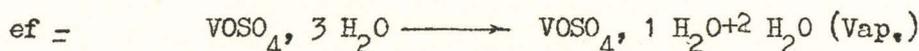
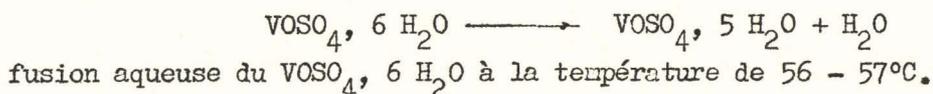


Fig. 7 -

La déshydratation se fait donc par les différentes étapes marquées sur les courbes d'analyse thermique différentielle par les phénomènes suivants :

ab - Début de la décomposition.



Cependant lors de la déshydratation de l'hexahydrate il y a un important départ d'eau, qui masque en partie la formation des paliers correspondant au domaine de stabilité des différents hydrates inférieurs. La fusion aqueuse crée également des perturbations puisque d'une part, une fraction de la transformation du sel hexahydraté en sel pentahydraté se fait à l'état liquide, et que d'autre part, il peut y avoir apparition, sur les courbes d'analyse thermique différentielle, de pics attribuables à une dissymétrie thermique créée par la fusion aqueuse et le départ d'eau.

Par contre, les courbes sont plus caractéristiques en partant d'un hydrate moins riche : le palier correspondant au domaine de stabilité du 3 H<sub>2</sub>O apparaît nettement, de même les hydrates intermédiaires trop instables pour se former entièrement avant de commencer à se décomposer, sont mieux mis en évidence.

#### Influence de la vitesse de chauffe sur la déshydratation

Il est reconnu qu'un chauffage lent rapproche des conditions d'équilibre et fait apparaître plus nettement les transformations.

Nous avons dans notre étude examiner l'influence de plusieurs vitesses de chauffage sur la déshydratation. La figure 8 représente les courbes thermogravimétriques obtenues pour des programmes de chauffe de 150, 75 et 34 degrés/heure (courbe 1 - 2 - 3) à partir d'une masse de 100 ng d'hexahydrate.

Les stades intermédiaires ne sont bien visibles que pour une déshydratation à 34 degrés/heure. Dans les autres cas l'hydrate se décompose dès sa formation si bien que la perte d'eau est continue.

#### Influence de la quantité de produit à déshydrater.

L'examen de certaines courbes peut laisser supposer la présence d'un hydrate supplémentaire stable manifesté par un palier bien net.

Cependant, l'existence de ce palier n'apparaît qu'à partir d'une certaine quantité de produit. Il faut, en effet, pour les creusets adoptés dans notre étude une masse supérieure à 120 ng pour avoir le phénomène. La position de ce palier n'est pas fixe dans l'échelle des masses : elle dépend uniquement de la température, le palier apparaît vers 80° pour se terminer à 120°C.

Il est dû à une recristallisation en surface et formation d'une croûte superficielle qui ralentit considérablement le départ d'eau non totalement éliminée à 80°C. Ceci se manifeste sur une courbe d'analyse thermique différentielle, d'abord, par la disparition à partir de 80°C du phénomène endothermique correspondant à la déshydratation alors que celle-ci n'est pas terminée, puis, par l'apparition à partir de 120°C d'un brusque pic endothermique dû au départ abondant de l'eau retenue.

L'interprétation d'une telle courbe, comme d'ailleurs celle de l'analyse thermopondérale, est très délicate, voir même impossible,

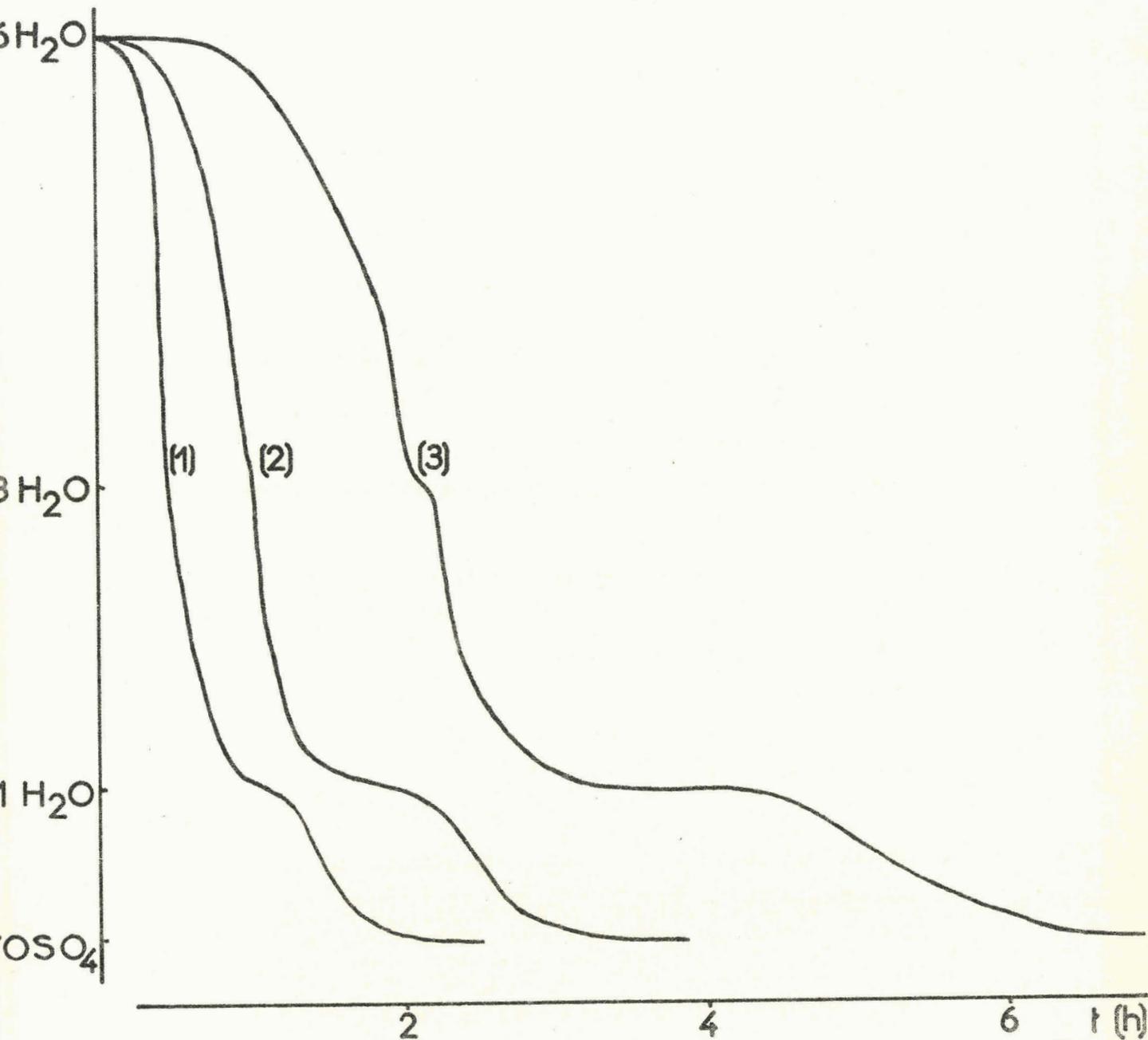
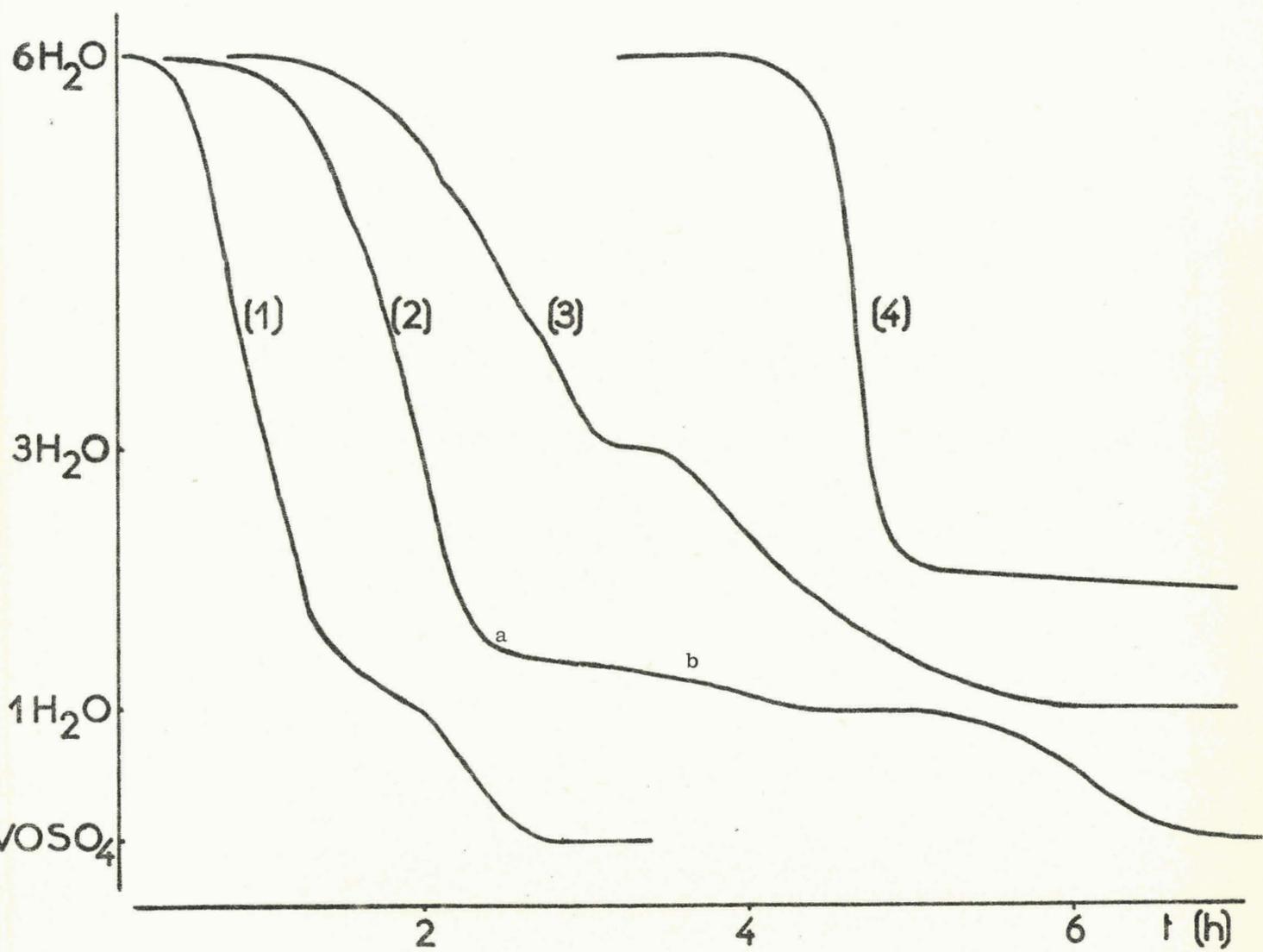


Fig. 8 - Vitesse de chauffe et déshydratation.





BUS  
LILLE

Fig. 9 - Recristallisation en surface. Influence du programme de chauffe.

puisque, dès la fusion aqueuse l'ensemble du produit devient liquide ce qui masque ou empêche toute transformation.

Il est normal de ne pas observer ce phénomène de recristallisation si l'on prend soin d'éviter le stade de la fusion aqueuse. C'est ce que l'on remarque sur la figure 9 qui représente les courbes de déshydratation dans le cas d'un poids de départ de 1 millimole pour des programmes de chauffe de 75 - 34 et 18 degrés/heure. (courbes 1 - 2 - 3 respectivement). Si dans les deux premiers cas on observe ce faux palier ab, il n'existe plus dans la courbe à 18 degrés/heure où l'hexahydrate est totalement transformé en hydrate inférieur quand la température de 56° est atteinte. Il n'y a alors plus fusion aqueuse et la déshydratation est normale. Pour la température constante de 80°C (courbe 4), dès la formation de la croûte superficielle le faux palier se forme et se maintient longtemps.

REMARQUE : il semble que ce phénomène de recristallisation en surface soit un phénomène général qui se produit dans toute déshydratation au cours de laquelle il y a fusion aqueuse, nous avons, en effet déjà constaté ce phénomène dans la déshydratation des thiophosphates. (4).

## MESURES DES TENSIONS DE VAPEUR

Pour compléter les résultats obtenus en thermogravimétrie et A.T.D. sous atmosphère sèche, nous avons opéré en atmosphère humide. Mais là, encore, nous sommes loin des véritables conditions d'équilibre, les seules valables à notre avis. Il est en effet nécessaire qu'à chaque étape de la déshydratation la pression partielle de vapeur d'eau qui règne au-dessus de l'hydrate soit égale à la tension de dissociation de l'hydrate : d'où l'intérêt des mesures de tension de vapeur.

L'appareil a été décrit dans le premier chapitre. Pour une température donnée, les courbes variation de masse et variation de tension de vapeur, sont tracées en fonction du temps de pompage. A chaque étude

les dosages effectués au début et à la fin de l'expérience permettent de confirmer les pertes de poids enregistrées.

Cette méthode de mesure des degrés d'hydratation est sûre et précise, l'adaptation aux conditions de mesure demande, cependant, une certaine habitude.

Pour nos essais nous avons cherché à avoir des pertes de 40 à 50 mg pour un temps de pompage unité de deux heures. Le poids de départ est de l'ordre de 2,4 g.

Comme nous l'avons signalé, l'appareil est placé dans une enceinte entièrement thermostatée, fermée, pour que les pointés soient faits exactement dans les mêmes conditions. Nous avons ainsi pu apprécier aisément toute variation de tension de l'ordre du  $1/10^e$  mm de mercure.

Dans une première étude il est intéressant de confirmer l'état d'hydratation du sel de départ. Il suffit de suivre les variations de masse et de tension en fonction du temps de pompage, pour un hydrate humide. Le départ de l'eau libre est extrêmement rapide et la pression manifeste une chute brutale pour se stabiliser à la tension de l'hydrate. La correspondance avec la courbe de masse permet d'indiquer avec précision le degré d'hydratation.

La figure n° 10 représente les deux courbes enregistrées pour une température constante de  $30^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$ , à partir de l'hexahydrate.

Les quatre paliers de tension correspondent aux hydrates à 6 - 5 - 4 - et 3  $\text{H}_2\text{O}$ .

Après l'hydrate à 3  $\text{H}_2\text{O}$  on constate que la tension baisse lentement pour atteindre zéro et que la perte de poids se fait extrêmement faible.

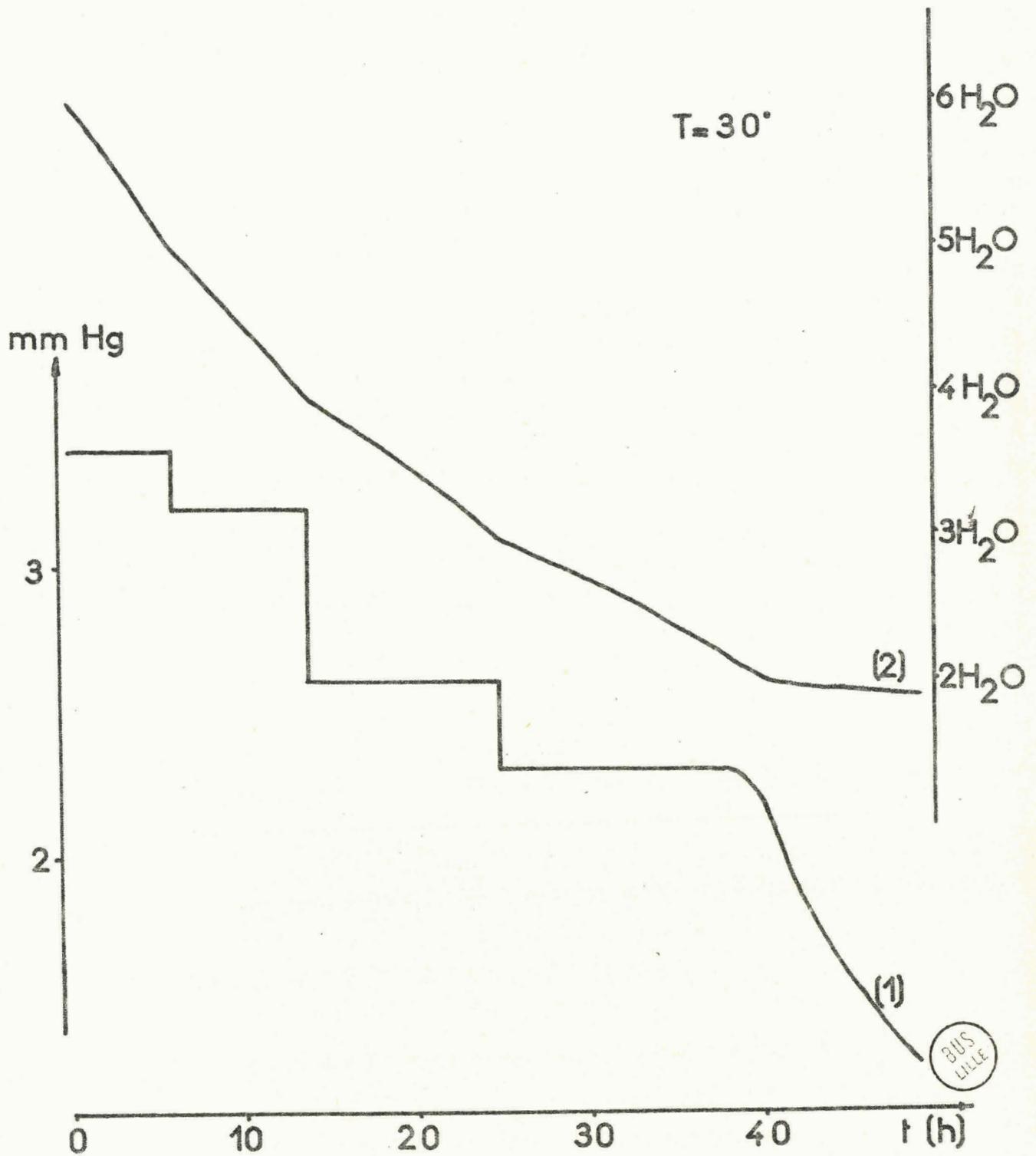


Fig. 10 - Tension de vapeur à  $30^\circ C$ .

Nous pensons qu'il ne s'agit plus là d'un phénomène dû à un hydrate mais à une dégradation progressive du trihydrate en monohydrate qui à cette température possède une tension sensiblement nulle. La perte et le dosage donnent pour le produit final un degré d'hydratation de 1,89. Un temps de pompage suffisamment long permet d'atteindre le monohydrate.

Les tensions en millimètres de mercure des différents hydrates isolés, sont données ci-dessous, pour la température de 30°C.

degré d'hydratation	6	5	4	3
Tension (mm de mercure)	3,4	3,2	2,6	2,3

Afin d'examiner avec plus de détails le passage du trihydrate au monohydrate nous avons opéré à des températures supérieures à 30°C.

Les courbes de variation de poids obtenues à 60 °C et 90°C présentent une perte régulière jusqu'au palier du monohydrate. Les tensions de vapeur diminuent également sans palier jusqu'à la tension non mesurable du monohydrate.

Une déshydratation suivie aux rayons X montre la disparition des raies du trihydrate et l'apparition de celles du monohydrate sans formation de raies attribuables à un composé intermédiaire.

Le dihydrate signalé par BERZELIUS ne semble pas apparaître. Nous avons déjà signalé qu'afin d'éviter une réhydratation des produits il est nécessaire de préparer les plaquettes pour l'examen aux rayons X, dans une boîte à gants. En effet, dans le cas du monohydrate, lorsque l'opération est effectuée dans l'air, le spectre obtenu est différent : si la position des raies est peu changée il y a cependant une modification dans leur intensité. A notre avis il s'agit plutôt d'une transformation très faible de structure, par suite de l'absorption d'eau, que d'une formation d'hydrate défini.

D E S H Y D R A T A T I O N   D U   T R I H Y D R A T E   C O N T E N A N T  
E N T R E   4   E T   1 0 %   D ' A C I D E   E N   E X C E S

Connaissant maintenant le mécanisme de la déshydratation, il est possible d'expliquer les différences observées entre un sel à  $3 \text{ H}_2\text{O}$  non lavé et un sel à  $3 \text{ H}_2\text{O}$  très bien lavé au cours de leur pyrolyse. Nous avons signalé que la cristallisation après réduction et concentration contrôlée, d'une solution contenant dix molécules d'acide pour une molécule d'oxyde donne toujours, après simple lavage, un trihydrate renfermant encore 4 à 10 % d'acide. La déshydratation d'un tel sel est représentée sur la courbe 3 de la figure 11, nous y avons également reproduit la déshydratation d'un sel acide (courbe 1) et celle du trihydrate pur (courbe 2).

La comparaison montre que la courbe 3 est la superposition des deux autres. Il est donc logique d'affirmer que sur celle-ci les phénomènes supplémentaires sont dus à la présence du sel acide.

Après rinçage à l'eau, la décomposition se fait suivant une courbe identique à la courbe 2, un lavage permet donc la transformation du sel en trihydrate  $\text{VOSO}_4, 3 \text{ H}_2\text{O}$ .

L'existence de l'acide en excès peut s'expliquer par la présence d'un sel acide qu'un lavage à l'eau transforme en trihydrate (ou élimine par solubilité). La possibilité d'un peu d'acide absorbé par le précipité microcristallin n'est cependant pas à exclure totalement ; le sel du commerce renfermant 4 à 5 % d'acide en excès donne une courbe de déshydratation identique à la courbe 3, mais son spectre X est semblable à celui du trihydrate.

Il est important de noter sur ces courbes le départ de  $\text{SO}_3$  à partir de  $260^\circ\text{C}$ . Le résultat final est le sel anhydre, ce qui vérifie la constatation faite par BEHRENDT pour qui, un sel acide donnait un sel neutre à  $300^\circ\text{C}$ .

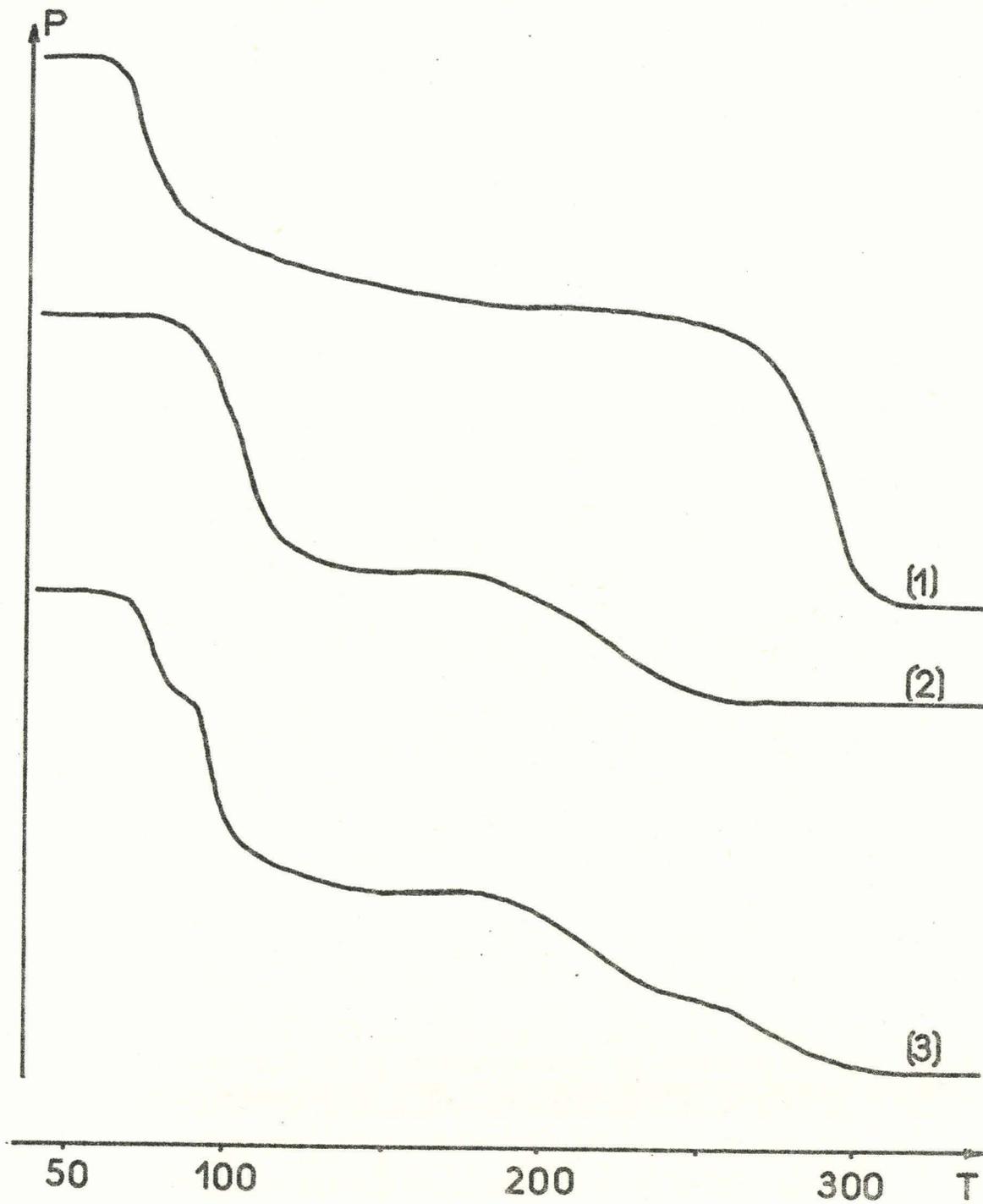


Fig. 11 -



## REHYDRATION

Il est normal de compléter l'étude d'une déshydratation par celle de la réhydratation du sel anhydre.

Cette fixation d'eau est d'autant plus facile que le sel anhydre est fraîchement préparé. Un sel maintenu quelques jours à 300°C se réhydrate difficilement. Les mesures ont été faites à la thermobalance, le creuset étant placé au centre de la cloche de silice où circule un courant d'azote saturé de vapeur d'eau à la température de 20°C. A cette température, la réhydratation conduit à l'hexahydrate comme le montre la courbe de la figure 12. Deux cassures indiquent les passages par le mono et le trihydrate.

Si un sel anhydre se trouve dans une enceinte dont la pression partielle de vapeur d'eau est égale à la tension de dissociation d'un hydrate, la réhydratation s'arrête à cet hydrate. Des essais ont été effectués à la température de 20°C pour des pressions partielles respectives de 2,5 et 10 mm de mercure obtenues d'après les tables de REGNAULT à partir de solutions aqueuses d'acide de concentration 64,47 et 37,69 %. Le premier cas mène au trihydrate après un passage par le monohydrate et le deuxième conduit à l'hexahydrate, la courbe indiquant nettement l'existence des hydrates à 1 et 3 H<sub>2</sub>O. Après le trihydrate, le gain de poids plus lent ne met pas en évidence la formation des autres hydrates intermédiaires. Cependant, ils apparaissent si on suit la réhydratation aux rayons X.

### Stabilité de l'hexahydrate

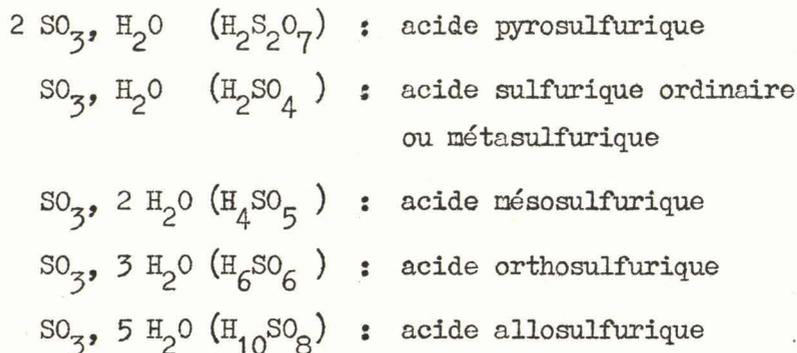
Nous savons qu'à une température donnée, un hydrate est stable si la tension de vapeur d'eau ambiante est comprise entre la tension de dissociation de cet hydrate et la tension de sa solution saturée.

La tension de vapeur de la solution saturée est à 18°C de 11,40 mm de mercure. Pour cette même température les tables donnent, pour l'air saturé, une tension de vapeur d'eau de 15,5 mm. Il faut donc s'attendre à ce que l'hexahydrate soit déliquescent s'il est placé dans une enceinte saturée de vapeur d'eau à la température ordinaire. C'est ce que l'on constate effectivement si l'on poursuit l'expérience de réhydratation à la thermobalance, le sel fixant de l'eau jusqu'à formation d'une solution.

Mais en réalité, l'air ambiant n'est jamais saturé si bien que sa pression de vapeur d'eau est inférieure à celle de la solution saturée et le sel reste stable : c'est ce que l'on observe en pratique, en quinze jours le degré d'hydratation ne varie que de 1 %.

#### ETUDE INFRAROUGE

PICKERING (20) dans l'examen du diagramme  $\text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$  a mis en évidence les acides sulfuriques :



Ces acides sont parfaitement connus à l'état cristallisé.

Il a été montré (21) dans une étude infra-rouge sur certains sulfates monohydratés, qu'il fallait en réalité considérer ces sels non pas comme des monohydrates mais comme des méso-sulfates, sels de l'acide mésosulfurique  $\text{SO}_5\text{H}_4$ . Ces sels ne présentent plus, en effet, les bandes caractéristiques de l'eau, mais celles des groupements OH.

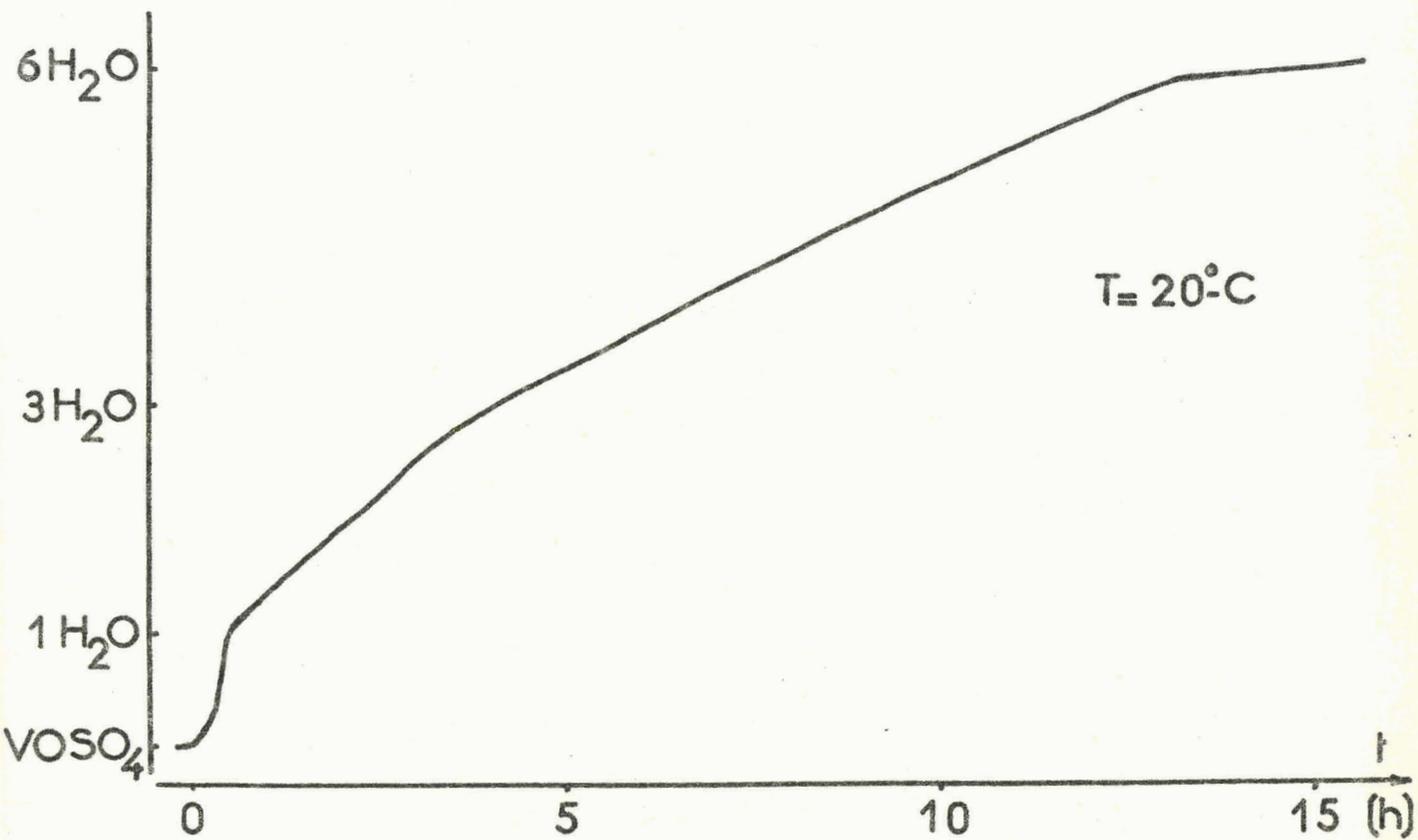


Fig. 12 - Courbe de réhydratation.



Cependant par chauffage ils libèrent de l'eau d'après la réaction intramoléculaire :



comparable à celle qui donne naissance à un pyrophosphate selon l'équation :



En se basant sur ces résultats, nous avons entrepris l'étude infra-rouge afin de définir la véritable forme du sulfate  $\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

#### Etude théorique

La théorie indique qu'une molécule non linéaire à n masses

vibrantes possède  $3n - 6$  modes de vibration.

La molécule HOH en a donc 3 à savoir :  $\nu_1$  vibration de valence symétrique à  $3657 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu_2$  vibration antisymétrique à  $1640 \text{ cm}^{-1}$  et  $\nu_3$  vibration de déformation pour  $3756 \text{ cm}^{-1}$ . En général  $\nu_1$  et  $\nu_3$  sont peu séparées si bien qu'il est courant de dire que le spectre infra-rouge de l'eau de cristallisation est formé des deux bandes à 3 et  $6 \mu$ .

Le spectre d'un composé renfermant des groupes oxhydriles présente trois zones d'absorption. L'une caractérise les ions OH libres ou "monomères" à  $3.700 \text{ cm}^{-1}$ , les deux autres vers  $3.500$  et  $3.300 \text{ cm}^{-1}$  traduisent la présence d'oxhydriles associés par une ou plusieurs liaisons hydrogène.

D'une manière générale si l'on observe à la fois des maxima à 3 et  $6 \mu$  on n'a pas affaire à des groupements OH mais à de l'eau.

Théoriquement l'ion  $\text{SO}_4^{=}$  doit présenter neuf modes de vibrations : une vibration de valence symétrique  $\nu_1$ , une vibration de déformation symétrique  $\nu_2$  double, une vibration  $\nu_3$  de valence antisymétrique triple. Seules  $\nu_3$  entre  $1080$  et  $1130 \text{ cm}^{-1}$ , et  $\nu_4$  entre  $583$  et  $604 \text{ cm}^{-1}$  sont permises en infra-rouge. Cependant dans le cas d'un mésosulfate, les

vibrations  $\nu_1$  et  $\nu_2$  apparaissent et le spectre se complique.

Quant aux bandes de vibrations de la liaison  $V = O$  un travail récent (22) en situe une entre les fréquences 980 et  $1.020 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Etude expérimentale

Afin d'éviter la réhydratation des échantillons pendant la préparation des cuves, il est nécessaire d'opérer toujours dans une boîte à gants desséchée par de l'anhydride phosphorique.

La figure n° 13 reproduit les spectres des sulfates de vanadyle anhydre et monohydraté. Pour permettre la comparaison, la figure n° 14 montre le spectre du sulfate de cuivre de composition  $\text{CuSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ , qu'il faut écrire  $\text{CuH}_2\text{SO}_5$ .

Les principales fréquences d'absorption (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des trois sels sont rassemblées dans le tableau n° I.

#### Interprétation

#### - Spectres des sulfates anhydre et monohydraté

Dans ces deux spectres apparaissent les maxima d'absorption correspondant aux fréquences fondamentales du radical sulfate à  $1100 \text{ cm}^{-1}$  et du groupement  $V = O$  à  $980 \text{ cm}^{-1}$ . Les bandes présentes vers 2.250, 1200 et  $680 \text{ cm}^{-1}$  sont à attribuer, d'après certains auteurs, à l'ion  $\text{SO}_4^{=}$ .

La bande très forte à  $720 \text{ cm}^{-1}$  dans le cas du monohydrate n'est pas due à une rotation gênée de l'eau comme l'indiquent certains auteurs puisqu'elle se retrouve dans le sel anhydre.

Il est important de noter que les deux bandes fondamentales de l'eau à  $3450$  et  $1625 \text{ cm}^{-1}$  existent très nettement dans le spectre du "monohydrate". Il faut donc conclure à la présence d'eau dans  $\text{VOSO}_4, \text{H}_2\text{O}$ , ce qui exclut toute possibilité d'existence pour le méso-sulfate.

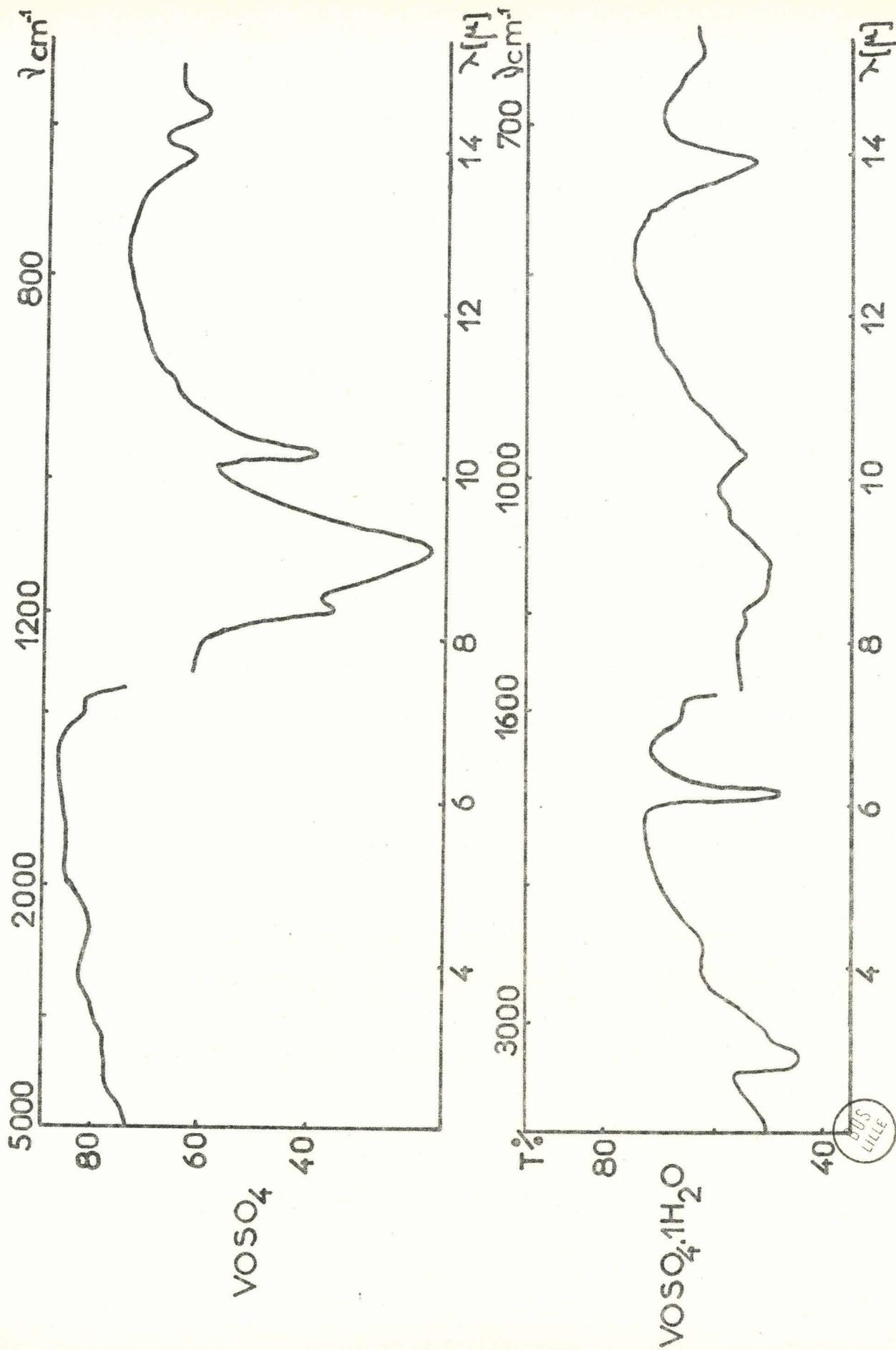


Fig. 13 -

BUS  
LILLE

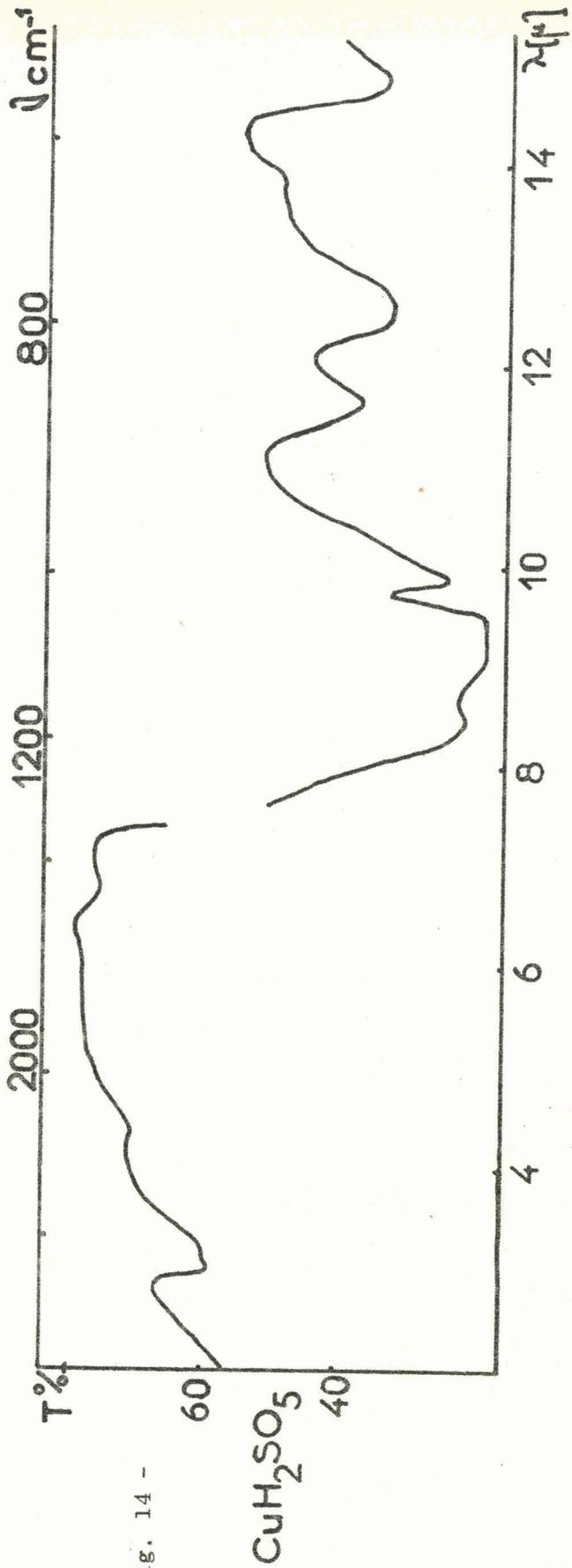


Fig. 14 -

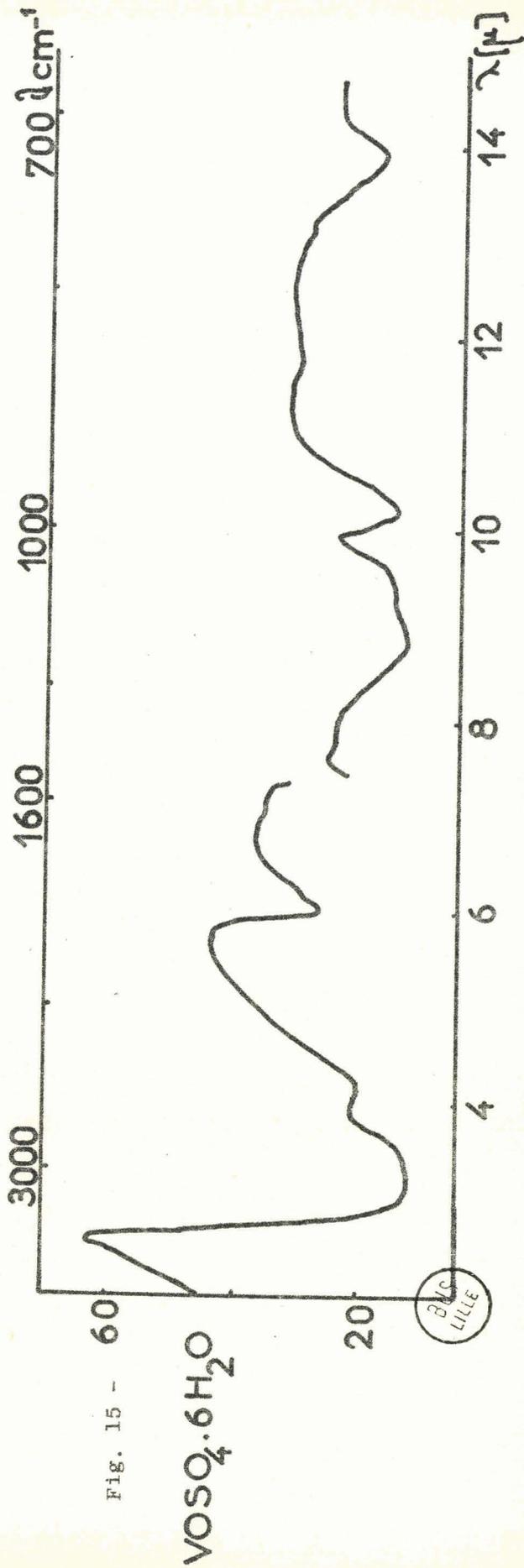


Fig. 15 -



BMC  
LILLE

Une transformation du monohydrate en méso-sulfate par chauffage jusqu'à la température de 180°C où il commence à se décomposer est également à rejeter. En effet, les spectres infra-rouge restent identiques, pour tous les échantillons prélevés au cours de la montée de température. Un chauffage plus poussé fait disparaître lentement les bandes de l'eau pour conduire au sel anhydre.

$\text{VOSO}_4$	$\text{VOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{CuH}_2\text{SO}_5$
		3300 (F)
2250 (tf)	3450 (F) 2275 (f) 1625 (TF)	2250 (f)
1190 (m)	1205 (f)	1183 (m)
1095 (TF)	1110 (F)	1070 (F)
		1010 (F)
970 (F)	985 (F)	
		860 (F)
		795 (F)
720 (F)	720 (TF)	720 (F)
690 (F)	675 (f)	673 (m)

TF : Très fort - F : fort -  
m : moyen - tf : très faible -

Tableau n° I

- Spectre du méso-sulfate  $\text{CuH}_2\text{SO}_5$

Il ne présente plus les bandes caractéristiques de l'eau aux fréquences  $3500$  et  $1620 \text{ cm}^{-1}$ , contrairement à celui du sulfate de vanadyle monohydraté.

La déformation du tétraèdre  $\text{SO}_4$  entraîne notamment, l'apparition vers  $1010 \text{ cm}^{-1}$  de la vibration  $\nu_2$  ordinairement interdite en infrarouge. Les bandes attribuables aux groupements OH existent à  $3300 \text{ cm}^{-1}$  et sans doute vers  $795 \text{ cm}^{-1}$ .

3 Spectre du sulfate de vanadyle hexahydraté

La figure 15 représente ce spectre. Les bandes fondamentales du radical  $\text{SO}_4$  et de la liaison  $\text{V}=\text{O}$  apparaissent bien marquées, respectivement à  $1110$  et  $975 \text{ cm}^{-1}$ . L'eau présente dans la molécule se manifeste par les deux pics très larges à  $3400$  et  $1668 \text{ cm}^{-1}$ .

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Aucune étude cristallographique n'étant mentionnée dans la littérature le dépouillement des spectres des hydrates isolés a été entrepris.

Les clichés de poudre sont obtenus avec une chambre NONIUS, pour la radiation  $\text{K}\alpha_1$  du cuivre. Afin d'éviter une réhydratation à l'air il est important de préparer les plaquettes dans une boîte à gants desséchée par de l'anhydride phosphorique.

Les tableaux II, III, IV, V, et VI rassemblent les résultats de l'examen des spectres des hydrates à 6, 5, 4, 3 et 1  $\text{H}_2\text{O}$ . Les raies sont repérées par leur angle et leur intensité relative calculée après étude du film au microdensitomètre.

1 - Tableau n° II

Cliché de poudre du sulfate de vanadyle hexahydraté

$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d (Å)
5,85	10	7,557	15,59	50	2,867
6,67	10	6,626	16,26	60	2,751
7,10	20	6,232	16,78	20	2,669
7,49	25	5,913	18,12	30	2,476
8,81	65	5,028	18,88	30	2,381
9,36	90	4,735	19,19	40	2,344
9,65	20	4,595	19,40	20	2,319
9,84	40	4,508	20,19	15	2,232
10,00	65	4,436	20,73	25	2,177
10,22	20	4,339	21,48	10	2,104
10,44	95	4,252	21,75	10	2,079
10,94	20	4,059	22,06	20	2,051
11,54	70	3,851	22,24	20	2,035
11,69	20	3,803	22,48	20	2,015
11,84	100	3,755	22,78	25	1,990
11,96	35	3,716	23,28	20	1,950
13,70	15	3,252	23,50	20	1,932
13,81	20	3,226	23,70	25	1,916
14,10	35	3,162	23,90	20	1,901
14,35	40	3,108	24,38	20	1,866
14,64	25	3,048	30,23	20	1,530
15,10	15	2,957	30,83	30	1,503

2 - Tableau n° III

Cliché de poudre du sulfate de vanadyle pentahydraté.

$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d (Å)
7,63	20	5,805	20,53	25	2,197
8,45	20	5,242	21,45	15	2,106
9,33	100	4,752	22,38	45	2,032
11,83	40	3,759	22,78	25	1,990
12,20	35	3,645	23,08	20	1,965
13,10	20	3,398	24,05	15	1,890
14,55	100	3,066	24,30	30	1,872
14,28	40	3,123	24,90	45	1,830
15,05	90	2,966	25,05	25	1,819
15,55	100	2,873	25,20	25	1,809
16,30	20	2,744	25,90	30	1,763
17,20	70	2,605	27,05	20	1,694
17,32	30	2,586	27,70	30	1,657
18,38	60	2,443	28,38	20	1,620
19,00	35	2,366	29,75	15	1,552
19,65	20	2,291			

3 - Tableau n° IV

Cliché de poudre du sulfate de vanadyle tétrahydraté.

$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d (Å)
7,69	10	5,758	19,41	15	2,317
9,37	100	4,729	20,27	15	2,223
10,26	70	4,323	21,60	10	2,092
10,91	60	4,172	21,92	10	2,063
11,10	35	4,001	22,35	15	2,026
11,88	15	3,743	22,75	20	1,992
13,40	25	3,324	22,98	10	1,973
14,12	70	3,156	23,45	10	1,934
14,93	20	2,991	23,85	10	1,905
15,59	25	2,866	24,06	10	1,889
16,59	25	2,698	24,85	15	1,833
17,35	10	2,583	24,99	10	1,823
17,41	15	2,574	26,18	10	1,746
18,30	15	2,453	28,25	10	1,627

4 - Tableau n° V

Cliché de poudre du sulfate de vanadyle trihydraté

$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d (Å)
5,29	20	8,362	16,88	15	2,653
7,14	55	6,201	17,10	30	2,620
7,75	60	5,712	17,23	15	2,601
8,28	50	5,352	18,15	15	2,473
8,74	15	5,072	18,40	20	2,440
9,85	100	4,503	18,71	20	2,401
10,25	75	4,328	19,08	15	2,357
10,75	20	4,129	19,41	25	2,318
10,93	20	4,064	20,65	15	2,184
11,53	25	3,855	20,78	20	2,172
12,10	35	3,675	21,73	15	2,081
12,85	65	3,463	22,31	20	2,029
13,24	20	3,364	23,70	20	1,916
13,68	45	3,258	23,85	25	1,905
14,03	30	3,178	24,21	15	1,878
14,18	20	3,145	27,58	20	1,664
14,71	35	3,034	27,95	15	1,642
16,00	40	2,794	28,40	10	1,620
16,70	15	2,680			

5 - Tableau n° VI

Cliché de poudre du sulfate de vanadyle monohydraté.

$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d (Å)
3,85	15	11,472	14,46	10	3,084
5,48	10	8,073	15,35	30	2,910
6,13	100	7,219	15,48	35	2,887
7,13	70	6,210	15,73	25	2,839
8,00	15	5,517	16,35	20	2,736
9,32	15	4,754	17,48	10	2,565
9,95	10	4,458	19,00	15	2,366
12,10	35	3,674	20,53	10	2,197
12,65	15	3,517	22,31	20	2,028
13,58	50	3,282	22,60	10	2,004
13,99	80	3,187	23,46	10	1,934
14,11	15	3,058	29,05	15	1,586

6 - Etude d'un monocristal du sulfate  $\text{VOSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

- Diagramme de LAUE par réflexion A chaque famille de plans

réticulaires h, k, l correspond une tache sur la plaque photographique placée à 40 mm du cristal perpendiculairement au faisceau de rayons X polychromatique. La position des taches sur le diagramme renseigne sur la symétrie du cristal.

L'étude d'un cristal de sulfate de vanadyle trihydraté révèle l'existence d'un seul axe binaire caractéristique d'une symétrie monoclinique.

- Méthode du cristal tournant .- Le cristal est orienté de manière à placer l'axe de symétrie binaire vertical en coïncidence avec l'axe de la chambre. Après développement, les taches sont disposées sur une série de strates horizontales et parallèles. Le spectre est obtenu à partir de la radiation  $\text{K}\alpha$  du cuivre (filtre de Nickel). Le dépouillement du diagramme permet de déterminer la valeur du paramètre suivant l'axe de symétrie.

Les résultats sont mentionnés ci-dessous :

	x (mm)	$\text{tg } \theta = \frac{x}{R}$	$b = n \frac{\lambda}{\sin \theta} \text{ (Å)}$
1° strate	6,40	0,213	7,40
2° strate	13,75	0,458	7,41
3° strate	23,90	0,797	7,42
$R = 30,0 \text{ mm}$		$\lambda = 1,542 \text{ Å}$	

D'où la valeur du paramètre b de la maille monoclinique

$$b = 7,41 \pm 0,02 \text{ Å}$$

Une détermination précise et complète des autres paramètres nécessitant l'emploi d'une chambre de Weissenberg n'a pu être effectuée.

CHAPITRE III

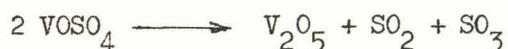
ETUDE DU

SULFATE DE VANADYLE ANHYDRE

Le sulfate de vanadyle anhydre a été le plus souvent préparé soit par évaporation à 300 °C d'une solution sulfurique d'un hydrate (10) soit par chauffage d'un sulfate acide (11) ou neutre (13).

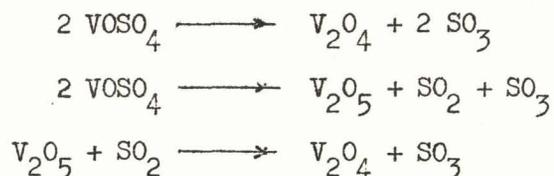
Les quelques études publiées concernent surtout sa décomposition en atmosphère oxydante.

En 1928, NEUMANN (23), après calcul des pressions partielles de  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3$ , indique 410 °C comme température de début de décomposition d'après le schéma réactionnel :



En 1937, RIVENQ (24) montre que la dissociation thermique sous vide du sulfate de vanadium trivalent  $\text{V}_2(\text{SO}_4)_3$  conduit toujours dans un premier stade au sulfate de vanadyle, qui, pour une température inférieure à 410°C, évolue très lentement par formation de sulfate de vanadium pentavalent.

L'examen du système  $\text{V}_2\text{O}_4 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{VOSO}_4 - \text{SO}_2 - \text{et } \text{SO}_3$  par FLOOD et KLEPPA (25) en 1947 les amène à envisager les seuls équilibres suivants :



Ce n'est seulement qu'en 1959 que paraît le premier article sur la décomposition thermique de  $\text{VOSO}_4$  dans l'air : DUCHENE (9) et ROCH (8) par thermogravimétrie et mesures de susceptibilité magnétique, indiquent l'oxyde  $\text{V}_2\text{O}_5$ , comme composé résiduel, les dernières traces de sulfate ne disparaissant qu'au dessus de 600°C.

Puisque la pyrolyse du sulfate aboutit à un oxyde de vanadium, il est bon de rappeler quelques données sur ces oxydes.

La lecture des travaux sur le système vanadium-oxygène fait apparaître de très nombreuses divergences. Nous nous bornerons ici à indiquer les phases les plus souvent signalées et dont l'existence ne semble plus contestée.

L'oxyde VO est bien connu : le domaine de stabilité de la phase pure, s'étend suivant certains auteurs, de  $VO_{0,86}$  à  $VO_{1,27}$  à 1600°C et de  $VO_{0,92}$  à  $VO_{1,34}$  à 800°C. Il cristallise dans le système cubique à faces centrées et pour la composition stoechiométrique le paramètre prend la valeur de 4,062 Å.

L'oxyde  $V_2O_3$  possède une structure hexagonale rhomboédrique du type corindon ( $a = 5,43$  Å,  $\alpha = 53^\circ 53'$ ). Il s'obtient facilement, à 800°C, par réduction à l'hydrogène d'un oxyde plus riche.

Les phases  $V_xO_{2x-1}$  où x peut prendre les valeurs 3 - 4 - 5 - 6 - 7 et 8 ont été signalées par ANDERSON (26), elles ne sont stables qu'au dessus de 700°C, mais il est possible de les conserver par trempe.

Le dioxyde  $VO_2$  a une existence certaine bien que son domaine soit très étroit, il est préparé par action de  $SO_2$  sur l'hémipentoxyde chauffé à 600°C. Sa symétrie est monoclinique avec une structure apparentée au type rutile. ANDERSON (26) indique, pour les paramètres, les valeurs suivantes :

$$a = 5,743 \text{ \AA} ; b = 4,517 \text{ \AA} ; c = 5,375 \text{ \AA} ; \text{ et } \beta = 122^\circ 6'$$

Par chauffage en tube scellé du mélange  $V_2O_5$  et  $V_2O_3$  à 600°C puis à 900°C, AEBI (27) isole la phase  $V_6O_{13}$  qui apparaît par examen aux rayons X dès la composition  $VO_{2,02}$  et existe encore, mélangée à  $V_2O_5$  pour  $VO_{2,23}$ . Une étude sur monocristal lui a permis de déterminer sa structure :  $V_6O_{13}$  cristallise dans le système monoclinique. ( $a = 11,90$  Å ;  $b = 3,671$  Å ;  $c = 10,122$  Å ;  $\beta = 100^\circ 52'$ ). Dans ce domaine POUVARET (28) signale une autre phase de même composition et de structure probablement analogue.

L'existence de l'héniptoxyde  $V_2O_5$  est admise par tous, il possède une maille orthorhombique ( $a = 11,51 \text{ \AA}$  ;  $b = 3,559 \text{ \AA}$  ;  $c = 4,371 \text{ \AA}$  ;  $Z = 2$ ).

Les oxydes intermédiaires sont le plus souvent formés à partir de mélanges intimes de  $V_2O_3$  et  $V_2O_5$ , ou d'un oxyde et du métal, par chauffage en tube scellé à une température plus ou moins arbitraire mais toujours élevée et pendant un temps plus ou moins long.

La décomposition du métavanadate d'ammonium, conduit suivant les conditions à un oxyde intermédiaire entre  $V_2O_3$  et  $V_2O_5$ .

Mentionnons également les travaux de J. PÂRIS (29) qui font ressortir l'intérêt d'une pyrolyse de complexes organiques bien choisis pour préparer soit des oxydes mixtes, soit des solutions d'oxydes de métaux de transition.

Le nombre peu important de publications sur le sulfate de vanadyle anhydre nous a amené à entreprendre un examen plus approfondi de ce sel. Après son étude radiocristallographique nous nous sommes proposé de suivre son évolution thermique sous différentes conditions, d'où le plan donné à ce chapitre :

- étude radiocristallographique
- oxydation
- évolution sous vide
- réduction par l'hydrogène
- décomposition sous gaz sulfureux

## PREPARATION

### DU SULFATE DE VANADYLE ANHYDRE

L'évolution thermique de l'hexahydrate, traitée dans le chapitre précédent, aboutit, vers 265°C, au sulfate anhydre, terme final de la déshydratation. Aussi avons nous adopté, comme méthode de préparation du sulfate anhydre, le chauffage progressif d'un hydrate jusqu'à 330°C. Après quelques jours à cette température le sel ne se réhydrate que difficilement.

Il se présente sous forme d'une poudre grise par déshydratation très lente et sans fusion aqueuse ou gris vert après fusion à 56-57°C. Dans les deux cas, les analyses chimique et cristallographique ne montrent aucune différence.

C'est un sel très peu soluble dans l'eau, l'ébullition de la solution entraîne toujours une oxydation. Pour son dosage, il est nécessaire de procéder à une réhydratation en sulfate à 3 ou 6 H<sub>2</sub>O, très solubles.

## ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

L'étude radiocristallographique du sulfate de vanadyle, non encore signalée dans la littérature, a été entreprise en utilisant les abaques de BUNN.

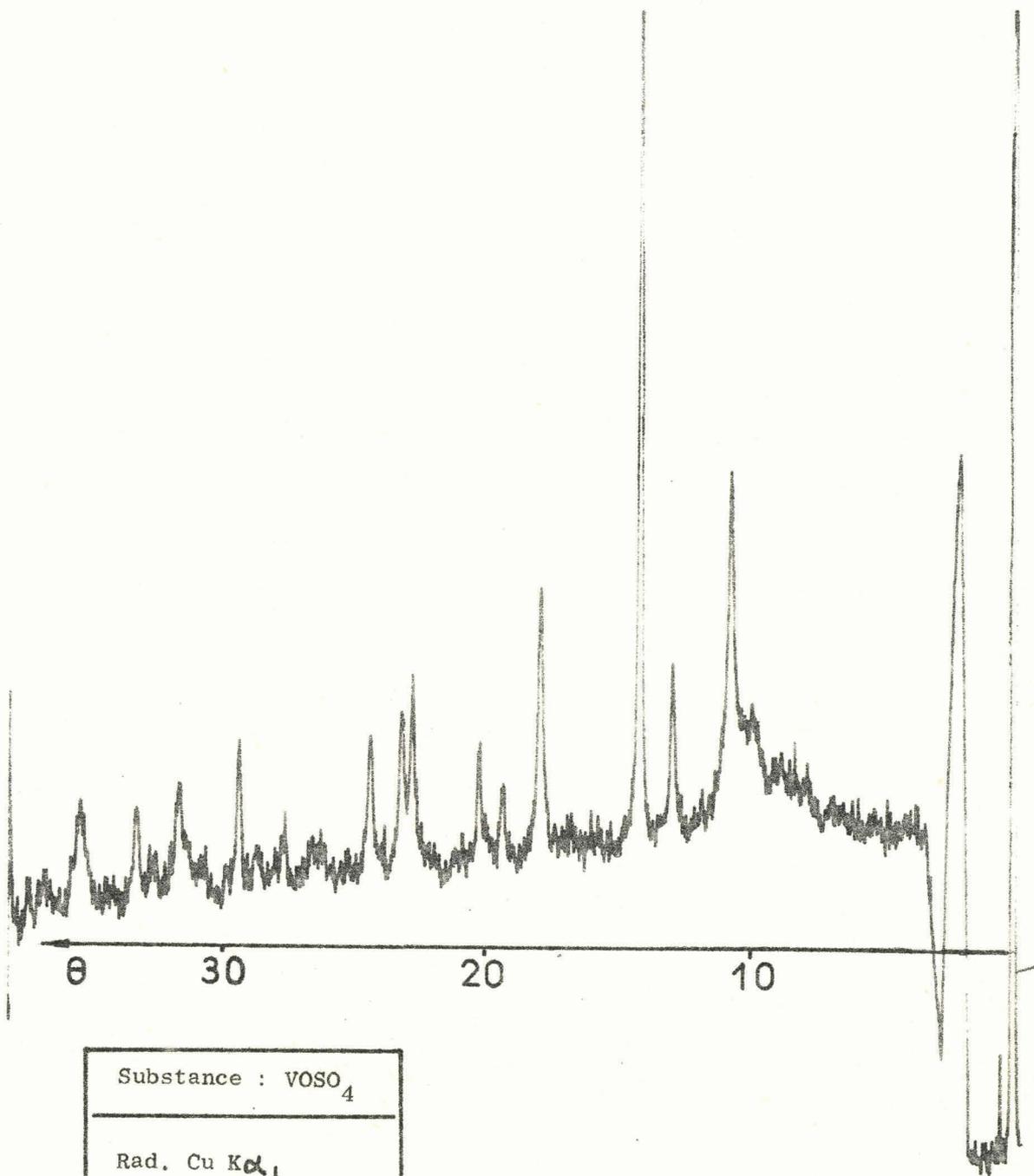
Le cliché de poudre (cliché n° 6) est obtenu à l'aide d'une chambre NONIUS, équipée d'un monochromateur à lame de quartz courbe qui isole la radiation  $K\alpha_1$  du cuivre.

Pour éviter une réhydratation, la plaquette portant l'échantillon est préparée dans une boîte à gants desséchée à l'anhydride phosphorique.

L'ensemble des résultats est consigné dans le tableau VII. L'intensité relative des raies est calculée sur le diffractogramme (figure n° 16) obtenue après examen du film dans un microdensitomètre. Les raies sont repérées d'après les angles de diffraction mesurés par comparaison avec ceux correspondant aux raies de l'aluminium choisi comme élément de référence.

Les indices  $h, k, l$  des plans réticulaires ont été déterminés sur les abaques, la lecture étant possible jusqu'à  $33^\circ 35'$ .

La coïncidence entre les raies et les courbes  $h, k, l$  est réalisée pour le système quadratique à l'ordonnée  $c/a = 0,66$ . Les raies les plus



Substance : $\text{VOSO}_4$
Rad. Cu $K\alpha_1$
Filtre Ni

Fig. 16



intenses permettent le calcul des valeurs de  $\frac{1}{a^2} = 0,02544$  (raie 200) et de  $\frac{1}{c^2} = 0,05891$  (raie 001)

d'où :

$$a = 6,27 \text{ \AA}$$

$$c = 4,12 \text{ \AA}$$

$$c/a = 0,657$$

De la relation  $\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$

valable pour le système quadratique, découlent les valeurs de  $\frac{1}{a^2}$  et  $\frac{1}{c^2}$

$$\frac{1}{a^2} = \frac{1}{d^2} \cdot \frac{1}{h^2 + k^2} - \frac{1}{c^2} \cdot \frac{l^2}{h^2 + k^2}$$

$$\frac{1}{c^2} = \frac{1}{d^2} \cdot \frac{1}{l^2} - \frac{1}{a^2} \cdot \frac{h^2 + k^2}{l^2}$$

A partir des distances réticulaires mesurées, il est possible de déterminer  $\frac{1}{a^2}$  pour toutes les familles de plans  $h \ k \ l$ . L'extrapolation de la courbe  $\frac{1}{a^2} = f \left[ \frac{l^2}{h^2 + k^2} \right]$  pour  $\frac{l^2}{h^2 + k^2} = 0$  permet d'obtenir  $\frac{1}{a^2}$  avec précision.

De même la courbe  $\frac{1}{c^2} = f \left[ \frac{h^2 + k^2}{l^2} \right]$  détermine à l'origine une valeur précise de  $\frac{1}{c^2}$ .

Les résultats sont consignés dans le tableau VIII

L'extrapolation des courbes obtenues donnent :

$$\frac{1}{a^2} = 0,02546$$

$$\frac{1}{c^2} = 0,05895$$

d'où

$$a = 6,267 \text{ \AA}$$

$$c = 4,119 \text{ \AA}$$

$$c/a = 0,657$$

La densité du sulfate anhydre déterminée à la température de 19,9°C dans un picnomètre classique, en prenant comme liquide du benzène de densité 0,879 est  $d_{19,9^{\circ}\text{C}} = 3,34$ .

Les dimensions de la maille étant connues le nombre  $n$  de molécules dans la maille s'obtient par la formule :

$$n = \frac{V \cdot d \cdot 6,02 \cdot 10^{23}}{M}$$

avec  $V$  : volume de la maille unité, exprimé en  $\text{cm}^3$

$d$  : densité

$M$  : masse moléculaire

Le calcul donne alors  $n = 1,99$

D'après cette valeur il faut admettre la valeur  $Z = 2$  pour le nombre de molécules par maille ; la densité théorique est alors de 3,35.

En résumé, nous préconisons pour le sulfate de vanadyle anhydre une symétrie quadratique de paramètres :

$$\begin{aligned} a &= 6,267 \text{ \AA} \\ c &= 4,119 \text{ \AA} \\ c/a &= 0,657 \end{aligned}$$

avec 2 molécules par maille.

Tableau n° VII

Dépouillement du cliché de poudre du sulfate de vanadyle anhydre.

$\theta$	$d \text{ \AA}$	I/I <sub>0</sub>	h k l	$\frac{1}{d^2}$ mes.	$\frac{1}{d^2}$ cal.
10,025	4,4247	10	110	0,05108	0,05092
10,775	4,1200	44	001	0,05891	0,05895
12,925	3,4436	21	101	0,08433	0,08441
14,225	3,1345	100	200	0,10178	0,10184
17,987	2,4943	32	201	0,16073	0,16079
19,412	2,3175	9	121	0,18619	0,18625
20,337	2,2162	15	220	0,20360	0,20368
22,875	1,9815	24	130	0,25469	0,25460
23,242	1,9519	19	221	0,26247	0,26263
24,212	1,8636	17	301	0,28793	0,28809
27,625	1,6612	6	122	0,36237	0,36310
28,725	1,6027	6	231	0,38932	0,38993
29,450	1,5666	18	400	0,40746	0,40736
30,700	1,5087	6	222	0,43933	0,43948
31,475	1,4752	7	330	0,45952	0,45828
31,700	1,4658	15	302	0,46542	0,46494
32,650	1,4277	6	132	0,49060	0,49040
33,350	1,4011	12	240	0,50940	0,50920
35,475	1,3272	14	241	0,56771	0,56815
			421		
40,000	1,1983	6	341	0,69643	0,69545
			501		
41,300	1,1670	16	223	0,73427	0,73423

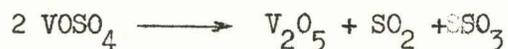
Tableau n° VIII

h k l	$\frac{l^2}{h^2 + k^2}$	$\frac{h^2 + k^2}{l^2}$	$\frac{1}{a^2}$ nes.	$\frac{1}{c^2}$ nes.	$\frac{1}{d^2}$ nes.
110					0,05108
001					0,05891
101	1,000	1	0,02542	0,05888	0,08433
200					0,10178
201	0,250	4	0,02546	0,05895	0,16073
121	0,200	5	0,02545	0,05897	0,18619
220					0,20360
130					0,25469
221	0,125	8	0,02544	0,05891	0,26247
301	0,111	9	0,02543	0,05870	0,28793
122	0,800	1,250	0,02534	0,05879	0,36237
231	0,077	13,000	0,02541	0,05896	0,38932
400					0,40746
222	0,500	2,000	0,02546	0,05894	0,43933
330					0,45952
302	0,444	2,250	0,02553	0,05905	0,46542
132	0,400	2,500	0,02549	0,05904	0,49060
240					0,50940
241					
421	0,050	20,000	0,02544	0,05881	0,56771
341					
501	0,040	25,000	0,02549	0,06030	0,69643
223	1,125	0,888	0,02544	0,05897	0,73427

## O X Y D A T I O N

La figure 17 reproduit les tracés obtenus à la thermobalance (courbe 1) et à l'analyse thermique différentielle (courbe 2) par passage d'oxygène pur et sec sur du sulfate de vanadyle anhydre.

Pour un chauffage de 150 degrés/heure, la courbe 1 et le premier phénomène endothermique sur la courbe 2, indiquent le début de la décomposition à 410°C. L'héniptoxyde de vanadium  $V_2O_5$  se forme sans intermédiaire d'après la réaction endothermique :



terminée à 560°

pertes : théorique	% : 44,2
trouvée	% : 44,2

La fusion de l'oxyde a lieu ensuite à 660°C (2<sup>ème</sup> phénomène endothermique réversible sur la courbe 2).

L'oxyde  $V_2O_5$  est caractérisé par son spectre de diffraction X. Le tableau n° IX classe d'après leur angle les raies du cliché obtenu, et rassemble les indications données par la littérature.

Une montée en température plus lente nous rapproche des conditions d'équilibre. La figure 18 représente les courbes relatives à des chauffages de 150 degrés/heure (courbe 1) et 60 degrés/heure (courbe 2). Cette dernière courbe permet d'attribuer à la température de début de décomposition une valeur voisine de 350-360°C. A cette température constante on vérifie qu'effectivement le sel abandonné quelques jours dans un four à 350°C jaunit légèrement par suite de l'apparition de  $V_2O_5$  et qu'à 330°C il se conserve sans évolution.

En résumé, sous oxygène, le sulfate de vanadyle forme exclusivement l'hémipentoxyde  $V_2O_5$  ~~sans~~ intermédiaire.

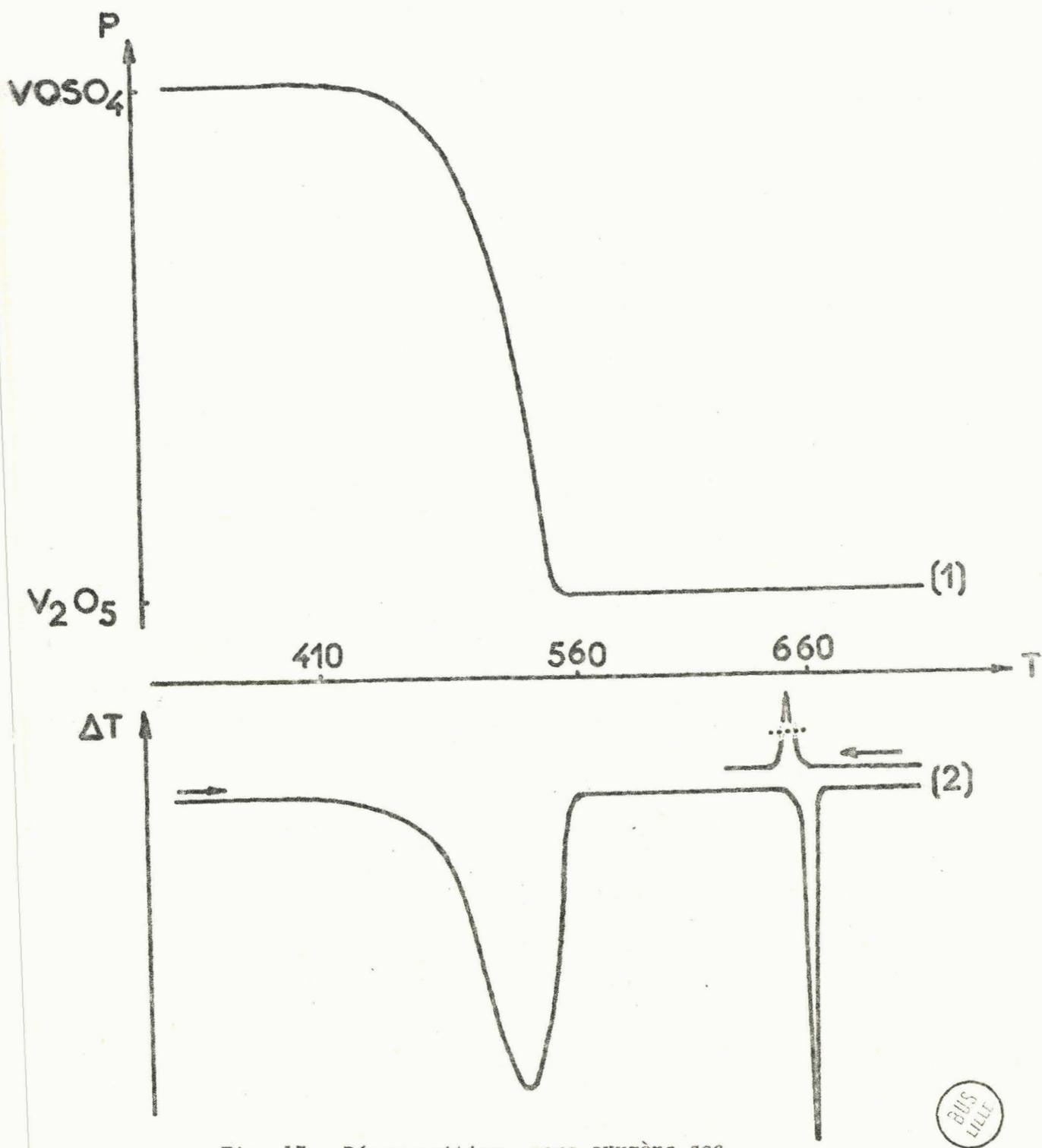


Fig. 17 - Décomposition sous oxygène sec.



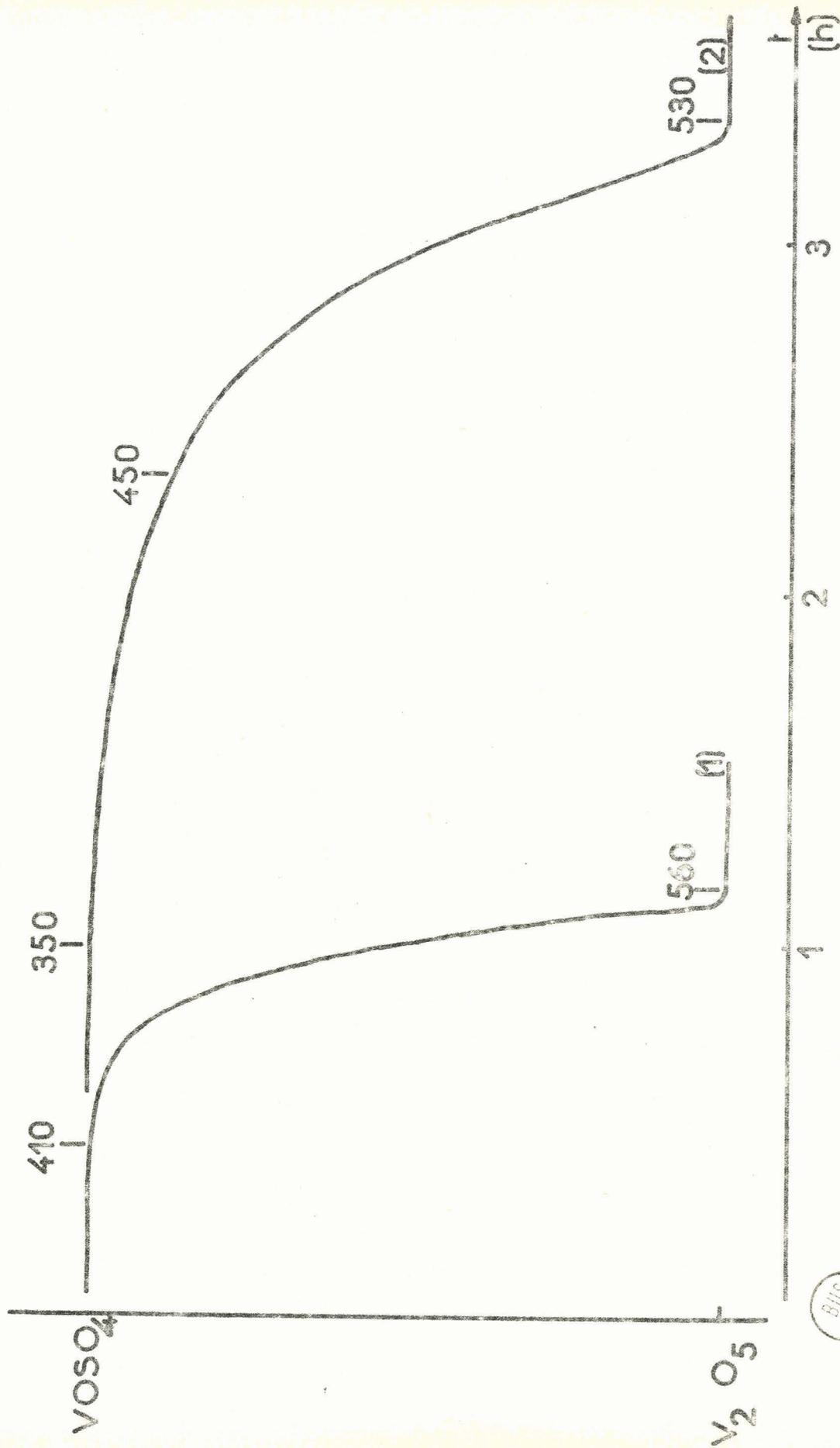


Fig. 18 - Décomposition de  $VOSO_4$  sous oxygène sec.

BUS  
LILLE

$\theta$	I/I <sup>o</sup>	d mes Å	d th. Å	$\theta$	I/I <sup>o</sup>	d mes Å	d th. Å
7,7	40	5,75	5,76	23,97	170	1,896	1,900
10,12	100	4,38	4,38	24,45	13	1,861	1,864
10,90	35	4,07	4,09	24,75	13	1,840	1,840
13,08	90	3,41	3,40	25,62	5	1,781	1,778
15,52	65	2,88	2,88	26,02	30	1,756	1,757
16,23	35	2,76	2,76	27,88	11	1,647	1,648
16,70	15	2,680	2,687	28,20	7	1,630	1,632
17,20	40	2,605	2,610	29,05	9	1,576	1,5764
18,03	7	2,489	2,492	29,50	11	1,564	1,5640
18,72	7	2,399	2,405	30,05	11	1,538	1,5396
20,65	17	2,184	2,185	30,55	17	1,515	1,5149
21,05	11	2,146	2,147	31,05	17	1,493	1,4925
22,78	17	1,990	1,992	32,25	7	1,444	1,4447
23,70	25	1,916	1,919	33,02	7	1,413	1,4123

Tableau n° IX

EVOLUTION THERMIQUE  
SOUS VIDE DYNAMIQUE

Cette décomposition a été suivie à l'aide d'une thermobalance UGINE-EYRAUD. Le vide, établi par une pompe à palettes à deux étages équipée d'un piège à air liquide, est mesuré par une jauge en verre raccordée à un appareil PYROVAC 40 adapté à des mesures de pression comprises entre  $10^{-4}$  et 2 mm de mercure.

Pour avoir un bon vide, il est nécessaire, en particulier, d'employer une graisse demi-vide, de supprimer les longs circuits et d'assurer sur la balance un bon contact entre la coiffe et le joint torique posé sur la platine. Dans ces conditions un vide de  $5.10^{-3}$  mm de mercure peut être atteint mais, il est, cependant, difficile de l'améliorer.

L'appareil d'analyse thermique différentielle, décrit dans les techniques expérimentales, permet de travailler sous des vides sensiblement identiques.

La figure 19 représente les courbes obtenues pour une pression de  $10^{-2}$  mm de mercure et un programme de chauffage de 100 degrés/heure.

La décomposition commence dès  $500^{\circ}\text{C}$  et se termine vers  $620^{\circ}\text{C}$ . Elle s'effectue en deux étapes. La première correspond à la partie AB de la courbe 1 et est caractérisée par le pic endothermique ab sur la courbe 2. La deuxième, lente et continue jusqu'à  $620^{\circ}\text{C}$ , se rapporte à la partie BC de la courbe thermopondérale et se retrouve sur la courbe d'analyse

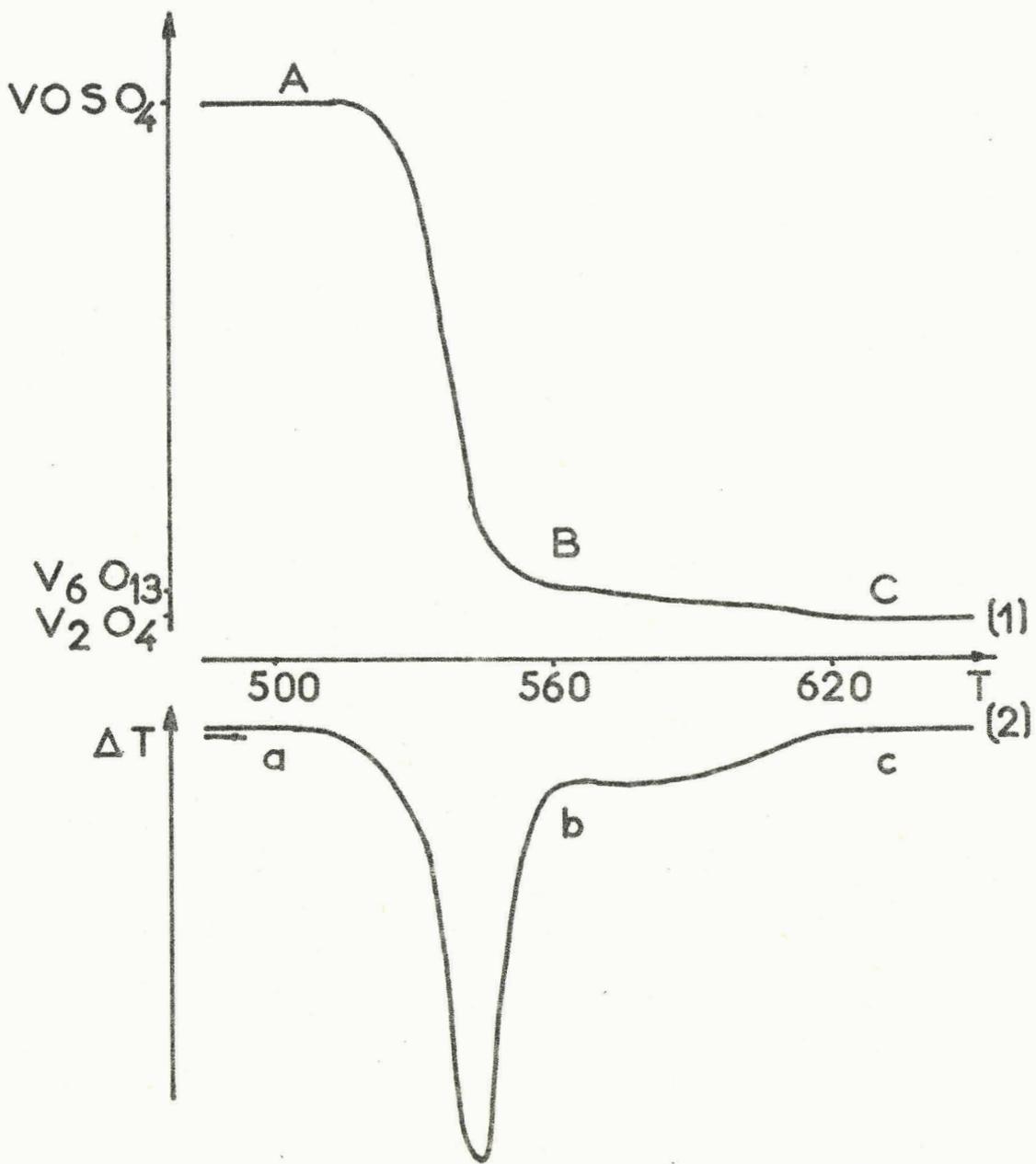


Fig. 19 - Evolution thermique de  $VOSO_4$  sous un vide de  $10^{-2}$  mm de Hg.

thermique différentielle sous forme du phénomène bc faiblement endothermique.

Etude du composé final      Afin d'en d'obtenir une plus grande quantité,  
l'expérience est reproduite dans un four en respectant exactement les mêmes conditions de vide et de chauffage.

C'est un produit de couleur bleu noir, bien cristallisé. Son examen est effectué par l'analyse chimique et les rayons X.

L'analyse chimique porte sur le soufre et sur le vanadium. Le soufre est dosé à l'état de sulfate de baryum après oxydation par le mélange brome-acide nitrique. Le vanadium est déterminé par calcination à l'état d'hémipentoxyde.

Les résultats ci-dessous :

$$\% S = 0 \qquad \% V = 61,3$$

indiquent que le produit final est l'oxyde de formule  $VO_{2,01}$ . Il semble donc que ce soit la phase  $V_2O_4$ .

L'étude du cliché de diffraction X le confirme, (cliché n° 8). Il est identique à celui du composé préparé par réduction de l'hémipentoxyde par le gaz sulfureux à 600°C. Le tableau n° X résume le dépouillement du cliché. La dernière colonne rappelle les distances réticulaires données dans la littérature pour le dioxyde  $V_2O_4$ .

Le terme final à 620°C (produit C de la courbe 1) est donc le dioxyde de vanadium  $V_2O_4$  obtenu d'après la réaction de décomposition :



Perte de poids : calculée	49,10 %
trouvée	49,00 %

$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d mes. (Å)	d thé. (Å)
13,45	30	3,311	3,31
13,92	100	3,200	3,20
16,70	30	2,680	2,68
18,50	60	2,427	2,422
19,85	40	2,268	
21,12	50	2,137	2,139
22,32	10	2,028	2,022
24,22	10	1,863	1,874
26,47	10	1,728	1,727
27,70	20	1,657	1,657
27,75	30	1,654	1,654
28,45	15	1,617	1,615
28,75	30	1,601	
30,25	10	1,529	
32,37	10	1,438	
32,50	10	1,434	
35,25	15	1,342	
36,00	10	1,310	

Tableau n° X : Examen du cliché de poudre du produit à 620°C.

Etude du produit obtenu en B.

L'expérience arrêtée à la température de 560°C (point B sur la courbe thermopondérale 1 de la figure 19) fournit un produit bleu vert qui est soumis à l'analyse.

Le dosage, conduit d'une façon identique à celle indiquée pour le produit final, ci-dessus, donne comme résultats :

$$\% S = 0 \qquad \% V = 59,2$$

Le composé obtenu est encore un oxyde de vanadium, auquel d'après le dosage il faut attribuer la formule  $VO_{2,20}$ .

Son spectre X (cliché n° 9) s'identifie à celui signalé par AEBI (27) pour le composé  $V_6O_{13}$ . Le tableau numéro XI rassemble les résultats. Les raies apparaissant aux angles de 7°55, 8°87 et 13°45 ne sont pas mentionnées par AEBI, mais se retrouvent dans le spectre indiqué par POUVARET (28) pour la même phase  $V_6O_{13}$ .

Cet examen permet donc de conclure que pour un vide dynamique de  $10^{-2}$  mm de mercure le sulfate de vanadyle conduit à 620°C à l'oxyde  $V_2O_4$  suivant le bilan réactionnel :



Cependant la décomposition se fait par l'intermédiaire de l'oxyde  $V_6O_{13}$  qui, sous ce vide, évolue lentement au cours du chauffage pour donner  $V_2O_4$ .

$\theta$	$I/I_0$	d mes. ( $\text{\AA}$ )	d thé. ( $\text{\AA}$ )
7,55	30	5,862	
8,87	35	4,993	
12,70	100	3,504	3,508
13,45	70	3,312	
14,00	10	3,184	3,155
15,75	50	2,962	2,964
16,75	60	2,673	2,675
18,05	15	2,486	2,489
18,47	10	2,431	
19,25	10	2,337	2,340
20,12	5	2,239	
22,80	60	1,988	1,990
24,75	60	1,840	1,838
27,70	5	1,657	1,659
28,60	30	1,609	1,608
29,50	15	1,564	1,563
29,95	25	1,543	1,535
30,75	10	1,507	1,508
33,00	10	1,414	1,413
34,75	20	1,351	1,351

Tableau n° XI : Spectre du produit intermédiaire ( $V_{6,13}^{0,13}$ )

INFLUENCE DU VIDE

Il a paru intéressant d'examiner l'influence du degré de vide sur l'évolution de la décomposition thermique.

Le vide est modifié, à l'aide d'un robinet à pointeau, qui permet l'introduction d'air séché sur anhydride phosphorique.

Dans des conditions identiques, en particulier, même programme de chauffage (92 degrés/heure) et même quantité de sulfate (1 millimole), quelque soit le degré du vide la décomposition se fait toujours à des températures sensiblement égales. Sur la figure 20, les courbes montrent une température de début de décomposition de 490°C environ.

Si la pyrolyse est arrêtée à 560°C, après la perte brutale, le produit obtenu présente les caractéristiques analytiques et radiocristallographiques de  $V_6O_{13}$ .

Pour un vide dynamique de  $10^{-2}$  et même de  $5 \cdot 10^{-2}$  mm de mercure (courbe 1) les phénomènes étudiés précédemment se retrouvent, c'est-à-dire une évolution lente de l'oxyde  $V_6O_{13}$  en dioxyde  $V_2O_4$  vers 620°C.

Pour un vide de  $10^{-1}$  mm de mercure la courbe 2 présente un palier à partir de 560°C : la phase  $V_6O_{13}$  se conserve sans évolution apparente. L'analyse chimique confirme, en effet, l'existence à 670°C d'un composé de formule  $VO_{2,18}$ .

La courbe 3 obtenue pour un vide de  $5 \cdot 10^{-1}$  mm de mercure fait apparaître un gain de poids à partir de l'oxyde  $V_6O_{13}$  formé à 560°C. Après arrêt à 650°C le composé bleu vert présente en surface une coloration jaune due à  $V_2O_5$ .

L'existence de  $V_2O_5$  apparaît nettement par diffraction X (mélange de  $V_6O_{13}$  et de  $V_2O_5$ ) et par analyse chimique dont les résultats

$$\% S = 0 \qquad \% V = 57,3$$

font attribuer au composé la formule moyenne de  $VO_{2,37}$ .

Le gain de poids à partir de 560°C s'explique donc par une oxydation lente et régulière de  $V_6O_{13}$  à l'état de  $V_2O_5$ .

Pour une pression d'air supérieure à  $10^{-1}$  mm de Hg, la courbe est plus étalée en température : le phénomène d'oxydation domine, et le produit final est  $V_2O_5$ .

Il est à noter que nos expériences ne nous ont jamais permis d'aboutir à un oxyde inférieur à  $V_2O_4$ . Si la décomposition était effectuée sous un vide plus poussé, il semble probable qu'elle conduirait directement à l'oxyde  $V_2O_4$  et peut-être pourrions nous atteindre des oxydes inférieurs.

Dans l'étude sous vide poussé, nous avons remarqué parfois des décompositions qui nous semblaient anormales. En effet, après la formation de  $V_6O_{13}$  la courbe indiquait entre 610 et 630°C une perte assez brutale, le produit final étant l'oxyde  $V_2O_4$ .

Comment expliquer cette chute brutale.? Il est logique de l'attribuer à un passage rapide de l'oxyde  $V_6O_{13}$  à  $V_2O_4$ . Cependant, un chauffage de  $V_6O_{13}$  sous un vide de  $10^{-2}$  mm de mercure provoque cette transformation d'une manière progressive.

Il est possible que la présence d'un peu de  $SO_2$  provenant de la décomposition du  $SO_3$  formé, sous une pression partielle suffisante puisse provoquée la brusque réduction de  $V_6O_{13}$  en  $V_2O_4$  et ainsi expliquer les anomalies observées.

#### INFLUENCE DU PROGRAMME DE CHAUFFE

La figure n° 21 représente les courbes obtenues pour des montées en température de 100, 60 et 38 degrés/heure (courbes 1, 2, et 3). La dernière, pour un programme de chauffe lent, permet de justifier la valeur de 450°C comme température de début de décomposition sous un vide de  $5 \cdot 10^{-2}$  mm de mercure.

Effectivement les opérations à température constante nous montrent que le sulfate de vanadyle peut être conservé sous ce vide, sans modifi-

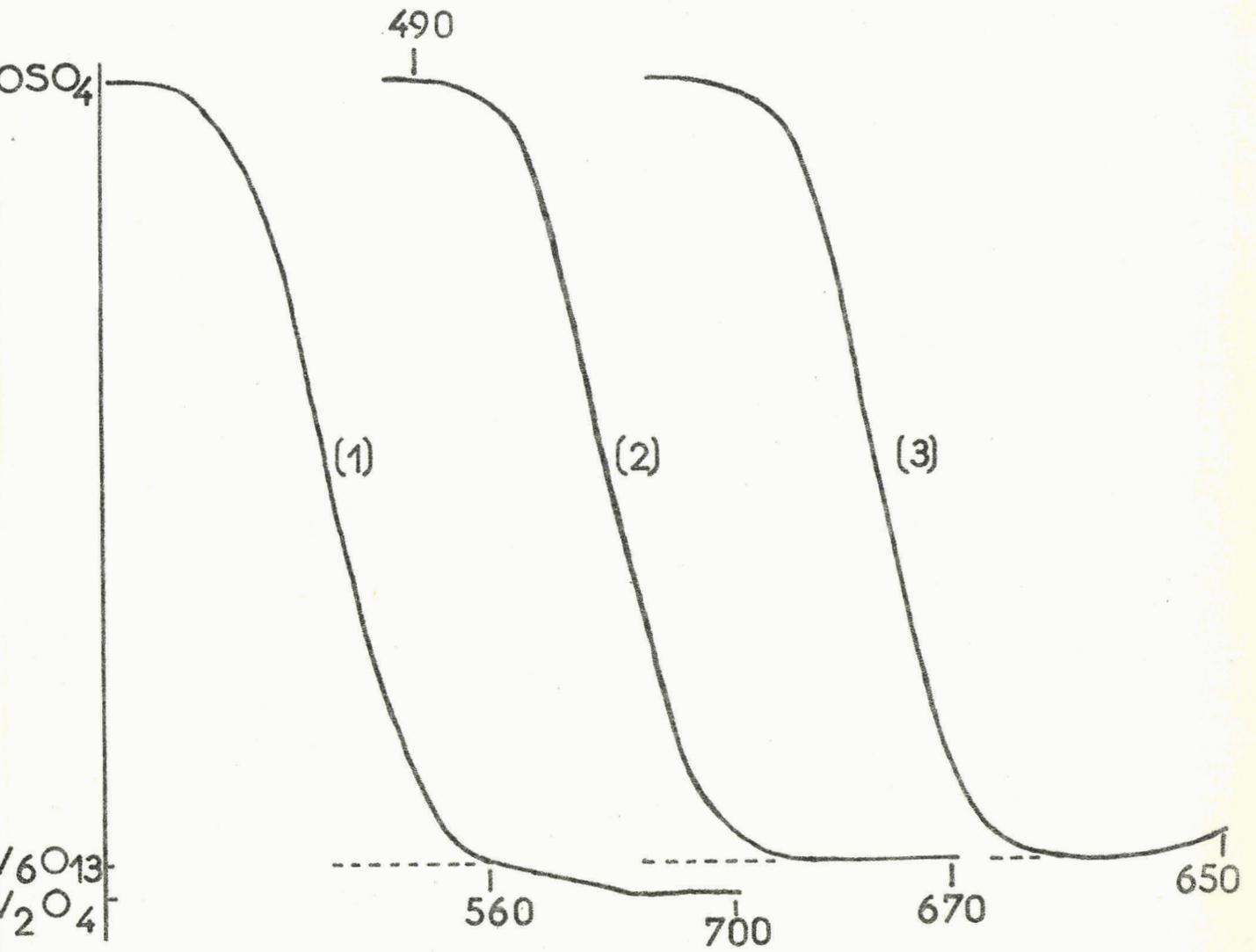


Fig. 20 - Evolution sous vide : influence du degré de vide.

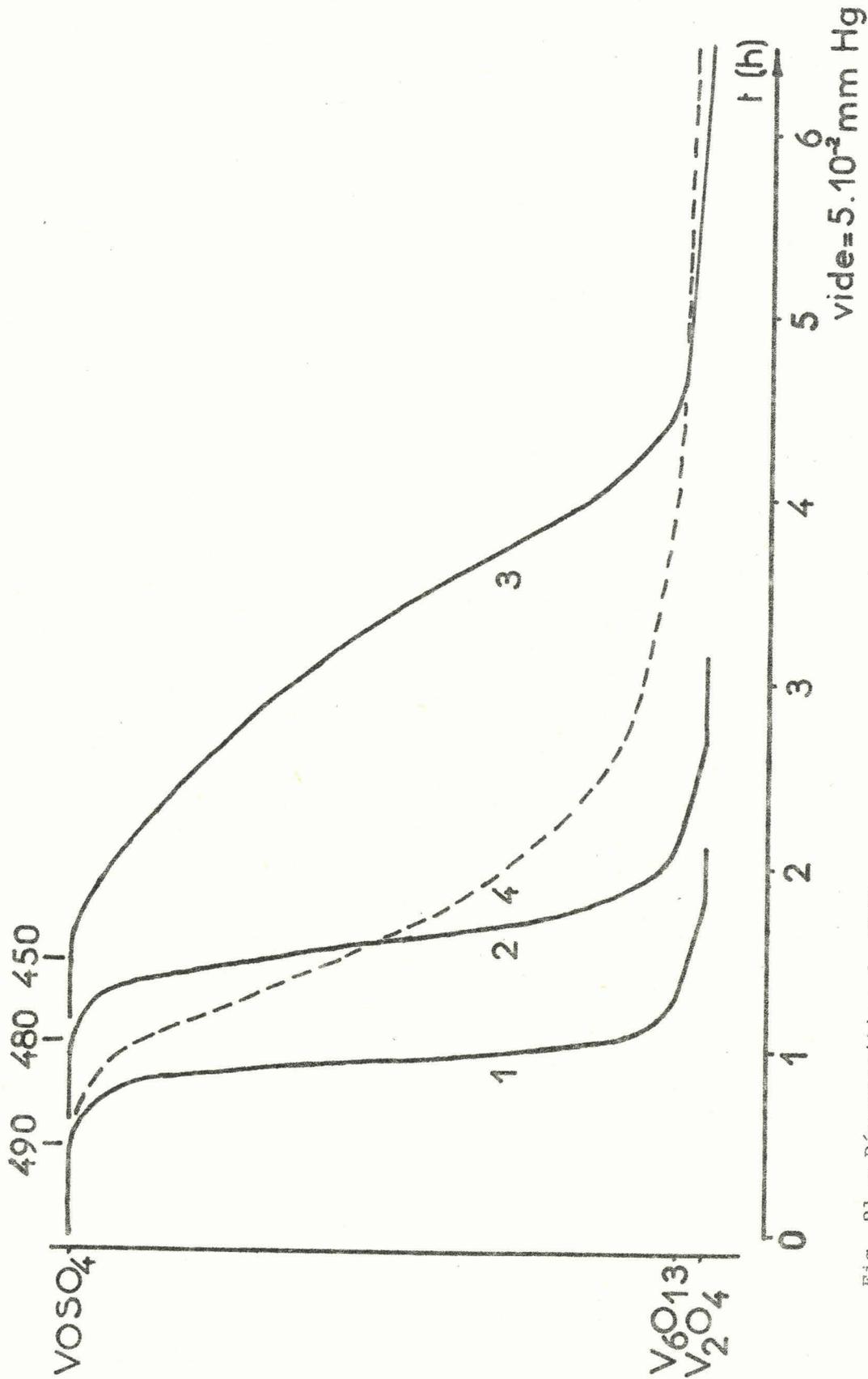


Fig. 21 - Décomposition de  $\text{VOSO}_4$  sous vide : influence du programme de chauffe.



cation, à 430°C. Ce n'est qu'à 450-460°C que la décomposition débute.

La courbe 4 de la figure 21 reproduit celle obtenue pour la température constante de 480°C. Au bout de quatre heures, le composé formé est l'oxyde  $V_6O_{13}$ , d'ailleurs mal cristallisé puisque préparé à basse température. Le passage de  $V_6O_{13}$  en  $V_2O_4$  s'effectue ensuite très lentement, un cliché de diffraction X du produit maintenu 10 heures à cette température présente, en effet, les raies de  $V_2O_4$  mélangées à celles de  $V_6O_{13}$ .

#### ECARTS A LA STOECHIOMETRIE.

Il peut sembler anormal d'obtenir d'abord  $V_6O_{13}$  au lieu de  $V_2O_4$ . Cependant la présence de  $V_6O_{13}$  s'explique aisément si l'on considère le diagramme vanadium-oxygène. En effet, la phase  $V_2O_4$  a un domaine d'existence extrêmement petit : dès la composition  $VO_{2,02}$  le spectre X n'est plus celui de  $V_2O_4$  pur, mais un spectre dans lequel apparaissent déjà les raies de  $V_6O_{13}$ . De même selon les travaux d'AEBI (27) la phase  $V_6O_{13}$  existe entre les compositions  $VO_{2,02}$  et  $VO_{2,23}$ .

Il faut donc trouver là, l'explication de la formation tardive du dioxyde qui ne prend naissance que si la composition atteint  $VO_{2,02}$ , et qui n'est pur aux rayons X qu'entre  $VO_{1,99}$  et  $VO_{2,01}$ .

Par contre, la phase  $V_6O_{13}$  existe pure dans un domaine bien plus étendu. Nous la trouvons entre les limites  $VO_{2,07}$  et  $VO_{2,22}$ , en accord avec les travaux d'AEBI.

Dans l'étude de l'influence du vide, après arrêt de l'expérience vers 560-570°C, la phase  $V_6O_{13}$  est d'autant plus pauvre en oxygène que le vide est meilleur.

#### RESUME

Le terme final de la décomposition du sulfate de vanadyle sous un vide dynamique de l'ordre de  $10^{-2}$  mm de mercure est l'oxyde  $V_2O_4$  formé suivant une réaction qu'il faut envisager comme étant la suivante :



Dans les conditions expérimentales décrites, cette réaction se fait toujours par l'intermédiaire de la phase  $V_6O_{13}$  de grand domaine d'existence. Cet oxyde évolue progressivement en  $V_2O_4$  ou  $V_2O_5$  pour des vides respectifs, supérieurs à  $5 \cdot 10^{-2}$  ou inférieurs à  $5 \cdot 10^{-1}$  mm de mercure. Le degré du vide se rattachant directement aux pressions partielles d'oxygène dans l'enceinte de thermopesée, les résultats indiqués peuvent alors être transposés de la manière suivante :

vide (mm Hg)	$p_{O_2}$ (atm.)	oxyde obtenu à 650°C
$> 5 \cdot 10^{-2}$	$< 1,3 \cdot 10^{-5}$	$V_2O_4$
$10^{-1}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$V_6O_{13}$
$< 5 \cdot 10^{-1}$	$> 13 \cdot 10^{-5}$	$V_2O_5$

Une préparation de  $V_2O_4$  peut être déduite de cette étude : chauffage du sulfate de vanadyle anhydre sous un vide de  $10^{-3}$  mm de mercure jusqu'à 650°C.

Quant aux préparations de  $V_6O_{13}$ , il faut surtout signaler la réduction de  $V_2O_5$  par le gaz sulfureux, et l'oxydation ménagée de  $V_2O_4$  (les expériences d'oxydation faites ne nous ont jamais permis d'obtenir  $V_6O_{13}$  pur). AEBI l'a obtenu par chauffage en tube scellé à partir d'un mélange juste calculé de  $V_2O_5$  et  $V_2O_3$ . Si cette méthode permet d'aboutir à un oxyde stœchiométrique elle est cependant peu commode et ne conduit qu'à de très petites quantités.

Nous avons pu également montrer que,  $V_2O_5$  chauffé vers 630°C sous un vide de  $5 \cdot 10^{-2}$  mm de mercure, perdait lentement de l'oxygène pour former  $V_6O_{13}$ . La méthode ne convient cependant pas pour une préparation car, d'une part, il est difficile d'obtenir  $V_6O_{13}$  pur et, d'autre part, la manipulation est toujours délicate par suite d'une légère volatilisation de  $V_2O_5$ .

En conclusion, des résultats de nos recherches sur l'évolution sous vide du sulfate de vanadyle, nous proposons une méthode sûre et rapide de préparation de  $V_6O_{13}$  en grosse quantité. Il suffit, en effet, de chauffer  $VOSO_4$  progressivement jusqu'à 550-560°C en opérant sous un vide contrôlé de  $10^{-1}$  mm de mercure.

#### EVOLUTION THERMIQUE SOUS AZOTE.

Cette étude sous azote peut se rattacher à l'étude sous vide. L'azote utilisé est soigneusement désoxygéné par passage à travers une colonne de cuivre activé.

La courbe ne montre qu'une seule perte de poids. Elle indique une décomposition moins brutale que sous vide mais plus rapide cependant que sous oxygène. L'examen du produit obtenu vers 610°C montre qu'il s'agit d'un mélange de  $V_6O_{13}$  et de  $V_2O_5$ .

Ceci confirme les résultats des expériences sous vide. En effet, DUQUESNOY et MARION (30) ont montré qu'une désoxygénation très poussée de l'azote, donne un gaz qui contient encore de l'oxygène sous une pression partielle de  $6,3 \cdot 10^{-5}$  atmosphère. Cette pression partielle qui existe également dans un vide de 0,25 mm de mercure correspond bien à celle qui, sous vide dynamique, conduit à une oxydation progressive de  $V_6O_{13}$  en  $V_2O_5$ .

## R E D U C T I O N P A R L ' H Y D R O G E N E

Cette réduction par l'hydrogène est étudiée par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle, les opérations étant conduites dans des conditions identiques pour que les courbes soient superposables. L'hydrogène désoxygéné par passage à travers une colonne de cuivre activé est séché sur chlorure de calcium et anhydride phosphorique.

La figure 22 représente les courbes obtenues pour une vitesse de chauffage de 100 degrés/heure. La réaction débute à la température de 440°C, par une perte lente, comme l'indique la portion AB de la courbe 1 d'analyse thermogravimétrique. La portion de courbe BC pratiquement linéaire conduit au palier final obtenu à la température de 510°C. La réaction s'accompagne au début d'un dégagement de gaz sulfureux et de vapeur d'eau, ensuite de gaz sulfhydrique dont la présence s'explique par la réduction de  $SO_2$ .

Une plus grande quantité de produit est obtenu en opérant dans un four dans les mêmes conditions. L'analyse du composé formé à 510°C donne les résultats suivants :

$$S \% = 0$$

$$V \% = 67,30$$

correspondant à l'oxyde de vanadium  $VO_{1,55}$ .

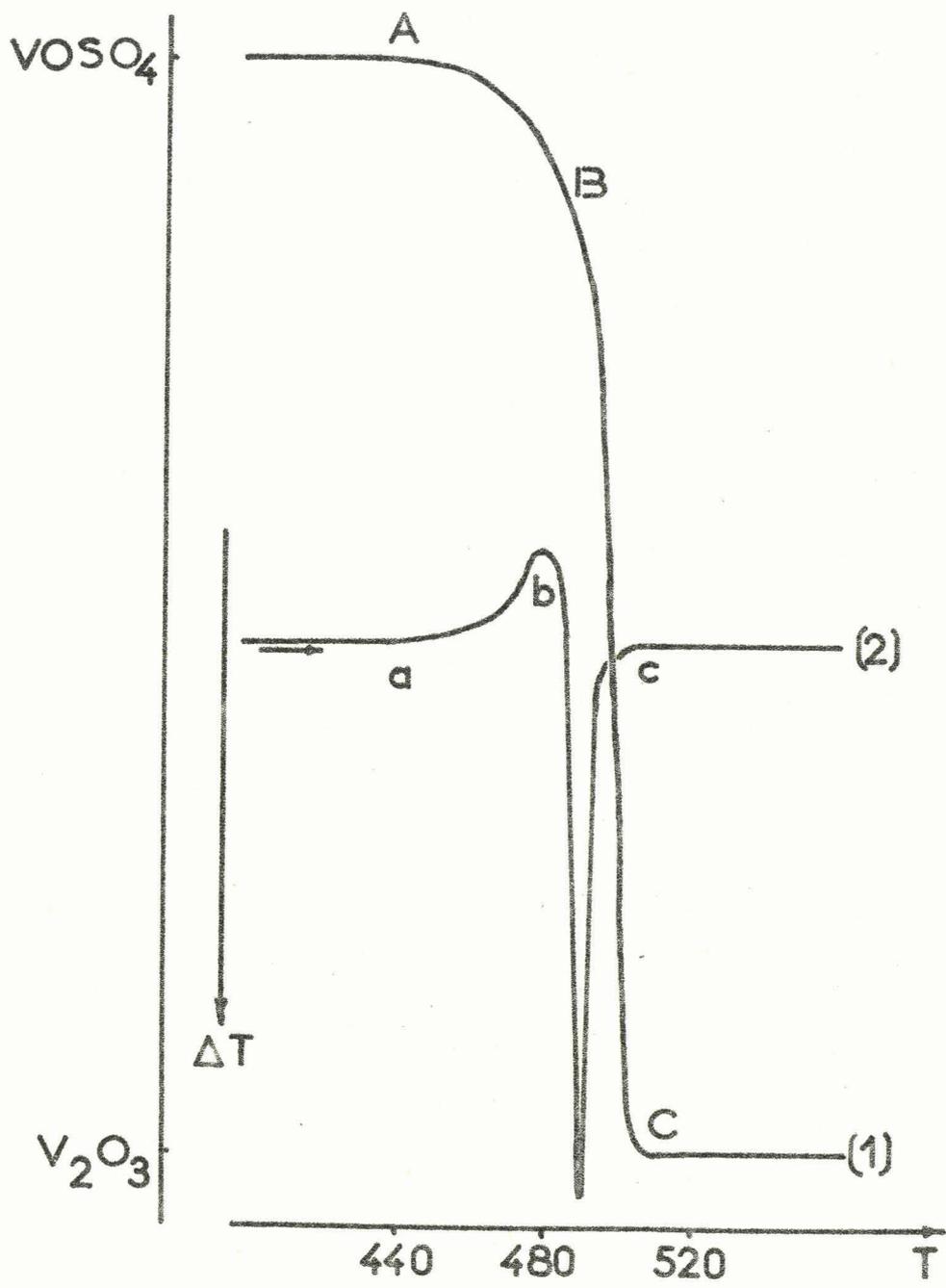


Fig. 22 - Réduction du sulfate de vanadyle par l'hydrogène.



Son spectre X (cliché n° 10) est identique à celui du sesquioxyde  $V_2O_3$ , terme final de la réduction de l'hémipentoxyde de vanadium à 750°C par l'hydrogène. Les données cristallographiques sont reproduites dans le tableau n° XII.

L'hydrogène réduit donc le sulfate de vanadyle anhydre en  $V_2O_3$  suivant la réaction :



pertes trouvée : 53,60 %

théorique : 53,95 %

Sur la courbe d'analyse thermique différentielle apparaît entre 480 et 510°C un phénomène bc fortement exothermique qu'il faut attribuer à la formation de l'oxyde  $V_2O_3$ . Entre 440 et 480°C le premier phénomène ab endothermique correspond sur la courbe thermopondérale à la partie AB où la perte est faible.

Pour expliquer cette première étape, des études à température constante ont été effectuées. Les courbes obtenues à partir d'une masse de 163 mg de sulfate, pour des essais à 440, 410, 383, 366 et 357°C, sont représentées sur la figure 23 (respectivement courbes 1, 2, 3, 4 et 5).

Pour des températures inférieures à 430°C, la réaction ne débute pas immédiatement. Le temps d'induction est d'autant plus long que la température est plus basse. Il faut aussi constater qu'à 357°C, la perte est plus faible qu'à 440°C.

L'analyse chimique du produit final obtenu après 7 heures d'expérience révèle l'absence totale de soufre. Il s'agit d'un oxyde de vanadium de formule  $VO_x$  où x est compris entre 1,61 et 1,87 pour des températures comprises entre 440 et 357°C. Cependant, si la réaction est prolongée, une perte continue très légère peut être constatée et la valeur de x se rapproche de 1,50 sans toutefois l'atteindre. Par exemple, à 357°C la valeur de x

passé de 1,87 à 1,72 si la réduction est prolongée de 15 heures.

Le tableau XIII rassemble les résultats.

$\theta$	$I/I_0$	d mes. Å	d thé. Å
12,17	60	3,652	3,65
16,52	80	2,708	2,70
18,12	60	2,476	2,47
19,32	5	2,328	2,32
20,62	20	2,187	2,18
24,97	25	1,824	1,83
27,10	100	1,691	1,69
31,57	25	1,471	1,47
32,67	30	1,427	1,43
35,45	10	1,328	1,33
38,50	5	1,237	1,24

Tableau n° XII : Examen cristallographique du produit final de la réduction par l'hydrogène.

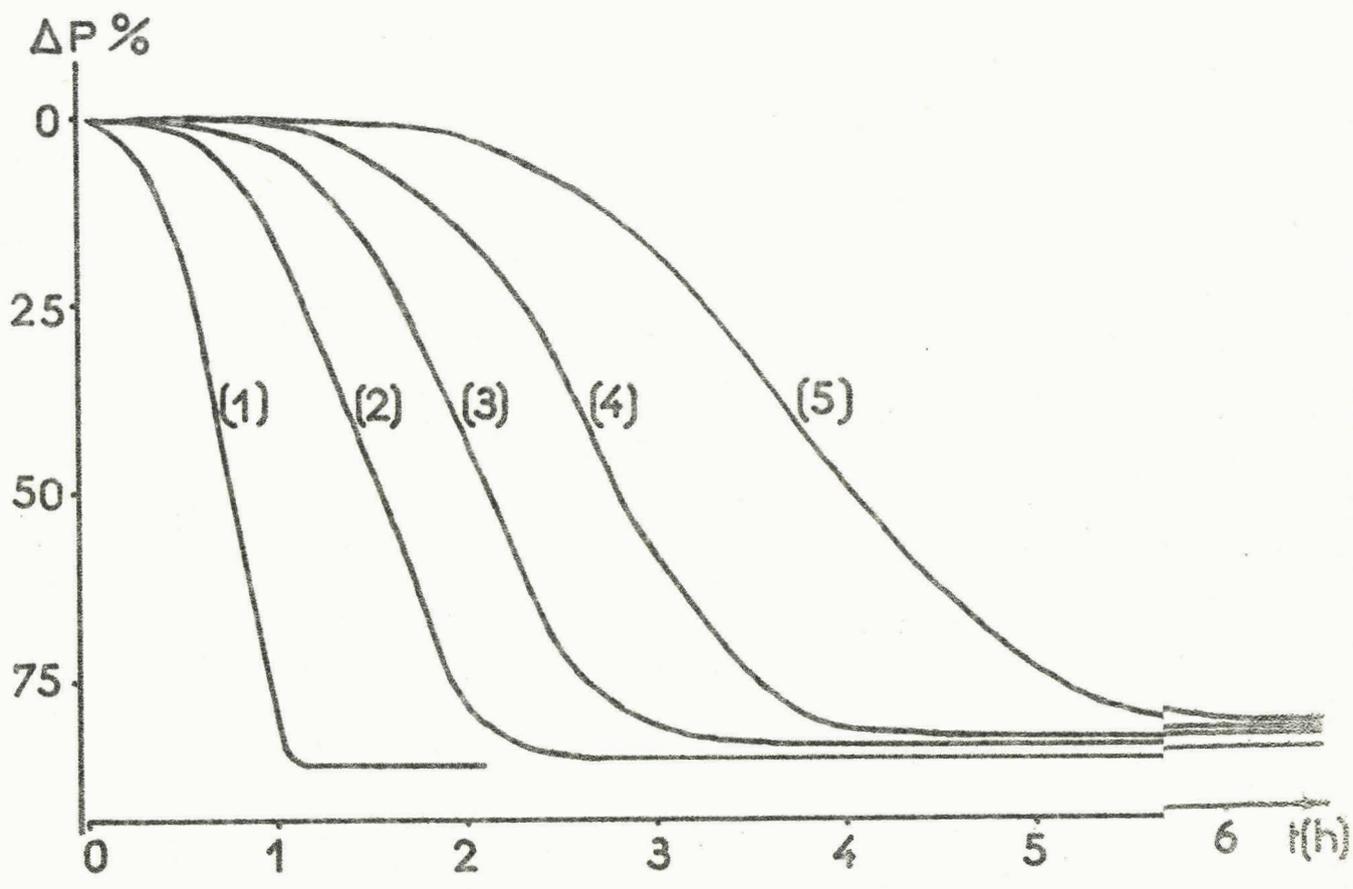


Fig. 23 - Réduction de  $VOSO_4$  : études à température constante.

BUS  
LILLE

T (C)	Pertes (en %)	x (VO <sub>x</sub> )
357	50,3	1,87
366	50,8	1,82
383	51,5	1,77
410	52,2	1,68
440	53,0	1,61

Tableau XIII : Influence de la température sur la valeur de x dans la formule de l'oxyde amorphe VO<sub>x</sub>

Ces oxydes possèdent une structure mal organisée et ne diffractent pas aux rayons X : ceci se conçoit bien puisqu'ils sont préparés à basse température.

Un chauffage sous vide permet de les obtenir cristalliser mais il faut opérer à température assez basse pour éviter une oxydation toujours facile avec un produit amorphe. En effet, si V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> préparé à 750°C, donc bien cristallisé, ne s'oxyde pas à 600°C sous un vide de 10<sup>-2</sup> mm de mercure, les composés VO<sub>x</sub> placés dans les mêmes conditions accusent toujours une augmentation de poids de quelques %. Cependant, maintenus douze heures à 400°C, ils fournissent un produit cristallisé qui aux rayons X révèlent la présence de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et d'oxydes supérieurs, surtout V<sub>3</sub>O<sub>5</sub> et V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ces résultats s'obtiennent également en tube scellé, par un chauffage à 500°C suivi d'un refroidissement lent.

Si un oxyde VO<sub>x</sub> préparé à température constante, par exemple à 383°C, est chauffé progressivement, il conduit à la phase V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> avant 450°C. Cette possibilité d'obtenir le sesquioxyde de vanadium à température aussi basse s'explique par la grande réactivité de l'oxyde intermédiaire.

De même, une montée linéaire de 42 degrés/heure permet une réduction complète du sulfate en  $V_2O_3$  dès 460°C. Au contraire les oxydes,  $V_2O_5$ , préparés par décomposition vers 630°C du métavanadate d'ammonium, ou  $V_2O_4$ , formé par action de  $SO_2$  sur  $V_2O_5$  à 600°C, ne sont réduits, dans les mêmes conditions qu'à une température supérieure de 150 à 200°C.

Remarque : Les oxydes  $V_2O_3$  examinés en fin de réduction présentent des compositions variables suivant la température :  $VO_{1,55}$  à 510°C et  $VO_{1,60}$  à 460°C par exemple. Ces résultats sont en accord avec ceux signalés pour le domaine d'existence de la phase  $V_2O_3$ . L'oxyde stoechiométrique  $VO_{1,50}$  n'est obtenu que vers 750°C.

En résumé, le mécanisme de la réduction peut être envisagé de la façon suivante :

- d'abord, décomposition du sulfate en un oxyde amorphe expliquant le phénomène endothermique ab à l'analyse thermique différentielle entre 440 et 480°C (figure 22). Cette réaction sous hydrogène ne commence qu'après une période d'induction d'autant plus grande que la température est plus basse. L'apparition d'un "germe" d'oxyde catalyse la transformation.

- à partir de 480°C l'oxyde  $VO_x$  formé est réduit en  $V_2O_3$  suivant la réaction fortement exothermique, caractérisée par le phénomène bc de l'analyse thermique différentielle (figure 22). Cette réduction prend sans doute naissance avant la décomposition totale du sulfate en oxyde intermédiaire. Le terme final de la réduction est l'oxyde  $V_2O_3$  obtenu d'après la réaction globale :



Cette action de l'hydrogène sur le sulfate de vanadyle permet de préparer  $V_2O_3$  à une température plus basse que lors des préparations habituelles et se différencie de la réduction de nombreux sulfates où le terme final n'est pas un oxyde mais un sulfure : réductions des sulfates de Nickel et de Cobalt [(31) (32)].

## ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉDUCTION

Pour permettre la comparaison toutes les opérations ont été effectuées sur le même échantillon de sulfate de vanadyle anhydre. Le produit est finement broyé au mortier d'agate dans le but d'obtenir des grains d'égale dimension.

Le débit gazeux est suffisamment important (50 litres/heure) pour que la concentration de l'hydrogène soit considérée comme constante au cours de tous les essais. La faible épaisseur de produit permet de supposer que la diffusion au sein de la substance est assez rapide pour ne pas gêner la réduction.

### Allure des courbes pour diverses températures constantes

Le poids de départ a été fixé à une millimole (163 mg) ; l'expérience est toujours arrêtée après un temps de 7 heures, qui suffit pour atteindre l'oxyde  $VO_x$ , même à la température la plus basse.

La figure n° 23 reproduit quelques unes de ces courbes.

Pour des températures inférieures à 430°C la réduction ne se manifeste pas immédiatement, la variation de poids n'apparaît qu'après une certaine période d'induction.

L'allure des courbes est différente suivant les températures adoptées : pour des températures inférieures à 390°C, les courbes présentent la forme sigmoïde classique, le point d'inflexion étant pratiquement centre de symétrie.

Par contre, pour des valeurs supérieures, les variations de poids en fonction du temps sont sensiblement linéaires. Ce phénomène peut être interprété de la façon suivante : si la température n'est pas suffisamment élevée pour que la réaction débute immédiatement, elle l'est cependant trop pour qu'une fois amorcée la réduction se fasse lentement.

Équation

Modèle cinétique :

La forme des courbes obtenues à basse température permet d'envisager une loi cinétique du type PROUT et TOMPKINS qui rend compte de 94 % des phénomènes de la réduction par l'hydrogène du sulfate de vanadyle.

Une telle loi se traduit par la relation :

$$\log \frac{x}{1-x} = K \cdot t + C$$

où  $x$  et  $K$  représentent respectivement le taux de transformation et la constante apparente de vitesse.

Les courbes  $\log \frac{x}{1-x}$  en fonction du temps doivent être des droites. C'est en effet ce que l'on observe pour des températures de réaction comprises inférieures à 383°C (figure 24). Chaque courbe est en réalité constituée par 2 droites relatives aux équations :

$$\log \frac{x}{1-x} = K_1 t + C$$

$$\log \frac{x}{1-x} = K_2 t + C$$

où apparaissent les 2 constantes de vitesse  $K_1$  et  $K_2$ .

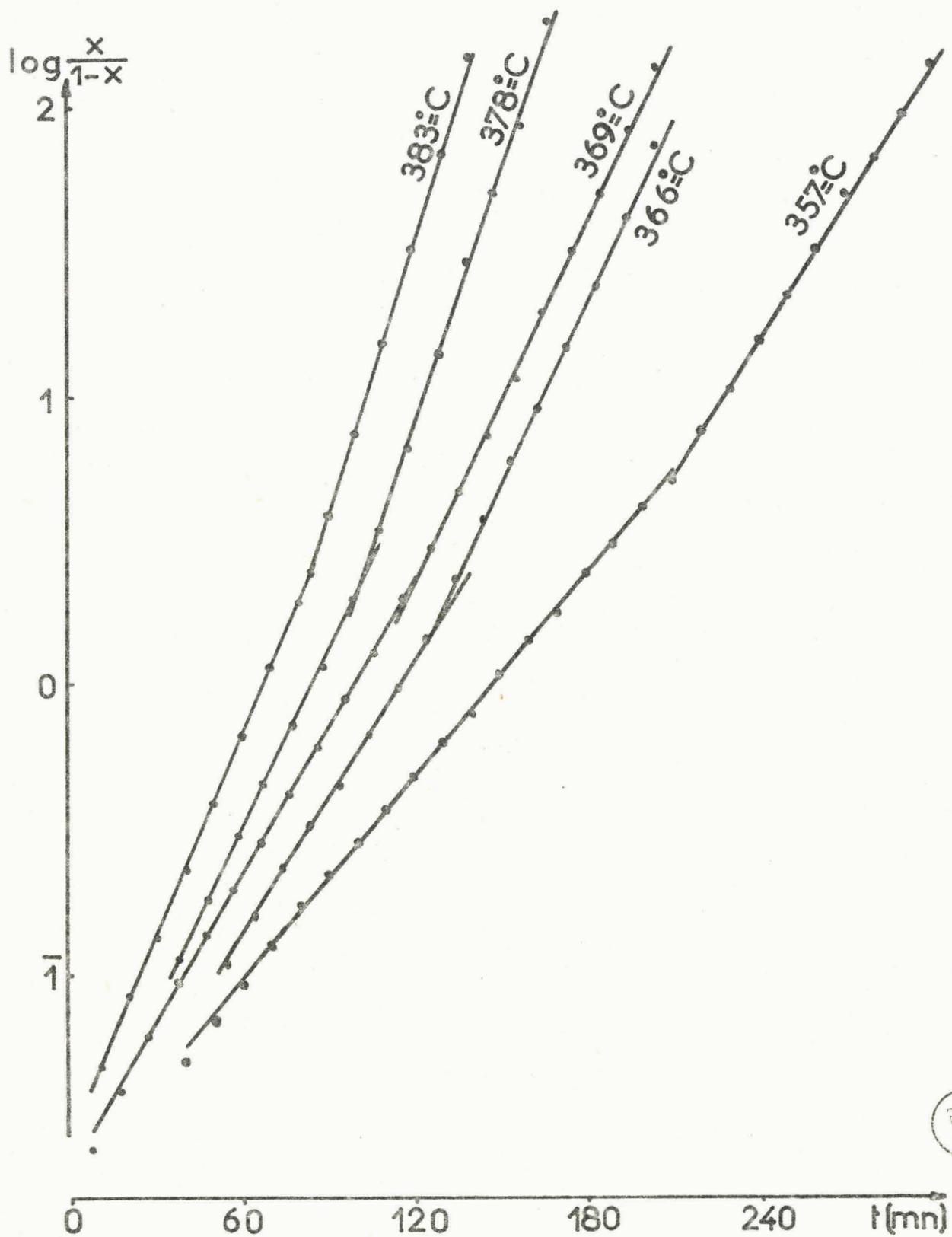
Les résultats expérimentaux montrent que  $K_2$  est plus grand que  $K_1$ , c'est-à-dire que la réaction est plus rapide dans la deuxième phase que dans la première.

Ces deux vitesses correspondraient aux deux stades de la réaction : au début prédominance de la décomposition du sulfate sur la réduction simultanée de l'oxyde produit et en fin de réaction prépondérance de la réduction.

Influence de la température sur la vitesse des réactions :

L'influence de la température est en général résumée par l'équation empirique d'ARRHENIUS :

$$K = S e^{-\frac{\Delta H_a}{RT}}$$



BUS  
LILLE

Fig. 24 - Réduction de  $\text{VOSO}_4$  : étude cinétique.

où S et  $\Delta Ha$  sont des constantes ( $\Delta Ha$  = énergie d'activation) qui peut aussi s'écrire :

$$\log K = - \frac{\Delta Ha}{RT} + cte$$

Le logarithme de la constante de vitesse est donc fonction linéaire de  $\frac{1}{T}$ .

Le tableau n° XIV rassemble les divers résultats obtenus dans le cadre d'une application de la loi d'ARRHENIUS aux phénomènes observés.

$\theta$ (°C)	T (°K)	$10^3/T$	$10^2 K_1$	$\log K_1$	$10^2 K_2$	$\log K_2$
357	630	1,588	1,182	$\bar{2},073$	1,542	$\bar{2},188$
366	639	1,565	1,578	$\bar{2},198$	2,058	$\bar{2},313$
369	642	1,558	1,648	$\bar{2},217$	2,060	$\bar{2},314$
378	651	1,536	2,085	$\bar{2},319$	2,810	$\bar{2},449$
383	656	1,525	2,313	$\bar{2},364$	3,130	$\bar{2},495$

Tableau n° XIV

La figure n° 25 montre que les 2 courbes  $\log K_1 = f\left(\frac{1}{T}\right)$  et  $\log K_2 = f\left(\frac{1}{T}\right)$  sont des droites. La loi d'ARRHENIUS est donc bien suivie. Les pentes  $p$  de ces droites permettent le calcul des énergies d'activation respectives aux deux constantes  $K_1$  et  $K_2$ .

En effet, nous avons  $p = - \frac{\Delta Ha}{2,3 \cdot R}$  d'où  $\Delta Ha = - 2,3 \cdot p \cdot R$ .

avec  $R = 1,987 \text{ cal. mole}^{-1} \cdot \text{degré}^{-1}$

Aux valeurs  $p_1 = - 4660$  et  $p_2 = - 5035$ , correspondent les deux énergies d'activation :

$$\Delta Ha_1 = 21\ 300 \text{ calories/mole}$$

et  $\Delta Ha_2 = 23\ 000 \text{ calories/mole}$

Influence de la masse : Pour une température donnée les 2 valeurs de  $K_1$  et  $K_2$  restent inchangées quand la masse du sulfate de vanadyle passe de 1/2 molécule à 2 molécules (81,5 à 326 mg).

En résumé, la loi cinétique relative à la réaction hétérogène :



entre l'hydrogène toujours en excès et le sulfate de vanadyle anhydre peut être représentée d'une façon satisfaisante par les relations :

$$\log \frac{x}{1-x} = K_1 t + \text{Cte}$$

et

$$\log \frac{x}{1-x} = K_2 t + \text{Cte.}$$

où  $K_1$  et  $K_2$  sont les constantes apparentes de vitesse.

L'équation d'ARRHENIUS est valable et les pentes des courbes  $\log K_1$  et  $\log K_2$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  permettent le calcul des énergies d'activation apparentes :

$$\Delta Ha_1 = 21,3 \text{ K.cal/mole}$$

$$\Delta Ha_2 = 23,0 \text{ K.cal/mole.}$$

Ce mécanisme cinétique ne rend cependant compte que de 94 % des phénomènes observés. Les lois et résultats énoncés ci-dessus ne sont valables qu'à l'échelle macroscopique, et ne tiennent pas compte de facteurs importants mais non étudiés ici et de toute façon difficilement accessibles, notamment la diffusion à l'intérieur des agglomérats de sulfate de vanadyle. Une étude plus poussée réclamerait la mise en oeuvre de techniques spécialement adaptées.

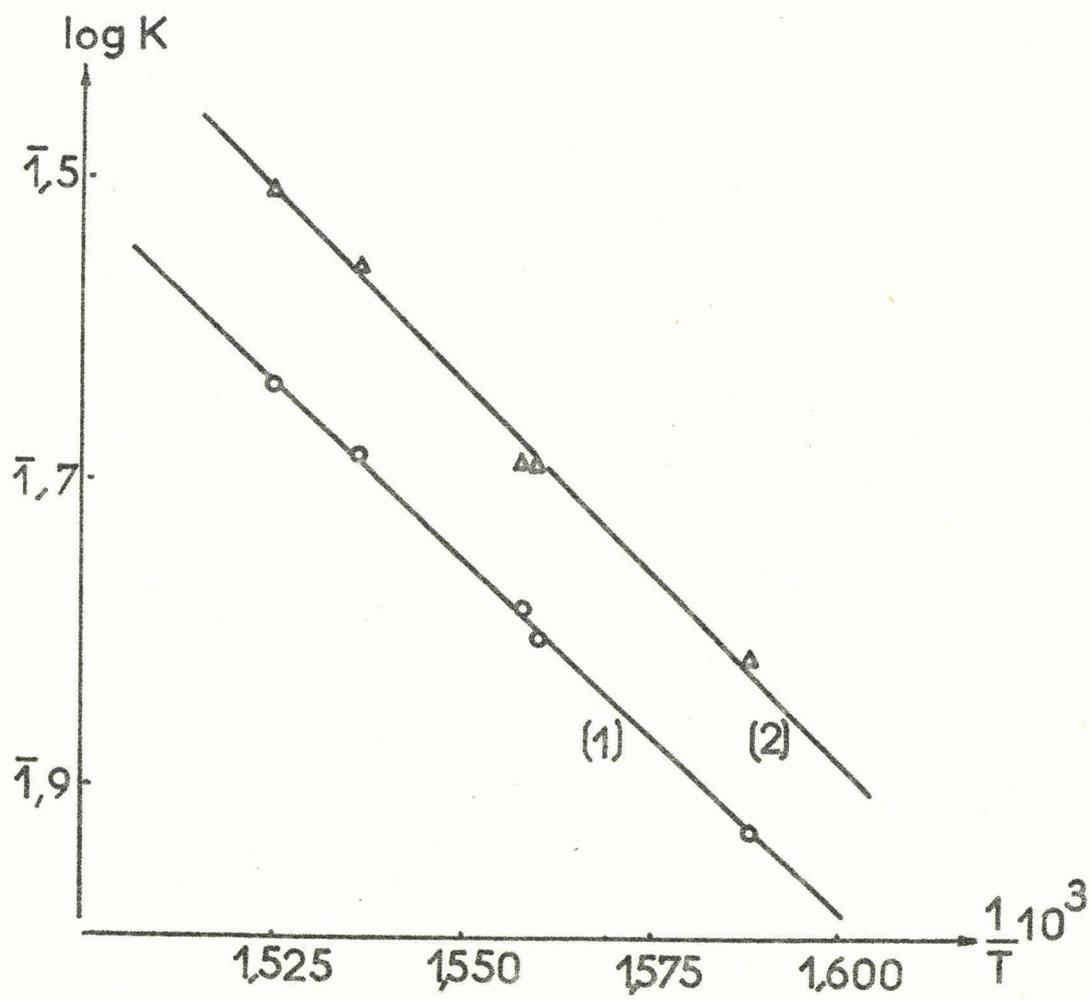


Fig. 25 -



## ACTION DU GAZ SULFUREUX

Cette étude a été entreprise dans le but d'examiner l'influence de la valeur de la pression partielle de  $\text{SO}_2$  dans le mécanisme de décomposition du sulfate de vanadyle anhydre. Les mesures ont été effectuées d'une part, dans une thermobalance à ressort et d'autre part, pour les essais à température constante, dans un four équipé de manière à faciliter les opérations de purge et de mise en oeuvre.

La courbe thermopondérale obtenue dans le cas d'un chauffage à 60 degrés/heure sous courant de  $\text{SO}_2$  pur et sec, manifeste une perte de poids continue entre 550° et 600°C. L'analyse chimique du produit final donne les valeurs suivantes pour le soufre et le vanadium.

$$\% \text{ S} = 0$$

$$\% \text{ V} = 61,35$$

Il s'agit donc de l'oxyde de  $\text{V}_2\text{O}_4$  ( $\% \text{ V}$  dans  $\text{V}_2\text{O}_4 = 61,45 \%$ )

Ce résultat est confirmé par l'analyse cristallographique qui indique le spectre de poudre caractérisant la phase  $\text{V}_2\text{O}_4$ .

En conclusion, sous gaz sulfureux, le terme final de la décomposition du sulfate de vanadyle anhydre est l'oxyde  $\text{V}_2\text{O}_4$  formé d'après la réaction :



Pertes trouvée : 49,0 %

théorique : 49,15 %

Ce résultat peut sembler assez surprenant puisque la réaction connue



permettrait d'envisager un recul de la décomposition, le terme final étant toujours l'hémipentoxyde. Il semble donc que ce mécanisme soit uniquement valable en atmosphère oxydante ou mieux, sous une pression partielle de  $\text{SO}_2$  suffisamment faible pour ne pas transformer, dès sa formation, le  $\text{V}_2\text{O}_5$  en  $\text{V}_2\text{O}_4$ .

Ce fait a été observé lors d'essais thermogravimétriques sous des pressions partielles de  $\text{SO}_2$  plus faibles, obtenues par dilution du gaz dans de l'azote désoxygéné. Le produit final est un mélange des oxydes  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ .

Des essais à température constante effectués sous courant de  $\text{SO}_2$  pur et sec, confirment les résultats thermogravimétrique : à  $500^\circ\text{C}$  le sulfate se conserve sans évolution alors que la transformation est complète en moins d'une heure pour des températures supérieures à  $600^\circ\text{C}$ . A  $530^\circ\text{C}$  l'oxyde final  $\text{V}_2\text{O}_4$  est formé totalement au bout d'une centaine d'heures. Des prises d'essais en cours de réaction font apparaître, aux rayons X, l'existence simultanée de  $\text{VOSO}_4$ ,  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  et  $\text{V}_2\text{O}_4$  : il faut admettre que la transformation est continue et que le sulfate donne  $\text{V}_2\text{O}_4$  en passant intermédiairement par  $\text{V}_6\text{O}_{13}$  de domaine d'existence plus grand.

CHAPITRE IV

ACTION DE L'HYDROGENE SULFURE  
SUR LE SULFATE DE VANADYLE ANHYDRE :

Préparation du Tétrarsulfure de Vanadium  $VS_4$

Des travaux antérieurs [(1) (2)] ont montré que l'hydrogène sulfuré se comportait soit comme un sulfurant, soit, simultanément, comme un sulfurant et un réducteur. Les produits préparés sont alors des thiosels, formés par substitution de l'oxygène par le soufre ou des composés sulfurés correspondant à une valence inférieure du métal.

Il paraissait intéressant de transposer cette action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate de vanadyle anhydre.

ETUDE  
THERMOGRAVIMETRIQUE

La réaction du gaz sulfhydrique sur le sulfate de vanadyle anhydre est suivie avec une thermobalance à ressort en acier inoxydable. Les conditions expérimentales ont été précisées dans le premier chapitre ; l'addition d'hydrogène déplace, d'une part, l'équilibre de dissociation de l'hydrogène sulfuré et, d'autre part, assure au mélange gazeux une meilleure conductibilité thermique qui favorise une diminution des courants de convection dans l'enceinte de thermoposée et annule ainsi les oscillations du ressort.

L'hydrogène sulfuré est séché par passage à travers une colonne de sulfure d'aluminium. Les deux gaz sont mélangés dans un tube rempli de débris de verre. La technique opératoire déjà mentionnée assure une purge rapide de l'appareil.

Une courbe à blanc sert à corriger les erreurs dues au dépôt de soufre par suite de la décomposition d'hydrogène sulfuré au cours du chauffage. L'étalonnage de l'appareil est fait en plaçant dans le creuset une bille de verre de masse connue.

La courbe thermopondérale est représentée sur la figure n° 26. La réaction, caractérisée par un gain de poids, débute vers 200°C pour donner à 300°C un composé A. Par élévation de température, celui-ci se transforme en un produit C obtenu à 450°C (33).

Etude du composé A formé à 300°C

Arrêtée à 300°C (point A de la courbe) la réaction fournit un composé noir qui à l'analyse chimique présente la composition suivante :

% S : 71,2                      % V : 28,6

Aux erreurs près, le produit final n'est constitué que de soufre et de vanadium : il s'agit donc d'un sulfure de vanadium. Les résultats analytiques lui confèrent la formule  $VS_{3,97}$  voisine de celle du tétrasulfure de vanadium  $VS_4$ .

L'existence d'un tel composé a déjà été constatée par KLEMM et HOSCHEK (34) puis par BILTZ et KÖCHER (35) lors d'un chauffage en tube scellé, vers 400°C, de mélanges préparés à partir de  $V_2S_3$  et de S.

De même GAUDEFROY (36) l'a également isolé par traitement sous vide, au-dessus de 300°C, du précipité obtenu lors de l'acidification par l'acide chlorhydrique d'une solution de thio-sel de vanadium, ou encore par action du sulfure de carbone sur ce précipité.

L'examen aux rayons X d'un monocristal a permis dernièrement à PEDERSEN (37) d'attribuer à ce sulfure une maille monoclinique de paramètres  $a = 12,67 \text{ \AA}$ .  $b = 10,41 \text{ \AA}$ .  $c = 12,11 \text{ \AA}$ .  $\beta = 148,37 \text{ \AA}$ .

Le tableau XV montre la comparaison entre les résultats déduits de l'examen du cliché de diffraction X du produit isolé à 300°C et ceux donnés par PEDERSEN (chambre NONIUS. Radiation  $K\alpha_1$  du cuivre). L'identité des deux spectres est ainsi bien établie et le corps A n'est autre que le tétrasulfure de vanadium  $VS_4$ . Ce produit s'identifie également à celui formé à partir du mélange  $V_2S_3 + 5 S$  chauffé en tube scellé, 3 jours à 300°C, puis refroidi lentement.

La première étape dans l'action d' $H_2S$  sur le sulfate de vanadyle est donc la formation du tétrasulfure  $VS_4$ . L'apparition de soufre libre et de vapeur d'eau laisse supposer le mécanisme suivant :



Gains théorique : 9,8 %

observé : 9,5 %

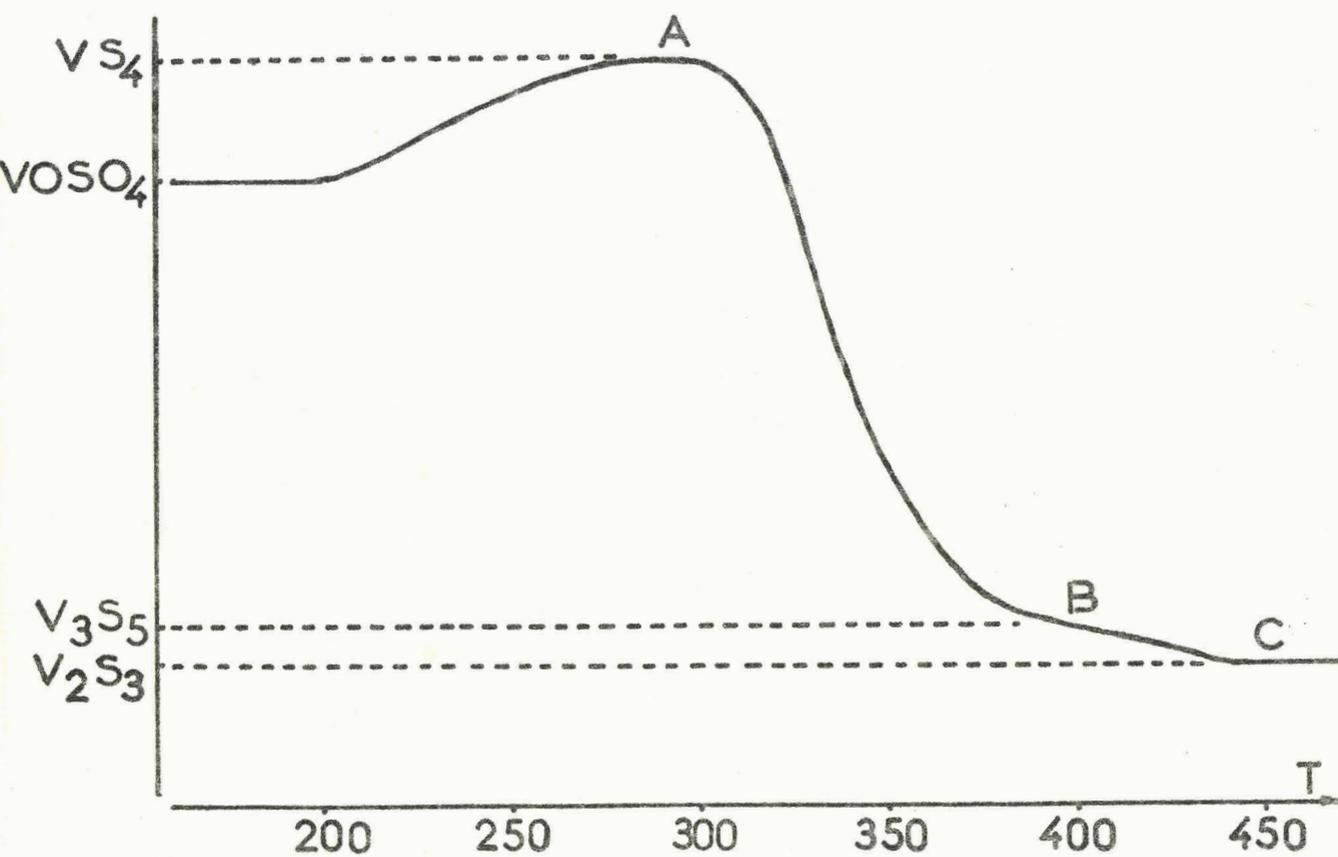


Fig. 26 - action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate de vanadyle.



d (Å)	I/I <sub>0</sub>	θ mes	θ (PEDERSEN)
5,604	100	7,90	7,93
5,181	65	8,55	8,55
3,766	10	11,80	11,87
3,151	20	14,15	
3,097	15	14,40	
3,029	10	14,73	14,78
2,962	20	15,07	15,04
2,700	20	16,58	16,60
2,547	20	17,60	
2,473	30	18,15	18,19
2,375	10	18,92	18,86
2,216	30	20,34	20,36
2,165	15	20,84	20,85
2,047	25	22,10	22,14
1,988	15	22,80	
1,962	15	23,12	
1,924	15	23,60	23,65
1,899	10	23,93	24,01
1,699	10	26,95	
1,665	15	27,55	
1,585	20	29,08	
1,538	10	30,05	

Tableau n° XV : Spectre de diffraction X du tétrasulfure de vanadium

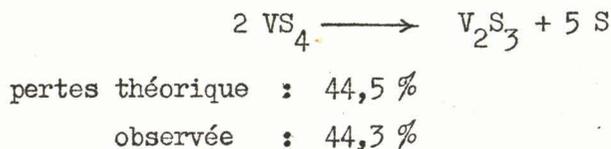
Etude du composé C formé à 450°C

Au-dessus de 300°C le tétrasulfure formé n'est plus stable et se décompose avec élimination de soufre pour donner le composé C à partir de 450°C. C'est un produit noir rappelant un peu le graphite. L'analyse chimique montre qu'il s'agit du sulfure de vanadium  $VS_{1,54}$  voisin du sesquisulfure  $VS_{1,50}$ .

	% S : 48,9	% V : 51,3
% théorique dans $V_2S_3$	S : 48,5	V : 51,5

L'étude cristallographique de ce composé est résumée dans le tableau n° XVI. Le spectre de diffraction X de poudre pour la radiation K  $\alpha$  du cuivre est identique à celui de la phase  $V_2S_3$  signalée par KLEMM (34) et préparée par action de l'hydrogène sulfuré sur l'oxyde  $V_2O_3$  à 750°C.

La décomposition de  $VS_4$  donne comme produit final à 450°C le sulfure  $V_2S_3$  suivant la réaction :



Produit intermédiaire B

Vers 400°C la courbe thermopondérale fait apparaître un court palier correspondant à un composé dont l'analyse laisse supposer la formation d'une phase  $VS_{1,67}$  ou  $V_3S_5$  de faible domaine de stabilité.

	% S : 51,5	% V : 49,0
% théorique dans $V_3S_5$	S : 51,2	V : 48,8

Ce composé a déjà été signalé par JELLINEK (38) qui le différencie du disulfure  $VS_2$ , dont il nie l'existence par des considérations structurales, en lui donnant la formule  $V_{1+x}S_2$  où  $x$  est voisin de 0,2. Il peut s'agir d'un composé défini, ou bien, de sulfure  $V_2S_3$  comportant un excès de soufre dans le réseau ce qui dilate la maille.

$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d (Å)
7,688	65	5,758	20,900	10	2,199
8,512	25	5,203	21,275	10	2,123
9,950	10	4,458	21,400	10	2,111
10,337	15	4,292	22,125	60	2,045
10,750	10	4,129	22,475	55	2,015
11,062	10	4,014	22,725	30	1,994
13,87	10	3,212	23,962	15	1,897
14,000	15	3,184	26,475	10	1,728
15,350	20	2,910	27,375	25	1,675
17,275	65	2,594	27,662	45	1,639
17,425	100	2,572	28,900	20	1,594
17,700	10	2,533	29,375	5	1,570
18,087	10	2,481	29,537	15	1,562

Tableau n° XVI : Spectre de poudre de la phase  $V_2S_3$

ETUDE  
A TEMPERATURE CONSTANTE

Pour vérifier l'étude thermogravimétrique, des essais à température constante sont effectués par pesées discontinues dans l'appareil décrit au premier chapitre.

La figure 27 représente les variations de masse obtenues à partir d'une millimole de sulfate, en fonction du temps de passage du gaz sulfhydrique pour différentes températures constantes.

- à 280°C (courbe 1), le tétrasulfure  $VS_4$  se forme quantitativement au bout de 20 heures.

- à 350°C (courbe 2) sa décomposition est amorcée avant sa formation totale. L'analyse du produit obtenu après 30 heures correspond au sulfure  $VS_{1,66}$ .

- L'évolution de  $VS_4$ , préparé pur à 280°C, est étudiée à la température constante de 450°C (courbe 3). Une perte de soufre se manifeste très rapidement et le résidu de la décomposition est le sesquisulfure  $V_2S_3$ . Un changement de pente dans la courbe indique la formation intermédiaire probable de  $V_2S_5$  obtenu précédemment à 350°C.

Pour des températures supérieures à 350°C il est préférable de préparer d'abord  $VS_4$ . En effet, l'étude sous hydrogène a montré qu'à partir de cette température le sulfate donne un oxyde amorphe qui, sous hydrogène sulfuré conduit à un sulfure. Le mécanisme de formation de  $V_2S_3$  serait alors différent de celui obtenu à partir de  $VS_4$ .

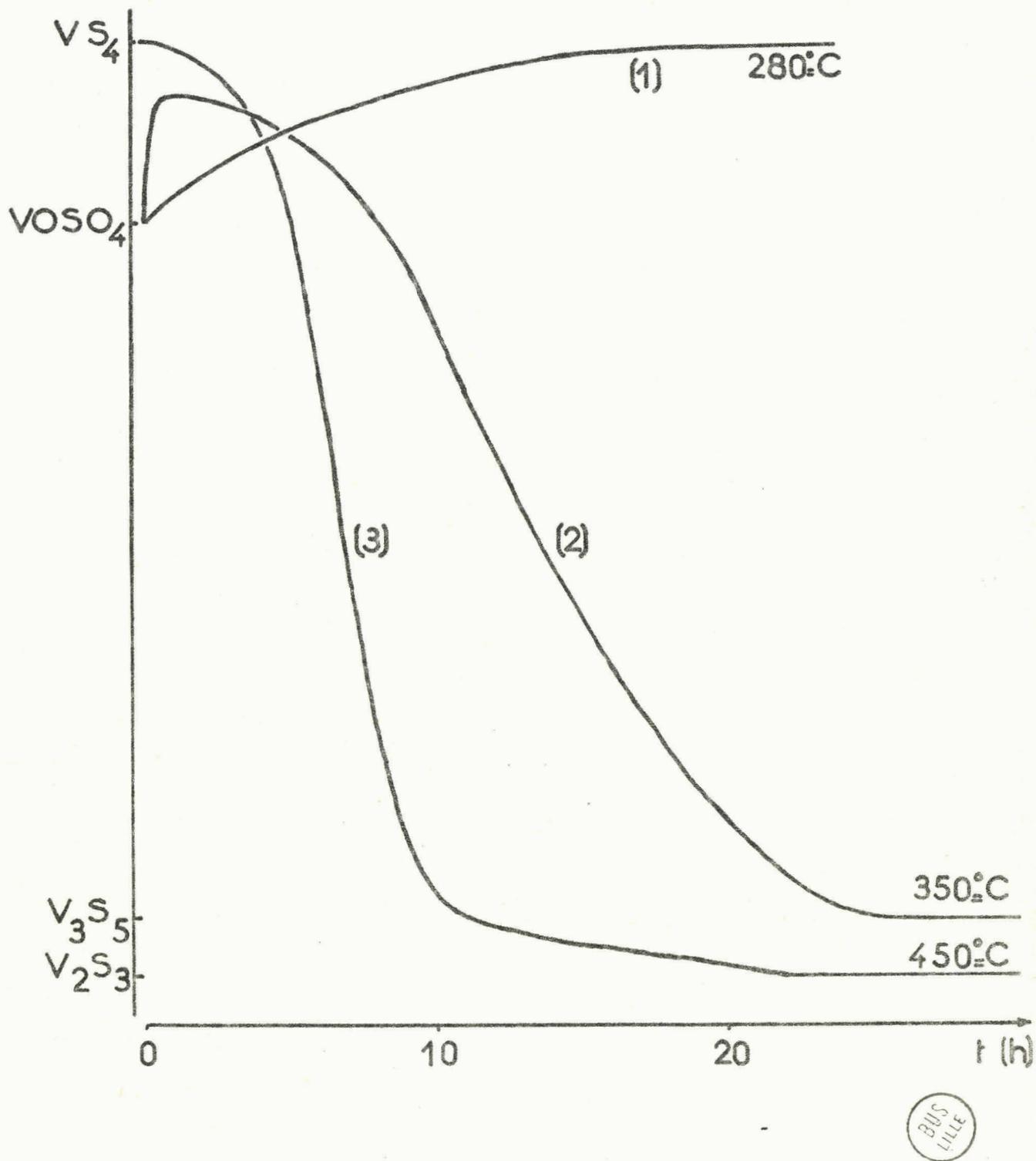


Fig. 27 - Etudes à température constante .

- à 250°C, la réaction est extrêmement lente puisque le quart seulement du sulfate est transformé au bout de 150 heures. L'analyse cristallographique indique la présence de  $\text{VOSO}_4$  et  $\text{VS}_4$ , ce qui exclue la formation de composé intermédiaire.

Remarque : le rôle de l'hydrogène n'intervient pas pour les concentrations utilisées dans l'analyse thermo-pondérale (1 bulle d'hydrogène pour 2 bulles d'hydrogène sulfuré). Cependant si des mélanges plus riches conduisent toujours à  $\text{VS}_4$ , celui-ci se décompose plus rapidement en  $\text{V}_2\text{S}_3$ . L'action de l'hydrogène ne se manifeste qu'au-delà de 550°C comme il le sera montré dans le chapitre suivant. Par contre, sous hydrogène sulfuré seul,  $\text{V}_2\text{S}_3$  se conserve encore à 750°C.

L'hydrogène sulfuré réduit quantitativement, à 280°C le sulfate de vanadyle anhydre à l'état de tétrasulfure de vanadium  $\text{VS}_4$  qui par chauffage se décompose en  $\text{V}_2\text{S}_3$  avec formation intermédiaire possible de  $\text{V}_3\text{S}_5$ .

La réaction débute à une température bien inférieure à celle du début de réduction du sulfate par l'hydrogène ce qui démontre que l'action sulfuré porte bien sur le sulfate et non sur l'oxyde provenant de sa réduction.

Cette étude fait ressortir une méthode de préparation du tétrasulfure  $\text{VS}_4$ , qui, à notre connaissance, n'a été préparé que par action du soufre sur  $\text{V}_2\text{S}_3$  en tube scellé ou par chauffage sous vide au-dessus de 300°C du précipité formé par action d'un acide sur une solution de vanadate dans le sulfure d'ammonium.

Notre méthode permet d'obtenir rapidement  $\text{VS}_4$  pur exempt de soufre libre par passage d'un courant d'hydrogène sulfuré sur du sulfate de vanadyle anhydre porté à 270-280°C. Des monocristaux prennent naissance lors d'un refroidissement suffisamment lent.

Il faut remarquer qu'avec les petites nacelles utilisées, la préparation ne s'effectue bien que pour un poids de sulfate au plus égal à une millimole : pour une masse supérieure l'épaisseur est trop grande pour permettre une bonne diffusion de la phase gazeuse dans la phase solide, la réaction est alors trop lente, si bien qu'une partie du  $\text{VS}_4$  formé se décompose.

CHAPITRE V

SUR LE TETRASULFURE DE VANADIUM :

Contribution à l'Etude  
du Système Vanadium-Soufre



La connaissance des divers sulfures de vanadium reste encore imprécise malgré le nombre relativement important de mémoires publiés. Les principaux résultats sont rappelés ci-après :

GAUDEFROY (36) par fractionnement sous vide, à 200°C, du précipité obtenu par acidification de solution de sels de vanadium pentavalent ou tétravalent dans le sulfure d'ammonium, isole le polysulfure de vanadium  $VS_5$ . Celui-ci, traité par le sulfure de carbone, ou chauffé sous vide au-dessus de 300°C perd du soufre pour former le tétrasulfure  $VS_4$ .

Ce sulfure a pu également être préparé à partir de mélanges de  $V_2S_3$  et de soufre. Il constitue l'élément principal de la patronite, minéral rencontré surtout au Pérou.

Mis en doute par quelques auteurs l'hémpentasulfure  $V_2S_5$  a été isolé vers 160°C par BUISINE ET TRIDOT (6), lors de la pyrolyse du tétrathiovanadate d'ammonium  $(NH_4)_3VS_4$ . Il libère du soufre à partir de 290°C pour aboutir au sesquisulfure  $V_2S_3$ .

D'après les travaux de GAUDEFROY (36)  $VS_4$  évolue sous vide pour donner vers 400°C le disulfure  $VS_2$  qui, à température plus élevée, se dégrade en  $V_2S_3$ . Certains auteurs n'ont cependant pas réussi à confirmer l'existence de  $VS_2$ .

Le sesquisulfure s'obtient le plus facilement, il est préparé par action de l'hydrogène sulfuré sur les oxydes de vanadium (40). Sa structure exacte n'est pas déterminée, il est vraisemblablement monoclinique.

Selon les résultats de KLEMM et HOSCHEK (34) et de BILTZ et KÖCHER (35) il existerait deux phases stables dans le domaine  $VS - V_2S_3$  : la

phase  $\alpha$  entre  $VS_{1,02}$  et  $VS_{1,16}$  de structure hexagonale du type NiAs, et la phase  $\beta$  entre  $VS_{1,17}$  et  $VS_{1,54}$  de symétrie inférieure. Cependant une étude récente (39) montre qu'en réalité la détermination des phases est plus compliquée et qu'il faut en envisager une nouvelle comprise entre les limites  $VS_{1,22} \pm 0,03$  et  $VS_{1,31} \pm 0,02$ .

Le monosulfure VS possède une structure hexagonale du type arseniure de nickel (34).

Dans le domaine V-VS il faut mentionner l'étude de PERDESEN (37), qui constate l'existence d'une phase  $V_5S_4$  et signale également deux formes du sous-sulfure  $V_3S$ , toutes deux quadratiques.

Dans la plupart des mémoires, les sulfures sont obtenus, soit, par union directe du soufre et du vanadium, soit, à partir de mélanges d'un sulfure et de soufre ou de deux sulfures. Les quantités calculées placées dans un tube de silice scellé sous vide sont chauffées à température généralement élevées pendant un temps suffisamment long pour que la masse soit homogène.

KAY (40) a également montré qu'un sulfure prenait le plus souvent naissance par action de l'hydrogène sulfuré sur un oxyde de vanadium.

Seules les études de GAUDEFROY et de BUISINE et TRIDOT font ressortir des techniques de préparations nouvelles et originales par des réactions de décomposition dans des conditions définies.

L'étude des sulfures de vanadium n'a jamais été entreprise d'une manière systématique. Il a simplement été constaté que  $V_2S_3$  porté à 850-950°C sous vide se dissociait en monosulfure VS. De même, il est incontestable que le terme ultime de l'oxydation d'un sulfure de vanadium est l'hémipentoxyde, mais, rien encore n'a été indiqué sur le processus d'une telle transformation.

Il est donc intéressant d'essayer d'apporter quelques données nouvelles dans la connaissance des sulfures de vanadium, tant au point de vue de leur préparation que de leurs propriétés et notamment leur évolution par pyrolyse, oxydation ou réduction.

Le tétrasulfure préparé par action de l'hydrogène sulfuré sur le sulfate de vanadyle anhydre sert de composé de départ.

## SUR LE TETRASULFURE DE VANADIUM

Cette étude concerne la décomposition sous vide de ce sulfure et le mécanisme de son oxydation

### DECOMPOSITION SOUS VIDE DYNAMIQUE

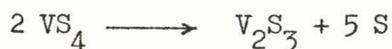
La courbe d'analyse thermopondérale obtenue avec la thermobalance UGINE-EYRAUD (courbe 1) et celle donnée par l'analyse thermique différentielle (courbe 2) sont représentées sur la figure 28. Ces opérations ont été effectuées sous un vide de  $5 \cdot 10^{-2}$  mm de mercure et pour une montée linéaire de température de  $100^\circ$  degrés/heure.

La décomposition commence vers  $300^\circ\text{C}$  et se traduit par une élimination abondante de soufre pour conduire à  $450^\circ\text{C}$  à un composé qui soumis aux analyses chimique et cristallographique s'identifie au sesquisulfure

$\text{V}_2\text{S}_3$  :

% trouvé	S : 48,8	V : 51,5
théorique	S : 48,5	V : 51,5

La réaction globale peut donc s'écrire :



pertes trouvée : 45,10

calculée : 44,70

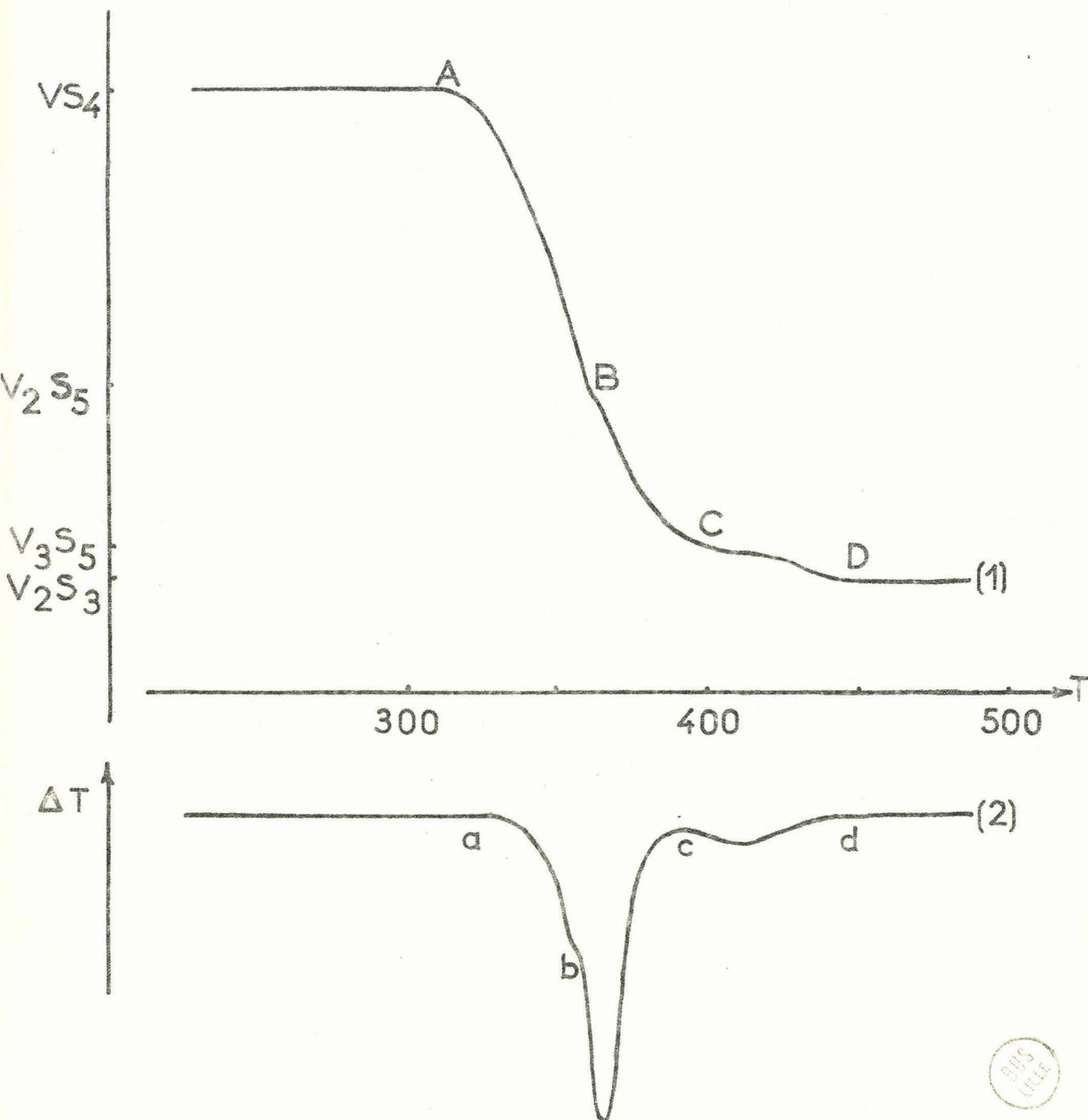


Fig. 28 - Etude de  $VS_4$  : évolution sous vide.

A partir de 400°C la perte de soufre se ralentit, ce qui laisse supposer l'existence intermédiaire de  $V_3S_5$  déjà mentionné.

Sur la courbe d'analyse thermique différentielle la transformation de  $VS_4$  en  $V_3S_5$  est caractérisée par le pic ac fortement endothermique, tandis que le phénomène cd indique l'évolution du sulfure intermédiaire  $V_3S_5$  en  $V_2S_3$ . La courbe thermopondérale présente vers 360°C une légère cassure en B qui se retrouve également en b sur la courbe n° 2. Au point B la perte de 26,7 % permet d'envisager la formation de l'hémipentasulfure de vanadium  $V_2S_5$  (perte théorique : 26,8 %) signalé par BUISINE ET TRIDOT (6).

La courbe présente des analogies avec celle obtenue par action de l'hydrogène sulfuré sur  $VS_4$ , ce qui confirme bien, qu'à partir de 300°C ce sulfure se dégrade pour former  $V_2S_3$ . Nous avons volontairement arrêté cette étude avant 500°C car elle sera poursuivie lors de l'examen du sesquisulfure.

#### EVOLUTION DE $VS_4$ DANS L'OXYGENE

La courbe thermopondérale pour un programme de chauffe de 60 degrés/heure est représentée sur la figure n° 29.

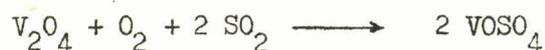
A 500°C le terme final de la réaction est l'oxyde  $V_2O_5$ . C'est la technique indiquée dans le premier chapitre pour doser le vanadium dans les sulfures. C'est à notre connaissance le seul fait signalé actuellement dans l'oxydation des sulfures. Mais l'enregistrement des variations de poids au cours du chauffage complété par l'étude cristallographique renseigne sur le mécanisme de l'oxydation.

A 165°C, la molécule de tétrasulfure est scindée avec élimination instantanée de soufre dont une partie brûle en donnant  $SO_2$ . Un examen cristallographique indique que le produit bleu-noir obtenu n'est autre que le dioxyde de vanadium  $V_2O_4$ . Cependant, la réaction n'est pas quantitative, car en présence d'oxygène le gaz sulfureux formé, réagit sur cet oxyde pour donner du sulfate de vanadyle décelable aux rayons X.

- entre 165 et 330°C,  $V_2O_4$  s'oxyde en hémipentoxyde  $V_2O_5$ . Le spectre de diffraction X du composé montre qu'il s'agit, en effet, d'un mélange de  $V_2O_5$  et de  $VOSO_4$ .

- à partir de 360°C, le sulfate de vanadyle se décompose en  $V_2O_5$  suivant la réaction déjà étudiée.

La formation du sulfate de vanadyle est attribuable à la grande réactivité du dioxyde intermédiaire. En effet, si cette oxydation est effectuée en présence de  $SO_2$ , la quantité de sulfate formée peut devenir très importante, ce qui permet d'attribuer une signification à la réaction inverse :



Cette réaction ne peut se produire à partir du dioxyde préparé, à 600°C, par réduction de  $V_2O_5$  par le gaz sulfureux.

En résumé, sous un vide de  $5 \cdot 10^{-2}$  mm de mercure le tétrasulfure de vanadium commence à se décomposer vers 300°C pour être quantitativement transformé en sesquisulfure  $V_2S_3$  à 450°C, avec passage intermédiaire par  $V_3S_5$ .

Sous oxygène à 165°C,  $VS_4$  s'oxyde brusquement en  $V_2O_4$  avec perte de soufre dont une partie brûle en donnant  $SO_2$  qui réagit partiellement sur  $V_2O_4$  en formant  $VOSO_4$ . L'oxyde et le sulfate formés évoluent ensuite en  $V_2O_5$  obtenu vers 500°C.

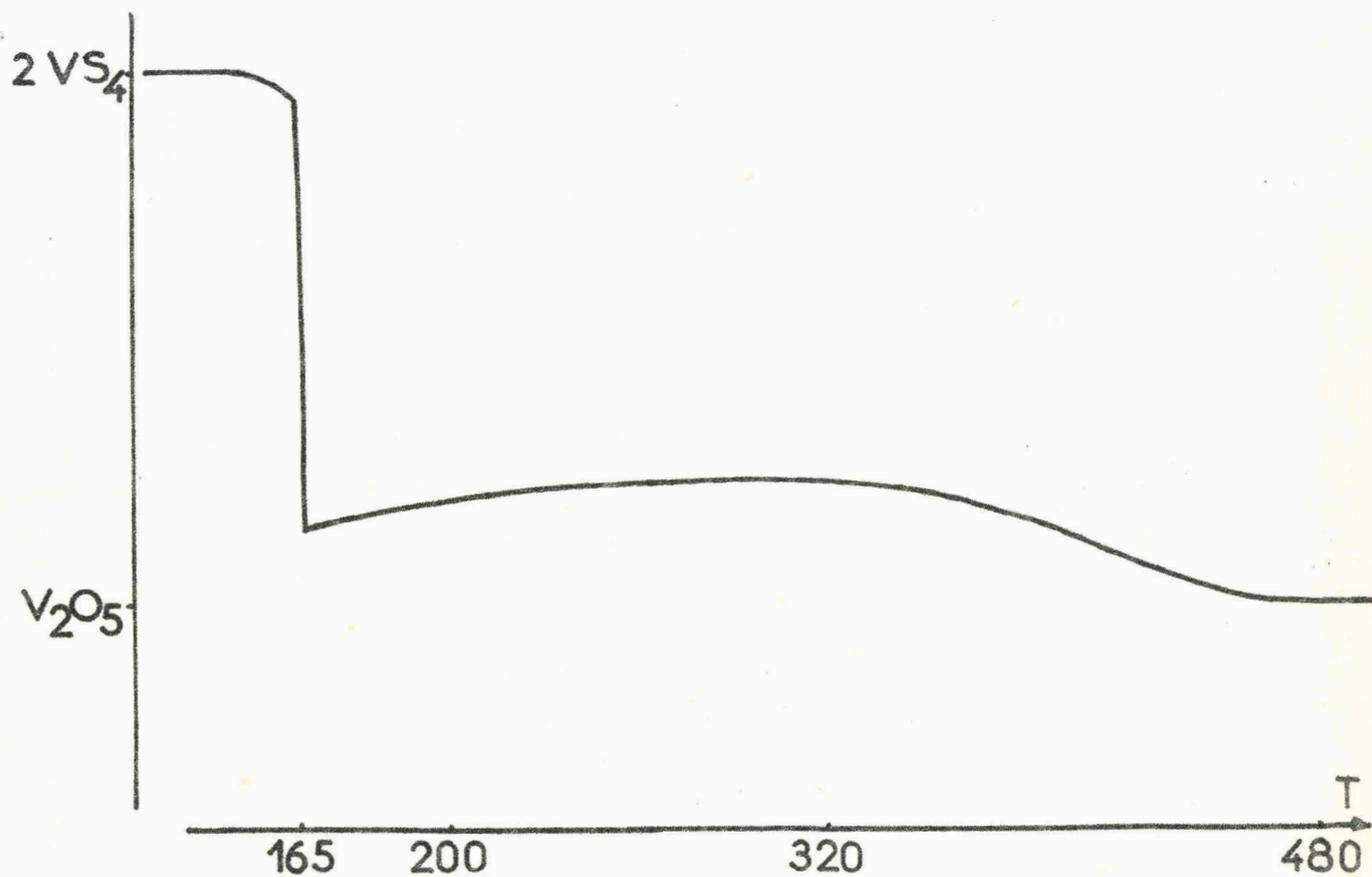


Fig. 29 - Etude de  $VS_4$  : oxydation.



## SUR LE SESQUISULFURE $V_2S_3$

Si la réduction du sesquisulfure par l'hydrogène a été effectuée à haute température dans le but d'obtenir le monosulfure, aucune étude n'a été entreprise pour déterminer les diverses étapes de cette réduction.

De même, si la décomposition sous vide d'un sulfure riche est une méthode de choix pour la détermination de phases inférieures, rien de bien précis n'a été envisagé dans le cas du sulfure de vanadium  $V_2S_3$ .

### PREPARATION

La préparation la plus souvent mentionnée dans la littérature est la sulfuration de l'oxyde  $V_2O_3$  par l'hydrogène sulfuré. Pour un temps de contact donné la composition du sulfure varie suivant la température :  $VS_{1,60}$  à 680°C,  $VS_{1,50}$  à 750 °C,  $VS_{1,48}$  à 800°C. Ces résultats sont voisins de ceux indiqués par KLEMM et HOSCHEK (34).

Des essais sur l'hémipentoxyde ont donné des composés sensiblement identiques, mais toujours un peu plus riches en soufre, il faut alors poursuivre la réaction plus longtemps pour aboutir aux mêmes résultats.

Nous avons montré qu'à 450-500°C sous vide dynamique ou sous hydrogène sulfuré, le tétrasulfure se transformait totalement en sesquisulfure de vanadium.

Dans tous les cas un sesquisulfure plus riche en soufre conduit par chauffage sous vide à 300°C pendant 3 heures, au sulfure stoechiométrique

$VS_{1,50}$ . Il faut observer que le soufre en excès sur cette composition n'est pas du soufre libre. En effet, une analyse thermique différentielle, sous atmosphère inerte, d'un composé  $VS_{1,60}$  présente un phénomène exothermique vers  $135^{\circ}C$  qui n'apparaît pas pour le composé  $VS_{1,50}$ . De même à cette température une courbe thermopondérale présente une légère perte de poids due au départ du soufre uniquement dans le cas de  $VS_{1,60}$ .

La phase  $V_2S_3$  semble posséder un domaine d'existence assez large puisqu'elle apparaît pure aux rayons X entre les compositions  $VS_{1,48}$  et  $VS_{1,60}$ . Le dépouillement du cliché de poudre obtenu à partir de la radiation  $K\alpha_1$  du cuivre est donnée dans le tableau n° XVI.

#### REDUCTION PAR L'HYDROGENE

1. La courbe enregistrée lors d'une réduction effectuée dans la thermobalance UGINE-EYRAUD pour une vitesse de chauffe de  $80$  degrés/heure est reproduite sur la figure n° 30.

La réaction débute vers  $450^{\circ}C$  et s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène sulfuré : deux paliers se manifestent, le premier entre  $600$  et  $720^{\circ}C$  et le deuxième au-delà de  $1000^{\circ}C$ , les pertes respectives étant de  $6,4$  et de  $12,8$  %.

1 - Examen du composé formé à  $600^{\circ}C$

C'est une poudre noire qui, d'après l'analyse chimique,

est uniquement constituée de vanadium et de soufre. Les résultats indiqués ci-dessous :

% S :  $45,1$

% V :  $55$

permettent de lui attribuer la formule  $VS_{1,30}$ .

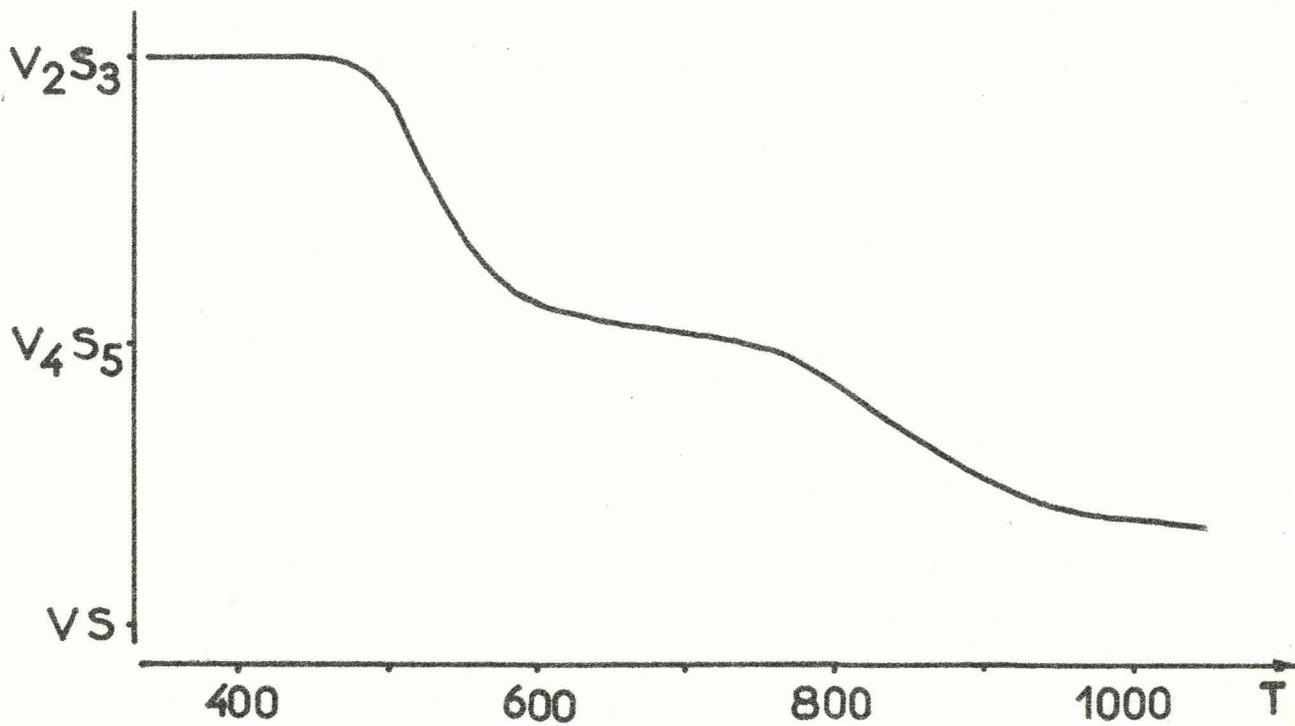


Fig. 30 - Etude de  $V_2S_3$  : réduction par l'hydrogène.



Des expériences effectuées dans un four, montrent qu'après un temps constant de 10 heures la composition du produit varie entre les limites  $VS_{1,19}$  et  $VS_{1,34}$  pour les températures de 720 et 600°C.

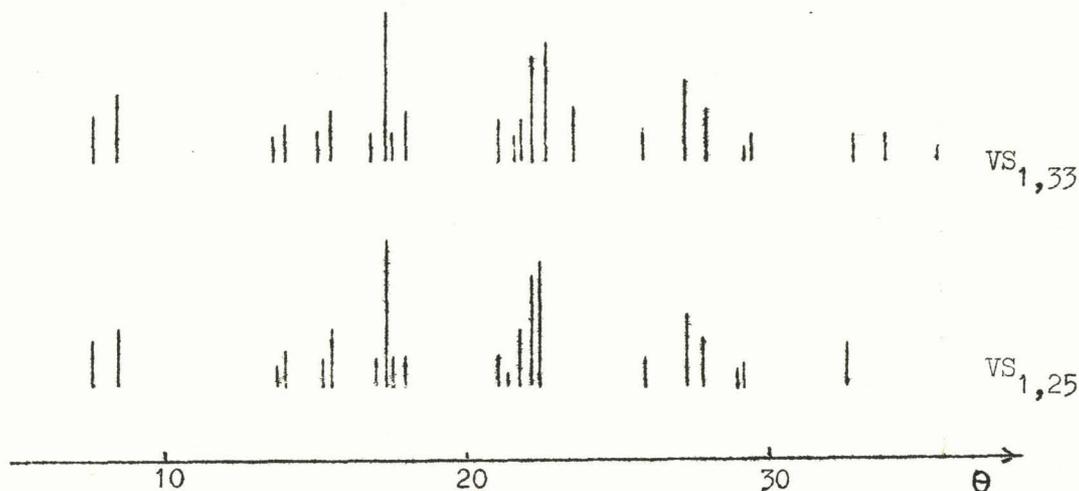
D'autre part, un sulfure de formule  $VS_{1,34}$  chauffé sous vide à 300°C, perd du soufre pour conduire à un composé stable qui admet d'après l'analyse chimique la formule  $VS_{1,25}$  ( $V_4S_5$ ).

A 600°C, l'hydrogène réduit le sesquisulfure de vanadium en  $V_4S_5$ , phase dont les limites sont comprises entre  $VS_{1,19}$  et  $VS_{1,34}$ .

Le dépouillement du spectre de diffraction X (cliché n° 14) caractérisant la phase  $V_4S_5$  est donné dans le tableau n° XVII.

En réalité, il semble que les phénomènes observés soient plus compliqués et qu'au voisinage de  $V_4S_5$ , il existerait une nouvelle phase plus riche en soufre voisine de  $V_3S_4$ . En effet, un examen détaillé des clichés de poudre fait apparaître une très légère différence entre les sulfures de composition  $VS_{1,33}$  (cliché n° 13) et  $VS_{1,25}$  (cliché n° 14). Si les intensités des raies sont rarement perturbées, leurs positions semblent indiquer des modifications structurales très légères mais non négligeables.

Le schéma ci-dessous reproduit en position et en intensité les spectres des composés  $VS_{1,33}$  et  $VS_{1,25}$ .



2 - Etude du composé final                      Commencée à 720°C, la réduction de  $V_4S_5$  accompagnée d'un dégagement de  $H_2S$  d'hydrogène sulfuré, n'est complète qu'au-delà de 1000°C.

Le produit obtenu est brun-noir. L'analyse chimique portant sur le soufre et le vanadium donne les résultats :

% S : 41,0                      % V : 59,2

Il s'agit du sulfure de vanadium, de formule  $VS_{1,10}$  voisine de celle signalée dans la littérature pour le monosulfure de vanadium.

Un examen cristallographique montre que le spectre obtenu (cliché n° 15) est identique à celui donné pour la phase VS (structure hexagonale  $a = 3,35 \text{ \AA}$  .  $c = 5,796 \text{ \AA}$  avec  $c/a = 1,73$ ). Le tableau n° XVIII établit la comparaison.

Le domaine d'existence de la phase VS est assez étendu. En effet, en opérant soit à la température constante de 1000°C dans un four pendant des temps plus ou moins longs, soit à la thermobalance en arrêtant la réaction avant 1000°C, la limite supérieure de la phase peut être fixée vers  $VS_{1,16}$ . Pour avoir la composition stoechiométrique il est nécessaire d'opérer la réduction à 1100°C pendant un temps supérieur à 12 heures.

En résumé la réduction par l'hydrogène du sesquisulfure de vanadium conduit :

- en un premier stade, à la phase  $V_4S_5$  stable entre 600 et 720°C et dont le domaine d'existence varie de  $VS_{1,19}$  à  $VS_{1,34}$ . Une étude plus approfondie semble indiquer un dédoublement de cette phase au voisinage de la composition correspondant à  $V_3S_4$ .

- en un deuxième stade, au-delà de 1000°C, à la phase VS hexagonale.

$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d (Å)	$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d (Å)
7,65	30	5,786	21,09	40	2,141
8,55	40	5,181	21,60	15	2,092
13,66	15	3,261	21,72	35	2,081
14,00	25	3,184	22,12	75	2,045
15,20	20	2,938	22,45	85	2,017
15,50	40	2,882	23,63	30	1,922
16,90	20	2,650	25,90	20	1,763
17,32	100	2,587	27,25	50	1,682
17,50	20	2,562	27,75	35	1,654
17,90	20	2,506	29,08	15	1,585
20,85	20	2,164			

Tableau n° XVII : Spectre de poudre de la phase V<sub>4</sub>S<sub>5</sub> (radiation K $\alpha_1$  du cuivre).

$\theta$	I/I <sub>0</sub>	d mes (Å)	d Th (Å)
7,51	15	5,891	
8,45	15	5,242	
15,27	35	2,924	2,90
17,15	95	2,612	2,60
22,00	100	2,056	2,05
27,24	40	1,683	1,67
32,00	30	1,454	1,45
33,00	30	1,414	1,40
36,38	40	1,299	1,30

Tableau n° XVIII : Spectre de poudre de la phase VS

DECOMPOSITION SOUS VIDE

La thermolyse de  $V_2S_3$  pur n'a jamais été étudiée de façon systématique. Il faut cependant signaler les travaux récents relatifs à l'étude des phases obtenues sous vide, à la température de  $900^\circ\text{C}$ , par la mise en présence de sulfures plus ou moins riches en soufre (39).

La courbe thermogravimétrique enregistrée pour un programme de  $80$  degrés/heure et un vide de  $5 \cdot 10^{-2}$  mm de mercure est représentée sur la figure n° 31. Elle présente des analogies avec la courbe obtenue sous hydrogène. A la température de  $500^\circ\text{C}$ ,  $V_2S_3$  perd du soufre pour donner vers  $650^\circ\text{C}$  la phase  $V_4S_5$  caractérisée par son spectre de diffraction X. (Tableau n° XVII). Suivant la température, entre  $650$  et  $750^\circ\text{C}$ , cette phase présente des écarts à la stoechiométrie. L'équation suivante :



rend compte du phénomène en faisant apparaître la phase  $VS_{1,25}$  dont la composition peut varier de  $VS_{1,19}$  à  $VS_{1,34}$ .

Au-dessus de  $750^\circ\text{C}$  et jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$ , il se produit une deuxième perte de soufre, le résidu correspond à la phase VS présente à partir de la composition limite  $VS_{1,16}$ .

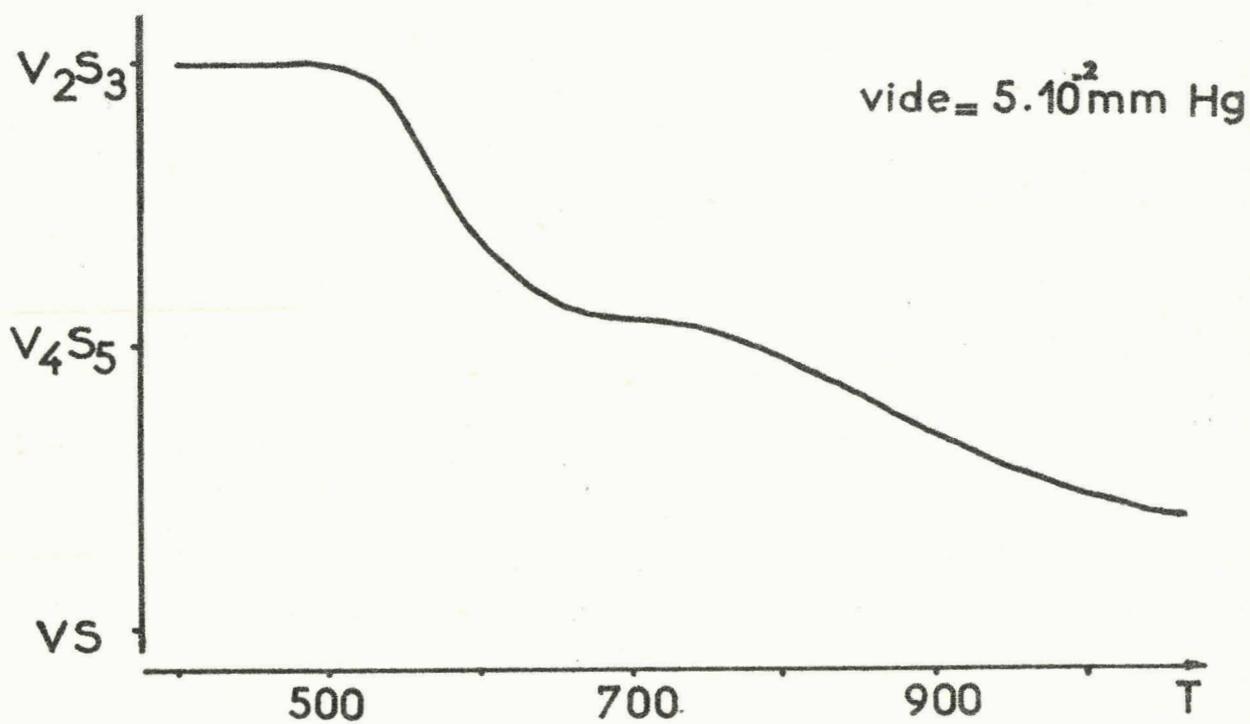
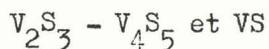


Fig. 31 - Etude de  $V_2S_3$  : évolution sous vide.



## OXYDATION DES SULFURES



Comme pour le tétrasulfure de vanadium, aucune étude sur le mécanisme même de l'oxydation n'a été signalée.

Les courbes d'oxydation de ces trois sulfures sont obtenues à la thermobalance A.D.A.M.E.L. pour des programmes de chauffage à 60 degrés/heure, sous oxygène sec, elles sont représentées sur la figure n° 32.

### OXYDATION DU SESQUISULFURE $V_2S_3$

La courbe 1, relative à cette oxydation manifeste un gain de poids régulier à partir de 135°C. A 310°C, il se produit une combustion vive avec élimination de soufre dont une partie brûle en donnant  $SO_2$ . L'examen aux rayons X du produit bleu-noir obtenu après cette combustion révèle la présence de dioxyde de vanadium  $V_2O_4$  et de traces de sulfate de vanadyle. La formation de ce sulfate s'explique facilement, comme pour l'oxydation du tétrasulfure, par la grande réactivité du dioxyde.

Cet oxyde fixe ensuite rapidement l'oxygène pour former dès 350°C l'hémipentaoxyde de vanadium  $V_2O_5$ . Au-delà le sulfate de vanadyle évolue en  $V_2O_5$ , terme final de l'oxydation.

De 135 à 310°C le spectre de diffraction X du sulfure de départ ne subit aucune modification, à part, un très faible déplacement des raies. De plus l'analyse chimique montre que l'augmentation de poids n'est due

qu'à une fixation d'oxygène, le vanadium et le soufre se retrouvant intégralement.

Pour le sulfure stoechiométrique  $V_2S_3$ , l'analyse donne les résultats suivants, (l'oxygène étant déterminé par différence) :

masse $V_2S_3$ de départ :	198 mg	d'où V = 102 mg	S = 96 mg
masse à 300°C	214 mg	V = 102 mg	S = 95,6 mg O = 16,4

Le produit obtenu à la composition suivante :

V : 47,5 %                      S : 44,7 %                      O : 7,8 %

auquel on peut attribuer la formule  $VS_{1,49}O_{0,52}$ .

Suivant la composition du sulfure de départ, c'est-à-dire pour des composés présentant des écarts à la stoechiométrie le gain d'oxygène varie : il est d'autant plus important que la teneur en soufre est plus faible. A titre d'exemple nous donnons les 4 expériences suivantes :

Composition du sulfure de départ	Composition après gain d'oxygène
$VS_{1,60}$	$VS_{1,60}O_{0,36}$
$VS_{1,58}$	$VS_{1,58}O_{0,35}$
$VS_{1,52}$	$VS_{1,52}O_{0,45}$
$VS_{1,49}$	$VS_{1,49}O_{0,52}$

Pour les composés excédentaires en soufre, nous avons montré précédemment qu'un chauffage sous vide fait apparaître un départ de soufre vers 130°C, et conduit au composé stoechiométrique. Ce même phénomène se retrouve partiellement par chauffage dans l'oxygène à 135°C.

Si les gains d'oxygène sont calculés par différence avec la masse du produit de départ, les résultats donnés sont déficitaires. Si, au con-

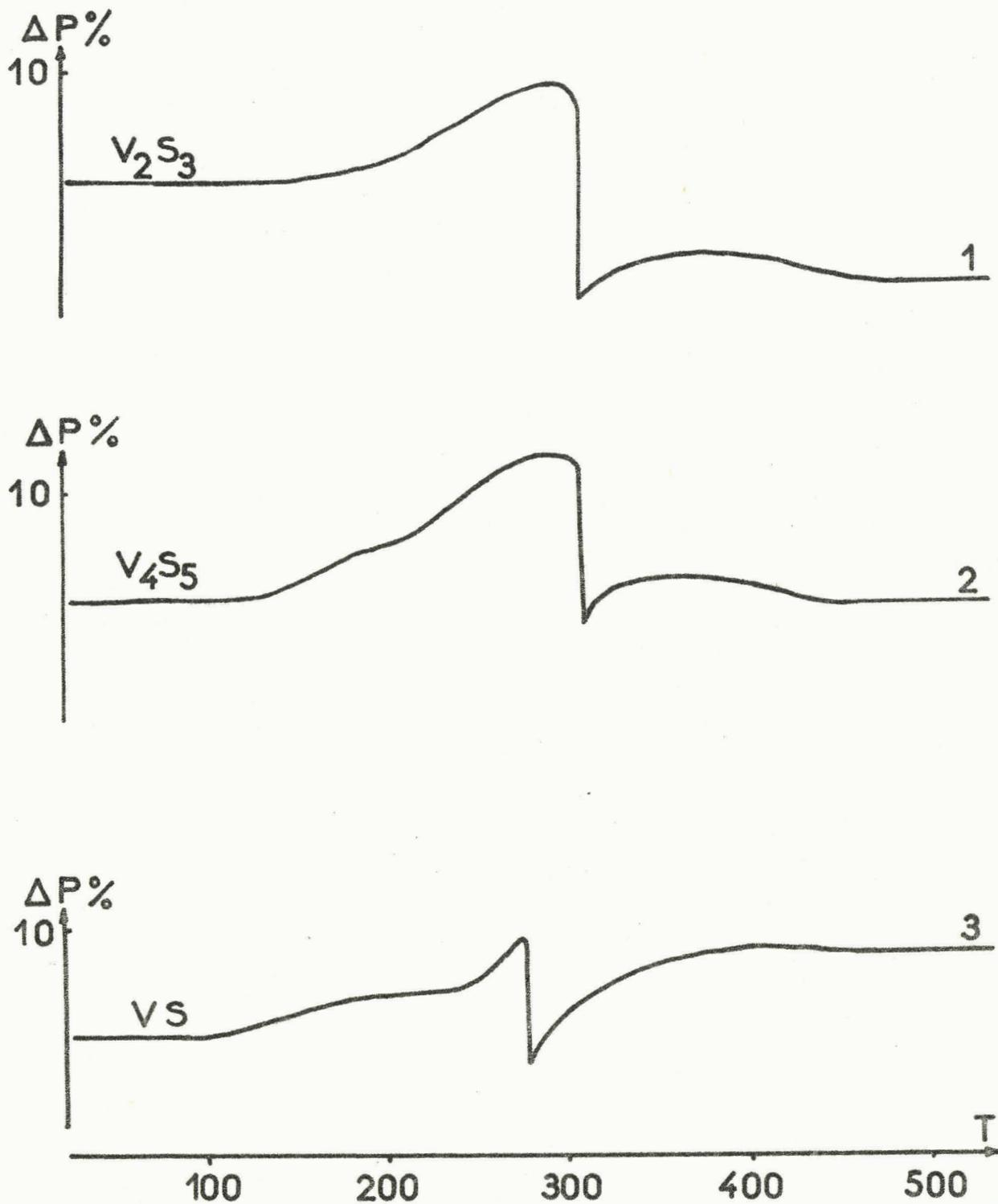


Fig. 32 - Oxydation des sulfures de vanadium  $V_2S_3$ ,  $V_4S_5$  et  $VS$ .

traire, il est tenu compte de cette perte de soufre, mesurée par thermogravimétrie, les gains d'oxygène deviennent plus importants, et la somme des atomes de soufre et d'oxygène avoisine toujours 2.

La formule générale  $VS_{1,5-x}O_{0,5+x}$  rend compte du phénomène de fixation d'oxygène avant la destruction totale à 310°C.

### OXYDATION DU SULFURE $V_4S_5$

Le mécanisme de l'oxydation du sulfure  $V_4S_5$  est comparable à celui étudié précédemment pour le sesquisulfure. La courbe n° 2 de la figure 32 reproduit les phénomènes enregistrés.

Après un gain de poids, en deux stades, jusqu'à 312°C le produit se détruit spontanément avec élimination de soufre dont une partie brûle en donnant  $SO_2$ . Le résidu noir est encore le dioxyde de vanadium  $V_2O_4$ , renfermant plus ou moins de  $VOSO_4$  formé par réaction partielle du gaz sulfureux sur l'oxyde très réactif.

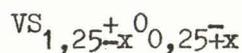
Vers 350°C, tout le dioxyde est transformé en  $V_2O_5$  comme le montre l'analyse cristallographique qui en révèle la présence à côté de traces de sulfate de vanadyle qui, à son tour, se transforme en  $V_2O_5$  pour des températures plus élevées.

Jusqu'à 310°C le gain de poids est une fixation d'oxygène qui se fait en 2 étapes sans modifier la symétrie du sulfure de départ.

Les expériences suivantes traduisent les gains d'oxygène aux deux paliers de la courbe thermogravimétrique à 190 et 310°C pour différentes compositions initiales de la phase  $V_4S_5$ .

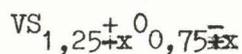
Sulfure Initial	Composé à 190°C		Composé à 310°C	
	Formule brute	O + S	Formule brute	O + S
VS <sub>1,21</sub>	VS <sub>1,21</sub> <sup>0</sup> <sub>0,35</sub>	1,56	VS <sub>1,21</sub> <sup>0</sup> <sub>0,72</sub>	1,93
VS <sub>1,27</sub>	VS <sub>1,27</sub> <sup>0</sup> <sub>0,22</sub>	1,49	VS <sub>1,27</sub> <sup>0</sup> <sub>0,56</sub>	1,83
VS <sub>1,31</sub>	VS <sub>1,31</sub> <sup>0</sup> <sub>0,21</sub>	1,52	VS <sub>1,31</sub> <sup>0</sup> <sub>0,55</sub>	1,86

De 125 à 190°C l'oxygène se fixe et quelle que soit la composition de départ de la phase  $V_4S_5$  la somme des atomes d'oxygène et de soufre avoisine 1,5. La formule générale :



représente la composition du produit obtenu.

Au-delà de 190°C et jusqu'à 310°C une nouvelle fixation d'oxygène se produit, la somme des atomes d'oxygène et de soufre étant alors voisine de 2. La formule générale :



représente la composition du produit obtenu.

Les résultats expérimentaux ne correspondent pas très exactement à ces compositions idéales, mais si à 190°C ce sont des écarts compatibles avec les erreurs d'expérience, à 310°C il semble que la fixation d'oxygène soit d'autant plus difficile que le composé est proche de la saturation et de sa destruction. D'autre part, la phase VS<sub>1,50</sub> présente des écarts à la stoechiométrie et il n'est pas impossible que la

fixation d'oxygène suivent également ces écarts.

Ces deux séries de composés semblent indiquer que l'oxygène s'insère dans le réseau du sulfure primitif en des sites de deux espèces différentes. Malheureusement, la structure de ce sulfure n'étant pas encore connue il est impossible de préjuger de la nature du mécanisme de formation de ces composés oxygénés.

### OXYDATION DU MONOSULFURE

La courbe thermogravimétrique correspondante présente une allure comparable à celle des précédentes.

Dès 95°C, le sulfure VS, ici encore fixe de l'oxygène, le gain maximum est atteint à 270°C, après un palier apparaissant vers 240°C.

La dégradation a lieu, dans ce cas, à 278°C et s'effectue toujours avec un départ de soufre. Une particularité est cependant à signaler : la présence simultanée des oxydes  $V_2O_4$  et  $V_2O_3$  après combustion.

La formation de  $VOSO_4$  bien que toujours possible est peu importante puisque le sulfate n'est pas mis en évidence aux rayons X et que l'oxydation aboutit directement à  $V_2O_5$ .

La fixation d'oxygène se fait encore en deux stades, nettement différenciés sur la courbe thermogravimétrique, mais les résultats expérimentaux ne permettent pas de conclure de façon définitive quant à la nature des composés formés. Cependant, il est possible d'envisager les deux espèces de composés :



sachant que la phase VS présente une composition limite voisine de  $VS_{1,16}$ .

En résumé, le terme final de l'oxydation de ces trois sulfures est l'hémipentoxyde de vanadium  $V_2O_5$ .

La dégradation brutale vers 300°C conduit à des oxydes inférieurs avec formation intermédiaire de sulfate de vanadyle suivant la réaction inverse :



possible par suite de la grande réactivité du dioxyde formé.

Les sulfures possèdent la faculté de fixer facilement l'oxygène dès la température de 100°C. Les produits ainsi obtenus ne sont pas des oxysulfures de vanadium puisque la structure du sulfure de départ se conserve. Le phénomène s'explique par une insertion d'oxygène dans le réseau du sulfure.

Selon la phase sulfurée initiale, les produits ainsi formés peuvent être classés dans les 5 groupes suivants, stables aux températures indiquées :

pour	$VS_{1-x}^+$	$V S_{1-x}^+ O_{0,25+x}$	- 240°C -
		$V S_{1-x}^+ O_{0,50+x}$	- 270°C -
	$VS_{1,25-x}^+$	$V S_{1,25-x}^+ O_{0,25+x}$	- 190°C -
		$V S_{1,25-x}^+ O_{0,75+x}$	- 310°C -
	$VS_{1,5-x}^+$	$V S_{1,50+x}^+ O_{0,50+x}$	- 310°C -

L'oxygène fixé dans le réseau cristallin est relativement stable et confère à ces nouveaux produits des propriétés remarquables. En effet, sous vide,  $V_4S_5$  perd du soufre pour donner la phase VS à une température supérieure à 1000°C. En opérant dans les mêmes conditions, le composé  $VS_{1,25}^+ O_{0,75}$  se dégrade avec perte de soufre et d'oxygène pour conduire à un résultat identique mais à 400°C.

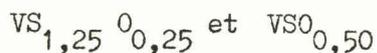
Ces composés ouvrent ainsi la voie à de nouvelles recherches permettant d'obtenir à basse température des phases sulfurées, habituellement accessibles qu'à des températures beaucoup plus élevées.

## ESSAI D'INTERPRÉTATION

Les sulfures sont dans la majorité des cas constitués par un empilement rigide d'ions soufre volumineux, les lacunes pouvant être occupées par des cations métalliques. Ceux-ci se distribuent suivant une périodicité, fonction des encombrements et des saturations de valence, qui entraîne dans la structure l'existence d'éléments de symétrie caractéristiques.

L'insertion d'oxygène exigeant de la part du réseau accepteur un caractère lacunaire très marqué, il faudrait admettre soit un défaut de soufre dans le réseau des sulfures indiqués pour pouvoir y placer des ions  $O^{2-}$  de diamètre sensiblement inférieur ( $1,40 \text{ \AA}$  contre  $1,84 \text{ \AA}$  pour  $S^{2-}$ ), les cavités prévues pour le vanadium étant trop petites pour loger l'oxygène (rayon de  $V^{2+}$  :  $0,88 \text{ \AA}$ , rayon de  $V^{3+}$  :  $0,74 \text{ \AA}$ ), soit une structure en feuillets du type molybdénite  $MoS_2$ .

On peut être frappé par l'analogie qui apparaît entre les composés tels que :



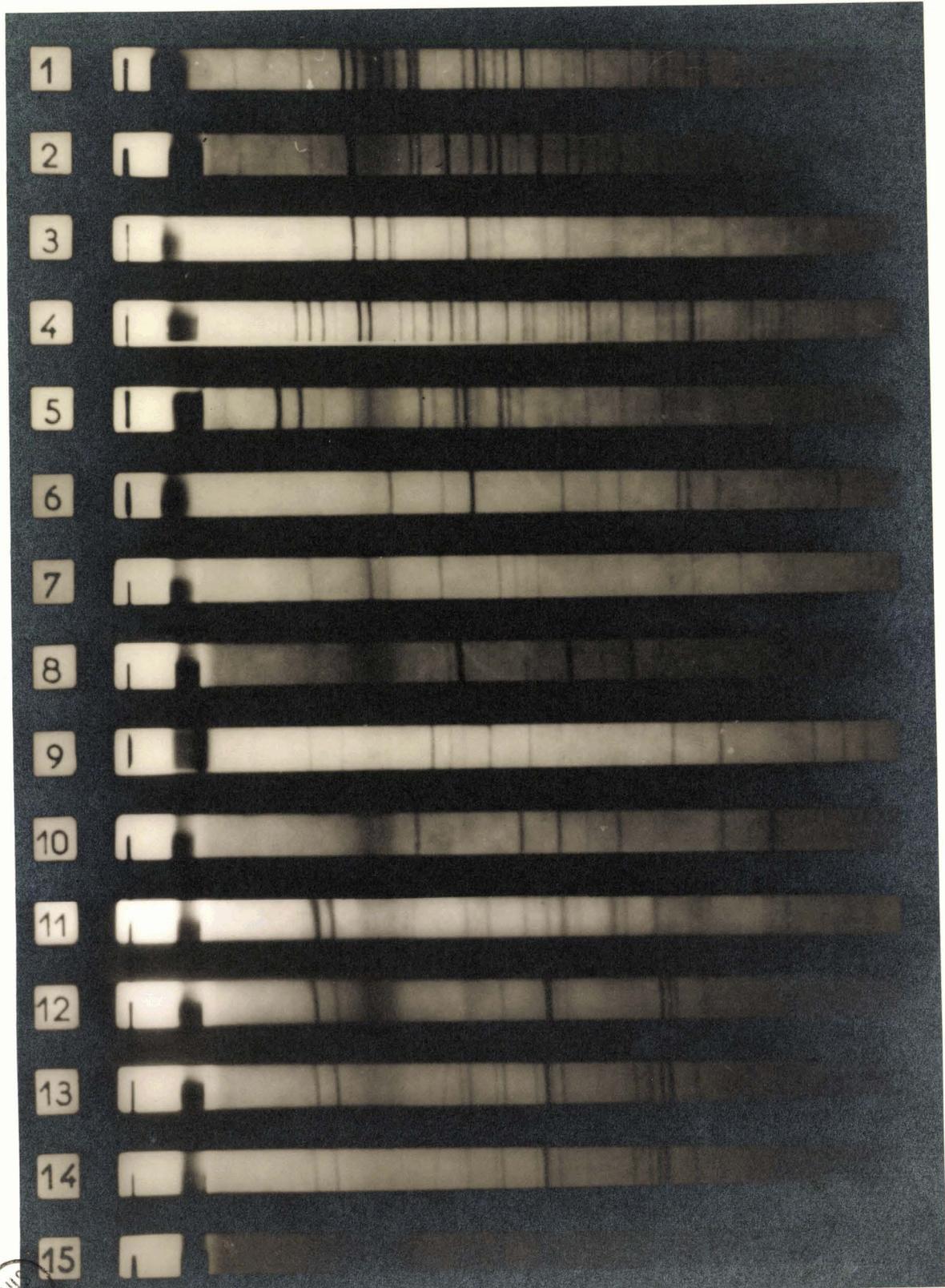
La formule générale semble être  $VS_{2-x} O_x$  où  $x$  prend les valeurs voisines de  $0,75$  et  $0,50$  pour les premiers et  $VS_{1,5-x} O_x$  avec  $x \neq 0,50$  et  $0,25$  pour les deuxièmes.

Une mesure de conductibilité électrique basée sur la lecture, à la température de  $290^\circ C$ , de la résistance d'un film de sulfure déposé sur une

plaquette de glucine [(41) (42)(43) (44)] montre que la résistance s'élève de 20 à 1500  $\Omega$  quand on passe de  $VS_{I,5}$  à  $VS_{I,5}^{O,50}$ . L'oxygène intervenant par ses 2 charges négatives fixe donc des charges positives libres dans  $VS_{I,5}$ .

Il semblerait donc assez logique de formuler pour le sesquisulfure de vanadium  $V_2S_3$  une formule  $VS_{I,5} \square_{0,5}$ , où  $\square$  figurent des cavités susceptibles de recevoir les ions  $O^{2-}$ , le nombre de lacunes pouvant atteindre une valeur proche de 0,75 pour expliquer le composé  $VS_{I,25}$ .

La connaissance exacte des structures des sulfures de vanadium permettra, sans doute, de préciser ces interprétations.



3110  
UNIVERSITY

SPECTRES DE RAYONS X

- 1 -  $\text{VOSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
- 2 -  $\text{VOSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$
- 3 -  $\text{VOSO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$
- 4 -  $\text{VOSO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
- 5 -  $\text{VOSO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$
- 6 -  $\text{VOSO}_4$  anhydre
- 7 -  $\text{V}_2\text{O}_5$
- 8 -  $\text{V}_2\text{O}_4$
- 9 -  $\text{V}_6\text{O}_{13}$
- 10 -  $\text{V}_2\text{O}_3$
- 11 -  $\text{VS}_4$
- 12 -  $\text{VS}_{1,50}$  ( $\text{V}_2\text{S}_3$ )
- 13 -  $\text{VS}_{1,33}$  ( $\text{V}_3\text{S}_4$ )
- 14 -  $\text{VS}_{1,25}$  ( $\text{V}_4\text{S}_5$ )
- 15 - VS

R E S U M E

et

C O N C L U S I O N

Le présent travail sur le sulfate de vanadyle a permis de préciser ses divers degrés d'hydratation et d'examiner l'évolution du sel anhydre sous vide ou sous atmosphère d'oxygène, d'hydrogène, de gaz sulfureux et d'hydrogène sulfuré. Cette dernière étude a permis une contribution à la connaissance du système vanadium-soufre.

Les techniques expérimentales les plus appropriées ont été utilisées : thermogravimétrie, analyse thermique différentielle, diffraction par les rayons X et spectrographie infra-rouge. Les indications fournies sur l'existence de composés définis ont toujours été contrôlées par l'analyse chimique.

SUR LES HYDRATES DU SULFATE DE VANADYLE

Une solution sulfurique d'hémipentoxyde de vanadium, contenant une ou deux moles d'acide par mole d'oxyde est réduite par le gaz sulfureux. Le courant gazeux est arrêté dès la disparition de l'oxyde et l'excès de réducteur est chassé par chauffage. Dans ces conditions, la solution peut être concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, sans subir de prise de masse. Après 4 à 5 jours, des cristaux bleu marine apparaissent et leur analyse montre qu'il s'agit de l'hexahydrate  $\text{VOSO}_4, 6 \text{H}_2\text{O}$  non encore signalé.

Pour une proportion plus forte d'acide une concentration poussée conduit à un sel acide par prise en masse, tandis qu'une concentration ménagée laisse déposer le trihydrate  $\text{VOSO}_4, 3 \text{H}_2\text{O}$ .

Après la fusion aqueuse à  $56^\circ\text{C}$ , l'évolution thermique de l'hexahydrate fait apparaître les hydrates à 5 - 4 - 3 et  $\text{H}_2\text{O}$  avant de conduire au sel anhydre. Tous ces hydrates sont caractérisés par leur spectre de diffraction X. Les hydrates à 6 - 5 - 4 et  $3 \text{H}_2\text{O}$  possèdent respectivement à la température de  $30^\circ$  des tensions de vapeur de 3,4 - 3,2 - 2,6 et 2,3 mm de mercure. A partir de  $93^\circ$  le trihydrate perd deux molécules d'eau pour conduire au sulfate de formule  $\text{VOSO}_4\text{H}_2\text{O}$ . L'examen infra-rouge de ce sel révélant la présence des bandes caractéristiques de l'eau à 3 et  $6 \mu$  permet de dire qu'il s'agit d'un véritable monohydrate et non d'un mésosulfate sel de l'acide mésosulfurique  $\text{H}_4\text{SO}_5$ .

Les trois molécules d'eau perdues au dessous de  $100^\circ$  lors du passage au trihydrate sont sans aucun doute des molécules d'eau de cristallisation. La dernière molécule d'eau libérée au dessus de  $200^\circ$  par le monohydrate pour donner le sel anhydre n'est attribuable qu'à l'eau de "constitution". Si le trihydrate libère deux molécules d'eau au voisinage de  $100^\circ$ , sa stabilité laisse cependant supposer que ces deux molécules sont liées plus fortement dans l'édifice cristallin que ne le sont les molécules d'eau de cristallisation.

SUR LE SULFATE DE VANADYLE ANHYDRE

Le sel anhydre préparé par chauffage à  $330^\circ$  du sulfate hydraté est un produit gris par déshydratation lente, ou gris vert par déshydratation rapide.

L'étude cristallographique déterminée par diffraction X montre que le sulfate de vanadyle anhydre cristallise dans le système quadratique (  $a = 6,27 \text{ \AA}$  et  $b = 4,09 \text{ \AA}$  ) avec 2 molécules par maille.

L'oxydation par l'oxygène pur et sec débute vers  $370^\circ$ , pour conduire directement vers  $550^\circ$  à l'hémi-pentaoxyde de vanadium  $V_2O_5$ .

Sous vide dynamique le sulfate donne vers  $500^\circ$  l'oxyde de vanadium  $V_6O_{13}$  qui suivant le degré du vide évolue en  $V_2O_4$  ou  $V_2O_5$ . Sous un vide  $5 \cdot 10^{-2}$  mm de mercure ( $pO_2 = 1,3 \cdot 10^{-5}$  atm)  $V_6O_{13}$  perd progressivement de l'oxygène pour donner la phase  $V_2O_4$  à  $600^\circ$ . Sous un vide de  $10^{-1}$  mm ( $pO_2 = 2,6 \cdot 10^{-5}$  atm) la phase  $V_6O_{13}$  se conserve sans évolution notable jusqu'à  $650^\circ$ . Pour un vide inférieur à  $5 \cdot 10^{-2}$  mm ( $pO_2 > 13 \cdot 10^{-5}$  atm)  $V_2O_5$  se forme progressivement.

Ces passages aux différents oxydes s'expliquent par la configuration électronique du vanadium qui lui confère des valences multiples qui lui permettent de se combiner, pour former des composés distincts présentant généralement des écarts importants à la stoechiométrie.

Cette décomposition permet une préparation sûre et rapide de l'oxyde  $V_6O_{13}$  : chauffage jusque  $550^\circ$  du sulfate de vanadyle anhydre sous un vide contrôlé de  $10^{-1}$  mm de mercure correspondant à une pression partielle d'oxygène de  $2,6 \cdot 10^{-5}$  atm.

A cette étude sous vide peut se rattacher l'étude sous azote désoxygéné. Le résultat final est toujours un mélange des deux oxydes  $V_6O_{13}$  et  $V_2O_5$  puisqu'une désoxygénation même très poussée de l'azote donne un gaz qui contient encore de l'oxygène sous une pression partielle de  $6,3 \cdot 10^{-5}$  atm.

La réduction par l'hydrogène débute à  $440^\circ$  pour conduire à la phase  $V_2O_3$  suivant la réaction exothermique :



Pour des températures constantes comprises entre  $440^\circ$  et  $357^\circ \text{ C}$ , le produit final est un composé amorphe, facilement oxydable, de formule  $\text{VO}_x$  où  $x$  est compris entre les valeurs 1,61 et 1,87. L'obtention de la

phase  $V_2O_3$  à une température inférieure à  $500^\circ C$  s'explique par la grande réactivité de l'oxyde intermédiaire  $VO_x$  formé.

Une loi cinétique du type PROUT et TOMPKINS résumée par les formules :

$$\log \frac{x}{1-x} = K_1 t + c$$

et

$$\log \frac{x}{1-x} = K_2 t + c$$

( $K_1$  et  $K_2$  étant les constantes apparentes de vitesse) rend compte de 94 % des phénomènes de la réduction par l'hydrogène. L'influence de la température permet de définir les deux énergies d'activation apparentes

$$\Delta Ha_1 = 21,3 \text{ K.cal/mole}$$

$$\Delta Ha_2 = 23,0 \text{ K.cal/mole}$$

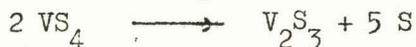
Sous gaz sulfureux la phase finale de la décomposition du sulfate est  $V_2O_4$ , formée selon l'équation.



#### SUR LES SULFURES DE VANADIUM

L'Hydrogène sulfuré réduit quantitativement à  $280^\circ$ , le sulfate de vanadyle anhydre à l'état de tétrasulfure de vanadium  $VS_4$  qui se décompose par chauffage en  $V_2S_3$ , après probablement passage intermédiaire par  $V_3S_5$ . La réaction débute à une température bien inférieure à celle de la réduction par l'hydrogène, ce qui conduit à prouver que l'action sulfurante d' $H_2S$  porte sur le sulfate et non sur l'oxyde provenant de sa réduction.

Sous vide dynamique la décomposition de  $VS_4$  commence vers  $300^\circ$  pour donner, à  $450^\circ C$ , la phase  $V_2S_3$  suivant une réaction globale.



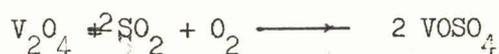
Cependant à  $400^\circ$  la perte de soufre se ralentit ce qui laisse supposer l'existence de  $V_3S_5$ .

Sous oxygène  $VS_4$  se détruit à  $165^\circ$  avec élimination de soufre dont une partie brûle. Le produit résiduel est  $V_2O_4$  contenant du sulfate de vanadyle. L'oxydation se poursuit ensuite avec évolution de  $V_2O_4$  et du sulfate en  $V_2O_5$ .

La réduction par l'hydrogène du sesquisulfure de vanadium conduit en un premier stade à la phase  $V_4S_5$  stable entre  $600$  et  $720^\circ$  et de domaine d'existence compris entre les limites  $VS_{I,19}$  et  $VS_{I,34}$  - une étude approfondie semble indiquer un dédoublement de cette phase au voisinage de la composition correspondant à  $V_3S_4$  - en un deuxième stade obtenu au delà de  $1000^\circ C$  à la phase VS hexagonale.

L'évolution du sesquisulfure sous un vide dynamique de  $5 \cdot 10^{-2} mm$  de mercure mène par perte de soufre à la phase  $V_4S_5$  stable entre  $650$  et  $750^\circ$  puis à la phase VS obtenue au dessus de  $1000^\circ C$ .

Le terme final de l'oxydation des trois sulfures  $V_2S_3$  -  $V_4S_5$  et VS est l'hémipentoxyde de vanadium  $V_2O_5$ . Leur dégradation brutale vers  $300^\circ C$  conduit à des oxydes inférieurs -  $V_2O_4$  pour les deux premiers et  $V_2O_4 + V_2O_3$  pour le dernier - avec formation intermédiaire de sulfate de vanadyle suivant la réaction inverse



possible à cause de la grande réactivité du dioxyde formé.

Ces sulfures possèdent la faculté de fixer facilement l'oxygène dès la température de  $100^\circ C$ . Ce phénomène nouveau s'explique par une insertion d'oxygène dans le réseau du sulfure qui n'est pas modifié.

Selon la phase sulfurée de départ les produits ainsi formés peuvent être classés dans les cinq groupes

pour  $VS_{1+x}$

$VS_{1+x}^{0,25+x}$

$VS_{1+x}^{0,50+x}$

pour  $VS_{1,25 \bar{x}}$

$VS_{1,25 \bar{x}} \quad O_{0,25 \bar{x}}$

$VS_{1,25 \bar{x}} \quad O_{0,75 \bar{x}}$

pour  $VS_{1,5 \bar{x}}$

$VS_{1,50 \bar{x}} \quad O_{0,50 \bar{x}}$

L'oxygène fixé dans le réseau cristallin confère à ces produits des propriétés remarquables comme par exemple la formation de la phase VS dès  $370^\circ$  par chauffage sous vide du composé  $VS_{1,25 \bar{x}} \quad O_{0,75 \bar{x}}$

Au total nos expériences apportent quelques données nouvelles sur les hydrates du sulfate de vanadyle et sur le sel anhydre. Notre contribution à la connaissance du système vanadium-soufre doit cependant être complétée par des études de magnétisme et de conductibilité électrique qui permettraient de mieux connaître les phénomènes nouveaux mis en évidence, d'insertion d'oxygène dans le réseau des sulfures de vanadium. Ces résultats originaux semblent susceptibles d'être étendus aux sulfures non stoechiométriques des métaux de transition.

## B I B L I O G R A P H I E

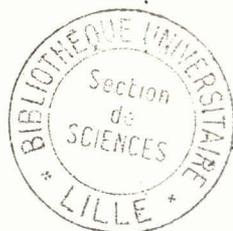
- 1 - J.C. BERNARD, Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille, 1960.
- 2 - A. BUISINE, Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille, 1960.
- 3 - P. TRIBODET, Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille, 1963.
- 4 - J. TUDO, Thèse de Docteur Université, Lille, 1959.
- 5 - J.M. LEROY et G. TRIDOT, Bull. Soc. Chim., (sous presse)
- 6 - A. BUISINE et G. TRIDOT, Bull. Soc. Chim., 1961, 1383.
- 7 - P. BARRET, Bull. Soc. Chim., 1958, 376.
- 8 - J. ROCH, C. R., 1959, 248, 3549
- 9 - J. DUCHENE, 3ème Congrès de la détergence, Cologne, 1960.
- 10 - BERZELIUS, Ann. Chim. Phys., 1831, 47, 337.
- 11 - GERLAND, Ber., 1876, 9, 869 - id. 1877, 10, 1513.
- 12 - CROW, J. Chem. Soc., 1876, 30, 454.
- 13 - J. KOPPEL et E.C. BEHRENDT, Z. Anorg. allg. Chem., 1903, 35, 154.
- 14 - B. NEUMANN et A. SONNTAG, Z. Elektrochem., 1933, 39, 799.
- 15 - C. ROHRER et O.E. LANFORD, J. Am. Chem. Soc., 1942, 64, 2810.
- 16 - P. ONOSOVA, Zh. niorg. Khim. SSSR, 1956, 1, 1972.
- 17 - G. EDGAR, J. Am. Chem. Soc., 1916, 38, 2369.
- 18 - SAHOO et PARMAR, Current Sci., 1963, 32, 305.
- 19 - CARTILLIER, Thèse Docteur-Ingénieur, Besançon, 1961.
- 20 - J. PICKERING, J. Chem. Soc., 1890, 57, 338.
- 21 - C. DUVAL, Chim. anal., 1962, 44, 102.
- 22 - C.G. BARRACLOUGH et J. LEWIS, J. Chem. Soc., 1959, 3552
- 23 - B. NEUMANN, PAUZNER et GOEBEL, Z. Elektrochem., 1928, 34, 704.
- 24 - F. RIVENQ, Bull. Soc. Chim., 1933, 1697.
- 25 - H. FLOOD et J. KLEPPA, J. Am. Chem. Soc., 1947, 69, 998.
- 26 - ANDERSON, Acta Chem. scand., 1954, 8, 1599.
- 27 - F. AEBI, Helv. chim. Acta, 1948, 31, 8.
- 28 - POUVARET, Thèse Docteur-Ingénieur, Besançon, 1963.
- 29 - J. PARIS, Thèse Docteur ès-Sciences, Lyon, 1963.
- 30 - A. DUQUESNOY et F. MARION, Bull. Soc. Chim., 1964, 1, 77.
- 31 - G. PANNETIER et ABEGG, Bull. Soc. Chim., 1961, 186.
- 32 - G. PANNETIER, P. COURTINE et G. BUGLI, Bull. Soc. Chim., 1963, 2850.
- 33 - J. TUDO et G. TRIDOT, C. R., 1963, 257, 3602.
- 34 - W. KLEMM et HOSCHEK, Z. anorg. allg. Chem., 1939, 242, 60.
- 35 - W. BILTZ et A. KOCHER, Z. anorg. allg. Chem., 1939, 241, 324.
- 36 - GAUDEFRY, Thèse Doct. Pharmacie, Paris, 1954.
- 37 - PEDERSEN, Thèse Université, Oslo, 1958.
- 38 - F. JELLINEK, Arkiv. Kemi., 1963, 20, 447.
- 39 - LOGINOV, J. neorg. Khim., 1960, 5, 221.
- 40 - KAY, J. Chem. Soc., 1880, 37, 728.
- 41 - A. DUQUESNOY et F. MARION, C. R., 1963, 256, 2862.
- 42 - A. DUQUESNOY et F. MARION, C. R., 1961, 252, 3589.
- 43 - N. WALLET et F. MARION, Bull. Soc. Chim., 1963, 2668.
- 44 - A. DUQUESNOY et F. MARION, C. R., 1964, 258, 4072.

## TABLE DES MATIERES

### INTRODUCTION

Chapitre I :	TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES	5
	- Techniques experimentales	7
	- Méthodes analytiques	17
Chapitre II :	PREPARATIONS ET ETUDE DES HYDRATES DU SULFATE DE VANADYLE	21
	- Préparations	26
	- Les hydrates du sulfate de vanadyle	
	. Décomposition thermique de l'hexahydrate	33
	. Mesure des tensions de vapeur	39
	. Déshydratation d'un trihydrate contenant entre 4 et 10% d'acide en excès	42
	. Réhydratation	43
	. Etude infra-rouge	44
	. Etude radiocristallographique	48
Chapitre III :	ETUDE DU SULFATE DE VANADYLE ANHYDRE	55
	- Préparation	59
	- Etude radiocristallographique	60
	- Oxydation	65
	- Evolution thermique sous vide dynamique	68
	- Réduction par l'hydrogène	78
	- Action du gaz sulfureux	87

Chapitre IV : ACTION D' $H_2S$ SUR LE SULFATE DE VANADYLE ANHYDRE : PREPARATION DE $VS_4$	89
- Etude thermogravimétrique	91
- Etude à température constante	96
Chapitre V : SUR LE TETRASULFURE DE VANADIUM : CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME V-S	99
- Sur le tétrasulfure de vanadium	102
- Sur le sesquisulfure de vanadium $V_2S_3$	105
- Oxydation des sulfures $V_2S_3$ , $V_4S_5$ , VS	111
RESUME ET CONCLUSION	121
BIBLIOGRAPHIE	



SECONDE THESE

Propositions données par la Faculté :

PROPRIETES ELECTRIQUES ET ELECTRONIQUES DES OXYDES DES METAUX  
DE TRANSITION.

Vu et approuvé

Lille, le

Le Doyen de la Faculté des Sciences de  
LILLE

M. PARREAU



Vu et permis d'imprimer

Lille, le

Le Recteur de l'Académie de Lille

G. DEBEYRE