50376
1966
88

50376
1966
88

A MON MARI

A MES PARENTS

A MON FILS

BIBLIOTHEQUE INTERUNIVERSITAIRE
SECTION DE SCIENCES
LILLE

TEMOIGNAGE D'AFFECTION

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur TRIDOT à qui nous exprimons notre profonde et sincère gratitude pour nous avoir accueillie dans son Laboratoire et nous avoir constamment soutenue par ses conseils et ses encouragements. Ces lignes ne traduisent qu'imparfaitement toute notre reconnaissance.

Nous sommes reconnaissante à Monsieur le Professeur J. TUDO pour toute la bienveillance qu'il nous a témoignée et pour les conseils précieux qu'il nous a prodigués. Il nous fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre jury. Qu'il veuille trouver ici l'expression de notre déférente gratitude.

Monsieur le Professeur DELHAYE a bien voulu faire partie de notre jury nous lui exprimons nos respectueux remerciements.

Monsieur D. THOMAS, Attaché de Recherches au C.N.R.S. nous a tout particulièrement aidée. Il n'a pas ménagé son temps pour suivre la réalisation de notre travail, mettant à notre disposition les ressources de son expérience et de son esprit scientifique. Nous sommes heureuse de pouvoir l'assurer de notre profonde reconnaissance.

Nous tenons à remercier le Gouvernement français pour l'aide matérielle qu'il nous a apportée.

Madame LEMAN n'a pas cessé de nous prodiguer aide et conseils. Nous lui exprimons ici toute notre gratitude.

Enfin nous ne saurions oublier tous nos camarades et le personnel du Laboratoire pour l'amitié et la compréhension qu'ils nous ont toujours témoignées.

Les vanadates d'uranyle, carnotite $K_2(UO_2)_2\ (VO_4)_2$, tyuyamunite $Ca\ (UO_2)_2\ (VO_4)_2$ pour ne citer que les plus importants, constituent un groupe homogène de minerais secondaires de l'uranium. Une mise au point faite en 1958 par BARTON (1) indique que de nombreux travaux ont porté sur leur synthèse et sur celle de leurs homologues alcalins et alcalino-terreux, soit en vue d'un examen structural (2) soit encore dans le but d'envisager le passage d'un composé à l'autre.

Des recherches effectuées au laboratoire (3) sur la formation des uranylvanadates par interaction des ions uranyles et vanadiques en solution aqueuse ont permis d'isoler deux acides uranivanadiques ainsi que les sels de Na, NH_4 et Ca correspondants.

Par contre aucune étude à l'état solide n'a porté, à notre connaissance, sur des combinaisons possibles entre uranates et oxydes de vanadium, ou entre vanadates et oxydes d'uranium, dans le but de préparer des uranyl-vanadates du type carnotite.

Nous avons choisi, parmi toutes les possibilités offertes, d'examiner d'une façon systèmatique la formation de composés entre $Na_2U_2O_7$ et V_2O_5.

Toutes ces études utilisent les méthodes générales adaptées à la connaissance des réactions entre solides : en particulier analyse radiocristallographique et analyse thermique différentielle, l'analyse chimique confirmant la composition des phases.

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

- Chapitre I :

  Techniques expérimentales et méthodes analytiques.

- Chapitre II :

  Etude radiocristallographique du système $Na_2U_2O_7$ - V_2O_5.

- Chapitre III :

  Examen par analyse thermique différentielle.

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée

(Professeur G. TRIDOT)

Faculté des Sciences - Lille.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES ANALYTIQUES

Dans l'étude d'un système à l'état solide, les phénomènes à observer se traduisent par des changements de phases, l'analyse radiocristallographique est toute indiquée comme technique fondamentale. L'analyse thermogravimétrique permet de suivre le comportement des différentes phases en fonction de l'atmosphère ambiante et de la température. Elle est 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'analyse chimique renseigne sur la composition des produits isolés.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les spectres de diffraction sont obtenus à l'aide d'une chambre du type GUINIER (Chambre NONIUS) montée sur un générateur de rayons X SIEMENS. L'anticathode de cuivre fournit un rayonnement dont un monochromateur à cristal courbe isole la raie K_α du cuivre (λ = 1,5406 Å). Le domaine angulaire exploré est compris entre 0° et 40°.

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

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

L'analyse thermogravimétrique est si répandue qu'il semble superflu de revenir en détail sur cette technique. Précisons cependant que différents facteurs peuvent intervenir dans l'allure des courbes :

- La forme des creusets : les creusets cylindriques sont préférables aux tronconiques employés habituellement. L'épaisseur varie ainsi proportionnellement avec la quantité de substance introduite.

- La nature de la substance, en particulier son état de division et son épaisseur dans le creuset.

- La vitesse de chauffage est prépondérante dans l'allure des courbes il est nécessaire d'opérer avec des montées en température linéaires.

Plus l'allure du chauffage est lente plus on se rapproche des conditions d'équilibre et les différentes phases de la réaction sont plus nettement marquées. 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.

L'étude thermogravimétrique a été réalisée avec une thermobalance A.D.A.M.E.L. à enregistrement graphique. Un couple Chromel - Alumel (fils BTE - ATE 5/10e des aciéries d'IMPHY) mesure la température au niveau de l'échantillon avec une précision de 2° jusqu'à 200° et de 4° vers 500°.

La sensibilité est réglée à l'aide de 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 : 30, 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 heure suffit à maintenir dans l'appareil une légère surpression qui évite les remontées d'air par l'orifice de sortie.

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

L'analyse thermique différentielle (A.T.D.) consiste à mesurer la différence de température ΔT entre deux échantillons chauffés dans des conditions identiques, l'un étant un composé inerte ne donnant aucune réaction, l'autre la substance à étudier.

Le sens de ΔT permet d'apprécier si la transformation est endothermique ou exothermique.

La méthode est très simple à mettre en oeuvre mais cependant elle se heurte à certaines difficultés.:

- Les différences entre les propriétés thermiques de la substance à analyser et du composé inerte provoquent une dérive de la ligne de base. Pour atténuer ce phénomène il est nécessaire de prendre les masses de substances dans le rapport inverse des chaleurs spécifiques.

- Pour que l'équilibre soit réalisé à chaque instant il est nécessaire que la variation de température soit très lente, mais dans ces conditions la variation de ΔT est étalée sur un temps trop long et ne permet pas d'obtenir une mesure précise.

De même, une vitesse de chauffe rapide entraîne une brutale variation de ΔT qui se traduit par un pic qui ne correspond pas à la véritable température de réaction .

Un juste milieu est donc à adopter.

- L'existence des 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 à régulation de température et d'une tête de mesure représentée sur la figure N° 1. L'étanchéité est assurée par le tube de silice T et par la couche de piscéine qui maintient également les deux tubes supports en réfractaires renfermant les thermocouples. Ces couples sont en fils ATE - BTE 5/10e des aciéries d'IMPHY. Ils donnent une réponse pratiquement linéaire et surtout possèdent une grande sensibilité de l'ordre de 60 μv par degré. Sous azote cependant ils se nitrurent et deviennent cassants dès 500°.

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

La régulation du four se fait à l'aide d'un couple Pt - Pt rhodié logé au milieu du four. Il fournit sa tension à un régulateur E.L.N.I.K. type REZ, en liaison avec un asservisseur électronique R.F. 4 ce qui permet une alimentation progressive du four. La montée linéaire en température est assurée par un programmateur, la gamme de vitesses de chauffage s'étend de 30° à 1000° C/h dans le domaine 80 - 1500°C.

Deux enregistreurs, l'un à courbe continue (type N.S.T.) l'autre par points (type N.S.K.) permettent d'obtenir directement les courbes Δ T et T en fonction du temps.

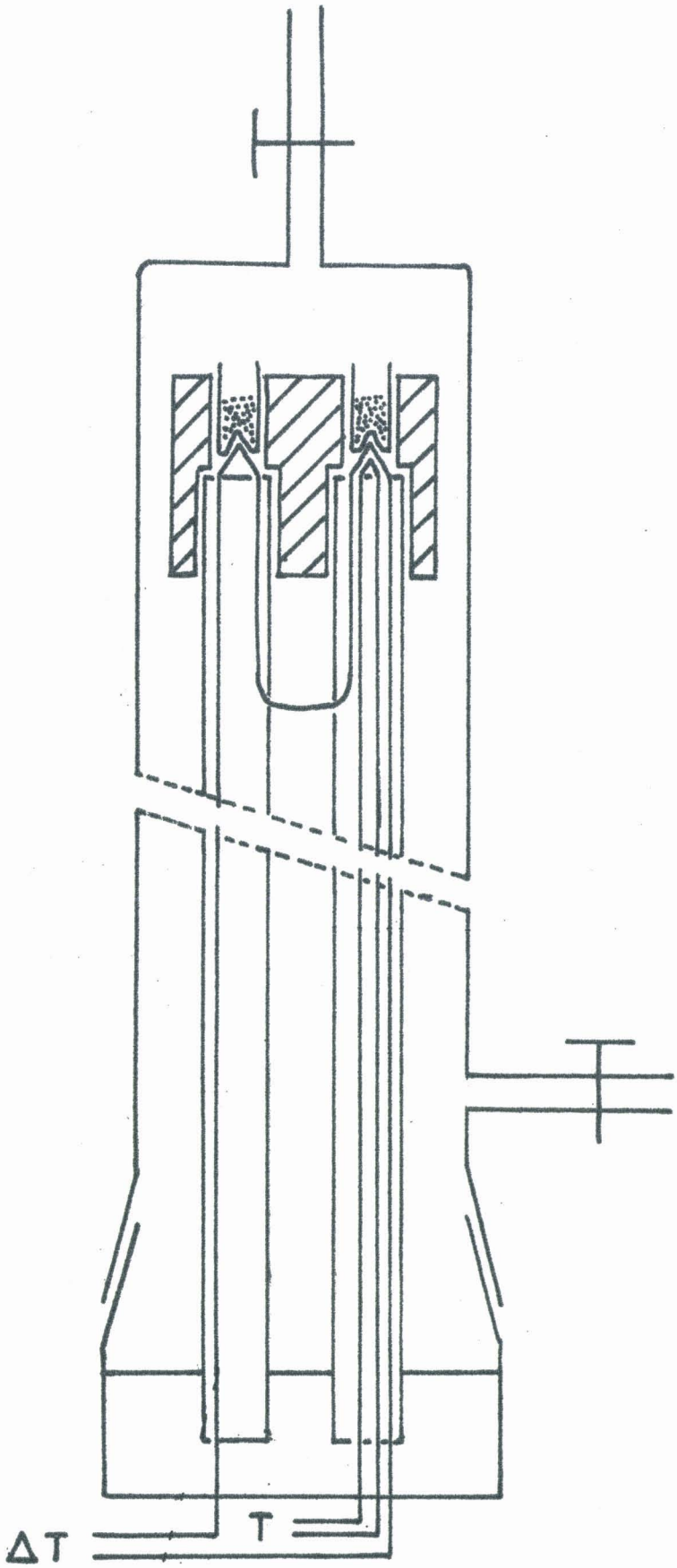

Figure 1

BU LILLE

M E T H O D E S A N A L Y T I Q U E S

L'analyse chimique nous a permis de confirmer les compositions des uranovanadates isolés dans l'étude radiocristallographique du système V_2O_5 - $U_2O_7Na_2$.

Le dosage a porté sur les éléments uranium et vanadium présents simultanément. Le principe de la méthode consiste en deux opérations séparées : la première est une réduction sélective ne portant que sur l'un des constituants, la deuxième est une réduction générale suivie d'une oxydation. La combinaison de ces deux modes opératoires permet de déterminer chacun des éléments.

1 - REDUCTION PAR LE SEL DE MOHR

Le sel de Mohr réduit sélectivement le vanadium pentavalent en vanadium tétravalent en milieu sulfurique et phosphorique (pH = 1)

$$2\ H^+ + VO_2^+ + Fe^{++} \longrightarrow VO^{++} + Fe^{+++} + H_2O$$

La décoloration de la diphénylamine sulfonée indique le terme de la réduction.

L'uranium hexavalent n'est pas réduit.

2 - REDUCTION PAR Sn^{++} - OXYDATION PAR $Cr_2O_7^{=}$.

Les méthodes générales utilisent comme réducteurs les métaux (Pb, Zn , Ag,..) ou des amalgames mais elles sont toujours longues ou donnent des réductions ne s'arrêtant pas à un degré d'oxydation déterminé, aussi avons-nous mis au point

une méthode basée sur l'emploi du chlorure stanneux comme réducteur dans des conditions déterminées.

La réduction de UO_2^{++} en U^{4+} par le chlorure stanneux n'est quantitative qu'en présence d'acide phosphorique et de traces d'ions ferriques qui catalysent la réaction à la température de 95°C , en milieu HCl 6 N.

$$UO_2^{++} + Sn^{2+} + 4\ H^+ \longrightarrow U^{4+} + Sn^{4+} + 2\ H_2O$$

$$VO_2^{+} + Sn^{2+} + 4\ H^+ \longrightarrow V^{3+} + Sn^{4+} + 2\ H_2O$$

$$2\ Fe^{3+} + Sn^{2+} \longrightarrow 2\ Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

L'excès de chlorure stanneux est neutralisé par une solution de chlorure mercurique, les réoxydations de U_4 en U_6 et de V_3 en V_4 sont très lentes par le bichromate de potassium alors qu'elles sont rapides avec les sels ferriques.

Après disparition du chlorure stanneux, le chlorure ferrique ajouté en excès oxyde l'uranium et le vanadium suivant les réactions.

$$U^{4+} + 2\ Fe^{3+} + 2\ H_2O \longrightarrow 2\ Fe^{2+} + UO_2^{2+} + 4\ H^+$$

$$U^{3+} + Fe^{3+} + H_2O \longrightarrow Fe^{2+} + VO^{2+} + 2\ H^+$$

La quantité de sel ferreux ainsi libéré est déterminée par le bichromate de potassium en milieu sulfurique et phosphorique et en présence de diphénylamine sulfonate de baryum. Le volume de bichromate équivalent au sel ferreux formé lors de la réduction catalytique est évidemment retranchée du résultat.

La précision est de l'ordre de 1 % .

<u>Mode opératoire</u> : à 10 cm^3 de la solution à doser, ajouter 1 à 2 cm^3 de la solution de chlorure ferrique 0,02 N (mesurés exactement), 2 cm^3 de H_3PO_4 concentré et 20 cm^3 d'HCl (milieu 6 N). Porter à 90°C, introduire un léger excès de la solution de Sn^{++} à 40 g/l, chauffer 15 minutes à 95°C. Après refroidissement verser 20 cm^3 d'une solution saturée de chlorure mercurique et laisser reposer 2 minutes.

Ajouter un excès d'une solution de chlorure ferrique à 8 % (coloration jaune), diluer à 250 cm^3, verser 15 cm^3 du mélange H_3PO_4 + H_2SO_4 (3 volumes de H_3PO_4, 1 volume de H_2SO_4) et 4 gouttes de diphénylsulfonate de baryum. Titrer par le bichromate 0,02 N jusqu'à coloration violette.

CHAPITRE II

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

DU

SYSTEME $Na_2U_2O_7 - V_2O_5$

Comme nous l'avons déjà mentionné aucune étude n'a été envisagée sur l'examen complet du système $Na_2U_2O_7$ - V_2O_5. Cependant le composé $Na_2(UO_2)_2\ V_2O_8$, homologue de la carnotite $K_2(UO_2)_2V_2O_8$ a déjà été préparé par synthèse il sera donc logique de le retrouver dans nos travaux.

Après avoir indiqué les techniques de préparations de nos produits de base $Na_2U_2O_7$ et V_2O_5, nous aborderons l'étude du système à 700°C, les résultats obtenus seront ensuite transposés dans le cadre d'examens à températures différentes.

ETUDE DES COMPOSES DE DEPART

HEMIPENTOXYDE DE VANADIUM V_2O_5

C'est le terme final de la calcination des oxydes et sulfures de vanadium (4). Il est plus couramment obtenu par calcination à l'air du métavanadate d'ammonium.

1 - Préparation :

Elle se fait par calcination de NH_4VO_3 purifié. Pour sa purification le métavanadate du commerce est dissous dans l'eau chaude. Après filtration et addition d'ammoniaque il est précipité par une solution saturée de chlorure d'ammonium. L'opération est recommencée plusieurs fois. Le produit filtré est finalement séché à l'étuve et broyé.

Par décomposition à 600°C il donne l'hémipentoxyde V_2O_5 très pur. C'est une poudre de couleur orange qui fond à 685°C en perdant un peu d'oxygène par phénomène de rochage.

2 - Etude radiocristallographique.

Le tableau I classe d'après leur angle les raies du cliché obtenu et rassemble les indications données par la littérature.

Tableau I : Spectre X de V_2O_5

θ	d Å	I/I_o	h k l
7,70	5,76	40	200
10,12	4,38	100	001
10,90	4,09	35	101
13,08	3,40	90	110
15,52	2,88	65	400
16,23	2,76	35	011
17,20	2,610	40	310
20,65	2,185	15	002
21,05	2,147	10	102
22,78	1,992	15	411
23,70	1,919	25	600
23,97	1,900	15	302
24,45	1,864	15	012
24,75	1,840	5	112
26,02	1,756	30	601
26,28	1,740	15	402
29,50	1,564	10	412
30,55	1,515	15	321
30,80	1,512	10	420
31,05	1,493	15	710

PYRO-URANATE DE SODIUM $Na_2U_2O_7$.

Les uranates sont des sels souvent rencontrés dans l'industrie de l'uranium. L'étude systématique du pyro-uranate de sodium a été entreprise en 1961 par IPPOLITOVA et Coll. (5).

Il est considéré comme l'uranate de sodium le plus stable, facile à préparer soit par voie sèche où il intervient souvent comme intermédiaire dans la préparation d'autres uranates, soit par voie humide.

Préparation par voie sèche.

Elle peut se faire à partir des oxydes d'uranium UO_3, U_3O_8 ou des sels d'uranyle, par chauffage à l'air en présence d'un sel de sodium. Nous avons d'abord tenté de préparer $Na_2U_2O_7$ par action du carbonate de sodium sur U_3O_8 suivant la réaction :

$$2\ U_3O_8 + 3\ Na_2CO_3 \xrightarrow{O_2} 3\ Na_2U_2O_7 + 3\ CO_2$$

Le mélange est soigneusement broyé et porté à 600° sous courant d'oxygène pendant 4 jours. La perte de poids correspond sensiblement à la perte théorique mais le spectre de rayons X de l'uranate obtenu est différent de celui de la littérature.

Par réaction entre UO_3 et NaCl, il est possible de préparer suivant les proportions, le mono ou le diuranate.

$$UO_3 + 2\ NaCl \xrightarrow{1/2\ O_2} Na_2UO_4 + Cl_2\nearrow$$

$$2\ UO_3 + 2\ NaCl \xrightarrow{1/2\ O_2} Na_2U_2O_7 + Cl_2\nearrow$$

En fait, quelles que soient les proportions, nous avons toujours abouti à des produits possédant le spectre de rayons X du pyro-uranate.

Préparation par précipitation.

La meilleure méthode de préparation de $Na_2U_2O_7$ nous a semblé être celle utilisée par PECHUROVA, IPPOLITOVA et KOVBA (6) et par J. LUCAS (7) : elle consiste à neutraliser une solution concentrée de nitrate d'uranyle par une solution de soude 10 N selon la réaction globale :

$$2\ UO_2\ (NO_3)_2 + 6\ NaOH \longrightarrow Na_2U_2O_7 + 4\ NaNO_3 + 3\ H_2O$$

Le précipité est lavé abondamment à l'eau, puis séché à l'étuve, broyé et enfin porté à 400°C sous courant d'oxygène.

L'analyse portant sur l'uranium donne le résultat suivant :

% U = 75,82 (% U, théorique = 75,24)

Etude radiocristallographique

Le tableau n° II donne les distances réticulaires et les intensités relatives des raies du spectre Debye-Sherrer. Ce spectre est identique à celui indiqué par BACHELET (8) et DUNN (9).

Stabilité thermique.

Des essais effectués jusqu'à 980°C à l'aide d'une Thermobalance A.D.A.M.E.L. ont montré que le pyro-uranate était stable au moins jusqu'à cette température.

Tableau n° II : Spectre X de $Na_2U_2O_7$

θ	I/I_o	d Å
7,22	70	6,14
7,55	100	5,86
13,25	80	3,36
13,45	100	3,31
14,00	80	3,18
14,20	100	3,14
15,17	60	2,95
16,50	40	2,71
16,70	60	2,67
18,33	50	2,45
22,30	30	2,03
23,02	70	1,97
24,30	60	1,871
24,45	70	1,854
26,92	40	1,70
27,45	40	1,67
27,90	30	1,645
28,04	30	1,638
29,15	30	1,578
30,01	10	1,54
31,25	10	1,482

EXAMEN RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les échantillons sont constitués à partir de pyro-uranate de sodium et d'hémipentoxyde de vanadium dans des proportions relatives variant de 1 en 1 entre $Na_2U_2O_7$ et V_2O_5

Les composés de départ sont portés pendant une demi-heure en atmosphère oxydante à une température comprise entre 500° et 600°C afin d'éliminer toute trace d'humidité qui pourrait perturber la précision des pesées. Celles-ci sont effectuées au moyen d'une balance Mettler au 0,1 mg.

Les produits ainsi pesés dans les proportions convenables sont mélangés intimement et broyés dans un mortier d'agate. Les mélanges ainsi obtenus sont introduits dans des petits tubes de silice ouverts à l'air et mis dans un four porté à 700° ± 10°C. Après huit jours de chauffage les résidus sont à nouveau broyés puis examinés par radiocristallographie.

Le four utilisé est un four A.D.A.M.E.L. à régulation de température. Nous avons d'abord envisagé d'effectuer les opérations sous courant d'oxygène, mais les produits n'étant pas mieux formés et les spectres pas plus nets nous avons préféré travailler à l'air ce qui nous a permis de simplifier le dispositif expérimental et de préparer en une seule fois toute une série de tubes.

EXAMEN RAPIDE

L'examen des clichés radiocristallographiques montre l'apparition de raies n'appartenant à aucun des composés de départ ce qui indique l'apparition de nouvelles phases. Les spectres X des divers résidus sont reproduits sur les figures 2 et 3

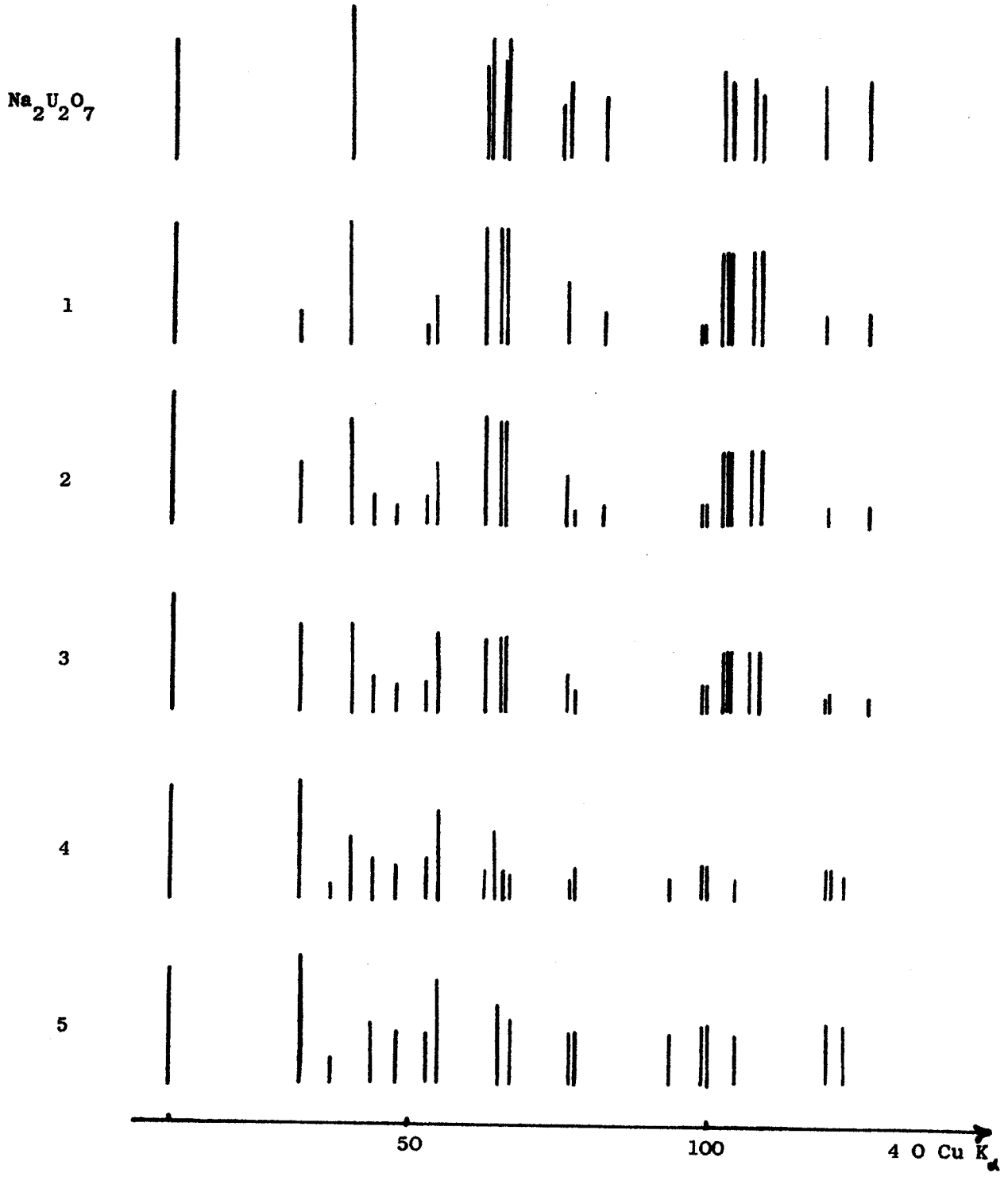

Figure 2

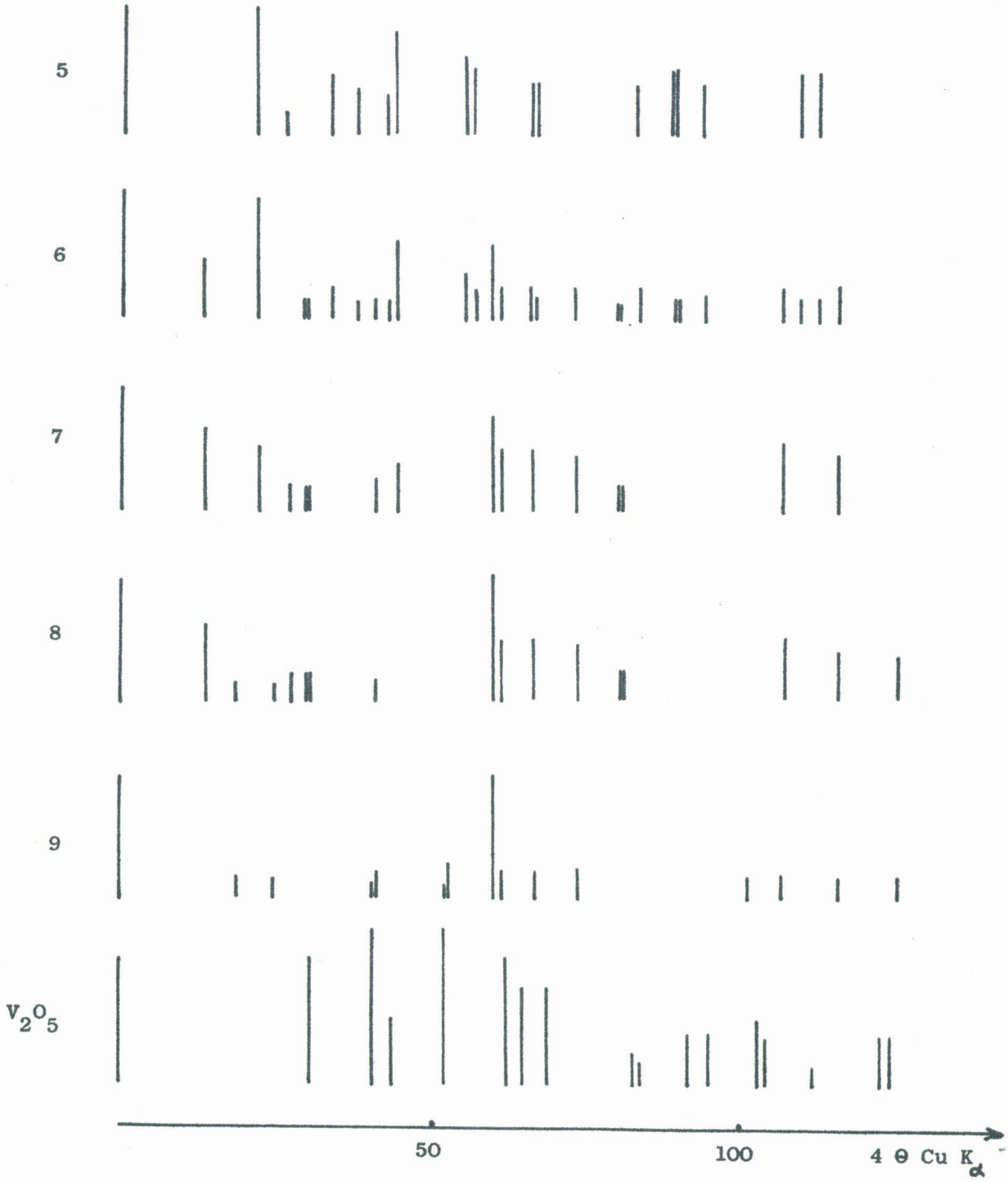

Figure 3

Une étude comparative des différents clichés permet de dégager les points suivants :

- Cliché 1 : Composition moléculaire 9 $Na_2U_2O_7$, 1 V_2O_5.

A côté des raies du pyro-uranate apparaissent d'autres raies, différentes d'ailleurs de celles de l'hémipentoxyde de vanadium.

- Clichés 2 - 3 - 4.

L'intensité des raies du pyro-uranate diminue progressivement alors que celle des raies nouvelles apparues sur le cliché précédent augmente régulièrement.

- Cliché 5. : Composition 5 $Na_2U_2O_7$, 5 V_2O_5

Le spectre X caractéristique du pyro-uranate a totalement disparu et celui de l'hémipentoxyde demeure toujours absent.

Les raies nouvelles apparues précédemment figurent sur ce cliché avec leur intensité maximum.

- Clichés 6 - 7.

Au spectre du composé 5 - 5 se superpose un autre réseau de raies, ces raies nouvelles étant plus intenses sur le cliché 7 que sur le 6. Les raies de V_2O_5 n'apparaissent pas encore.

- Cliché 8. : Composition 2 $Na_2U_2O_7$, 8 V_2O_5.

Le spectre du composé 5 - 5 a totalement disparu, les raies nouvelles des clichés 6 et 7 apparaissent toujours, mais il existe en plus un autre système de raies.

- Cliché 9. : Composition $Na_2U_2O_7$, 9 V_2O_5.

Au spectre de V_2O_5 se superpose le système remarqué pour la première fois dans le cliché 8.

Conclusion.

L'étude précédente des mélanges de proportions décroissantes en $Na_2U_2O_7$ permet de tirer les premières constatations suivantes.

1. Un composé nouveau existe très nettement pour des proportions voisines de 5 $Na_2U_2O_7$, 5 V_2O_5 (cliché 5). En effet :

- Dès le début ses raies nouvelles bien caractéristiques apparaissent et leur intensité va croissante au fur et à mesure que le rapport $Na_2U_2O_7/V_2O_5$ diminue et passe par un maximum pour des proportions voisines de 5/5.

- Les raies du pyro-uranate disparaissent progressivement dès le début. Ce phénomène est particulièrement visible sur la première raie, d'ailleurs la plus intense : si pour la composition 6 $Na_2U_2O_7$, 4 V_2O_5 elle apparaît toujours sous une intensité assez forte, elle a totalement disparue dans le cliché 5.

- Les raies nouvelles possèdent leur intensité maximum dans le cliché 5.

2. Un second composé se forme dans des proportions moléculaires $Na_2U_2O_7/V_2O_5$ comprises entre 3/7 et 2/8. En effet, pour ces deux compositions nous retrouvons un même spectre X auquel se superpose le cliché 5 d'une part (cliché 7) et un spectre nouveau d'autre part (cliché 8).

3. Un troisième composé prend naissance également pour une composition voisine de $Na_2U_2O_7$, 9 V_2O_5 puisque les raies nouvelles du cliché 8 se retrouvent dans le cliché 9 avec celles de V_2O_5.

En vue de préciser ces nouvelles phases nous avons entrepris des examens plus détaillés effectués au voisinage des compositions prévues. Pour ces études les compositions des échantillons varient de 0,25 en 0,25.

ETUDE AU VOISINAGE DE $Na_2U_2O_7$.

Il semble difficile de parler de l'existence d'une solution solide de V_2O_5 dans $Na_2U_2O_7$, il faut cependant remarquer une évolution sensible des clichés entre $Na_2U_2O_7$ pur et la composition 9,25 $Na_2U_2O_7$, 0,75 V_2O_5 qui serait la composition de la solution solide limite.

Les modifications des spectres portent sur le rapprochement des raies des trois doublets correspondant aux angles 13,25 - 13,45, 14,00 - 14,20 et 16,50 - 16,70 qui se confondent finalement dès la composition 9,25 $Na_2U_2O_7$, 0,75 V_2O_5 en trois raies assez larges d'ailleurs, et placées aux angles 13,45 - 14,15 et 16,75.

SUR LE COMPOSE $Na_2U_2O_7$, V_2O_5.

L'examen radiocristallographique des échantillons correspondant aux compositions comprises entre 5,50 $Na_2U_2O_7$, 4,50 V_2O_5 et 4,50 $Na_2U_2O_7$, 5,50 V_2O_5. permet d'affirmer l'existence du composé $Na_2U_2O_7$, V_2O_5.

Comme le montre la figure 4 de part et d'autre de cette composition apparaissent soit les raies de la solution solide limite, soit celles du composé situé plus près de V_2O_5 qui sera précisé tout à l'heure. Il existe pur, à l'examen des spectres X entre les compositions 5,25/4,75 et 5/5. C'est un composé jaune, se présentant à 700°C sous forme de poudre dans laquelle apparaissent de petits cristaux brillants , son spectre est dépouillé dans le tableau III. Ce composé est le sel de sodium analogue à la carnotite $K_2(UO_2)_2V_2O_8$.

CANNERI et PESTELLI (10) l'ont déjà préparé en 1924 par fusion d'un sel d'uranyle et de métavanadate de sodium. BARTON (1) en donne l'étude cristallographique, le spectre X indiqué est assez éloigné du notre. Il semble d'ailleurs comme l'indique l'auteur qu'il ait eu des difficultés à l'isoler pur.

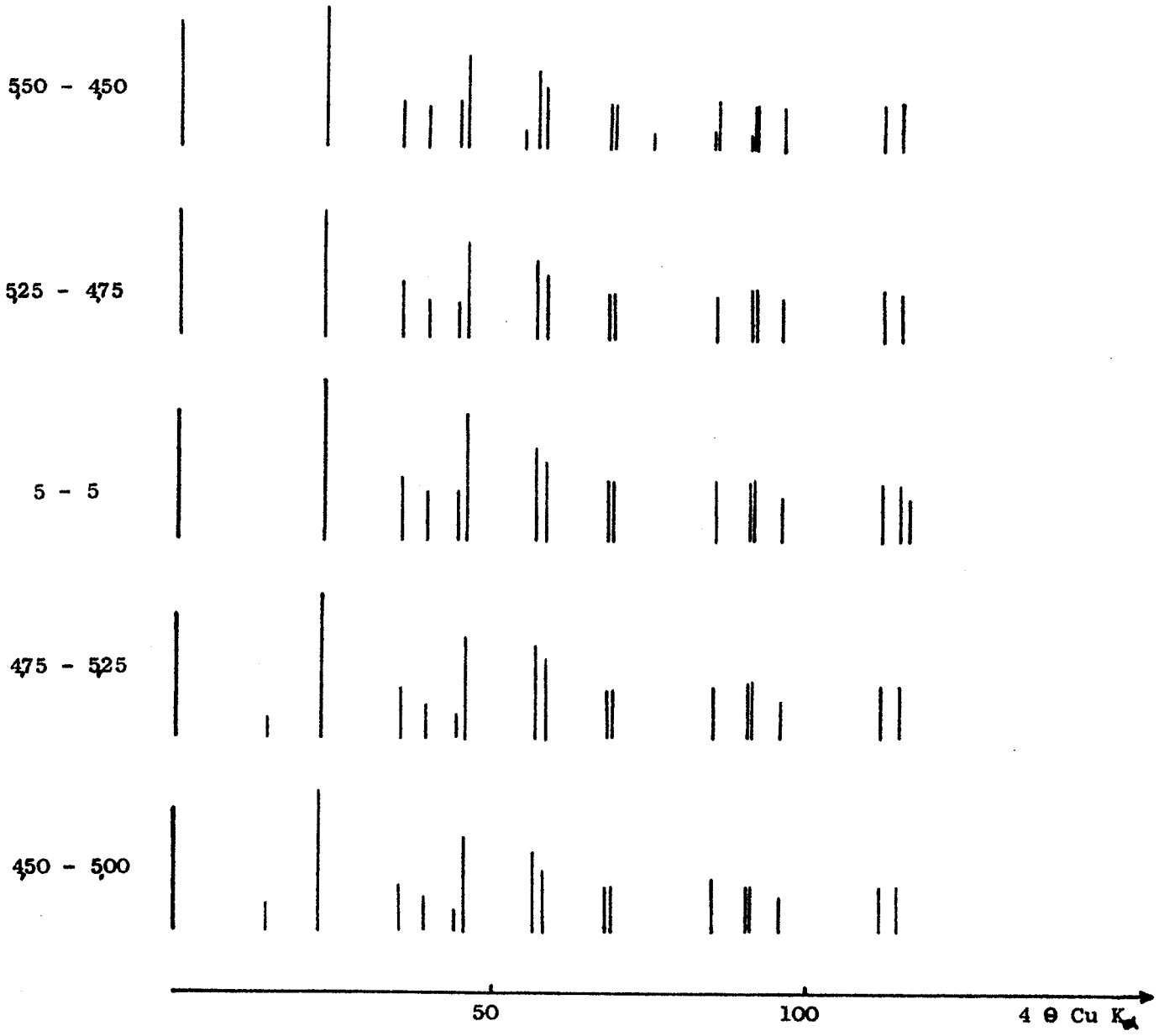

Figure 4

Tableau III : Spectre X du composé $Na_2U_2O_7 - V_2O_5$

θ	I/I$_o$	d (Å)	θ	I/I$_o$	d (Å)
5,55	100	7,964	15,62	50	2,86
6,92	70	6,40	16,69	60	2,68
7,55	40	5,86	16,87	30	2,655
7,71	40	5,74	17,52	20	2,56
8,63	60	5,13	20,30	30	2,22
9,63	50	4,61	20,50	10	2,199
10,25	20	4,33	21,05	50	2,147
10,38	20	4,23	21,70	10	2,082
10,88	40	4,08	22,10	10	2,046
11,17	90	3,97	22,50	20	2,013
11,90	20	3,74	22,72	20	1,996
12,55	20	3,54	23,81	15	1,907
12,88	10	3,46	26,37	30	1,734
13,18	30	3,38	27,15	10	1,687
13,97	70	3,19	27,60	20	1,661
14,41	60	3,10	28,35	20	1,621
15,71	80	2,94	29,1	40	1,584

Pour confirmer nos résultats nous avons envisagé de préparer $Na_2(UO_2)_2\ V_2O_8$ suivant une méthode voisine de celle de CANNERI. Nous avons en effet procédé par chauffage sous oxygène des mélanges UO_3 - $NaVO_3$.

Le métavanadate de sodium s'obtient par attaque à chaud de V_2O_5 par la soude. Après dissolution et filtration éventuelle, $NaVO_3Aq.$ précipite au refroidissement ou par addition d'alcool. Le sel anhydre est obtenu par calcination à 300°C de l'hydrate précédent. C'est un sel facilement hygroscopique qu'il faut manipuler avec soins.

L'étude radiocristallographique des échantillons obtenus après chauffage à 700°C, pendant quatre jours, révèle l'existence d'une phase pure pour la composition UO_3 - $NaVO_3$ ou $Na_2\ (UO_2)_2\ V_2O_8$. Cette phase s'identifie à celle préparée à partir du mélange $Na_2U_2O_7$ - V_2O_5, ce qui confirme nos résultats antérieurs.

L'analyse chimique portant sur le vanadium et l'uranium donne au rapport U^{6+}/V^{5+} la valeur 1,02 en bon accord avec la valeur théorique.

Le fait d'obtenir le composé $Na_2U_2O_7$ - V_2O_5 à partir de deux séries de composés de départ différents semble favorable à sa représentation suivant la formule $Na_2\ (UO_2)_2\ V_2O_8$ comparable à celle de la carnotite $K_2\ (UO_2)_2\ V_2O_8$. En s'inspirant des travaux d'APPLEMAN et EVANS (2) sur la structure de la carnotite on peut dire qu'il existe dans notre composé des ions uranyle UO_2^{++} et des groupements $V_2O_8^{6-}$ dans lesquels les atomes d'oxygène sont placés aux sommets de deux pyramides à base carrée, associées par un côté et d'orientation opposée.

ETUDE AU VOISINAGE DES COMPOSITIONS 3/7 ET 2/8

Afin de trouver la composition exacte du second composé mis en évidence dans l'étude préliminaire, nous avons préparé une série d'échantillons dont le rapport $U_2O_7Na_2/V_2O_5$ compris entre 3/7 et 2/8 varie de 0,25 en 0,25. L'examen radiocristallographique des résidus obtenus après chauffage à 700°C nous permet de faire les remarques suivantes (figure 5).

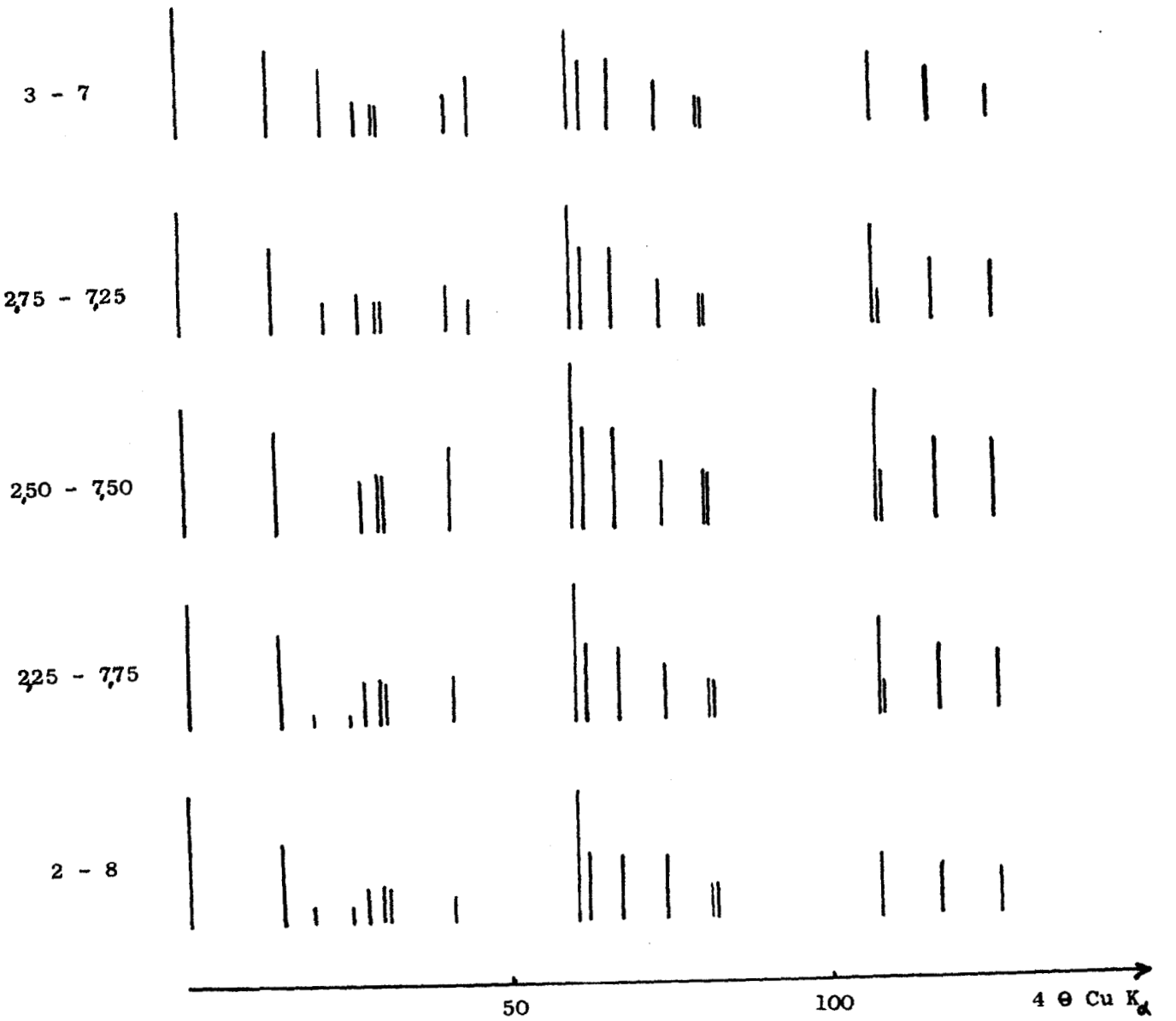

Figure 5

- Le cliché de l'échantillon 2,75 $Na_2U_2O_7$, 7,25 V_2O_5 présente toujours les raies de $Na_2U_2O_7$, V_2O_5, alors qu'elles disparaissent dans le cliché suivant correspondant à la composition 2,50 $Na_2U_2O_7$, 7,50 V_2O_5.

- Pour la composition 2,25 $Na_2U_2O_7$, 7,75 V_2O_5 des raies nouvelles caractéristiques de l'échantillon situé au voisinage du rapport 1/9 se superposent au spectre 2,50/7,50. Cette étude nous permet d'affirmer que la nouvelle phase non encore signalée existe pure pour la composition 2,50 $Na_2U_2O_7$, 7,50 V_2O_5 ou mieux $Na_2U_2O_7$, 3 V_2O_5. Son spectre X est dépouillé dans le tableau IV. A température ordinaire il se présente comme un agglomérat de petits cristaux marron clair, assez durs.

ETUDE AU VOISINAGE DE LA COMPOSITION 1/9.

La figure 6 reproduit les spectres des échantillons de compositions relatives comprises entre 1,50 $Na_2U_2O_7$, 8,50 V_2O_5 et 0,50 $Na_2U_2O_7$, 9,50 V_2O_5.

L'examen fait ressortir l'existence d'une phase qui apparaît pure pour la composition 1,25 $Na_2U_2O_7$, 8,75 V_2O_5 ou $Na_2U_2O_7$, 7 V_2O_5 autour de cette valeur existent en effet soit les raies de $Na_2U_2O_7$, 3 V_2O_5, soit celles de V_2O_5.

$Na_2U_2O_7$, 7 V_2O_5 est un composé marron son spectre de diffraction X caractéristique est reproduit dans le tableau V.

CONCLUSIONS.

Ainsi l'examen radiocristallographique du système $Na_2U_2O_7$, V_2O_5 permet de prouver l'existence à 700°C, de trois phases bien définies $Na_2U_2O_7$, V_2O_5, $Na_2U_2O_7$, 3 V_2O_5 et $Na_2U_2O_7$, 7 V_2O_5, caractérisées par leur spectre de diffraction X.

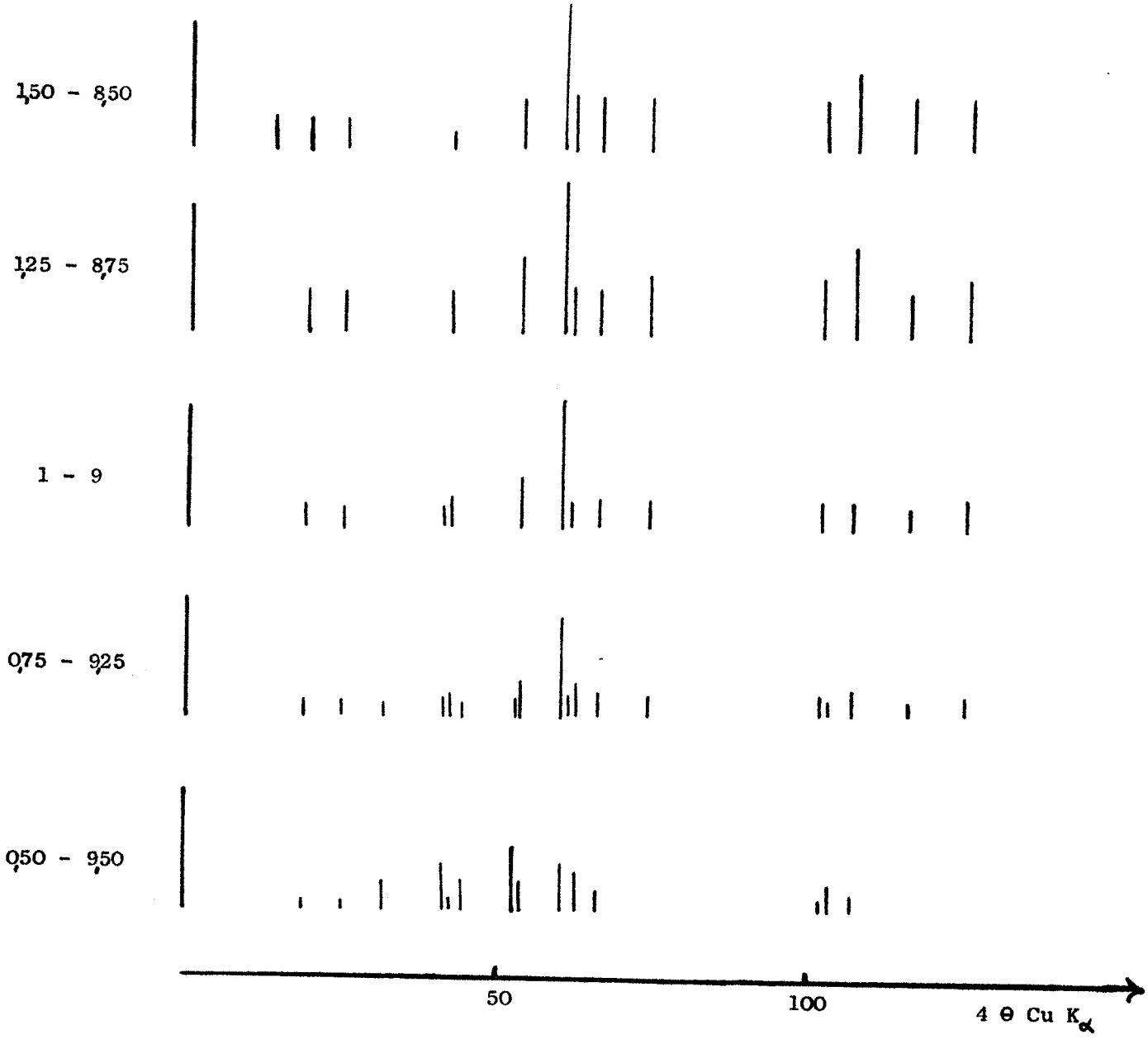

Figure 6

Tableau IV : Spectre du composé $Na_2U_2O_7$, 3 V_2O_5

θ	I/I_o	d (Å)
3,5	40	12,62
6,9	30	6,41
7,55	50	5,86
8,03	30	5,51
10,37	30	4,28
13,18	30	3,38
13,55	20	3,28
15,18	100	2,94
15,55	80	2,87
16,75	70	2,67
18,48	60	2,43
20,3	50	2,22
20,55	40	2,20
21,5	40	2,10
21,8	30	2,07
26,92	90	1,70
29,1	50	1,582
31,5	60	1,474
32,4	30	1,438
33,55	30	1,394

Tableau V : Spectre X du composé $Na_2U_2O_7$, 7 V_2O_5

θ	I/I_o	d
4,458	30	9,66
6,025	40	7,34
7,45	10	5,94
9,29	10	4,77
10,38	40	4,28
12,3	10	3,62
13,23	80	3,36
13,93	50	3,20
14,57	40	3,06
14,95	100	2,99
15,36	50	2,90
15,50	30	2,88
16,50	40	2,71
18,68	60	2,40
20,1	30	2,24
20,5	30	2,20
20,9	15	2,16
23,15	20	1,961
25,5	50	1,789
26,75	90	1,713
31,25	60	1,485

INFLUENCE DE LA TEMPERATURE

Il est intéressant d'examiner, en fonction de la température le comportement des composés isolés à 700°C. Pour cela nous avons opéré suivant la même technique expérimentale, en faisant uniquement varier la température des essais.

1. Pour des températures inférieures à 550° - 600°C, les spectres sont dans l'ensemble moins nets, les composés étant mal cristallisés. Il faut cependant signaler les faits importants suivants :

- Le domaine d'existence de la phase $Na_2U_2O_7$ est plus grand.

- Les composés $Na_2U_2O_7$, V_2O_5 et $Na_2U_2O_7$, 7 V_2O_5 apparaissent toujours, le dernier possédant un spectre X très net, ce qui semble montrer qu'il se forme facilement.

- $Na_2U_2O_7$, 3 V_2O_5 prend difficilement naissance, il n'apparaît en effet qu'à l'état de traces et il est probable qu'il ne se forme plus pour des températures plus basses bien que cela soit difficile à voir, les clichés étant alors flous.

2. Au-delà de 800°C il semble qu'une nouvelle évolution se produise dans le système.

- La composition des phases isolées semble décalée vers les échantillons riches en $Na_2U_2O_7$. Nous pensons expliquer ce phénomène par une perte de V_2O_5 normale à cette température puisque ce sel grimpe facilement sur les parois du creuset. Ce phénomène est particulièrement remarquable pour les compositions pauvres en vanadium.

- Il semble également que le composé $Na_2U_2O_7$, V_2O_5 ne soit plus stable à haute température, ou change de structure. Il apparaît en effet quelques raies nouvelles, mais même par trempe nous n'avons jamais isolé cette nouvelle phase à l'état pur. L'analyse thermique différentielle ne nous a pas apporté plus de renseignements.

CHAPITRE III

EXAMEN DU SYSTEME

PAR

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

L'étude effectuée par analyse thermique différentielle a permis de déterminer les températures de formation et de fusion des trois composés isolés par analyse radiocristallographique.

La variation de température est de 150° à 300°/h. L'enceinte d'A.T.D. est balayée par un courant d'oxygène de manière à éviter la décomposition du produit analysé et à limiter les courants de convection.

ETUDE DE $Na_2U_2O_7$, V_2O_5.

Une A.T.D. effectuée sur ce composé révèle la présence à 720°C d'un phénomène endothermique et réversible. Il correspond à la fusion, d'après l'état du produit après refroidissement, et comme le confirment des trempes effectuées avant ou après.

Une A.T.D. est effectuée sur le mélange stoechiométrique de pyrouranate de sodium et d'hémipentoxyde de vanadium. La courbe (figure 7) présente un pic ab exothermique vers 550°C et un autre cd, endothermique vers 720°C.

Le premier phénomène, non réversible d'après la courbe de refroidissement est attribué à la formation du composé. En effet, le spectre X du composé obtenu après trempe à 600° est celui de $Na_2U_2O_7$, V_2O_5 alors que dans le cas d'une trempe à 520° le cliché de diffraction X révèle toujours la présence du mélange de départ.

Le deuxième phénomène cd endothermique et réversible caractérise la fusion du composé, comme nous l'avons vu précédemment.

ETUDE DE $Na_2U_2O_7$, 3 V_2O_5.

L'A.T.D. réalisée sur le mélange uranate - oxyde de vanadium dans les proportions stoechiométriques, montre (figure 8) un premier pic ab endothermique à 630°C. Il faut l'attribuer à la formation du produit. Ceci est confirmé

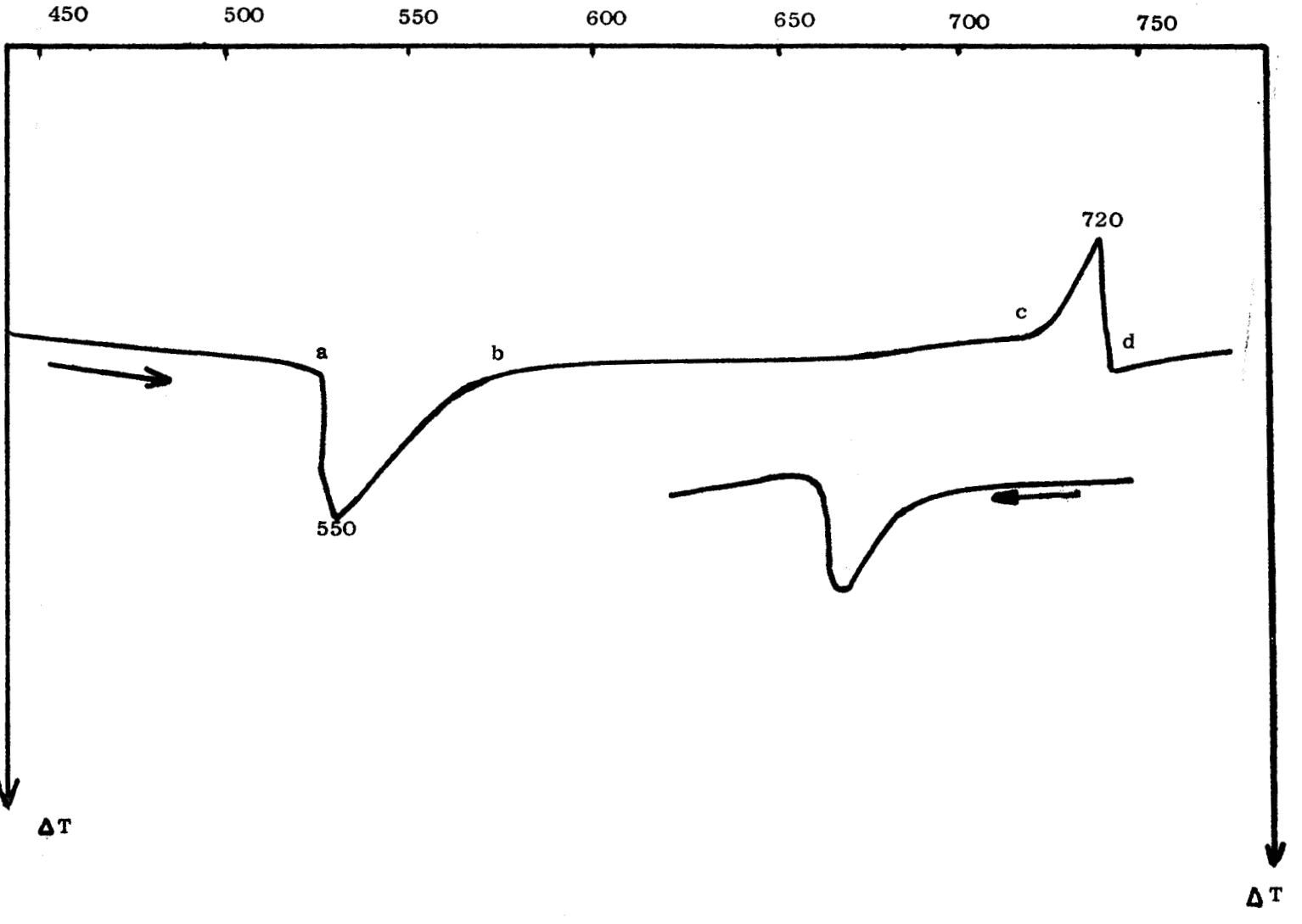

Figure 7 Courbe d'A.T.D. sur le mélange $Na_2U_2O_7$ - V_2O_5

BU LILLE

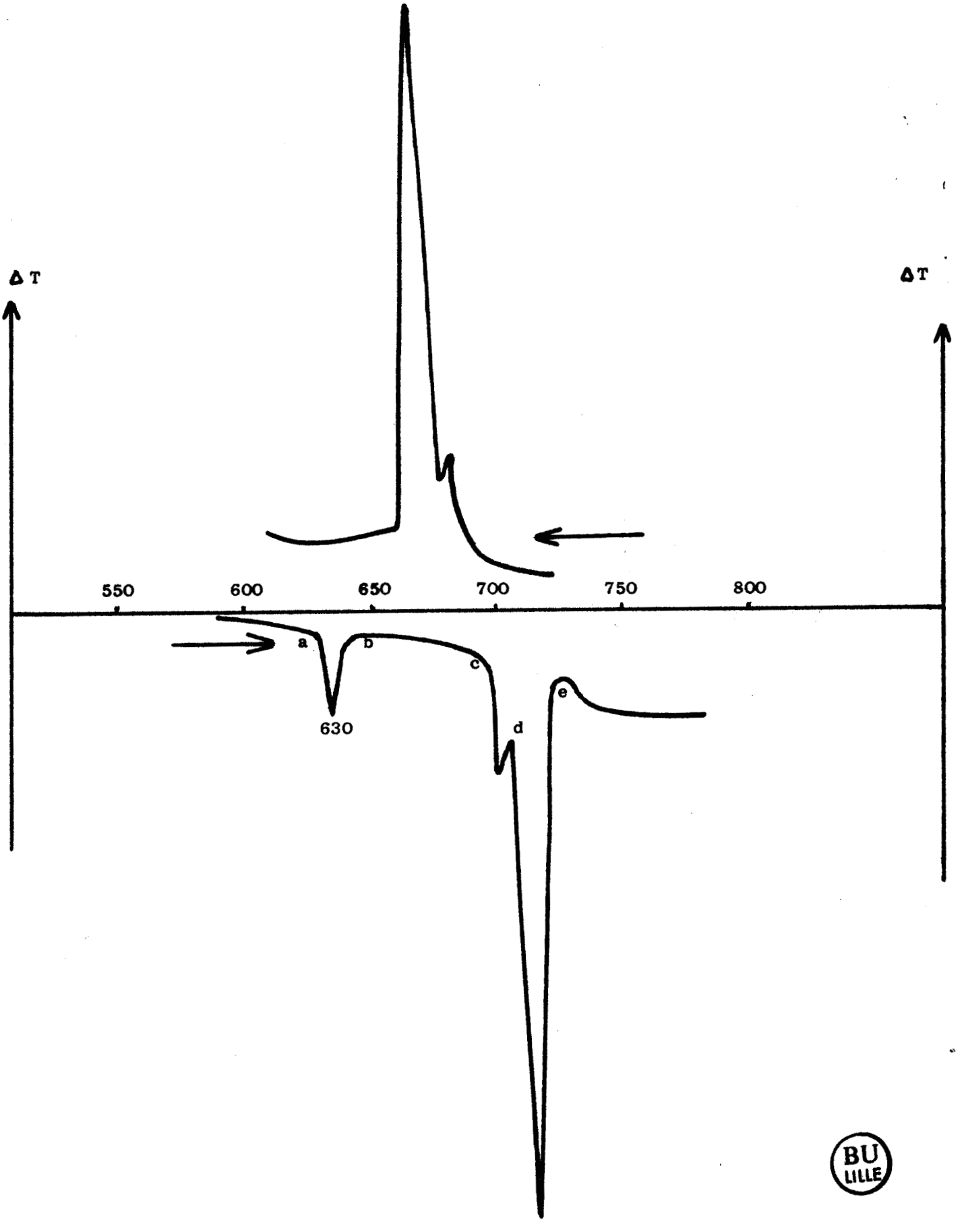

Figure 8 Courbe d'A.T.D. du mélange $Na_2U_2O_7$ - 3 V_2O_5

BU LILLE

par un cliché de diffraction X effectué après trempe à 650°C ; les raies présentes étant bien celles de $Na_2U_2O_7$, 3 V_2O_5

Si le composé ainsi formé est à nouveau chauffé l'A.T.D. met en évidence deux nouveaux phénomènes endothermiques réversibles, l'un cd vers 700°C, l'autre de vers 720°C. Le pic le plus intense à 720°C est attribué à la fusion comme le prouve l'aspect du produit après e.

Le premier phénomène cd, réversible d'après la courbe de refroidissement, est malaisé à interpréter. Des trempes effectuées au sommet de ce pic, n'ont donné aucun résultat : le cliché de diffraction X est celui de $Na_2U_2O_7$, 3 V_2O_5 obtenu par chauffage à 600° ou 700°C. Il semble donc que la trempe ne soit pas suffisamment rigoureuse. Pour remédier à cet inconvénient, le produit est placé en tube de silice scellé sous vide et porté à 750°. Un essai préliminaire nous a montré qu'un chauffage en tube scellé ne modifiait en rien nos résultats sur le système $Na_2U_2O_7$ - V_2O_5. Un cliché de rayons X effectué après trempe brutale dans l'eau glacée, révèle que le composé ne diffracte plus. Il est alors possible d'attribuer le premier phénomène endothermique au passage d'une structure ordonnée à une structure totalement désordonnée précédant de peu la fusion.

ETUDE DE $Na_2U_2O_7$, 7 V_2O_5.

La courbe d'A.T.D. réalisée sur le composé présente au chauffage deux pics très rapprochés situés à 635°C et 665°C, et réversibles. Une trempe effectuée après le second pic montre que le produit est fondu. Si la trempe est particulièrement brutale, le composé ne diffracte plus les rayons X.

D'autre part, l'A.T.D. réalisée sur le mélange stoechiométrique possède le même aspect. Il apparaît donc impossible de mettre en évidence avec précision la température de formation du produit.

L'existence des deux pics rapprochés peut donc être attribuée, comme dans le cas de $Na_2U_2O_7$, 3 V_2O_5, à un état visqueux précédant de peu la fusion.

R E S U M E

E T

C O N C L U S I O N

Le présent travail sur le système $Na_2U_2O_7$ - V_2O_5 nous a permis, par examen radiocristallographique, de préciser d'une part la formation, jusqu'à 800°C, du composé $Na_2U_2O_7$, V_2O_5 homologue de la carnotite K_2 $(UO_2)_2V_2O_8$, et d'autre part de mettre en évidence les composés, non encore signalés, $Na_2U_2O_7$, 3 V_2O_5 et $Na_2U_2O_7$, 7 V_2O_5.

Toutes ces combinaisons sont caractérisées par leur spectre de diffraction X.

$Na_2U_2O_7$, V_2O_5 fond à 720°C, il semble au contraire que pour $Na_2U_2O_7$, 3 V_2O_5 et $Na_2U_2O_7$, 7 V_2O_5, la fusion soit précédée d'un passage d'une structure ordonnée à une structure totalement désordonnée.

Si l'analyse thermique différentielle ne décèle pas la température exacte de formation de $Na_2U_2O_7$, 7 V_2O_5 elle indique, par contre, qu'au cours d'un chauffage à 150°/h de mélanges $Na_2U_2O_7$, V_2O_5 dans des proportions convenables, les composés $Na_2U_2O_7$, V_2O_5 et $Na_2U_2O_7$, 3 V_2O_5 se forment respectivement vers 550° et 630°C.

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

1 - P. BARTON, J. Mineralogical Soc. Am., 1958, t. 43, p. 799.

2 - D. APPLEMAN et H. EVANS, J. Mineralogical Soc. Am., 1965, t. 50, p. 825.

3 - J. NICOLE et G. TRIDOT, communication privée.

4 - J. TUDO et G. TRIDOT, Comptes rendus, 1964, t. 259, p. 1138.

J. TUDO, Thèse Docteur es Sciences, Lille, 1964.

5 - IPPOLITOVA, EFREMOVA, Issled. v. Obl. Khim. Urana, Sb. Statei. 1961, p. 29.

6 - PECHUROVA, IPPOLITOVA et KOVBA, Issled. v. Obl. Khim. Urana, Sb. Statei. 1961, p. 86.

7 - J. LUCAS, Thèse Docteur es Sciences, Rennes, 1964.

8 - BACHELET, Bull. Soc. Fr., 1956, p. 441.

9 - H. W. DUNN, Oak Ridge National Lab. 1956, 2092, 41.

10 - G. CANNERI et V. PESTELLI, Gazz. chim. italiana, 1924, t. 54, p. 641.