

50 376  
1 966  
75

UNIVERSITE DE LILLE  
FACULTE DES SCIENCES.

Mémoire présenté en vue de l'obtention du

DIPLOME D'ETUDES SUPERIEURES

DE SCIENCES PHYSIQUES.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES COMPOSES MIXTES DU VANADIUM

AUX DEGRES D'OXYDATION IV ET V.

par Jacques TREHOUX



MM. TRIDOT      Président

MONTARIOL      Examineurs  
TUDO

Ce travail a été effectué dans les laboratoires de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille.

Je suis infiniment reconnaissant à Monsieur le Professeur TRIDOT d'avoir bien voulu me réserver une place parmi ses chercheurs, d'avoir dirigé mes études et présidé le jury de ce diplôme. Je le prie d'agréer l'expression de ma respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur MONTARIOL et Monsieur TUDO, Maître de Conférences au C.S.U. d'Amiens ont bien voulu constituer mon jury de diplôme. Je les prie de trouver ici l'expression de mes profonds remerciements.

Je remercie Monsieur TUDO pour sa bienveillante sympathie et les nombreux conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer.

Je voudrais remercier Monsieur NICOLE et Madame BOURLET pour leur active collaboration.

Que tous mes camarades de laboratoire trouvent ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux.



Dans l'étude du système vanadium-oxygène, TUDO et TRIDOT (1) ont signalé une phase  $\text{VO}_{2,33}$  et il nous a semblé intéressant de préparer des oxydes à partir de composés précipités de solution contenant simultanément  $\text{V}^{4+}$  et  $\text{V}^{5+}$  dans des rapports variables. Madame OSTROWETSKY (2) a préparé des sels de sodium de composés contenant du vanadium IV et du vanadium V dans l'anion condensé.

Ce travail nous a permis de préparer les sels d'ammonium qui perdent de l'ammoniac par chauffage et qui laissent un résidu ne contenant que du vanadium et de l'oxygène.

Parallèlement, nous avons étudié des composés obtenus antérieurement, en particulier un composé signalé par BRIERLEY.

Le présent travail comprend quatre parties :

1. Techniques expérimentales et méthodes analytiques
2. Isopolyvanadates de sodium réduits.
3. Préparation de quelques sels d'ammonium.
4. Etudes à l'état solide.

## CHAPITRE I

### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

#### SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION

Les composés obtenus en solution présentant des colorations diverses, leur étude n'a pu être menée à bien que par l'emploi d'un spectrophotomètre enregistreur qui permet de tracer les spectres d'absorption très rapidement, dans la limite de stabilité des composés.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre "Graphi Spectral Jouan" permettant les mesures dans la bande 4000 à 11000 Å.

#### Principe de l'appareil (fig. 1)

Le faisceau lumineux issu d'un monochromateur à prisme de quartz vient frapper une cellule photoélectrique en passant alternativement par la cuve de référence et la cuve de mesure.

Un contacteur synchrone électronique met en opposition les courants résultant de la valeur des flux lumineux après leur passage par l'une ou l'autre cuve.

L'égalisation des flux est obtenue à l'aide d'un dispositif absorbeur constitué par deux persiennes pivotantes placées devant les cuves.

Un galvanomètre permet de contrôler le zéro électrique correspondant à l'égalité des deux flux.

Une des persiennes sert à tarer l'appareil pour une position déterminée de l'autre persienne.



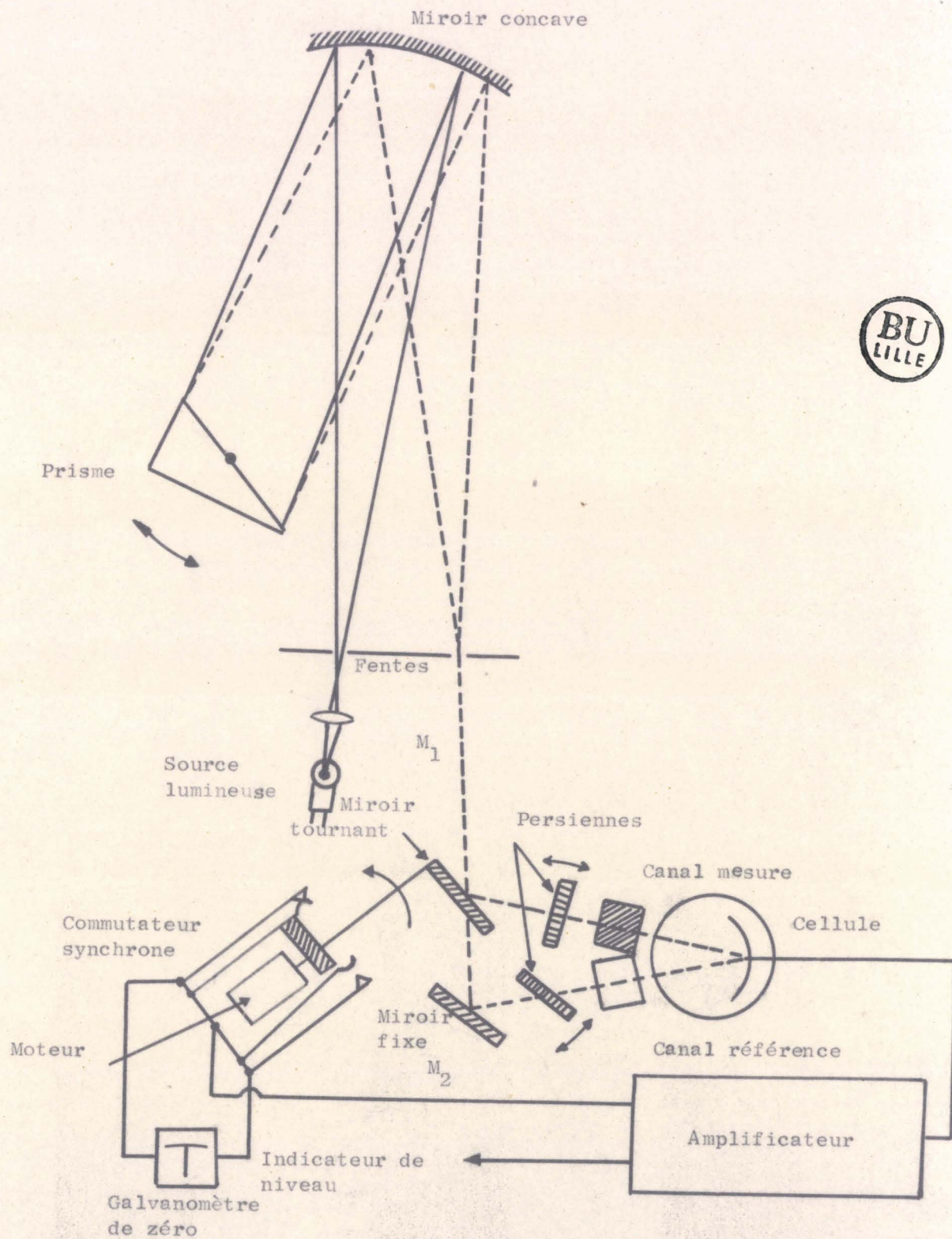


Fig. 1 Schéma du spectrophotomètre.

Le positionnement de cette dernière repéré avec une grande précision indique directement la densité optique relative d'une cuve par rapport à l'autre.

Avantages résultant du principe de cet appareil.

- Rapidité de la mesure.

L'alternance rapide des flux traversant la cuve de mesure et la cuve de référence donne une mesure très précise en un temps très court, qui est en fait une mesure statistique.

- Sensibilité.

L'utilisation d'un dispositif optique modulant le flux lumineux permet une amplification considérable du courant émis par la cellule photo-électrique.

- Alimentation directe sur secteur.

Vu la rapidité de l'opposition des deux flux, les variations d'intensité de la source lumineuse n'influent en aucune manière sur la mesure.

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.

L'étude du composé 4/2 de Brierley à l'état solide a nécessité l'emploi de l'analyse thermogravimétrique.

Les réactions se produisant entre un gaz et un solide ou simplement au sein du solide lors de la montée en température sont suivies par les variations de masse d'un échantillon.

Ces variations dépendent de l'état de division, de l'épaisseur de l'échantillon dans le creuset, de sa forme (cristaux, paillettes) de la forme du creuset et de l'atmosphère gazeuse qui l'entoure.

Deux types de thermobalances ont été utilisés au cours de cette étude.

- thermobalance A.D.A.M.E.L.

- thermobalance UGINE-EYRAUD.



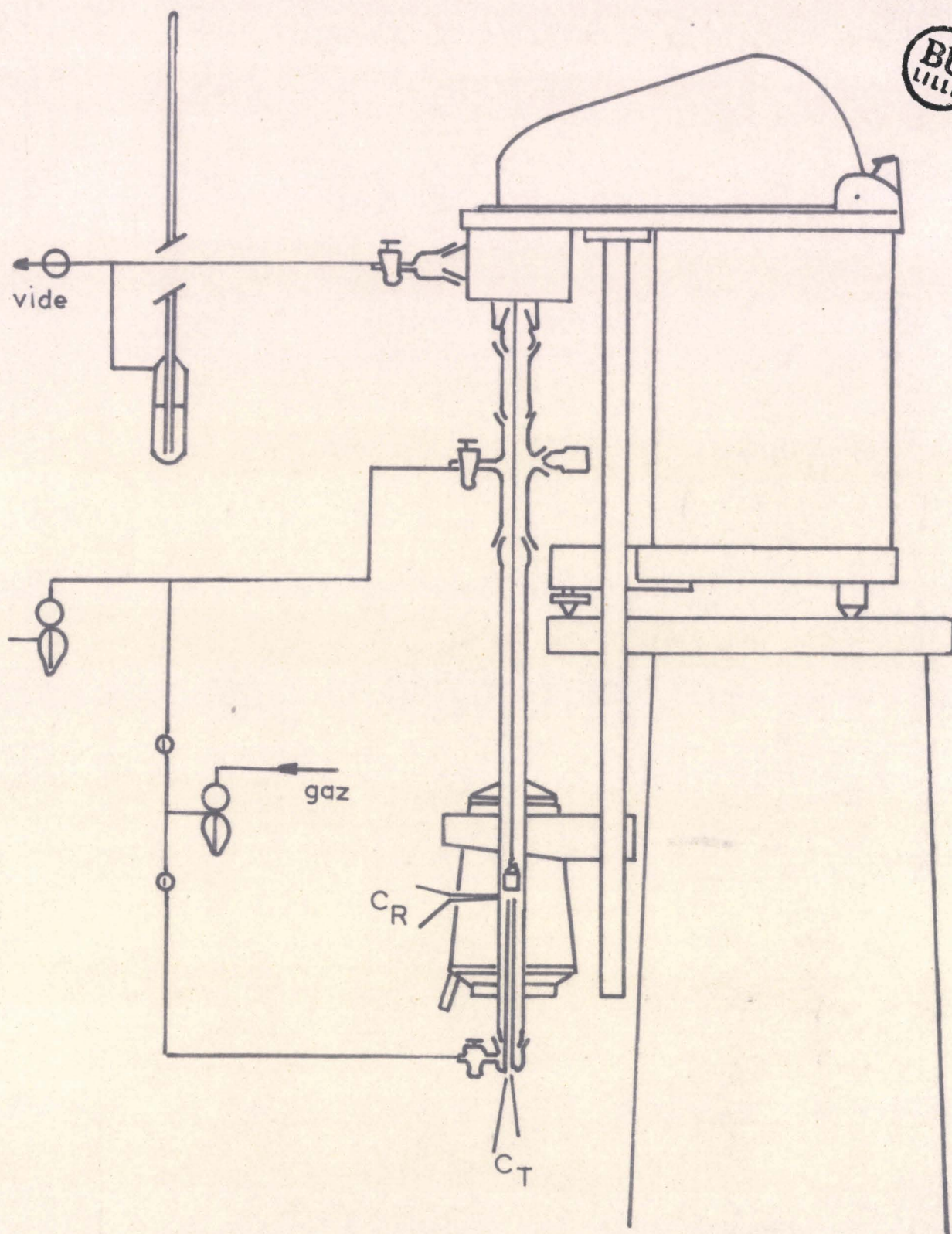


Fig. 2 Thermobalance UGINE-EYRAUD. Schéma de principe.

### Thermobalance A.D.A.M.E.L.

La thermobalance est à enregistrement graphique. Un couple ATE - BTE mesure la température au niveau de l'échantillon. La sensibilité est réglée par des masselottes fixées sur le dispositif de suspension.

Le débit gazeux réglé à 2 l/h, suffit à provoquer dans le tube laboratoire une légère surpression qui empêche les remontées d'air par l'orifice de sortie.

### Thermobalance Ugine-Eyraud (fig. 2).

Elle a permis l'étude du composé sous vide.

Elle est à régulation électronique et enregistrement graphique. Toute modification de poids se traduit par un mouvement de l'aiguille sur l'enregistreur.

Le couple  $C_R$  mesure la température du four et est relié au dispositif de régulation électronique pour permettre de régulariser les paliers dus à l'alimentation.

Le couple mesure la température de l'échantillon et est relié au programme de chauffe.

Le four à circulation d'eau peut monter à 1000°, une jaquette d'eau assurant le refroidissement pour atténuer les effets thermiques sur l'équilibre de la balance.

### ANALYSE AUX RAYONS X.

Le générateur de rayons X Beaudouin est monté avec une anticathode de cuivre. Les diagrammes de poudre sont obtenus à l'aide d'une chambre NONIUS équipée d'un monochromateur à cristal courbe isolant la radiation  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ).

### ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

Cette méthode consiste à mesurer la différence de températures  $\Delta T$  entre deux substances subissant les mêmes conditions de chauffage. L'une est



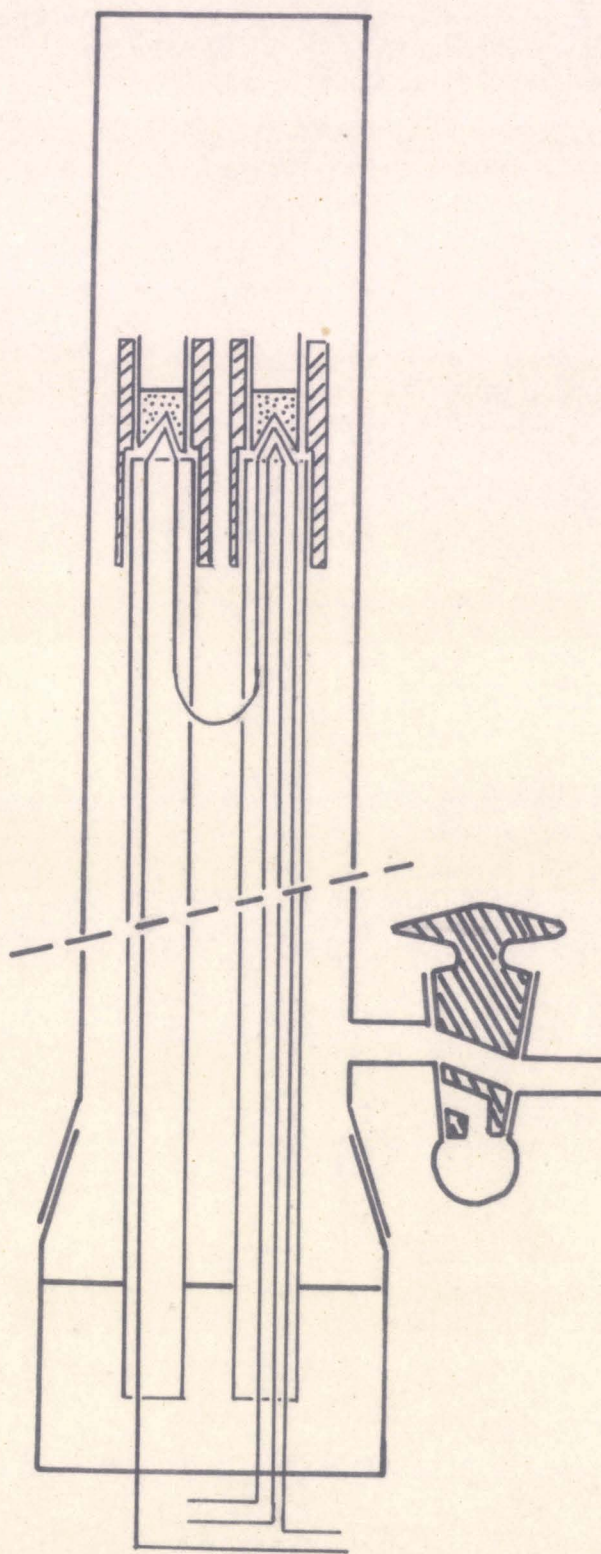


Fig 3 A.T.D. Dispositif de mesure.

inerte (en pratique de l'alumine calcinée à 1300°), l'autre est la substance à analyser. (fig. 3).

La réaction se traduit par un pic sur la courbe  $\Delta T = f(T)$ , la position de celui-ci permettant de dire si la réaction est exothermique ou endothermique.

Cette méthode de mise en oeuvre facile se heurte cependant à deux problèmes.

a) un juste milieu est à adopter pour le programme de chauffe si la variation de la température est très rapide, le phénomène est bien marqué mais l'apparition d'un pic ne correspond pas strictement à un phénomène d'équilibre, si la variation est trop lente, le phénomène s'étale sur un temps très long et dans ce cas aucune mesure n'est possible.

b) la réalisation de la symétrie thermique de l'ensemble, nécessite un même comportement thermique des deux substances. (surtout la conductivité).

#### PREPARATION ET PURIFICATION DES REACTIFS.

Les solutions sont préparées à partir de produits du commerce purifiés ou de produits préparés au laboratoire.

#### METAVANADATE DE SODIUM

Le métavanadate de sodium s'obtient en mélangeant du  $V_2O_5$  à de la soude dans les proportions  $Na_2O/V_2O_5 = 1$ .

La solution chaude est filtrée et refroidie dans de la glace. Le métavanadate précipite, après addition d'alcool, en une huile épaisse qui cristallise après avoir frotté les parois du vase de réaction avec une baguette de verre.

La solution de métavanadate est bouillie afin de chasser l'alcool en excès.

L'opération est répétée deux fois.



#### PYROVANADATE DE SODIUM.

Il est obtenu en mélangeant de l'anhydride vanadique et de la soude dans le rapport 1 mole de  $V_2O_5$  pour 4 de soude. La solution chaude est filtrée et refroidie dans de la glace. Le pyrovanadate cristallise après addition d'alcool.

#### METAVANADATE D'AMMONIUM.

On dissout dans 800 cm<sup>3</sup> d'eau distillée 50 g de métavanadate d'ammonium du commerce. La solution portée à ébullition passe de l'incolore à l'orangé. Elle est filtrée et on y ajoute 50 cm<sup>3</sup> d'ammoniaque et 100 cm<sup>3</sup> d'une solution saturée en chlorure d'ammonium.

La solution est de nouveau portée à ébullition et redevient incolore.

La cristallisation s'effectue par simple refroidissement dans la glace.

#### HEMIPENTOXYDE DE VANADIUM.

$V_2O_5$  est obtenu par calcination à l'air et à 600° de métavanadate d'ammonium purifié.

Le point de fusion de  $V_2O_5$  ne doit pas être dépassé car la masse fondue subit alors le phénomène de rochage.

#### SULFATE DE VANADYLE HEXAHYDRATE.

Nous avons employé un hydrate de sulfate de vanadyle bien déterminé afin de pouvoir connaître le nombre de  $V^{4+}$  pour une masse définie de produit.

Il s'obtient (6) par réduction à l'anhydride sulfureux d'une solution sulfurique de  $V_2O_5$  renfermant une quantité équimoléculaire de  $V_2O_5$  et d' $H_2SO_4$ .

La réaction commencée à froid est continuée vers 80°C. Le courant gazeux est arrêté quand tout l'oxyde a disparu et l'excès de réducteur est chassé par simple chauffage.

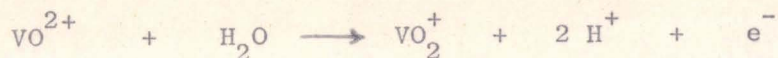
Après filtration sur verre fritté n° 3, la solution peut être concentrée jusqu'à consistance sirupeuse sans subir de prise en masse. Des agglomérats de cristaux bleu marine apparaissent au bout de 3 à 4 jours. Ils sont broyés, lavés à l'eau distillée et séchés à l'air.

#### METHODES ANALYTIQUES.

Pour les dosages de vanadium, les produits obtenus sont dissous dans de l'acide sulfurique concentré.

#### DOSAGE DU VANADIUM IV.

Le  $V^{4+}$  est oxydé par une solution de permanganate de potassium à la température de 50°C de façon à augmenter la vitesse de réaction (3). La disparition de la couleur de l'ion  $MnO_4^-$  indique la fin de réaction.



#### DOSAGE DU VANADIUM V.

Le sel de Mohr (2) réduit le  $V^{5+}$  en milieu sulfurique et phosphorique, le diphénylamine sulfonate de baryum servant d'indicateur coloré. La fin de réaction est indiquée par la disparition de la couleur violette de l'indicateur.



Le vanadium total a encore été dosé, dans les produits décomposés thermiquement, par calcination à l'air vers 600° sous forme de  $V_2O_5$ .



DOSAGE DE L'AMMONIAQUE.

L'ammoniaque a été dosée par la méthode de Kjeldahl.

Elle a été aussi dosée dans les gaz s'échappant lors de la thermolyse des composés en la recueillant dans une solution titrée d' $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

DETERMINATION DU RAPPORT  $\text{V}^{4+}$ /V TOTAL.

On a d'abord effectué le dosage de  $\text{V}^{4+}$  dans la solution sulfurique du produit à analyser par le permanganate de potassium. Il suffit ensuite de doser sur la même solution le  $\text{V}^{5+}$  au sel de Mohr qui donne le V total.

DETERMINATION DU RAPPORT  $\text{NH}_3$ /V TOTAL.

La solution alcaline résultant du dosage par la méthode de Kjeldahl est oxydée complètement après acidification par la quantité nécessaire de permanganate et  $\text{V}^{5+}$  qui représente le vanadium total est dosé par le sel de Mohr.

## CHAPITRE II

### ISOPOLYVANADATES DE SODIUM REDUITS.

Nous avons, dans cette partie, repris les travaux effectués par OSTROWETSKY (2) afin de pouvoir identifier par spectrophotométrie d'absorption les différents composés préparés dans la suite de nos travaux.

La préparation de ceux-ci présente un certain nombre de difficultés :

- formation dans des domaines étroits de pH, de concentration et de température.
- oxydation très rapide du  $V^{4+}$  en  $V^{5+}$ , l'oxydation étant plus rapide quand le  $V^{4+}$  se trouve à l'état combiné avec le  $V^{5+}$ .

De plus, ces composés s'oxydent d'autant plus vite qu'ils sont en solution plus diluée. L'intensité de coloration nécessaire à une bonne mesure spectrophotométrique n'a donc pu être obtenue par dilution et de ce fait, l'emploi des cuves à pas variable était indiqué.

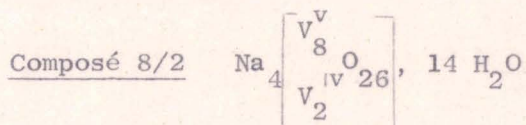
L'eau distillée doit être dégazée par ébullition pour toutes les opérations de mise en solution et lavage pour les mêmes raisons que précédemment.

L'oxydation a encore pu être ralentie par barbotage d'hydrogène à froid pendant 1/2 heure dans la solution et par adjonction d'une couche de benzène à celle-ci.



# ISOPOLYVANADATES REDUITS EN MILIEU ACIDE

Il a été mis en évidence (2) une série de composés décacondensés caractérisés par le rapport  $V^{5+}/V^{4+}$  où 2, 3, 4, 5, 6 et 7 atomes de  $V^{5+}$  sont réduits à l'état de  $V^{4+}$ , les seuls stables étant le 7/3 et le 3/7. Les autres se dissolvent en ces deux derniers.



Les mélanges riches en  $V^{5+}$  ont, en milieu faiblement acide, (dès pH 4) une coloration vert émeraude qui n'est pas la superposition des colorations des ions du départ.

A pH 5,50, ce composé se forme rapidement et quantitativement. Pour fixer le pH, il suffit d'utiliser le tampon hexaméthylène tétramine + HCl.

Il est nécessaire de mélanger les réactifs en milieu alcalin (hexaméthylène tétramine seule) car en milieu acide la formation de ce composé est concurrencée par la formation de composés plus réduits.

L'acidification doit être rapide par suite de la formation vers pH 8,5 de 2/4 dont les sels d'hexaméthylène tétramine sont très insolubles.

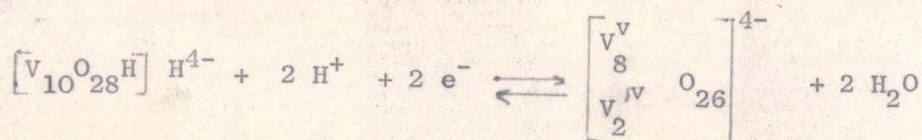
A 50 cm<sup>3</sup> de solution 0,4 M en hexaméthylène tétramine on ajoute 7,32 cm<sup>3</sup> de  $VO_3Na$  0,137 N dilués à 25 cm<sup>3</sup> et 1,28 cm<sup>3</sup> de  $VOSO_4$  0,125 N.

Le pH est ajusté rapidement à 5,5 avec HCl 2 N.

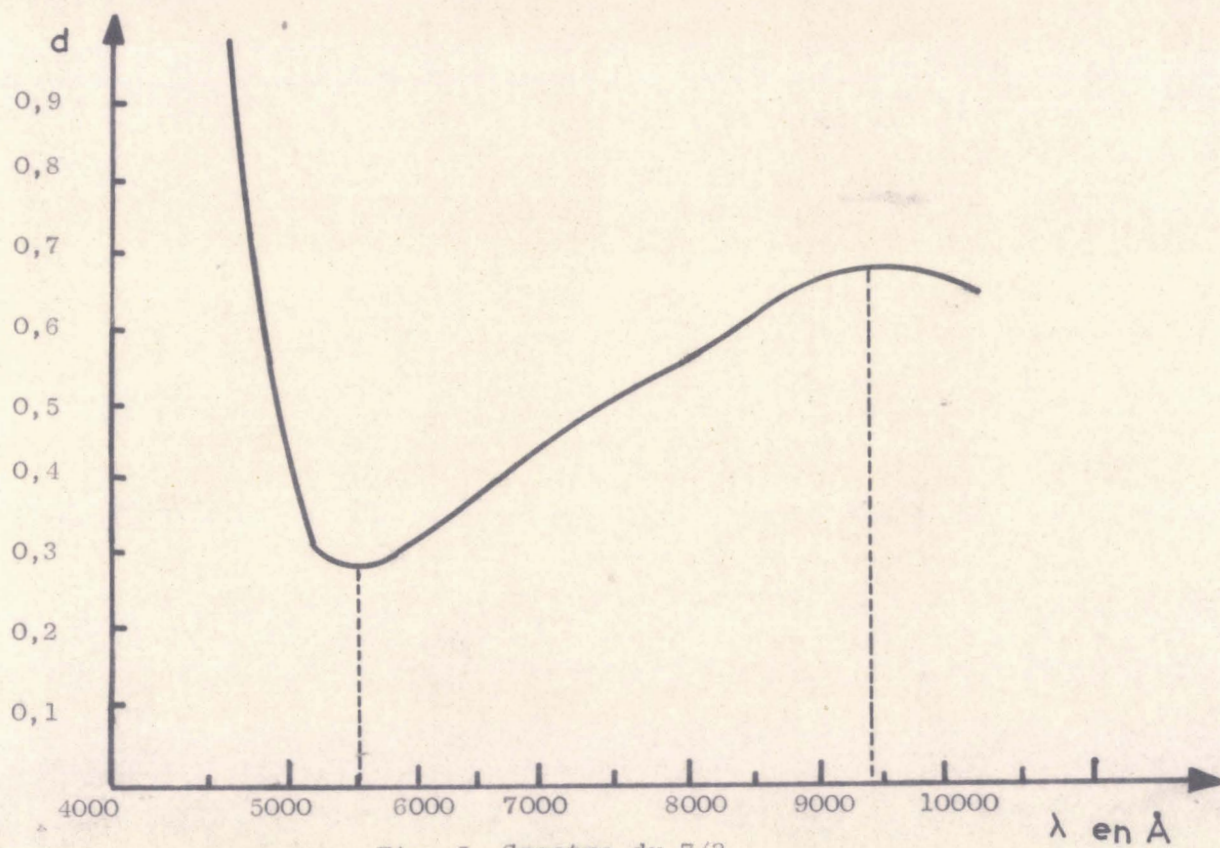
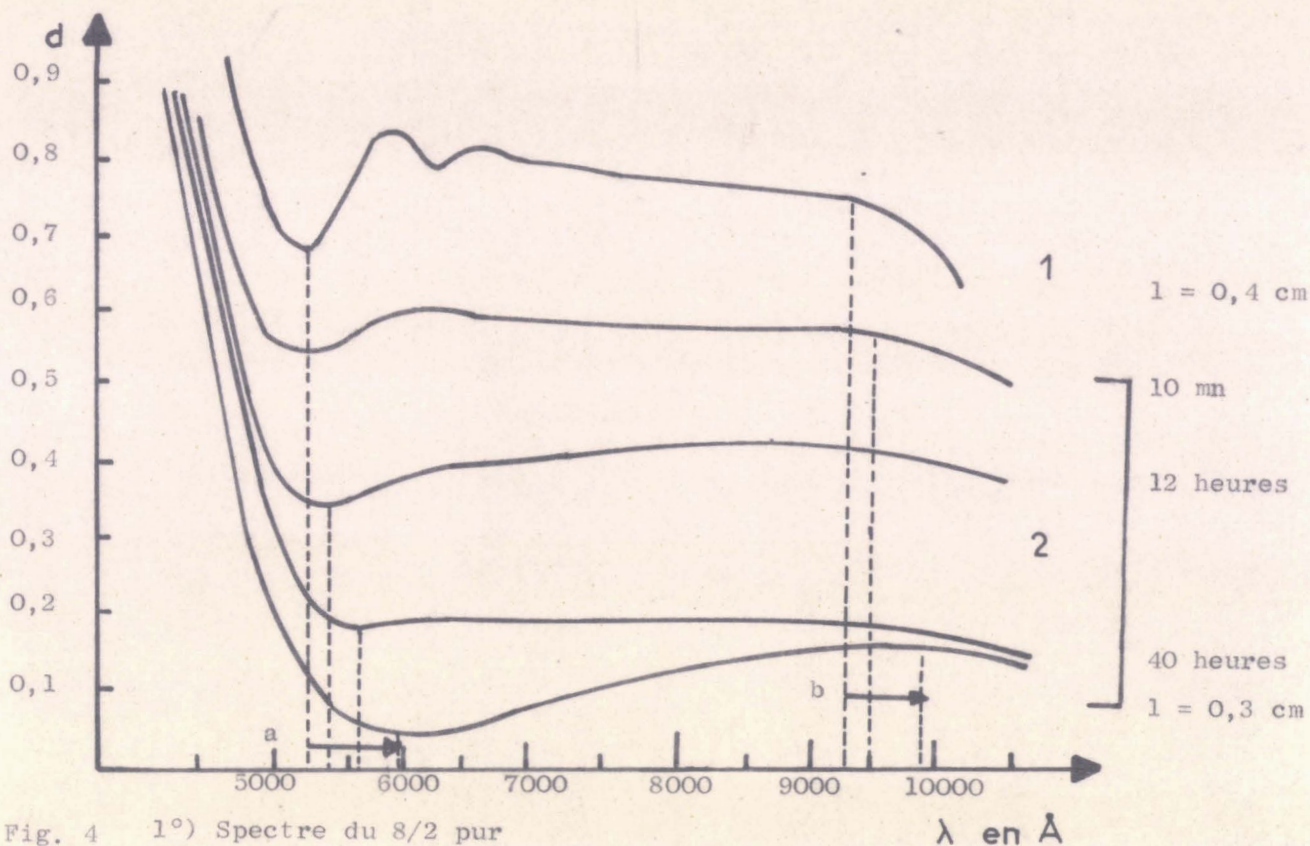
La solution, gardée à température ambiante pendant 15 minutes est passée immédiatement au spectrophotomètre.

Le spectre obtenu est conforme aux travaux antérieurs (fig. 4). Cependant avec une épaisseur de cuve plus grande, nous avons pu mettre en évidence que le maximum vers 6200 Å semblerait être en réalité composé d'un maximum à 6000 Å d'un minimum à 6370 Å et d'un maximum à 6600 Å.

OSTROWETSKY (2) attribue à ce composé la formule  $Na_4 \left[ \begin{array}{c} V^V_8 \\ V^{IV}_2 \end{array} O_{26} \right], 14 H_2O$  résultant d'une réduction du décavanadate suivant la réaction.

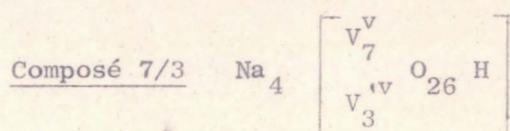
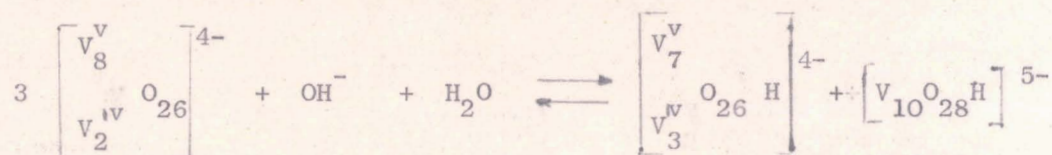








A pH < 6 il se dismute en 7/3 et décavanadate ce que nous avons vérifié après 40 heures à température ambiante, en laissant le produit à l'abri de l'air. Le pH de la solution était 5,3 et son spectre met en évidence un maximum vers 9300 Å qui correspond à la formation du 7/3 suivant la réaction.



Ce terme est avec le 3/7 le plus stable de la série. Il est en effet l'aboutissement des dismutations des composés intermédiaires en milieu acide.

C'est le seul qui se forme à un pH relativement bas (4,50). Pour des concentrations très faibles en  $V^{5+}$  et  $V^{4+}$  dans le rapport 7/3, on observe à température ambiante des cristaux de même couleur que la solution verte, se formant sur les parois du vase de réaction.

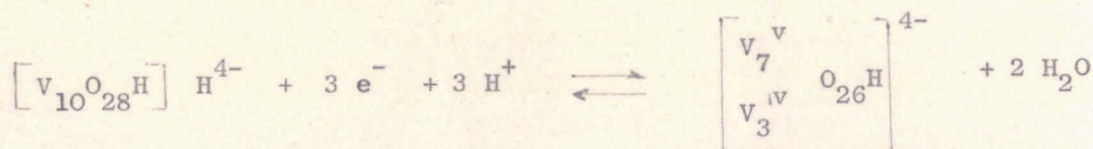
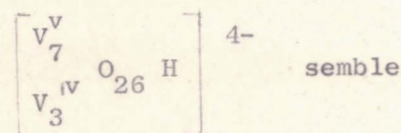
Cependant, à froid, la réaction est très lente et la solution évolue lentement pendant 3 mois. A 45°, l'équilibre est atteint en 48 heures.

Au départ la solution est bleue et son spectre est identique à celui du 6/4 décrit par la suite.

Il semble qu'à température ambiante, la formation du 7/3 soit concurrencée par celle du 6/4.

D'autre part, le chauffage prolongé du 3/7 en milieu acide redonne le 7/3.

En résumé la formation du composé 7/3 s'effectue suivant les réactions :



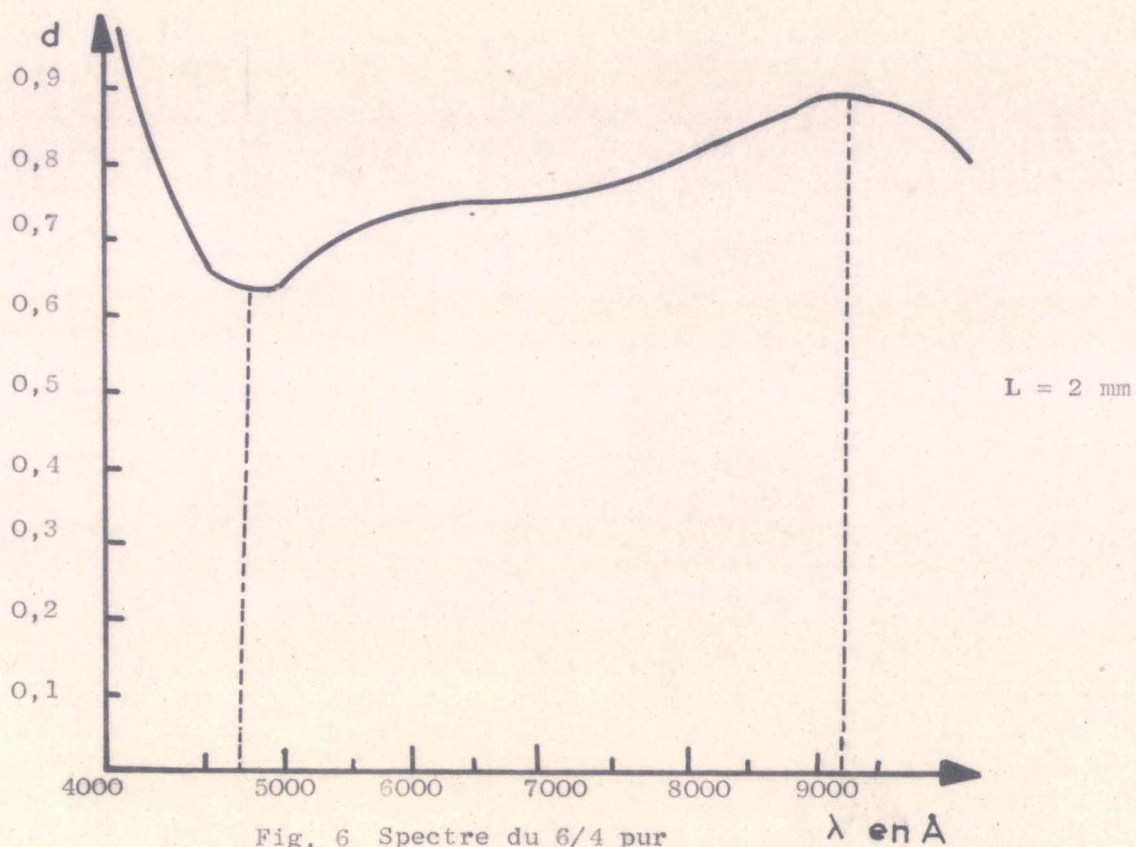


Fig. 6 Spectre du 6/4 pur

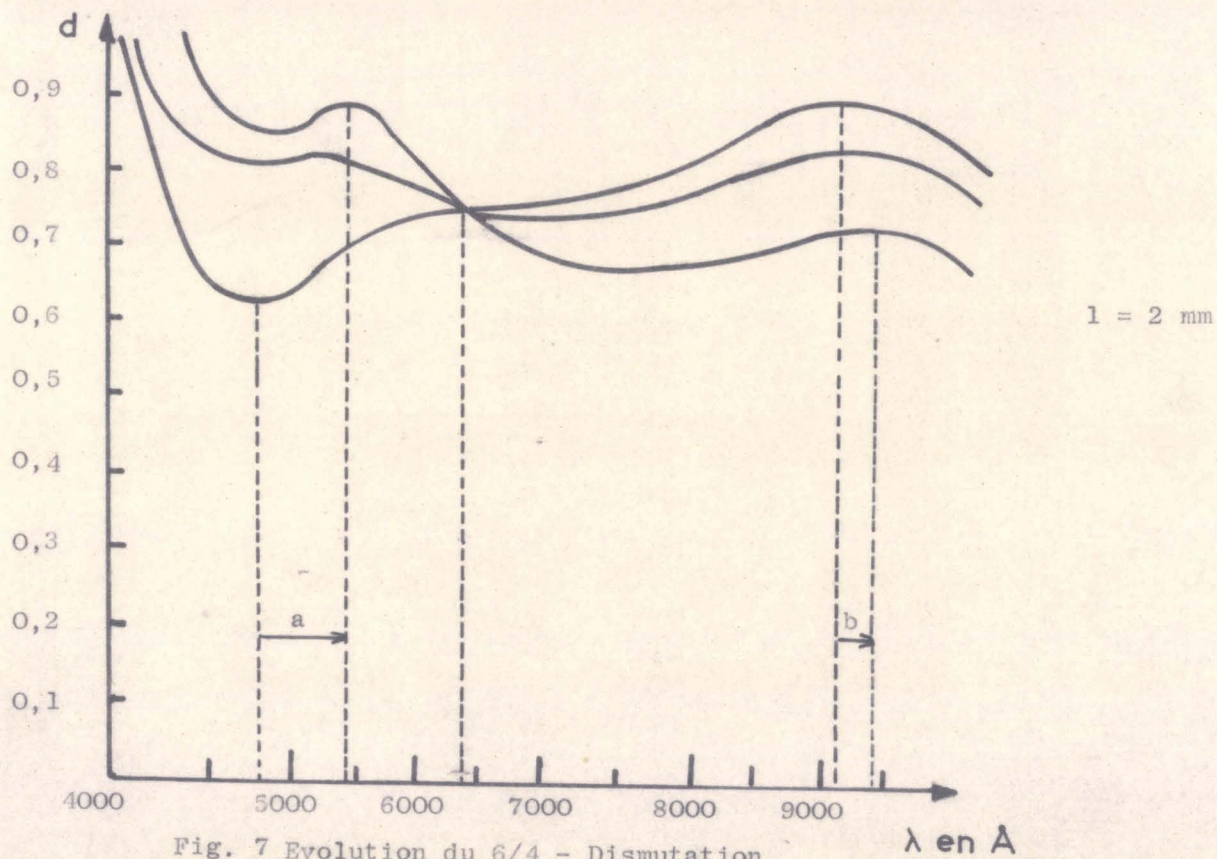
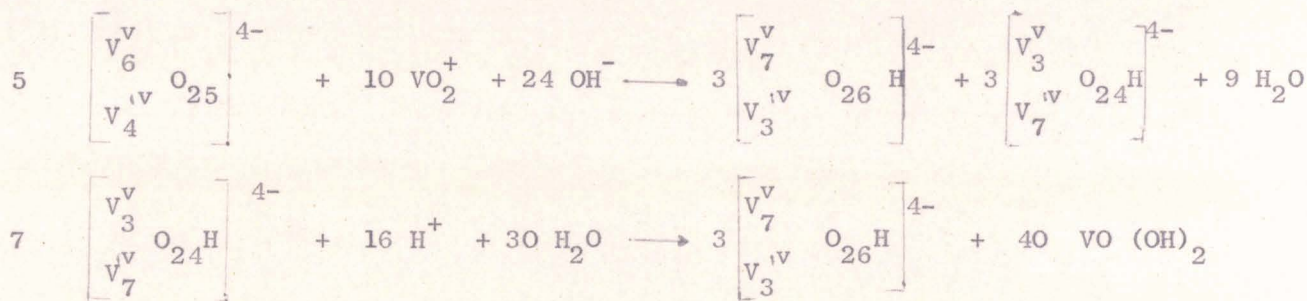
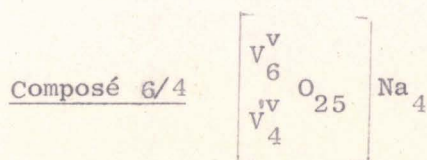


Fig. 7 Evolution du 6/4 - Dismutation.





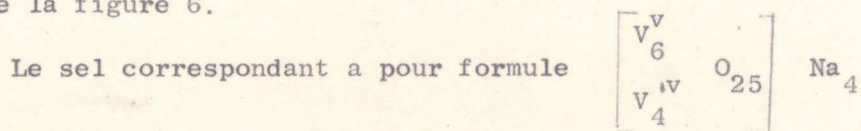
Son spectre présente un minimum à 5500 Å et un maximum à 9400 Å (fig 5)



Le mélange vers pH 4,5 de  $V^{5+}$  et  $V^{4+}$  pour des rapports compris entre 5/5 et 7/3 fait apparaître une certaine coloration bleue, correspondant à la formation du composé 6/4.

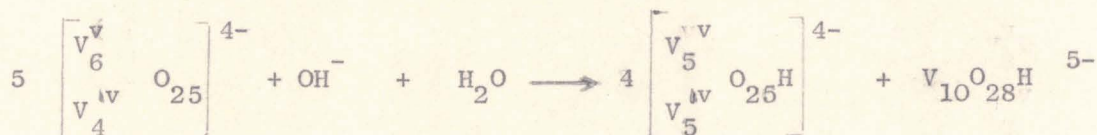
Sa préparation nécessite le mélange des réactifs en quantité stoechiométrique en milieu alcalin afin d'éviter la formation de composés mixtes plus stables, puis d'acidifier par HCl concentré jusqu'à pH 4,3.

Après 3 heures à 0°C, la solution passée au spectrophotomètre donne le spectre de la figure 6.

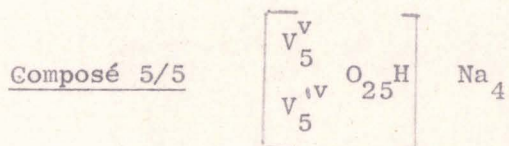
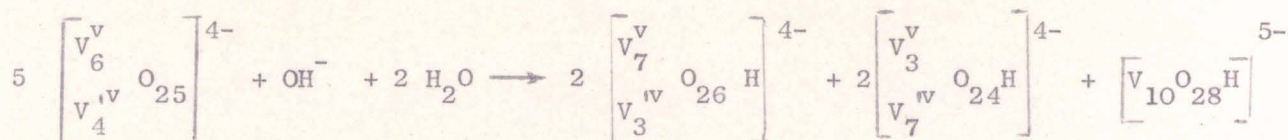


Une heure après, la solution a évolué et son spectre prend l'allure de celui du 5/5 notamment par l'aplatissement du minimum de densité optique à 4800 Å qui a tendance à devenir un palier identique à celui du 5/5 (fig. 7).

Ceci correspond à la réaction de dismutation du 6/4 :



Le 5/5 se dismute d'ailleurs en 7/3 + 3/7, ce qui donne comme réaction de dismutation globale :



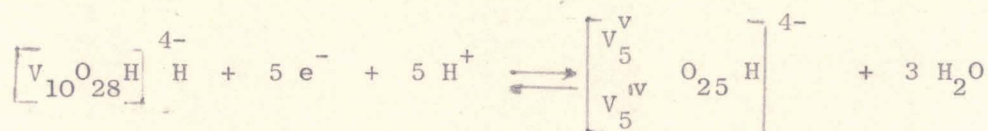
Pour des rapports  $\frac{V^{5+}}{V^{4+}}$  voisins de 1, les mélanges ont une couleur rouge et le spectre des solutions fait apparaître un palier entre 4400 et 4700 Å (fig. 8).

Ce composé se forme dans des conditions optimales à pH 6,5 à 0°. Cette température est nécessaire sinon des composés, plus ou moins réduits, plus stables à température ambiante, se forment.

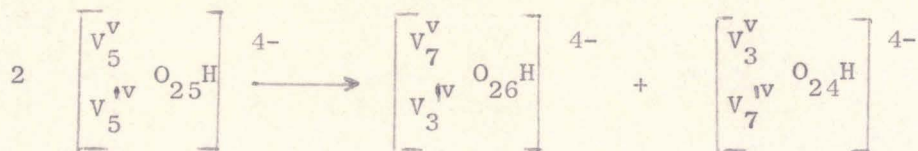
$V^{5+}$  et  $V^{4+}$  sont mélangés en milieu NaCl M. Le pH est ajusté à 6,5. Les solutions sont passées au spectrophotomètre après 3 heures à 0° et une heure à température ambiante.

Le spectre est conforme aux résultats antérieurs (2) et le "palier" est constitué d'un minimum à 4400 Å et d'un maximum à 4700 Å.

Ce composé a pour formule  $\begin{bmatrix} V_5^v \\ V_5^{iv} \end{bmatrix} O_{25} H^{4-} Na_4$  et correspond à la réduction du décavanadate :



Il se dismute très vite en un mélange de 3/7 + 7/3, le spectre faisant apparaître un maximum vers 9600 Å.





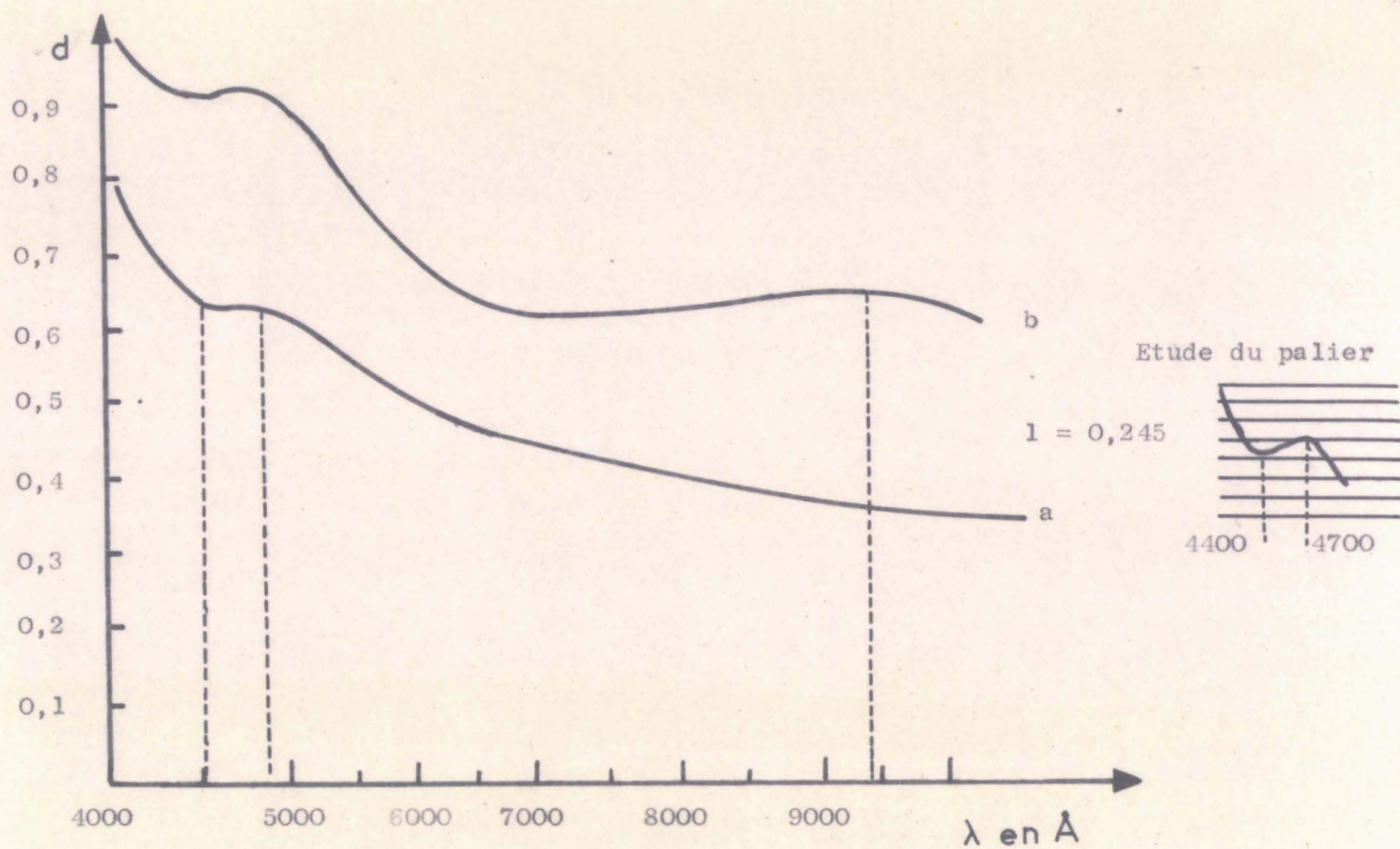


Fig. 8 Spectre du 5/5  
 a) Produit pur  
 b) Mise en évidence d'une légère dismutation.

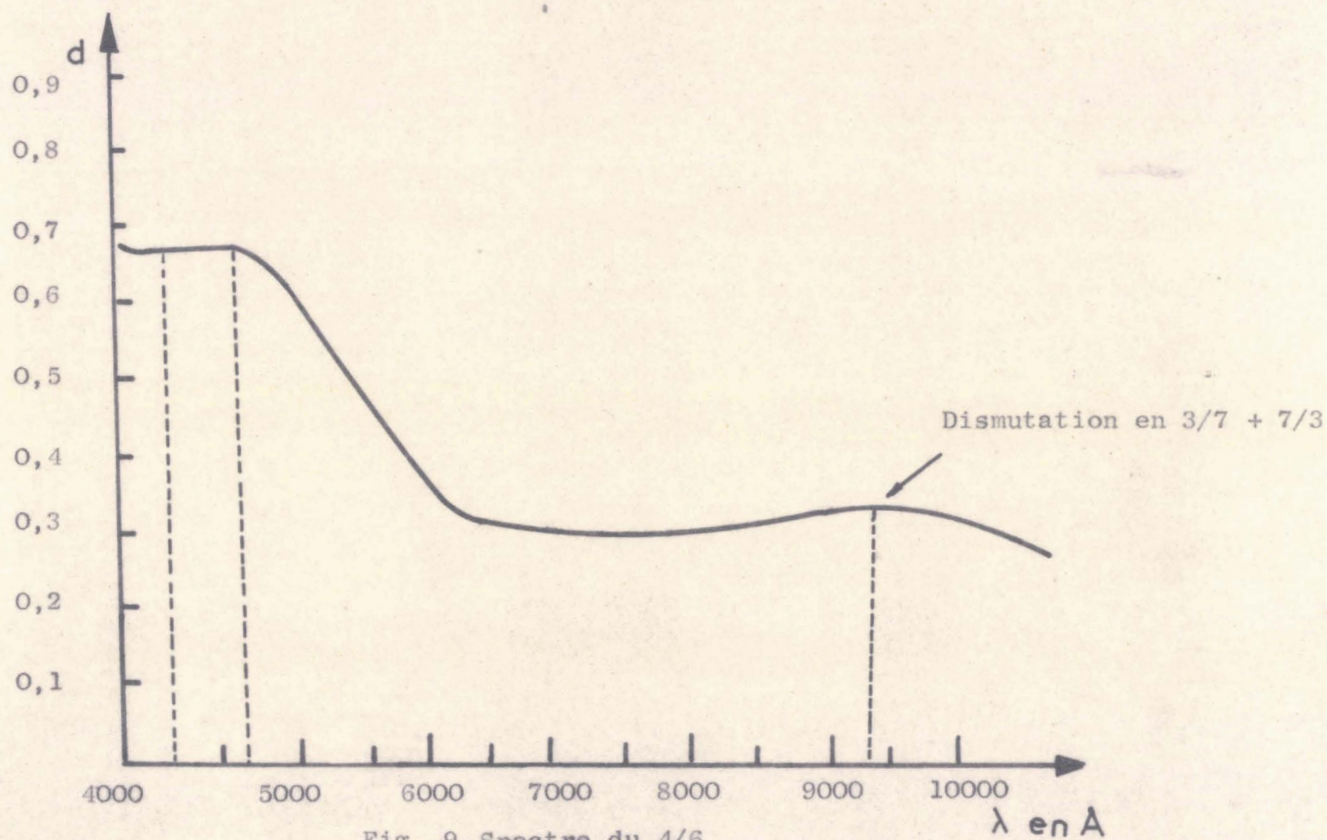
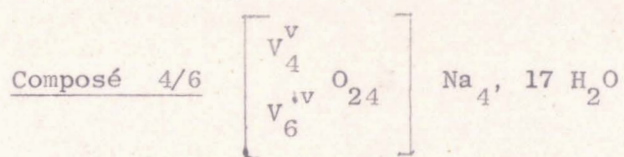


Fig. 9 Spectre du 4/6



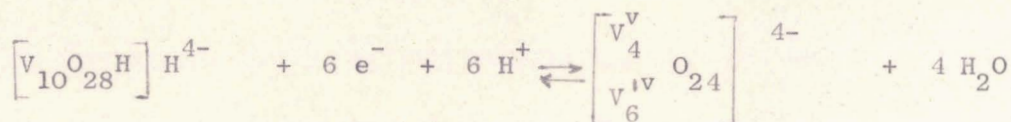
En mélangeant  $V^{5+}$  et  $V^{4+}$ , dans le rapport 4/6, la solution est brune et le spectre est différent du 5/5 (fig. 9).

La formation du 4/6 est favorisée par une élévation de température, cependant à chaud, le produit se décompose assez rapidement.

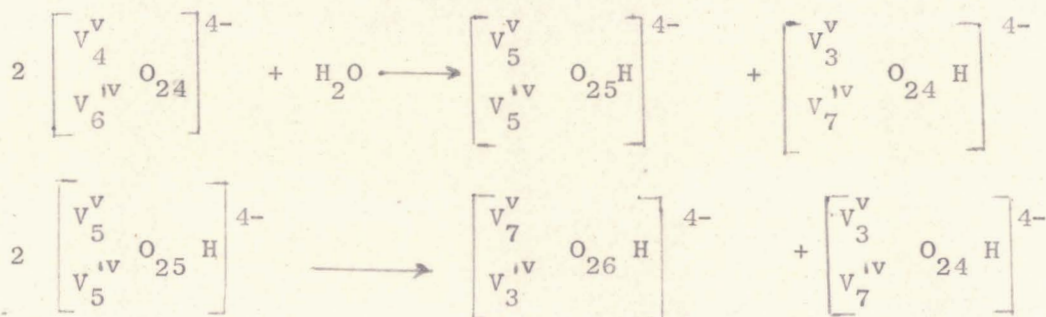
Il est donc nécessaire de chauffer le mélange vers  $70^\circ$  pendant environ 10 minutes et ensuite le refroidir à  $0^\circ$  afin d'éviter la décomposition du produit formé. Le pH de formation le plus favorable est 5,50.

L'analyse du sel cristallisé confirme le rapport 9/6 et sa formule est  $Na_4 \left[ \begin{array}{c} V^V \\ V_4 \\ V_6^{IV} \end{array} O_{24} \right], 17 H_2O$ .

Il provient de la réduction du décavanadate suivant la réaction :



Ce composé s'hydrolyse à froid pour donner le 5/5 et le 3/7. A chaud le 5/5 formé se décompose en un mélange de 7/3 + 3/7.



#### Composé 3/7

Vers pH 8,5, OSTROWETSKY a mis en évidence le 3/7 qui avec 7/3 est stable. Les solutions sont vertes et donnent un spectre dont l'allure générale rappelle celle du 7/3 (fig. 9)



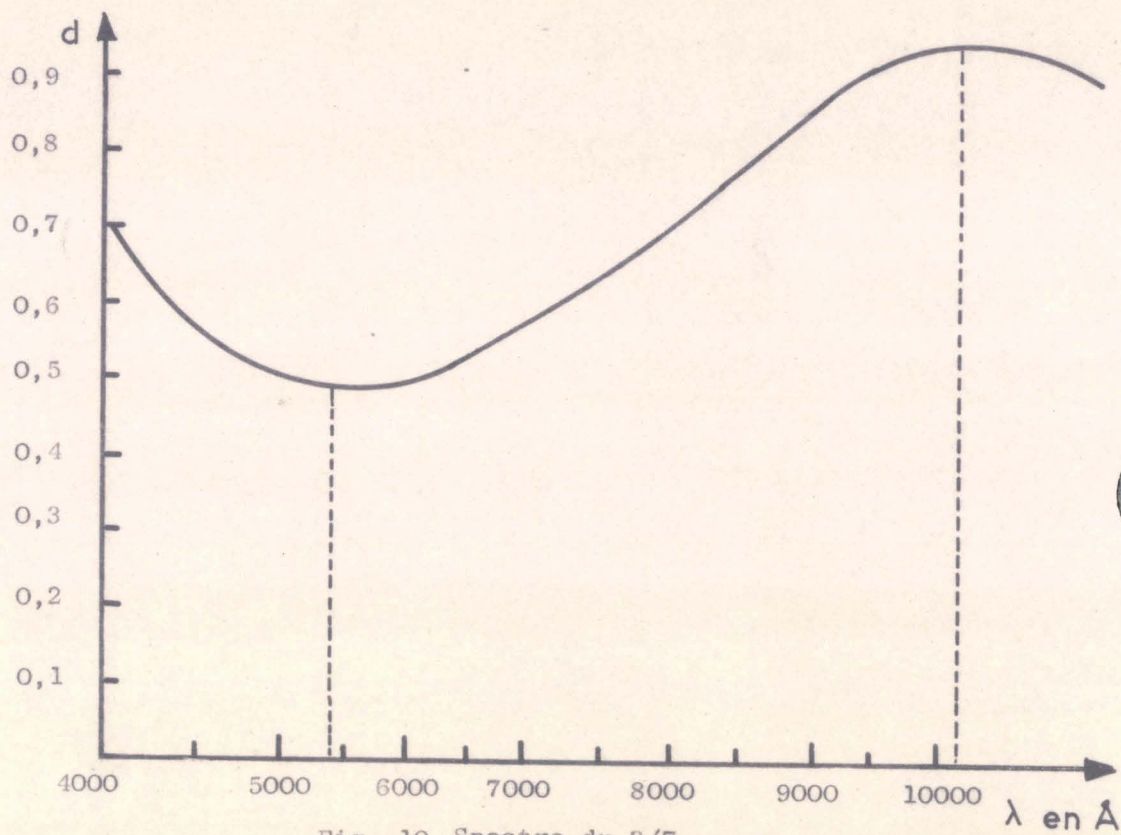


Fig. 10 Spectre du 3/7

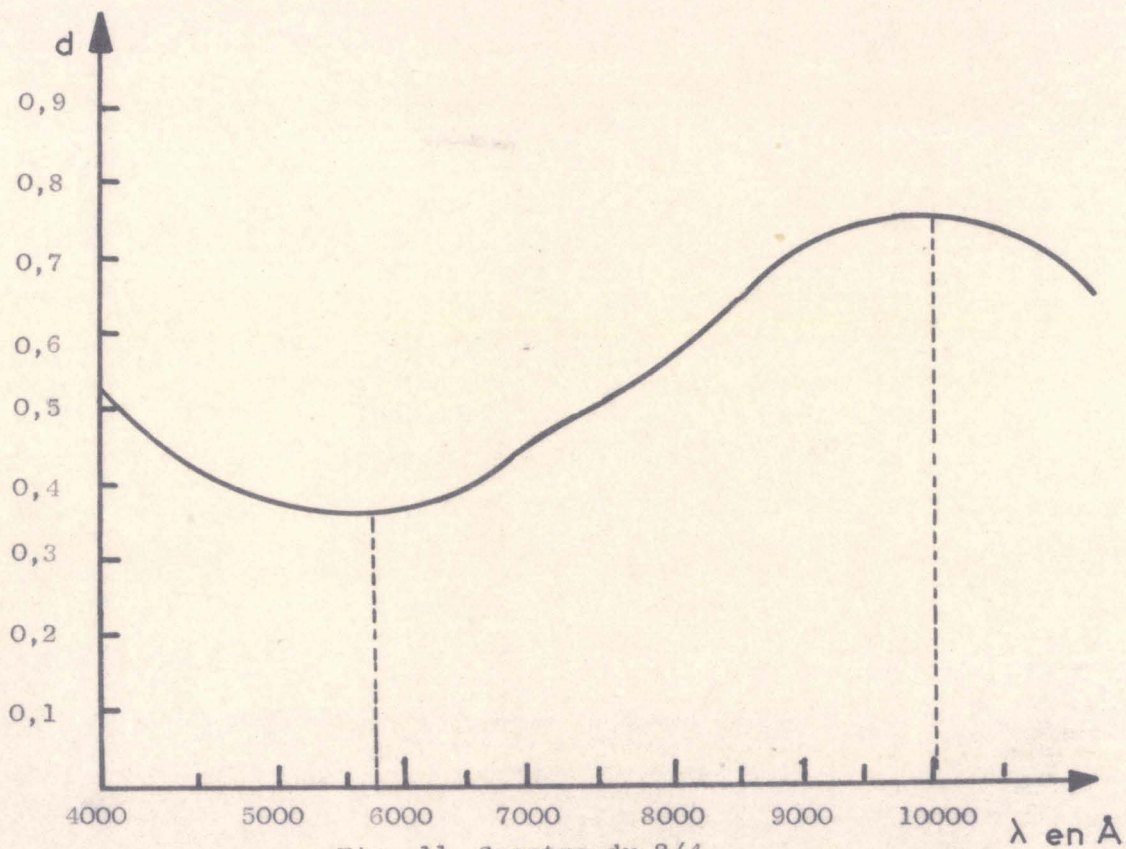


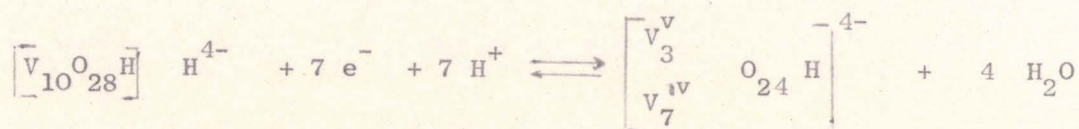
Fig. 11 Spectre du 2/4

A 34,4 cm<sup>3</sup> de pyrovanadate 0,513 N, on ajoute 20 cm<sup>3</sup> de VOSO<sub>4</sub> 2,06 N et le pH est ajusté à 6,5.

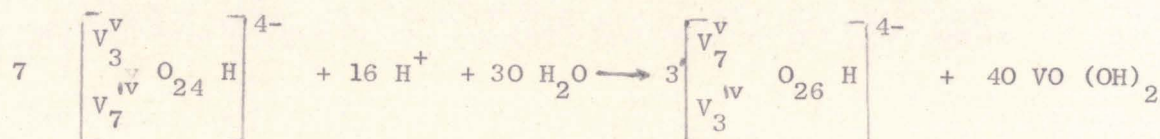
La solution est chauffée pendant 10 minutes à 70° et refroidie. On ajoute à celle-ci 10 g de NaCl solide et il précipite des cristaux verts très brillants.

L'analyse confirme le rapport  $\frac{V^V}{V^{\text{total}}} = 0,70$ .

Ce composé a pour formule  $\text{Na}_4 \left[ \begin{array}{c} V^V_3 \\ V^{\text{IV}}_7 \end{array} O_{24} H \right]^{4-}$ , 19 H<sub>2</sub>O et correspond à la réduction



Alors qu'il était facile de passer du 7/3 au 3/7 par simple addition de base, on ne peut passer du 3/7 au 7/3 en acidifiant. Il est nécessaire de chauffer longuement (environ 48 h) pour avoir une réaction complète.

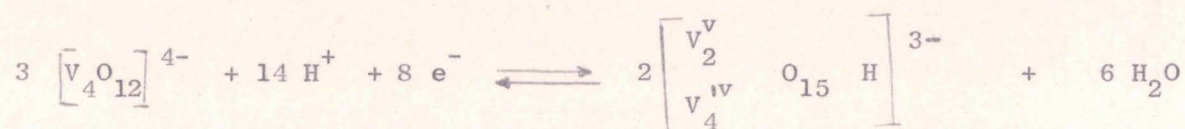


#### ISOPOLYVANADATES EN MILIEU ALCALIN.

Pour des pH supérieurs à 10, les mélanges de V<sup>V</sup> et de V<sup>IV</sup> étudiés par spectrophotométrie, ne présentent aucun composé mixte (2). ce n'est qu'entre pH 8 et 10 que se forme un composé vert où le V<sup>V</sup> et le V<sup>IV</sup> sont dans le rapport 2/4.

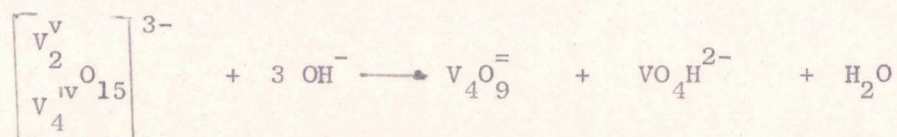
Ce composé cristallisé a pour formule  $\left[ \begin{array}{c} V^V_2 \\ V^{\text{IV}}_4 \end{array} O_{15} H \right]^{4-} Na_3, 6 H_2O$  et correspond à la réduction du métavanadate.



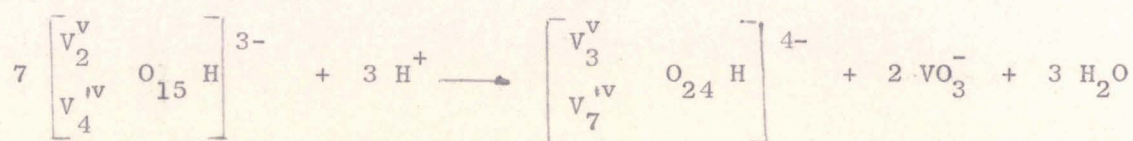


Le spectre des solutions est celui de la figure 10.

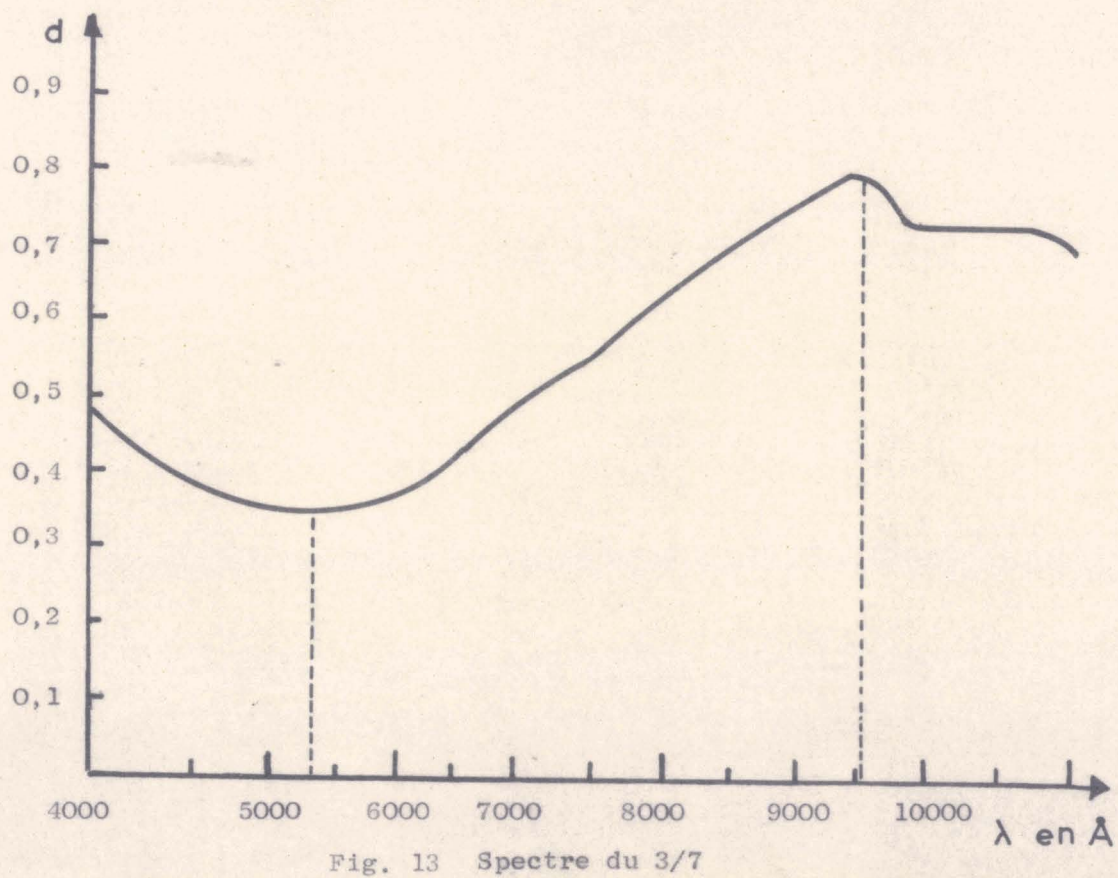
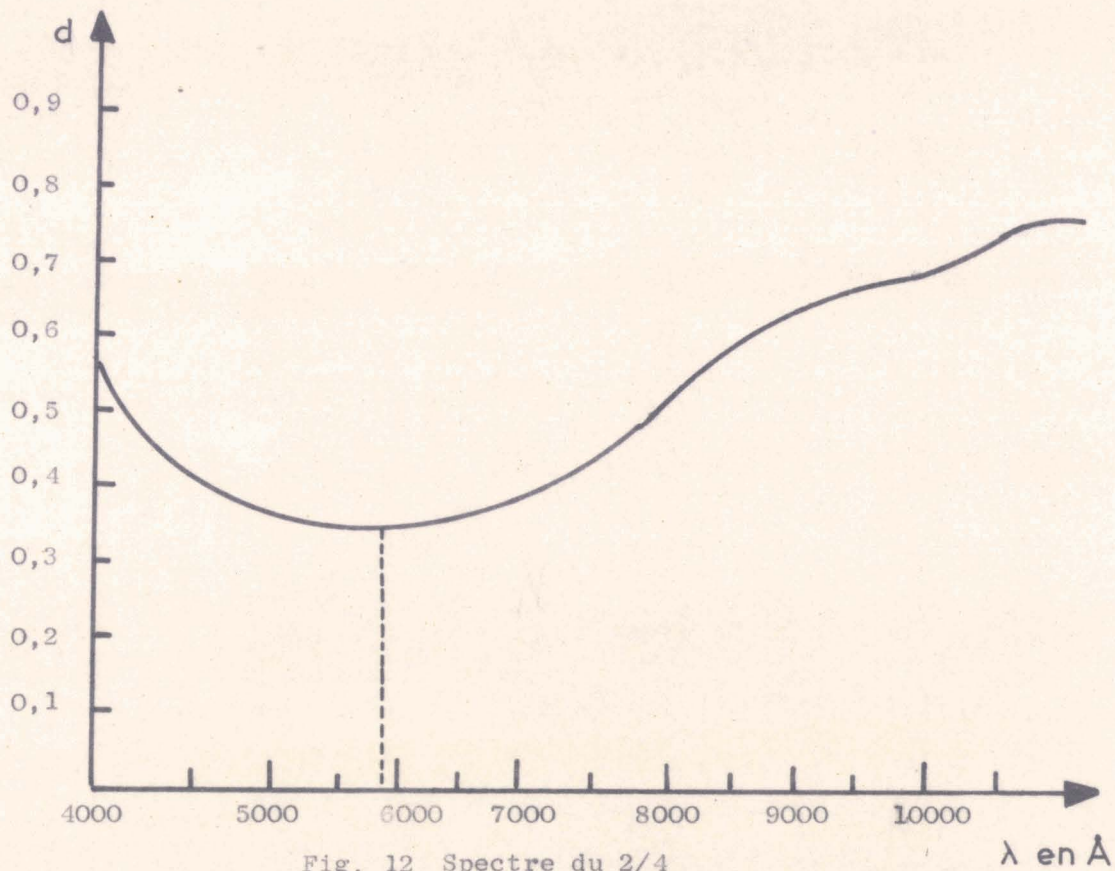
Ce produit se décompose du côté alcalin de la façon suivante :



et du côté acide en 3/7



Nous verrons dans les sels d'ammonium que BRIERLEY (5) a préparé un autre composé qui correspondrait à la salification du dernier H.





### CHAPITRE III

#### ETUDE DE QUELQUES ISOPOLYVANADATES D'AMMONIUM REDUITS

Nous avons essayé de faire précipiter les sels d'ammonium correspondant aux sels préparés dans la première partie en se plaçant dans des conditions identiques.

Nous avons réussi dans cette voie à préparer facilement deux sels de la série d'OSTROWETSKY dont un (le 2/4) avait déjà été préparé.

Par la suite, cette étude a été abandonnée pour étudier un composé signalé par BRIERLEY (5).

#### COMPOSE 2/4

OSTROWETSKY a mis en évidence en milieu alcalin ce sel qui dérive de l'anion, signalé précédemment  $V_6O_{15}H^{3-}$

Par mélange dans les proportions stoechiométriques, de métavanadate d'ammonium et de sulfate de vanadyle, dans un tampon  $NH_4Cl + NH_4OH$  vers pH 8,5, des cristaux gris verts précipitent ; redissous dans le tampon  $NH_4Cl - NH_4OH$  à pH 8,5 ils présentent un spectre d'absorption identique à la solution mère (fig. 12).

Les cristaux obtenus ont été analysés par les méthodes décrites précédemment.

Cependant, ces cristaux étaient souillés de  $NH_4Cl$ . Le dosage des ions  $Cl^-$  s'effectue sur le précipité soigneusement lavé. Le chlore formé par oxydation

au permanganate de potassium de la solution sulfurique du précipité, est entraîné par un courant d'azote dans une solution d'iodure de potassium fraîchement préparée.

L'iode formé est dosé par le thiosulfate de sodium. Les corrections dues aux ions  $\text{Cl}^-$  étant faites, l'analyse confirme le rapport 0,5 pour

$$\frac{V^{5+}}{V^{4+}} \quad \text{et} \quad \frac{\text{NH}_4^+}{V \text{ total}}$$

### COMPOSE 3/7.

De la même façon, le sel d'ammonium correspondant au 3/7 a pu être préparé.

Après avoir ajusté le pH à 6,5 avec de l'acide sulfurique 3 N, d'une solution contenant  $V^{4+}$  et  $V^{5+}$  dans les quantités stoechiométriques, celle-ci, portée à l'ébullition, devient vert bouteille.

En ajoutant de l'alcool éthylique absolu à cette solution refroidie, elle passe sous la forme d'une huile épaisse ayant le même aspect que celle obtenue lors de la préparation du métavanadate de sodium avec de l'alcool.

En amorçant la cristallisation par frottement d'une baguette de verre sur les parois du vase de réaction, il se sépare des cristaux gris verts.

Ces cristaux dissous dans l'eau bouillie donnent le spectre de la figure 13.

Ce spectre se rapproche beaucoup du spectre obtenu avec le sel de sodium correspondant.

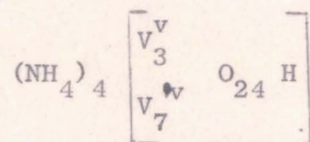
L'analyse de cristaux donne un rapport  $\frac{V_4}{V \text{ total}} = 0,70$

Nous n'avons pu déterminer les ions ammonium contenus dans les cristaux avec une grande précision. L'analyse donne toujours des rapports

$$0,5 > \frac{\text{NH}_4^+}{V \text{ total}} > 0,4 \quad \text{ceci étant dû à la présence de sulfate d'ammonium}$$



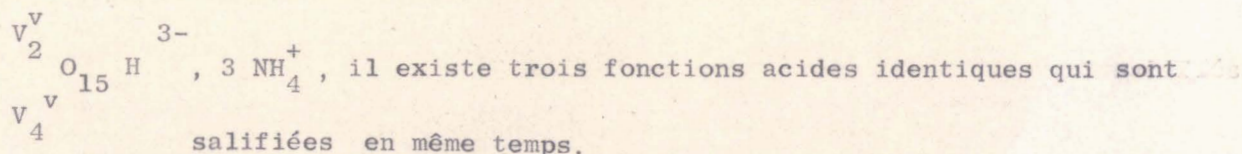
dans les cristaux. Par analogie avec le sel de sodium, il semblerait que ce composé ait pour formule :



COMPOSE 2/4 de BRIERLEY.  $2 \text{V}_2\text{O}_5, 4 \text{V}_2\text{O}_4, 4 (\text{NH}_4)_2\text{O}$

BRIERLEY (5) a préparé des sels où le vanadium existe à l'état de  $\text{V}^{5+}$  et  $\text{V}^{4+}$ .

Un composé (que nous appellerons encore 2/4) a la même composition en oxydes de vanadium ( $2 \text{V}_2\text{O}_5, 4 \text{V}_2\text{O}_4$ ), que celui d'OSTROWETSKY, mais comporte quatre ions ammonium au lieu de trois. OSTROWETSKY suppose que dans le 2/4 de formule



Le quatrième H acide serait donc salifié dans le composé préparé par BRIERLEY.

Ce 2/4 se prépare par mélange à chaud d'une solution de  $\text{VO}_3\text{NH}_4$  et de  $\text{SO}_4\text{VO}$  en milieu légèrement alcalin.

Après avoir ajouté de l'acide acétique en léger excès, la solution filtrée est portée à ébullition pendant une demi-heure.

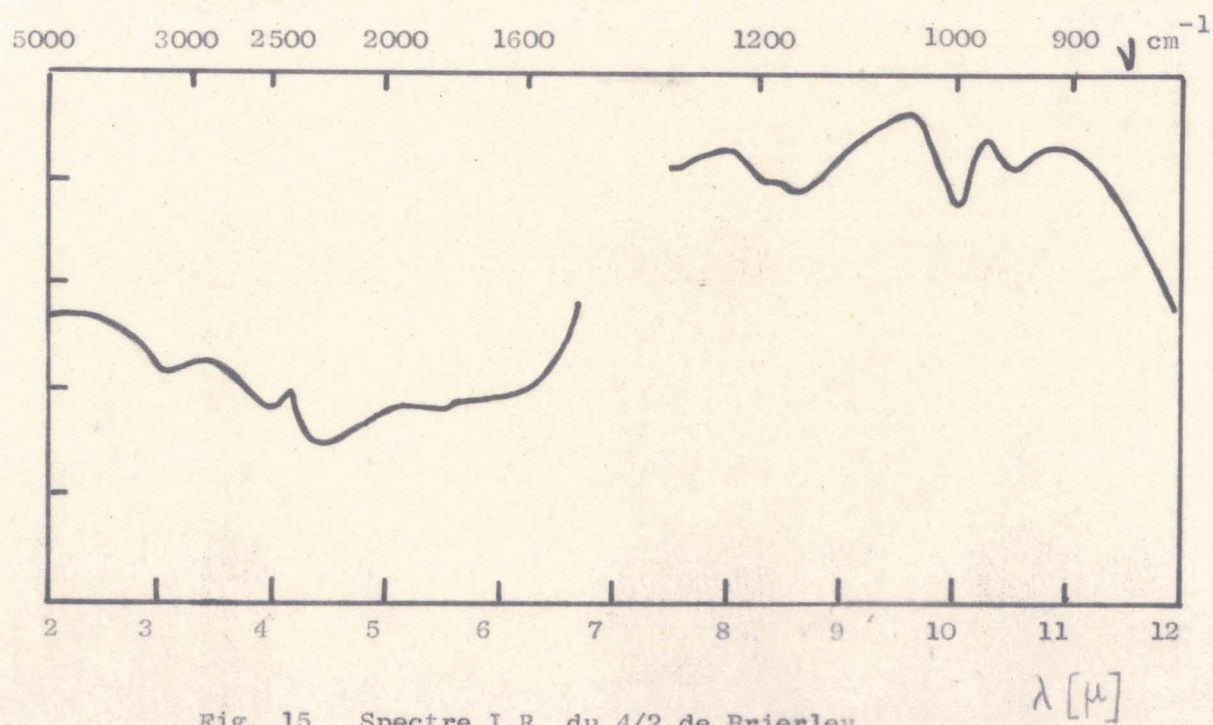
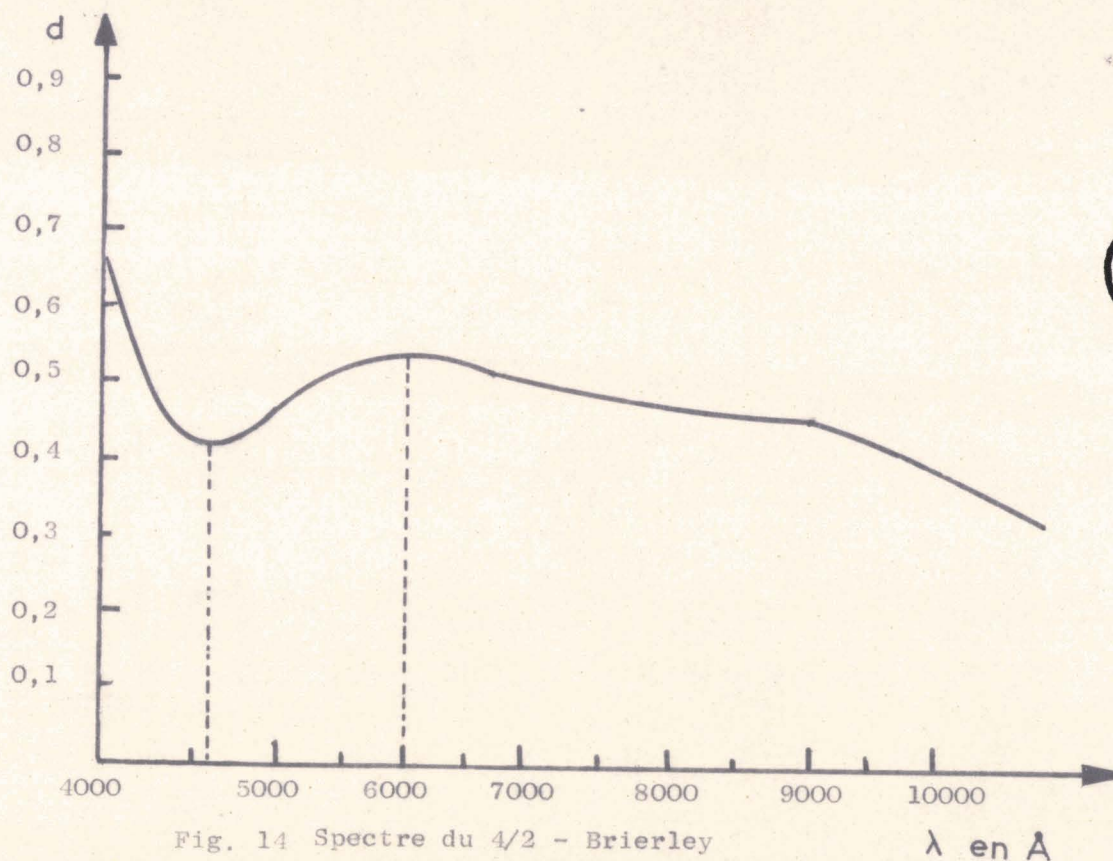
Le filtrat contient le sel et du sulfate d'ammonium.

Ces sels ne peuvent être séparés par cristallisation car ils ont des solubilités dans l'eau, très voisines.

La séparation s'effectue par addition, à la solution refroidie, d'une solution froide et saturée d'acétate d'ammonium. L'excès d'acétate est enlevé par lavage à l'alcool dilué. Les cristaux déposés sont violets. L'analyse confirme les rapports :

$$\frac{\text{V}_4^+}{\text{V}_5^+} = 2 \quad \text{et} \quad \frac{\text{NH}_4^+}{\text{V total}} = 0,66 \text{ trouvés par BRIERLEY}$$

pour ce sel.





COMPOSE 4/2 DE BRIERLEY.

BRIERLEY (5) a préparé un autre composé où le rapport  $V^{4+}/V^{5+}$  est égal à 4/2. Il se forme à partir d'une solution contenant du sulfate de vanadyle, du métavanadate d'ammonium dans le rapport  $\frac{V^{4+}}{V^{5+}} = 1$ . Cette solution alcalinisée à pH 8,5 par de l'ammoniaque et portée à ébullition avec du chlorure d'ammonium pendant une heure, donne un fin précipité violet adhérent sur les parois du vase de réaction.

Le précipité est lavé soigneusement à l'eau bouillante afin d'éliminer le chlorure d'ammonium.

L'analyse nous a donné comme rapport  $\frac{V^{4+}}{V^{5+}} = 0,5$  et  $\frac{NH_4^+}{V \text{ total}} = 0,66$  alors que BRIERLEY avait trouvé :

$$\frac{NH_4^+}{V \text{ total}} = 0,5$$

Le spectre de la solution est celui de la figure 11 avec un minimum à 4600 Å et un maximum à 6000 Å.

L'étude à l'infrarouge de ce composé (fig. 15) montre qu'il n'existe pas d'eau de cristallisation ce qui infirmerait la formule proposée par BRIERLEY  $4 V_2O_5, 2 V_2O_5, 3 (NH_4)_2O, 6 H_2O$ .

Nous pensons que la formule  $V_{12}O_{28}, 4 (NH_4)_2O$  représente la formule correcte sans présumer de la nature du composé, oxyde double ou sel.

## CHAPITRE IV

### ETUDE DE $4 V_2O_5$ , $2 V_2O_4$ , $4 (NH_4)_2O$ A L'ETAT SOLIDE.

Nous avons étudié à l'état solide le composé 4/2 préparé précédemment.

Le produit précipité est tiré sous vide pendant trois heures. Son spectre de rayons X est dépouillé dans le tableau n° 1.

Quand le produit est séché sur  $P_2O_5$  et à la pression atmosphérique, la courbe d'A.T.G. révèle une perte de poids. Les clichés de rayons X effectués avant et après la perte sont en tous points identiques, ce qui laisse supposer que la perte n'est due qu'au départ de l'eau adsorbée sur le précipité.

L'examen infra-rouge, ne révélant pas les bandes d'absorption de l'eau à  $3756 \text{ cm}^{-1}$  et à  $1640 \text{ cm}^{-1}$ , confirme l'absence d'eau d'hydratation dans le composé.

La détermination du vanadium est faite par calcination, le résultat final de l'oxydation étant  $V_2O_5$  comme nous le montrerons par la suite. Les résultats confirment l'analyse volumétrique, c'est-à-dire 48,5 % de vanadium et 10,70 % d'ammoniac.

Le composé  $V_6O_{14}$ ,  $6 H_2O$  préparé selon la littérature par chauffage à reflux d'un mélange d'hémipentoxyde de vanadium de chlorure d'ammonium et de zinc, contient en réalité de l'ammoniaque dans le rapport  $\frac{NH_4^+}{V} = 0,66$ . L'analyse cristallographique confirme même qu'il s'agit en réalité de  $V_{12}O_{28}$ ,  $4(NH_4)_2O$ .



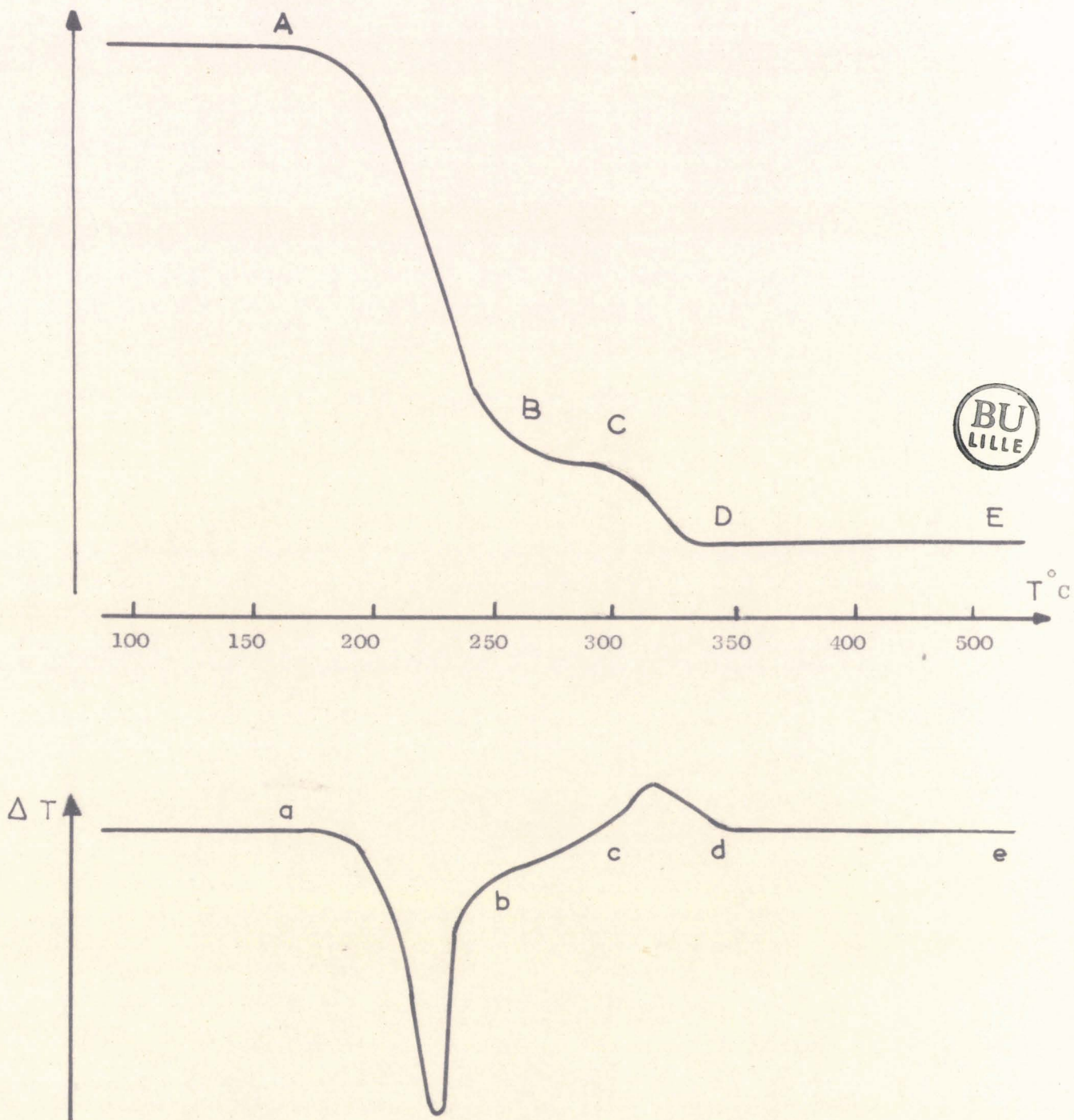


Fig. 16 Evolution thermique du 4/2 sous oxygène.

## EVOLUTION THERMIQUE SOUS OXYNE

Les courbes d'A.T.G. et d'A.T.D. sur la figure 16 présentent deux phénomènes bien marqués.

La courbe thermogravimétrique obtenue à partir de 100 mg de produit présente deux paliers bien nets, l'un BC, de 225° à 300°, l'autre au-delà de 340°.

Le produit de fin de réaction est jaune et ne contient que du  $V^{5+}$ . Son cliché de rayons X dépouillé dans le tableau n° 2 est celui de  $V_2O_5$  et il contient 53,75 % de vanadium dans le rapport  $\frac{V}{V \text{ total}} = 0,13$  et 4,3 % d'ammoniaque.

Donc intermédiairement, le produit perd de l'ammoniaque et fixe de l'oxygène.

Le produit du palier peut être caractérisé par son spectre de rayons X (tableau n° 3) que nous n'avons pas trouvé dans la littérature.

Dans le but de l'identifier, nous avons envisagé séparément l'étude du divanadate et celle du trivanadate.

## ETUDE DU DIVANADATE ET DU TRIVANADATE.

A la température du palier, nous avons pensé qu'il pouvait s'agir de divanadate  $2 V_2O_5 (NH_4)_2O$  ou de trivanadate  $3 V_2O_5, (NH_4)_2O$ .

Ce divanadate n'a pas le spectre du produit du palier, qu'il soit préparé par thermolyse de  $VO_3NH_4$  ou par la méthode de LACHARTE qui le précipite en milieu alcoolique à partir d'une solution saturée à l'ébullition de  $VO_3NH_4$  additionnée d'acide acétique.

Le trivanadate préparé par décomposition thermique du métavanadate d'ammonium (7) jusqu'à (250°) a le spectre dépouillé dans le tableau n° 4 et ne correspond pas au composé du palier. LACHARTE (8) le prépare par hydrolyse du



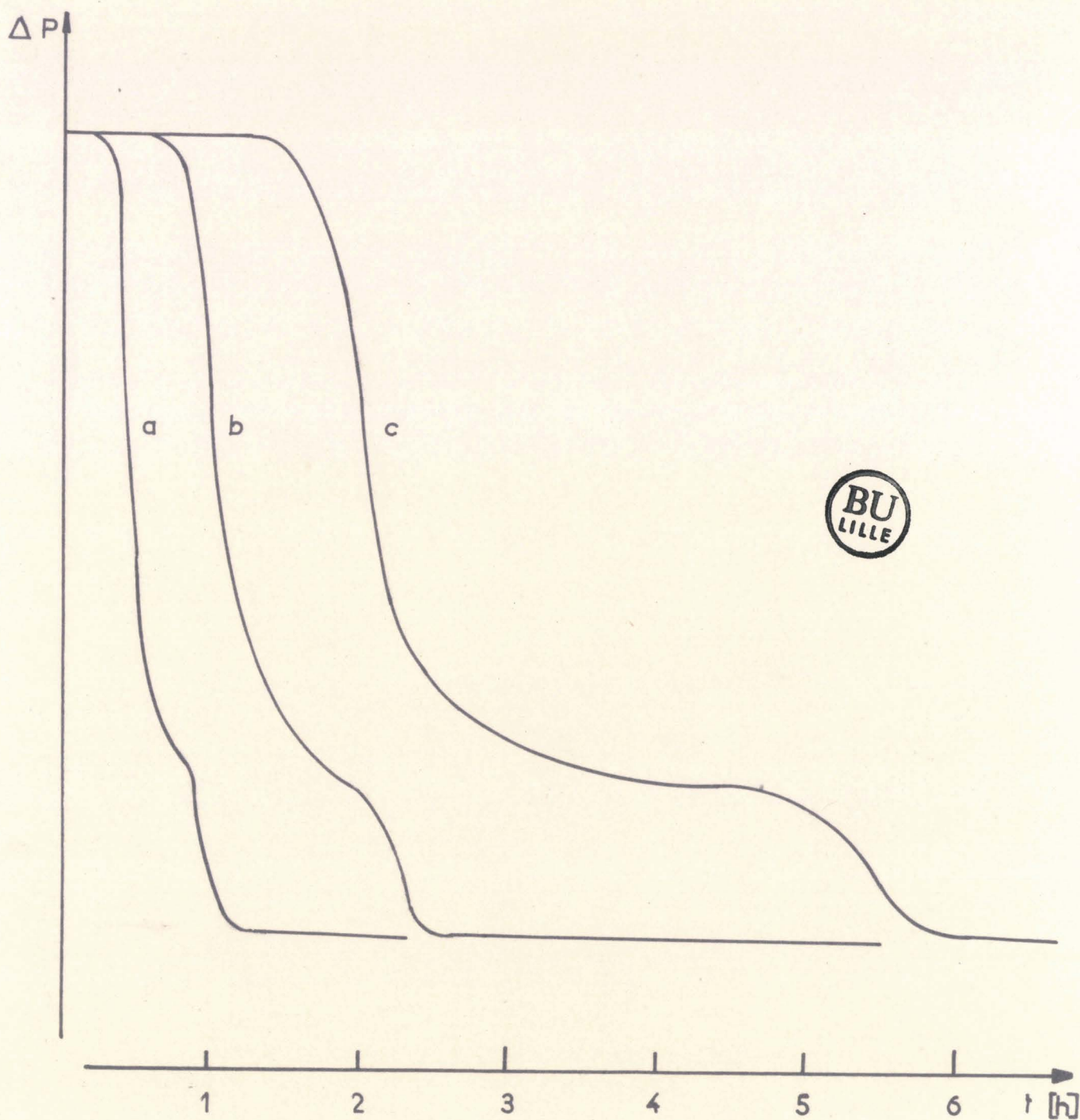


Fig. 17 Influence du programme de chauffe sur la décomposition.

a - 150°/h.  
b - 65°/h.  
c - 30°/h.

bivanadate. Son spectre est identique à celui du composé signalé comme étant  $V_2O_5 \cdot H_2O$  mais nous avons montré qu'en réalité il contient bien de l'ammoniaque en même quantité que dans le trivanadate.

Le produit du palier se distingue de tous ces composés par la présence de vanadium à l'état d'oxydation 4.

Les courbes obtenues pour des programmes de chauffe différents (fig 17) ne font pas apparaître de nouveau phénomène.

L'analyse thermique différentielle présente deux phénomènes, l'un ab est endothermique et correspond au départ d'ammoniac et d'eau (fig. 16).

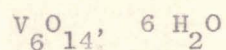
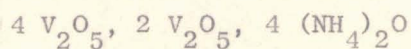
L'autre est exothermique. Ce pic est sans doute dû à la superposition de deux phénomènes ; l'un endothermique correspondant au départ de l'ammonium restant et l'autre, exothermique, dû à l'oxydation du vanadium IV.

Le phénomène exothermique résultant de l'oxydation étant plus grand en valeur absolue que le phénomène endothermique, la somme de ces deux phénomènes est un phénomène exothermique.



| $\theta$ | $I/I_0$ | $d$ (Å) |
|----------|---------|---------|
| :        | :       | :       |
| :        | :       | :       |
| :        | :       | :       |
| 7,99     | 100     | 5,54    |
| 9,94     | 50      | 4,46    |
| 11,19    | 100     | 3,97    |
| 13,80    | 100     | 3,23    |
| 14,2     | 40      | 3,14    |
| 16,26    | 80      | 2,79    |
| 17,94    | 70      | 2,50    |
| 20,02    | 40      | 2,25    |
| 20,99    | 40      | 2,15    |
| 21,62    | 40      | 2,09    |
| 22,89    | 70      | 1,98    |
| 24,46    | 60      | 1,86    |
| 26,28    | 50      | 1,74    |
| 27,19    | 60      | 1,68    |
| 27,64    | 40      | 1,66    |
| 28,39    | 40      | 1,62    |
| 29,01    | 40      | 1,58    |
| 29,38    | 40      | 1,57    |
| 29,79    | 50      | 1,55    |
| 30,67    | 40      | 1,51    |
| :        | :       | :       |
| :        | :       | :       |
| :        | :       | :       |
| :        | :       | :       |
| :        | :       | :       |

Tableau n° 1



| $\theta$ | $I/I_0$ | $d$ (Å) |
|----------|---------|---------|
| :        | :       | :       |
| :        | :       | :       |
| 7,7      | 40      | 5,75    |
| 10,12    | 100     | 4,38    |
| 10,90    | 35      | 4,07    |
| 13,08    | 90      | 3,41    |
| 15,52    | 65      | 2,88    |
| 16,23    | 35      | 2,76    |
| 16,70    | 15      | 2,680   |
| 17,20    | 40      | 2,605   |
| 18,03    | 7       | 2,489   |
| 18,72    | 7       | 2,399   |
| 20,65    | 17      | 2,184   |
| 21,05    | 11      | 2,146   |
| 22,78    | 17      | 1,990   |
| 23,70    | 25      | 1,916   |
| 23,97    | 170     | 1,896   |
| 24,45    | 13      | 1,861   |
| 24,75    | 13      | 1,840   |
| 25,62    | 5       | 1,781   |
| 26,02    | 30      | 1,756   |
| 27,88    | 11      | 1,647   |
| 28,20    | 7       | 1,630   |
| 29,05    | 9       | 1,576   |
| 29,50    | 11      | 1,564   |
| 30,05    | 11      | 1,538   |
| 30,55    | 17      | 1,515   |
| 31,05    | 17      | 1,493   |
| :        | :       | :       |

Tableau n° 2



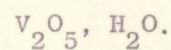
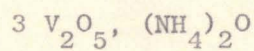
| $\theta$ | $I/I_0$ | $d(\text{\AA})$ | $\theta$ | $I/I_0$ | $d(\text{\AA})$ |
|----------|---------|-----------------|----------|---------|-----------------|
| :        | :       | :               | :        | :       | :               |
| :        | :       | :               | :        | :       | :               |
| :        | :       | :               | 5,70     | 90      | 7,75            |
| 3,5      | 20      | 12,62           | 7,66     | 80      | 5,78            |
| 6,1      | 100     | 7,219           | 8,88     | 60      | 5,02            |
| 9,97     | 10      | 4,447           | 9,94     | 35      | 4,46            |
| 10,625   | 20      | 4,177           | 11,67    | 55      | 3,81            |
| 12,96    | 80      | 3,434           | 12,50    | 65      | 3,56            |
| 14,41    | 60      | 3,095           | 13,80    | 100     | 3,23            |
| 15,75    | 50      | 2,838           | 14,72    | 40      | 3,03            |
| 16,6     | 10      | 2,692           | 15,45    | 80      | 2,892           |
| 17,51    | 10      | 2,525           | 16,84    | 40      | 2,659           |
| 17,92    | 5       | 2,459           | 17,38    | 40      | 2,580           |
| 22,87    | 20      | 1,982           | 18,03    | 60      | 2,488           |
| 25,41    | 40      | 1,792           | 18,40    | 20      | 2,441           |
| 27,6     | 10      | 1,661           | 18,77    | 40      | 2,394           |
| :        | :       | :               | 19,35    | 35      | 2,330           |
| :        | :       | :               | 20,41    | 80      | 2,209           |
| :        | :       | :               | 21,09    | 40      | 2,141           |
| :        | :       | :               | 22,40    | 80      | 2,021           |
| :        | :       | :               | 23,82    | 40      | 1,907           |
| :        | :       | :               | 24,59    | 60      | 1,851           |



Tableau n° 3

Produit du palier

Tableau n° 4

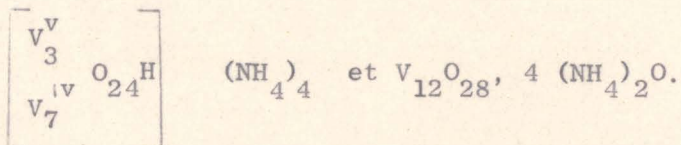




## CHAPITRE V

### CONCLUSION

Le but initial de notre travail était de préparer les sels d'ammonium correspondant à ceux préparés par OSTROWETSKY. Nous nous sommes adaptés aux techniques expérimentales en préparant les sels de sodium et ensuite nous avons préparé et étudié les sels



La préparation de ce dernier étant simple, son étude à l'état solide sous un courant d'oxygène nous a conduits aux résultats suivants :

Son oxydation totale aboutit à  $V_2O_5$  en passant par une phase intermédiaire contenant du vanadium à l'état d'oxydation +4 et +5, et de l'ammoniaque.

Nous n'avons pas encore défini sa composition exacte, cependant son spectre de rayons X nous permet de l'identifier à un composé nouveau.



# BIBLIOGRAPHIE

- 1 - TUDO et TRIDOT, Comptes Rendus, t. 261, 1965, p. 2911.
- 2 - OSTROWETSKY, Thèse Paris, 1964.
- 3 - G. CHARLOT et D. BEZIER, Analyse quantitative minérale.
- 4 - KOLTHOFF et R. BELCHER, Volumetric Analysis, Tome III.
- 5 - BRIERLEY, J. chem. Soc., t. 49, 1886, p. 30.
- 6 - J. TUDO, Thèse Lille, 1964.
- 7 - IAMURE, C.R. Acad. Sc. Paris, t. 258, 1964, p. 6433.
- 8 - LACHARTRE, Bull. Soc. Chem., t. 35, 1924, p. 321.



DEUXIEME SUJET

METHODE B.E.T. DE MESURE DES AIRES SPECIFIQUES.