

Exclu du prêt

N° d'ordre 141

50.376

1966

9

50376
1966
9

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN MARIE LEROY

Licencié ès-Sciences Physiques
Maître-Assistant délégué
à la Faculté des Sciences de Lille.

PREMIÈRE THÈSE

Contribution à la connaissance physique et chimique
des composés oxygénés de l'uranium
aux degrés d'oxydation 4, 5 et 6

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 23 Mars 1966, devant la Commission d'examen.

MM. HEUBEL

TRIDOT

WERTHEIMER

MARION

CHRETIEN

Président

Examineurs

Membre Invité



UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES :

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES :

MM. ARNOULT, BERGHIN, CAU, CHAPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS,
DEHORNE, DOLLE, FLEURY, GERMAIN, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG,
Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISSELLE, PASCAL,
PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, WIEMANN, ZAMANSKY,
KAMPE DE FERIET.

DOYEN :

Monsieur TILLIEU, Professeur de Physique.

ASSESEURS :

MM. DURCHON

Professeur de Zoologie

HEUBEL

Professeur de Chimie Minérale

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS

Astronomie Calcul Numérique

BECART

Physique

BERKER

Mécanique des fluides

BLOCH

Psychophysiologie

BONNEMAN-BEMIA

Chimie et Physico-Chimie Industrielles

BONTE

Géologie appliquée

BOUGHON

Mathématiques

BOUISSET

Physiologie animale

BOURIQUET

Botanique

CELET

Géologie

CORSIN

Paléobotanique

DECUYPER

Mathématiques

DEDEKER

Professeur associé de Mathématiques

DEFRETIN

Biologie marine

DEHORS

Physique industrielle

DELATRE

Géologie.

MM.	DELEAU	Géologie
	DELEAYE	Chimie Minérale
	DESCOMBES	Calcul différentiel et intégral
	GABILLIARD	Radioélectricité et Electronique
	GERMAIN	Chimie minérale et chimie organique
	GLACET	Chimie
	GONTIER	Mécanique des Fluides
	HEIM DE BALZAC	Zoologie
	HOCQUETTE	Botanique générale et appliquée
	LEBEQUE	Botanique
Mme	LEBEQUE	Physique
	LEBRUN	Radioélectricité et électronique
Mlle	LENOBLE	Physique
MM.	LEBART	Radioélectricité
	LINDER	Botanique
	LUCQUIN	Chimie Minérale
	MARION	Chimie
Mlle	MARQUET	Mathématiques
MM.	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides
	MAUREL	Chimie
	MENESSIER	Géologie
	MONTREUIL	Chimie Biologie
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique Expérimentale
	PHAM MAU QUAN	Mécanique rationnelle et expérimentale
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Géologie
	SAVARD	Chimie Générale
	SCHALLER	Zoologie
	SCHILTZ	Physique
Mme	SCHWARTZ	Analyse supérieure
	TRIDOT	Chimie
	VIVIER	Biologie animale
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER	Physique

MAITRES DE CONFERENCES :

MM.	BEAUFILS	Chimie Appliquée
	BLANCHARD	Chimie Générale
	BOILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CHASTRETTE	Chimie Générale
	COMBET	Mathématiques
	CONSTANT	Physique
	DERCOURT	Géologie et Minéralogie
	DEVRAINNE	Chimie Minérale
Mme	DRAN	Chimie Appliquée
MM.	FOATA	Mathématiques
	FOURET	Physique
	GAVORET	Physique

MM. HERZ	Mathématiques
HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
LACOMBE	Mathématiques
MAES	Physique
MONTARIOL	Chimie
MORIAMEZ	Physique
MOUVIER	Chimie
NGUYEN PHONG CHAU	Physique
PANET	Electromécanique
RAUZY	Mathématiques
SAADA	Physique
SEGARD	Chimie Biologique
TUDO	Chimie Minérale Appliquée
VAZART	Botanique
VAILLANT	Mathématiques
VIDAL	Physique Industrielle

SECRETAIRE GENERAL, ATTACHE PRINCIPAL :

Monsieur LEGROS

ATTACHES D'ADMINISTRATION :

Messieurs COLLIGNON
FACON
JANS
LEROY

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR G. TRIDOT

Respectueux hommages de ma profonde gratitude

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

Témoignage d'affection

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de l'Université de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur TRIDOT.

Je voudrais exprimer à mon Maître ma profonde et respectueuse gratitude pour la bienveillante sollicitude dont il m'a constamment entouré et les conseils judicieux qu'il n'a cessé de me prodiguer. Qu'il reçoive ici l'hommage de ma très vive reconnaissance.

Monsieur le Professeur HEUBEL, Assesseur du Doyen de la Faculté des Sciences de Lille, a bien voulu m'honorer en présidant le jury de cette thèse. Je le prie d'agréer l'expression de ma respectueuse gratitude.

Monsieur le Professeur WERTHEIMER, Chef du Département de Physique et Monsieur le Professeur MARION, Directeur du C.S.U. d'Amiens, ont bien voulu constituer mon jury de thèse. Je les prie de trouver ici l'expression de mes profonds remerciements.

Monsieur CHRETIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, m'a fait l'insigne honneur d'accepter de participer au jury de cette thèse. Je le prie de croire à mes sentiments de déférente gratitude et lui exprime toute ma reconnaissance pour m'avoir permis d'effectuer dans son laboratoire un stage en magnétochimie. Je remercie Monsieur le Professeur KOHMULLER de m'avoir initié à cette technique.

Je voudrais particulièrement remercier Monsieur le Professeur TILLIEU, Doyen de la Faculté des Sciences de Lille, de m'avoir délégué dans les fonctions de Maître-Assistant.

Que tous mes camarades de laboratoire soient assurés de mon amicale sympathie.

Des études poursuivies au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille, s'intéressent à l'action du sulfure d'hydrogène sur des anions oxygénés contenant un métal de transition (1 et 2) ou le phosphore (3 et 4) : il s'agit d'une réaction de substitution partielle ou totale de l'oxygène par le soufre avec formation de thiosels. Par contre le sulfure d'hydrogène se conduit comme réducteur et sulfurant sur le sulfate de vanadyle avec formation directe d'un polysulfure VS_4 (5).

Cette thèse est relative à l'étude de l'action du ²(sulfure d'¹hydrogène) sur le ²(sulfate d'¹uranyle) et le ²(sulfate)¹uraneux et pour lesquels aucun travail de cette nature n'est signalé. En raison des travaux antérieurs peu précis et souvent contradictoires les sulfates d'uranyle et uraneux, qui sont nos produits de départ, ont fait l'objet d'une étude approfondie concernant tant les hydrates que les sels anhydres et leurs thermolyses en diverses atmosphères contrôlées, de manière à connaître de façon précise les phases isolées, notamment lors des réductions par l'hydrogène ou le gaz sulfureux.

Avec le sulfate uraneux, le sulfure d'hydrogène ne réduit que l'anion avec libération d'un oxyde d'uranium appartenant à la phase UO_{2+x} donc sans abaissement du degré d'oxydation de l'uranium. Pour le sulfate d'uranyle nous montrons que le résultat reste le même mais la réduction porte simultanément sur l'anion sulfurique et le cation uranyle. Dans les deux cas la sulfuration n'intervient qu'ultérieurement et, en raison de la grande réactivité de l'oxyde obtenu, l'oxysulfure UOS se forme à relativement basse température.

Le caractère particulièrement réducteur du sulfure d'hydrogène, relevé dans le cas des sulfates, a été mis à profit sur les oxydes UO_3 et U_3O_8 et a rendu possible la préparation de l'hémipentoxyde U_2O_5 dont le degré d'oxydation 5 de l'uranium est encore peu connu. Les diverses propriétés de cette nouvelle phase ont été étudiées et les mesures magnétiques confirment la présence de

l'ion UO_2^+ dans ce composé. A l'aide de ces résultats nous avons défini la véritable composition des oxydes compris entre $\text{UO}_{2,25}$ (U_4O_9) et $\text{UO}_{2,66}$ (U_3O_8).

Ces informations ont permis d'aborder l'examen du système U - O - Ca sous un nouvel aspect. Si des phases sont connues (6 et 7), l'étude systématique de la réduction par l'hydrogène ou le sulfure d'hydrogène a été entreprise à la lumière des connaissances acquises sur U_2O_5 . Les structures et la filiation des phases ainsi isolées au cours de la réduction ont pu être déterminées et mettent en évidence le rôle prépondérant de l'ion UO_2^+ .

Toutes ces études utilisent les méthodes générales adaptées à l'examen des réactions entre solides ou entre solides - gaz : analyse thermogravimétrique, analyse thermique différentielle, mesures magnétiques. L'analyse chimique permet de déterminer la composition des phases dont la nature est identifiée par diffraction X.

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

Chapitre I Techniques expérimentales et Méthodes analytiques.

Chapitre II Le sulfate d'uranyle

- Etude des hydrates.
- Sel anhydre : décomposition, nouvelle forme β , évolution sous vide dynamique, réduction par l'hydrogène ou le sulfure d'hydrogène, préparation de l'oxysulfure à basse température.

Chapitre III Le sulfate uraneux

- Etude des hydrates.
- Sel anhydre : cinétique de la décomposition, réduction par l'hydrogène ou le sulfure d'hydrogène.

Chapitre IV L'hémipentoxyde d'uranium

- Préparations, étude radiocristallographique et structure.
- Dismutation, oxydation et réduction.
- Mesures magnétiques sur les oxydes compris entre $UO_{2,25}$ et $UO_{2,66}$.

Chapitre V Rôle et importance de l'ion UO_2^+ dans le système U - O - Ca

- Réduction de "l'uranate de calcium" par l'hydrogène ou le sulfure d'hydrogène.
- Mesures magnétiques sur les phases isolées au cours de la réduction, structures.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES ANALYTIQUES

L'analyse thermogravimétrique est à la base des techniques expérimentales car nos réactions se traduisent généralement par des pertes ou des gains de poids. Elle est toujours complétée par l'analyse thermique différentielle pour confirmer les résultats ou déceler les transformations non visibles sur les courbes thermopondérales.

La composition des produits isolés est contrôlée par l'analyse chimique et l'examen radiocristallographique permet de caractériser les phases.

La magnétochimie précise la valence de l'uranium dans certains composés.

Les mesures de tension de vapeur complètent utilement les données dans l'étude des déshydratations. La spectrophotométrie infrarouge indique la véritable forme de quelques hydrates.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

L'analyse thermogravimétrique est tellement connue qu'il semble indiqué de préciser uniquement quelques points de notre technique.

La substance est broyée au mortier d'agate afin d'obtenir des grains les plus petits possible et d'un état de division constant.

L'emploi de creusets larges permet de limiter l'épaisseur de substance de 1 ou 2 mm. Ceci évite les gradients de température et autorise un contact direct entre le composé et l'atmosphère gazeuse régnant dans l'enceinte de thermopesée.

La vitesse du chauffage est prépondérante dans l'allure des courbes thermopondérales et il est nécessaire d'opérer avec des montées en température linéaires. Une allure de chauffe lente approche des conditions d'équilibre et les différentes phases de la réaction sont plus nettement marquées.

Nous avons été appelés à utiliser quatre types d'appareils :

- Thermobalance A.D.A.M.E.L. à enregistrement graphique pour les déshydratations, les décompositions et les oxydations.

- Thermobalance UGINE-EYRAULT pour les opérations sous vide ou sous hydrogène.

- Thermobalance A.D.A.M.E.L. équipée d'un four au platine pour les réactions nécessitant des températures comprises entre 1000 et 1500°C.

- Thermobalance à ressort MAC BAIN pour les études sous sulfure d'hydrogène ou sous gaz sulfureux.

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

Son utilisation très aisée et sa très grande souplesse de marche en font l'instrument idéal pour les déshydratations, les décompositions et les oxydations.

Une cloche de silice à l'intérieur de laquelle se trouve le creuset contenant l'échantillon, permet d'opérer sous atmosphère, sous oxygène ou sous azote.

La sensibilité généralement adoptée est de 0,5 mg. par mm.

Les vitesses de chauffe employées sont les suivantes : 30, 50, 60, 80, 100 et 150 degrés par heure.

Thermobalance UGINE-EXTRAUT

Celle utilisée pour nos opérations sous vide ou sous hydrogène est du type B 60.

La tension délivrée par le potentiomètre de sortie est appliquée aux bornes d'un enregistreur à compensateur ELNİK du type NSBEV.

Le chauffage du four est assuré par un régulateur ELNİK du type REZ en liaison avec un asservisseur électronique RF 4 pour éviter les variations brutales de l'alimentation. Un programmeur permet d'obtenir une montée linéaire en température pour des vitesses de chauffe allant de 20 à 200 degrés/heure.

La gamme étendue de sensibilités est l'un des principaux avantages de cette thermobalance.

Quelques modifications ont été apportées :

- Le mât le long duquel se déplace le four a été rallongé pour éviter un échauffement de la platine de la balance.

- Un thermocouple ATE BTE a été adjoint en bas du tube laboratoire. Sa position, à 1 cm maximum du creuset, donne une plus grande précision sur les températures de réactions.

- Un dispositif permet une purge rapide de l'appareil pour les opérations sous hydrogène notamment.

Thermobalance A.D.A.M.E.L. 1500°C

Elle permet les essais sous vide ou sous atmosphère contrôlée jusqu'à une température de 1500°C.

Le four à cycle thermique imposé du type CT 1500 est équipé de résistances en platine rhodié.

Une circulation d'eau réduit le rayonnement et refroidit énergiquement les extrémités du tube laboratoire en alumine frittée, ceci afin d'éviter l'échauffement de la balance.

Thermobalance à ressort

L'intérêt primordial de cette balance du type MAC BAIN est sa possibilité d'emploi sous atmosphère corrosive.

La spirale de quartz a été remplacée par un ressort en acier inoxydable. Un dispositif optique permet d'enregistrer au moyen d'un suiveur de spot SEFRAM les déplacements d'une fente fine solidaire du ressort (8).

Les courants de convections qui règnent dans l'enceinte de thermoposée provoquent les oscillations du ressort, amplifiées par le système optique ces irrégularités diminuent beaucoup la précision. Dans le cas du sulfure d'hydrogène elles ont été éliminées en diluant dans l'hydrogène qui assure au mélange gazeux une meilleure 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 - (A . T . D .)

L'A.T.D. est une méthode d'une grande simplicité d'application, 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.

- Une vitesse de chauffe rapide entraîne une brutale variation de ΔT ce qui se traduit par un pic qui ne correspond pas toujours à la température de réaction. Par contre une montée linéaire lente amène souvent un trop grand étalement de la variation ΔT et le pic n'est pas perceptible.

- En général nous avons commencé par mettre en évidence le phénomène avec une vitesse linéaire de chauffe élevée (600°/h.) ; vitesse qui est fortement diminuée (50°/h.) pour localiser avec plus de précision la température de début de transformation.

La cellule de mesure, construite au laboratoire est réalisée à l'aide de couples en fils ATE/BTE 5/10° des aciéries d'IMPHY. Ils donnent une réponse pratiquement linéaire et surtout possèdent une grande sensibilité de l'ordre de 60 μ v par degré. On les préfère aux couples en Pt-Pt rhodié moins sensibles, cependant leur utilisation devient nécessaire pour les opérations à haute température ou sous atmosphère corrosive.

L'étanchéité de la tête de mesure permet son utilisation sous vide ou sous atmosphère contrôlée.

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

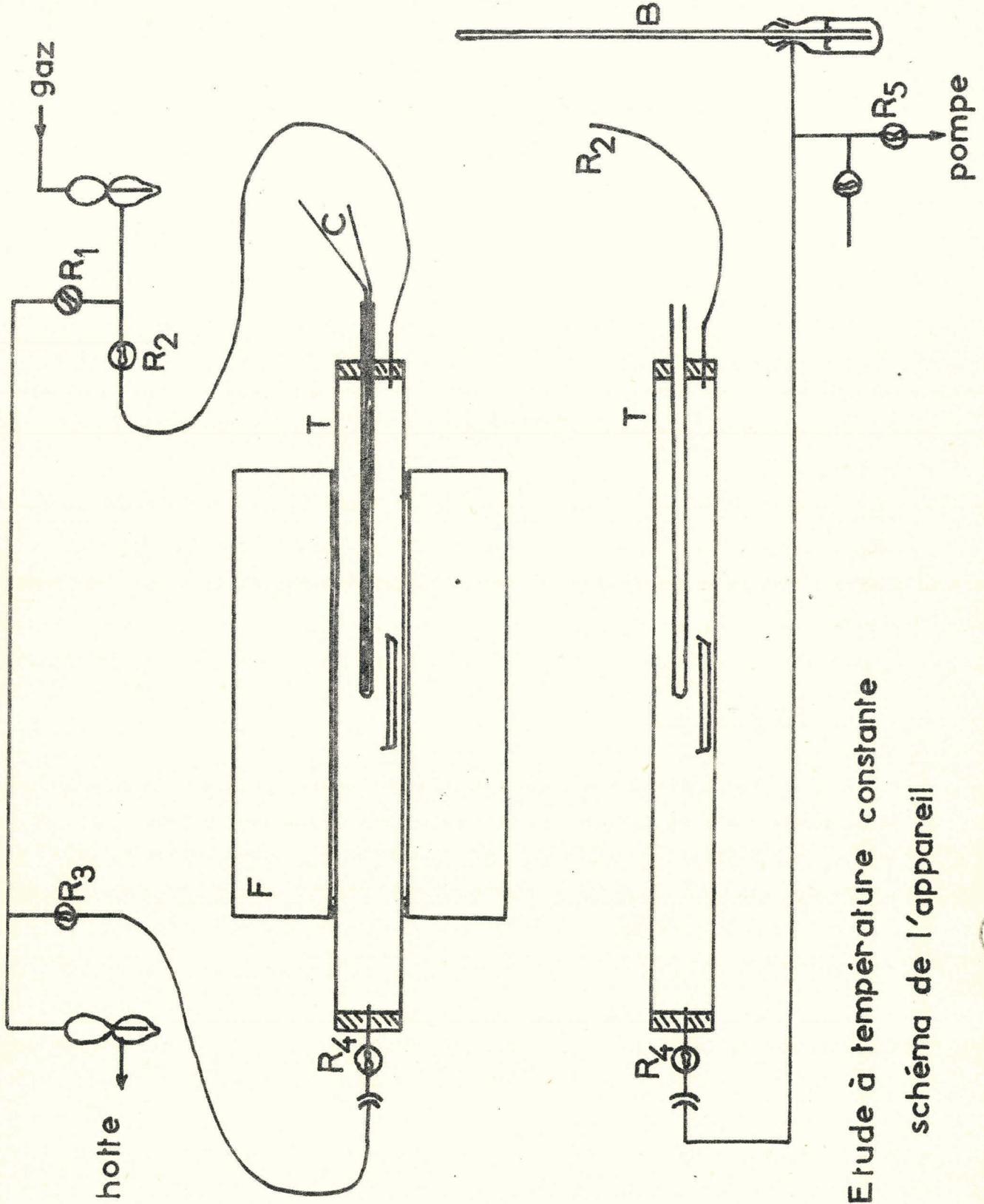
La régulation du four se fait à l'aide d'un couple Pt-Pt rhodié logé au milieu du four. Il fournit sa tension à un régulateur ELNIK type REZ, en liaison avec un asservisseur électronique RF 4 ce qui permet une alimentation progressive du four. La montée linéaire en température est assurée par un programmeur,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

Deux entegistresseurs, l'un à courbe continue (type NST) l'autre par points (type NSK) équipés d'amplificateurs ELNIK à méthode de compensation LINDECK - ROTHE permettent d'obtenir directement les courbes ΔT et T en fonction du temps.

ETUDES STATIQUES

Les essais statiques à température constante ont comme intérêt principal la possibilité de travailler sur de grosses quantités de substance : 400 à 800 mg. Ceci présente deux avantages primordiaux : obtenir suffisamment de produit pour des études ultérieures, deuxièmement déterminer les diverses étapes d'une réaction sous atmosphère de mauvaise conductibilité thermique où la thermogravimétrie est imprécise.

La figure 1 représente le schéma de l'appareil utilisé : en haut l'appareil pendant l'expérience ; R₁ fermé les robinets R₂, R₃ et R₄ permettent le passage du gaz ; en bas le tube laboratoire pendant la purge, R₂ fermé on fait le vide à l'intérieur, on ferme R₅ et l'on admet le gaz par R₂, la pression est vérifiée à l'aide d'un baromètre à mercure B. Cet appareil permet de purger rapidement et d'introduire ou de retirer le tube laboratoire sans arrêter le chauffage du four.



Etude à température constante
schéma de l'appareil



Fig. 1

D I F F R A C T I O N X

Le générateur de rayons X est un Kristalloflex 4 SIEMENS d'une puissance de 1300 W avec une stabilité supérieure à 0,3 %.

Identification des phases

L'échantillon, finement broyé au mortier d'agate, est placé sur son support entre deux bandes de ruban adhésif.

Les diagrammes 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 ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$).

Détermination précise des paramètres

L'échantillon est placé dans une aiguille creuse en verre de LINDEMANN.

Le film, placé dans une enveloppe en aluminium qui réduit la fluorescence, est monté asymétriquement dans une chambre de grand diamètre SIEMENS.

Cette méthode de DEBYE-SCHERRER est appliquée à l'étude des oxydes cubiques à faces centrées, en observant les raies aux grands angles. On construit les courbes $a = f(\cos^2 \theta)$ et l'on extrapole, suivant la technique de BRADLEY et JAY (9), pour $\cos^2 \theta = 0$.

Diffraction X à haute température.

Nous avons adapté une chambre haute température au goniomètre SIEMENS. Une régulation et programmation de température permet des montées linéaires comprises entre 600 et 30°/h. avec possibilité d'arrêt sur un palier prédéterminé entre 20 et 1500°C. L'écart maximum de température au cours de la programmation ne dépasse jamais plus ou moins 2°.

La technique de mesure pour suivre l'évolution de la transformation et pour en définir la température consiste, en cours de chauffage, à balayer par le compteur un certain angle du goniomètre, angle dans lequel se trouvent les raies les plus intenses du produit qui disparaît et de celui qui doit apparaître. La variation angulaire doit être choisie la plus petite possible afin d'augmenter le nombre d'aller et retour dans l'unité de temps.

MESURES MAGNETIQUES

L'appareil consiste en un électro-aimant BEAUDOIN du type 107 alimenté par un redresseur fournissant un courant continu de 40 A sous 110 V. Une balance METTLER modèle H 16 d'une fidélité de $\pm 0,01$ mg. permet une mesure, suffisamment précise pour nos expériences, de la force exercée par le champ magnétique sur la substance.

La méthode expérimentale utilisée est celle de FARADAY : l'échantillon placé dans un champ magnétique non homogène est soumis à une force $f = m\chi H \frac{dH}{dx}$ avec m = masse de substance, χ = susceptibilité magnétique, H = champ magnétique et $\frac{dH}{dx}$ = gradient de champ dans la direction de la force.

On détermine le long de l'axe x la position pour laquelle la force est maximum, on la repère au moyen d'un cathétomètre et la valeur du produit $H \frac{dH}{dx}$ est calculée dans cette zone en employant une substance étalon : sel de Mohr, pyrophosphate de manganèse...

MESURES DES TENSIONS DE VAPEUR

Cette méthode complète les données des analyses thermogravimétrique et thermique différentielle dans l'étude des hydrates.

L'appareil utilisé a déjà fait l'objet d'une description (3). Il comporte un ballon, contenant le produit à étudier, surmonté d'un manomètre à mercure. Un jeu de robinets permet d'isoler ou de faire communiquer les diverses parties et de relier l'ensemble à une pompe à vide. Le récipient plonge dans un bain thermostaté au $1/10^\circ$ de degré, la partie de l'appareil non immergé est placée dans une enceinte en plastique transparent de température identique à celle du bain de l'eau.

Les lectures de dénivellation de mercure sont effectuées, après 24 heures afin que l'équilibre s'établisse, à l'aide d'un cathétomètre au $1/20^e$ de mm.

SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

Nous utilisons le spectrographe PERKIN-~~SIMMER~~ modèle 21 à double faisceau auquel est adapté un prisme en chlorure de sodium qui permet d'explorer la région de 2 à 15 μ .

L'échantillon est préparé par mise en suspension dans les huiles "Fluoroluble" pour l'intervalle 2 à 7,5 μ puis "Nujol" au-delà. Après une bonne homogénéisation, le mélange est disposé entre deux lames de chlorure de sodium dont l'écartement est réglé par des cales en plomb.

METHODES ANALYTIQUES

DOSAGE DE L'URANIUM

Dans les cas où l'uranium apparaît sous forme de sulfates, d'oxydes ou de sulfures la méthode de choix est la transformation du composé à analyser en oxyde U_3O_8 . Il est cependant nécessaire d'effectuer la calcination à l'air en deux étapes : d'abord à $1000^\circ C$, puis à $850^\circ C$ jusqu'à poids constant (10).

L'uranium à la valence 4 est dosé par réoxydation en uranium 6, en milieu 25 % H_2SO_4 concentré et 25 % H_3PO_4 concentré, par une solution titrée de bichromate de potassium. On utilise la diphénylamine comme indicateur : quelques gouttes de sulfate ferrique sont nécessaires pour catalyser son oxydation.

Pour les uranates, après dissolution dans l'acide nitrique 2 N, les ions UO_2^{2+} sont précipités quantitativement à l'état de diuranate d'ammonium. L'uranium est dosé par calcination du précipité en oxyde U_3O_8 .

DOSAGE DU SOUFRE

Le soufre est dosé sous forme d'ions sulfuriques, directement dans le cas des sulfates, après oxydation par le brome et l'acide nitrique pour les sulfures.

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 %. Après un doux chauffage pendant une douzaine d'heures le précipité est filtré, lavé à l'eau bouillante et calciné à $800^\circ C$.

CHAPITRE II

LE SULFATE D'URANYLE

HYDRATES

ETUDE DU SEL ANHYDRE

HYDRATES DU SULFATE D'URANYLE

La plupart des travaux publiés sur le sulfate d'uranyle concernent surtout les propriétés des solutions du fait de leur utilisation possible dans les réacteurs nucléaires homogènes. La préparation du sulfate cristallisé s'effectue généralement à partir des oxydes d'uranium par attaque à l'acide sulfurique, si les oxydes de départ sont UO_2 ou U_3O_8 il est nécessaire de les transformer au préalable en UO_3 par l'acide nitrique. Après disparition de l'oxyde la solution est évaporée puis mise à cristalliser : c'est ainsi qu'ARFEDSON a isolé en 1824 le trihydrate $UO_2SO_4 \cdot 3 H_2O$ (11) (12).

COLANI (13) en 1928 obtint en milieu sulfurique le trihydrate et le dihydrate sans exclure la présence du monohydrate signalé par LESCOEUR (14) et confirmé ensuite par SECOY (15).

En dehors de sa préparation le trihydrate a fait l'objet d'études cristallographiques : d'après SCHULTZ-SELLACK (16), STARITZKY et TRUITT (17), GORDON et DENISOV (18) il cristallise dans le système monoclinique, alors que TRAILL (19) le trouve orthorhombique.

LEVSHIN et SHERMET'EV (20) puis GORDON et DENISOV (18) signalent deux formes de cristaux de $UO_2SO_4 \cdot 3 H_2O$.

En 1960 NOTZ (21) par analyse thermogravimétrique et A.T.D. indique l'existence des hydrates à 3, 2 et 1 H_2O et observe aux rayons X un deuxième trihydrate sans pouvoir toutefois en indiquer la provenance.

DUNAIEVA et IPPOLITOVA (22) suivent par les mêmes méthodes la déshydratation du trihydrate en sel anhydre et constatent l'existence intermédiaire d'un nouvel hydrate : l'hémitrihydrate.

Les résultats contradictoires relevés dans la littérature rendent nécessaire un examen plus approfondi des hydrates du sulfate d'uranyle avant d'aborder l'étude du sel anhydre.

PREPARATIONS

Le sulfate d'uranyle est préparé par chauffage vers 50°C d'une solution 4 N d'acide sulfurique contenant du trioxyde d'uranium pulvérisé en proportions stoechiométriques. Après disparition du trioxyde nous avons mené la cristallisation suivant deux modes opératoires différents (23).

Dans le premier, la solution est concentrée à la température de 40°C jusqu'à consistance sirupeuse puis mise à cristalliser. Des agglomérats de cristaux jaunes apparaissent au bout de 2 à 3 jours. Il faut éviter d'attendre une cristallisation totale pour des raisons qui seront développées à la fin de ce chapitre. Les cristaux sont essorés rapidement et broyés. L'analyse indique que tout l'uranium est bien au degré d'oxydation 6+. Ces résultats, rassemblés dans le tableau ci-dessous, montrent qu'il s'agit du tétrahydrate : $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, non encore signalé.

	% Théorique	% Trouvé
U^{6+}	54,33	54,25
SO_4^{2-}	21,92	22,05
H_2O	16,44	16,40 calculé par différence.

Un spectre de rayons X (tableau n°2) permet de le caractériser. La recristallisation menée dans les mêmes conditions conduit au même hydrate.

Dans le deuxième mode opératoire la concentration est moins poussée. A température ambiante, la solution abandonnée, à l'air sec, laisse au bout de quelque temps, déposer de petits cristaux jaunes dont le nombre croît très rapidement. Pour éviter leur évolution il est nécessaire d'en effectuer immédiatement l'analyse chimique et cristallographique. Le dosage montre que tout l'uranium est bien au degré d'oxydation 6+. Les résultats rassemblés dans le tableau ci-dessous indiquent qu'il s'agit de l'hémihydrate $2 \text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, non encore signalé.

	% Théorique	% Trouvé
U^{6+}	55,47	55,40
SO_4^{2-}	22,38	22,45
H_2O	14,68	14,70 calculé par différence.

Son diagramme de diffraction X (tableau n° 5) permet de l'identifier.

Les différences observées ont permis de classer ces deux sels chacun en tête d'une série que nous appellerons A pour $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et B pour $2 \text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.

La déshydratation a été suivie simultanément par thermogravimétrie et par analyse thermique différentielle. Les résultats sont confirmés par les mesures de tension de vapeur, de réhydratation et par examen radiocristallographique.

Decomposition thermique du tétrahydrate.

La superposition des courbes thermopondérales et d'A.T.D. nécessite ces programmes de chauffe identiques. Les courbes tracées pour une montée linéaire de 50°/h sous un courant d'azote sec et désoxygéné sont reportées sur la figure 2.

Une étude sur la stabilité du tétrahydrate a montré qu'il évoluait à l'air ambiant par perte d'eau dès la température ordinaire. Le phénomène se retrouve en thermogravimétrie (courbe 1), le palier AB correspondant à $UO_2SO_4 \cdot 4 H_2O$ n'est pas une horizontale parfaite. A partir de 60°C, il y a dégradation, et la courbe présente deux paliers très nets : l'un CD de 80 à 120°C, l'autre FG au-delà de 330°C. Les pertes successives de 1 et 3 molécules d'eau indiquent l'existence du trihydrate A au premier palier et du sel anhydre au second. L'analyse chimique confirme ce résultat.

L'examen cristallographique donne pour ces deux corps des clichés de poudre (tableau n° 3 pour le trihydrate A, tableau n° 8 pour le sel anhydre) respectivement identiques à ceux indiqués par TRAILL (19) pour $UO_2SO_4 \cdot 3 H_2O$ et par NOTZ (21) pour UO_2SO_4 .

Le point anguleux E révèle l'existence du monohydrate $UO_2SO_4 \cdot 1 H_2O$ A, cependant il est difficile d'en établir le diagramme de diffraction X après trempe de l'échantillon. En améliorant les conditions d'équilibre : atmosphère humide, température constante, préparation de l'échantillon dans une boîte à gants parfaitement desséchée, le composé E est toujours plus ou moins amorphe si bien que le spectre de poudre est mauvais. Le spectre X (tableau n° 4) n'a pu être obtenu convenablement que par réhydratation contrôlée du sel anhydre.

La courbe 2 d'analyse thermique différentielle présente trois phénomènes endothermiques bc, de, ef, qu'il faut attribuer aux transformations successives :

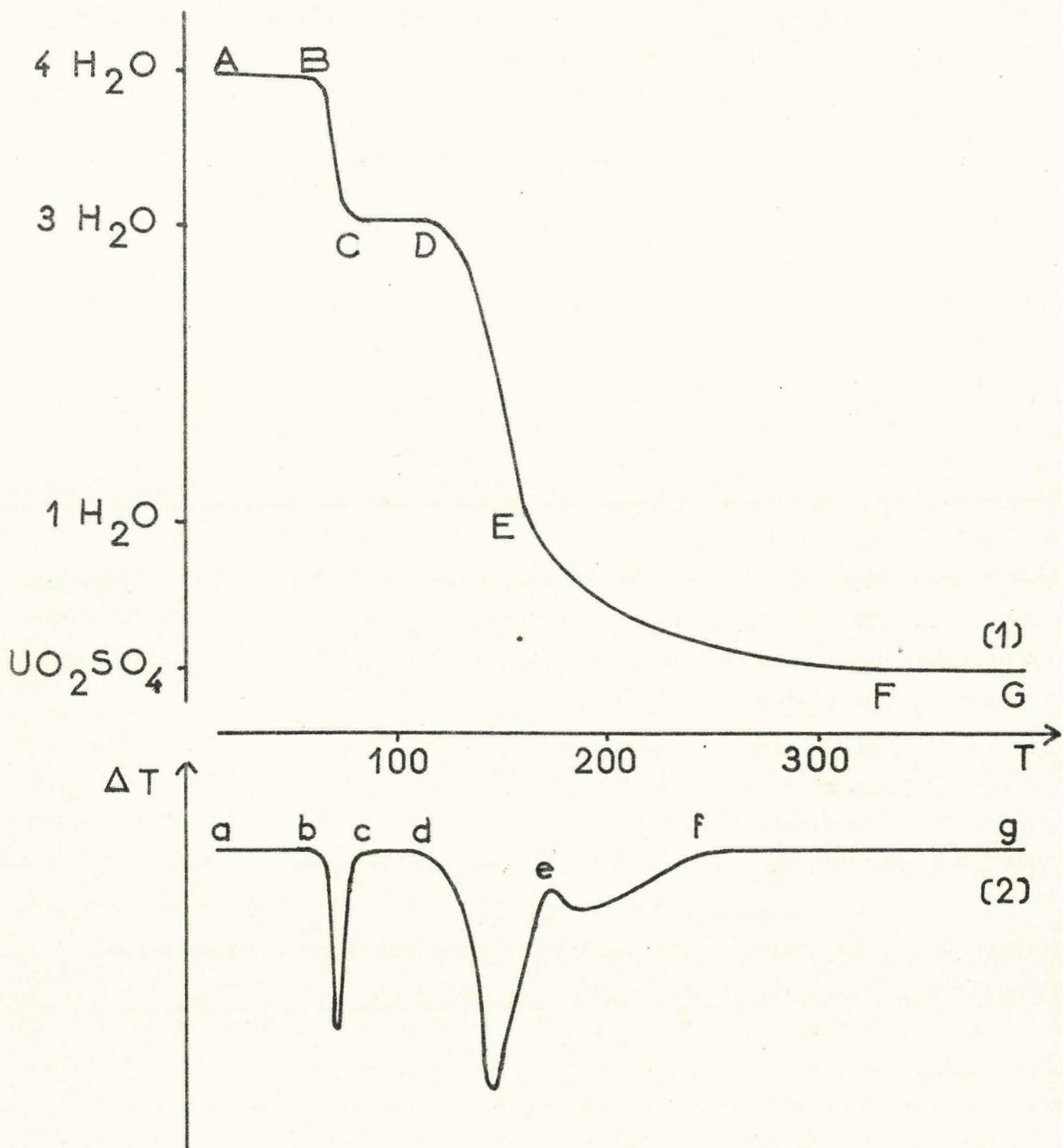
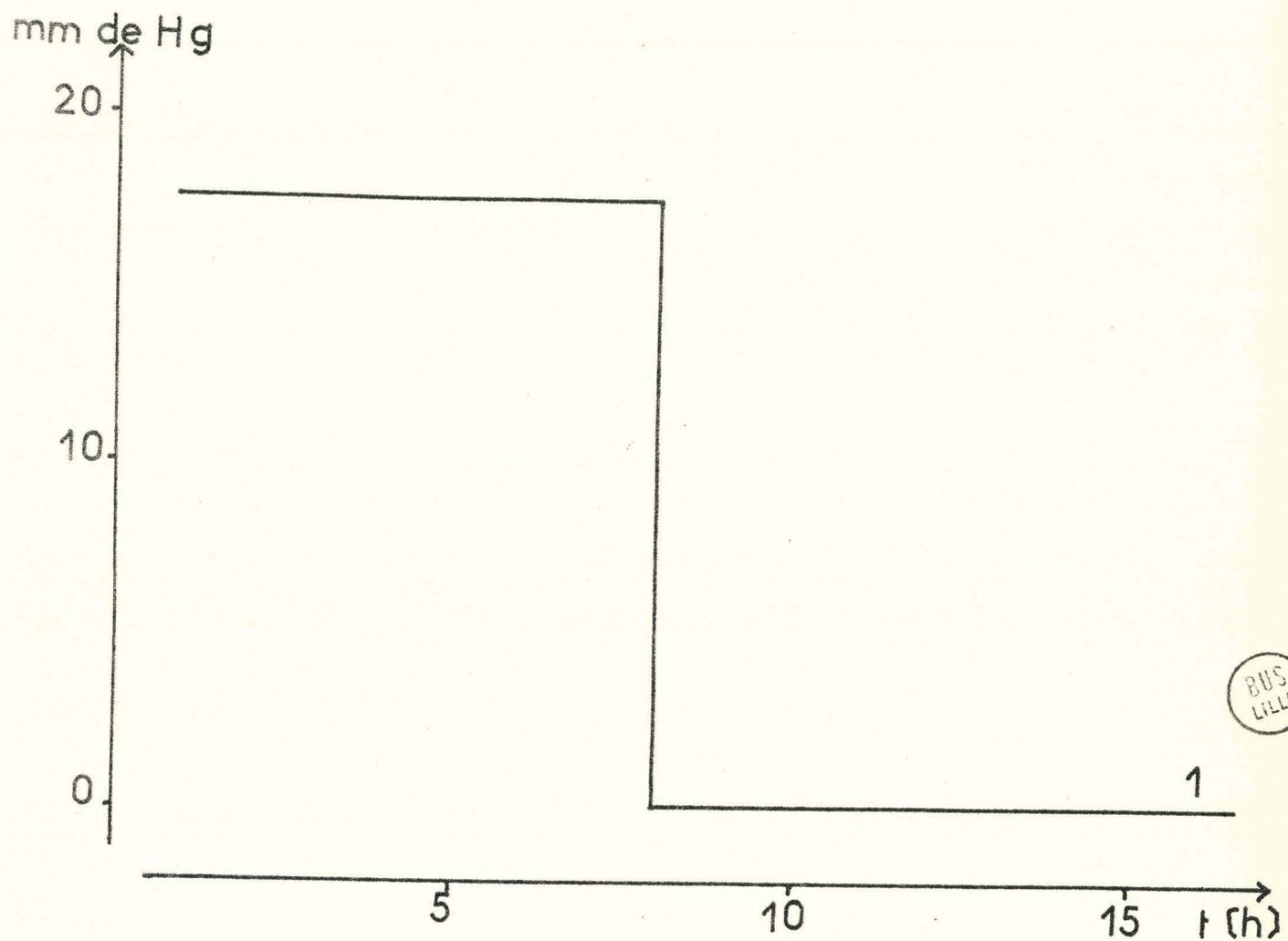
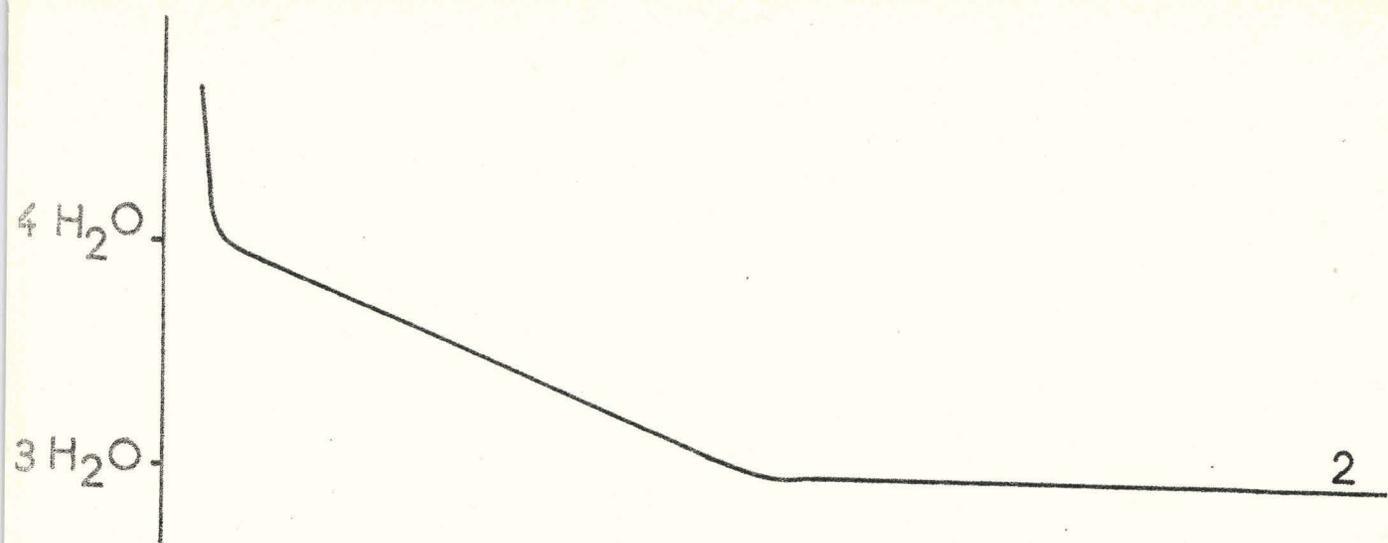


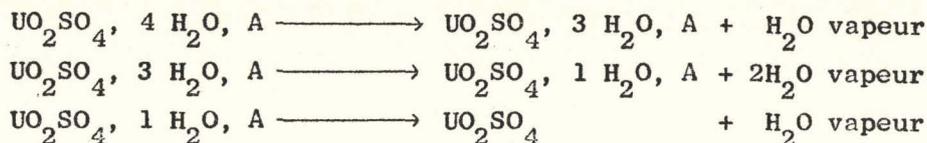
Fig. 2 Sulfate d'uranyle tétrahydraté : décomposition thermique.





BUS
LILLE

Fig 3 Filiation dans la série A : tensions de vapeur à 25°C.



Mesures des tensions de vapeur.

Si une étude sous atmosphère humide avec un programme de chauffe extrêmement lent permet d'approcher les conditions d'équilibre, les seules valables à notre avis, nous sommes loin encore d'être dans ce cas idéal. Il est en effet nécessaire qu'à chaque étape de la déshydratation la pression de vapeur d'eau qui règne au-dessus d'un hydrate soit égale à la tension de dissociation de cet hydrate : d'où l'intérêt des mesures de tension de vapeur.

Cette méthode de mesure des degrés d'hydratation est sûre et précise, néanmoins très délicate et requiert une certaine habitude pour obtenir des résultats reproductibles.

L'appareil décrit dans le premier chapitre permet d'apprécier des variations de tension de l'ordre de 1/10 mm. de mercure.

Le poids de tétrahydrate doit être approximativement de 2,5 g. pour que le départ d'une molécule d'eau corresponde à une perte d'environ 100 mg. Le dosage et la courbe d'analyse thermopondérale effectués au début et à la fin de l'expérience permettent de confirmer les pertes de poids enregistrées.

La figure 3 représente les deux courbes : variation de tension de vapeur (courbe 1) et variation de masse (courbe 2) en fonction du temps de pompage pour une température constante de $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Le départ d'eau libre est extrêmement rapide et la pression baisse brutalement pour se stabiliser à la tension de l'hydrate de départ. Celle-ci reste constante jusqu'à la disparition totale de cet hydrate, le composé alors obtenu est le trihydrate A. Le dosage du produit final et la courbe de masse confirment le degré d'hydratation 4 pour le sel supérieur.

Les tensions en mm. de mercure pour les deux hydrates supérieurs de la série A, sont données ci-dessous, pour la température de $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Degré d'hydratation	:	4	:	3

Tension (en mm. de Hg)	:	17,7	:	0,2
	:		:	

La stabilité du trihydrate A rend impossible l'étude des hydrates inférieurs par la mesure des tensions de vapeur à l'aide de notre appareil, pas assez précis pour mesurer des tensions très faibles.

F I L I A T I O N D A N S L A S E R I E B

Afin d'établir des bases de comparaison la déshydratation de l'hémiheptahydrate B a été suivie en respectant les conditions expérimentales utilisées pour la série A.

La figure 4 représente la courbe de variation de masse d'une solution saturée de sulfate d'uranyle sous atmosphère sèche à température constante de 20°C. Dans ces conditions le composé du palier final CD est stable et correspond au trihydrate B comme l'indique l'analyse chimique :

	% Théorique	% Trouvé
U ⁶⁺	56,66	56,60
SO ₄ ²⁻	22,86	22,95
H ₂ O	12,86	12,85 calculé par différence.

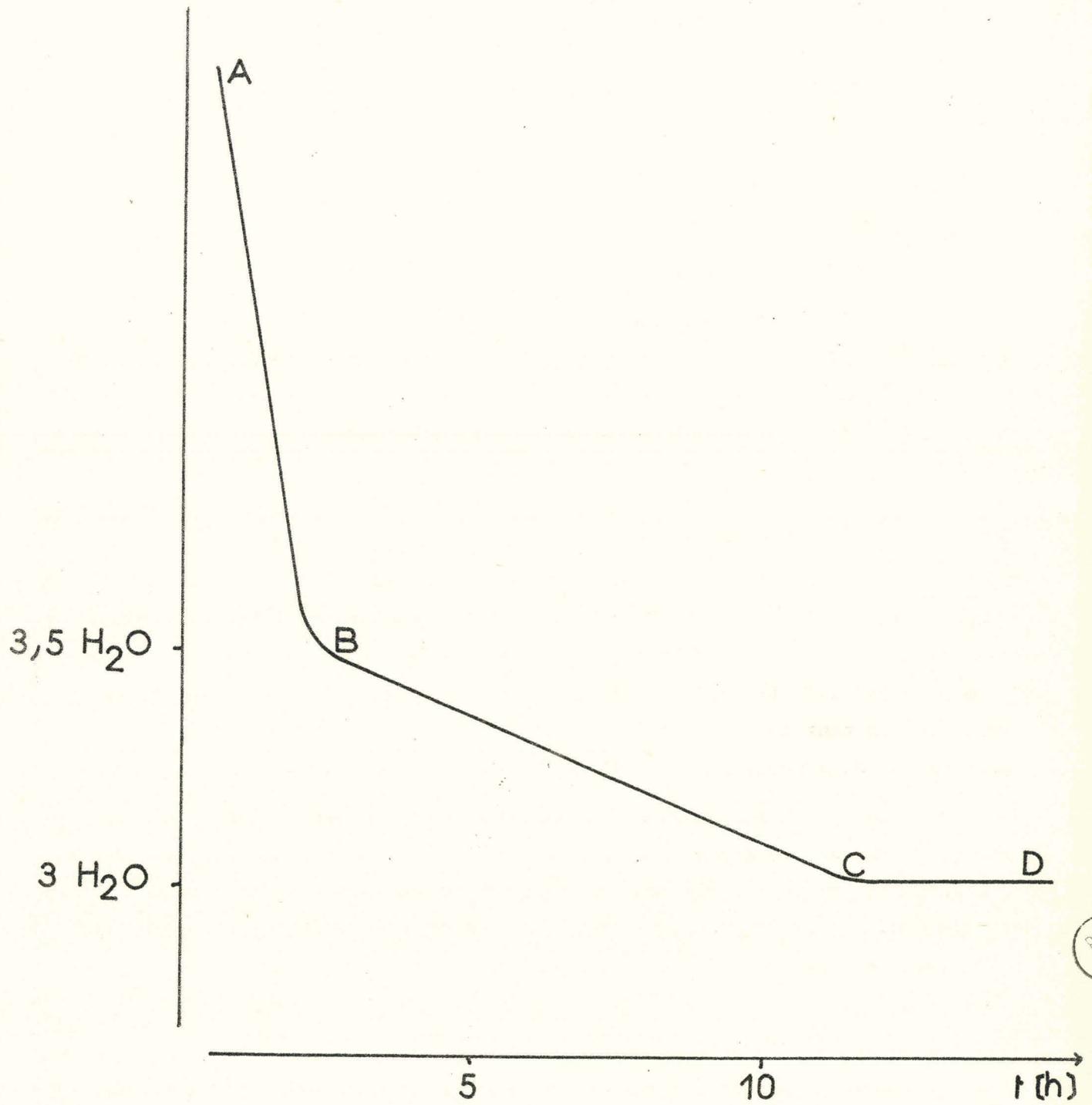
Cet hydrate a été observé par NOTZ (21) qui n'a pu indiquer sa préparation. Il faut tout de suite signaler qu'il est différent du trihydrate A puisque les deux spectres X de poudre ne sont pas identiques.

La partie BC correspond à la perte d'une molécule d'eau pour deux atomes d'uranium. Le dosage confirme l'existence en B de l'hémiheptahydrate B. L'examen aux rayons X donne pour ces deux corps des spectres de poudre (tableau n° 5 pour 2 UO₂SO₄ · 7 H₂O, B, tableau n° 6 pour UO₂SO₄ · 3 H₂O, B) qui permettent de les caractériser.

Décomposition thermique de l'hémiheptahydrate B

Les courbes d'analyse thermopondérale et thermique différentielle tracées pour un même programme de chauffe de 50°/h. sous courant d'azote sec et désoxygéné sont représentées sur la figure 5.

La courbe thermogravimétrique (courbe 1) présente trois paliers bien nets : BC de 50 à 80°C, DE de 120 à 150°C et FG au-delà de 280°C. Les pertes



BUS
LILLE

Fig. 4 Filiation dans la série B.

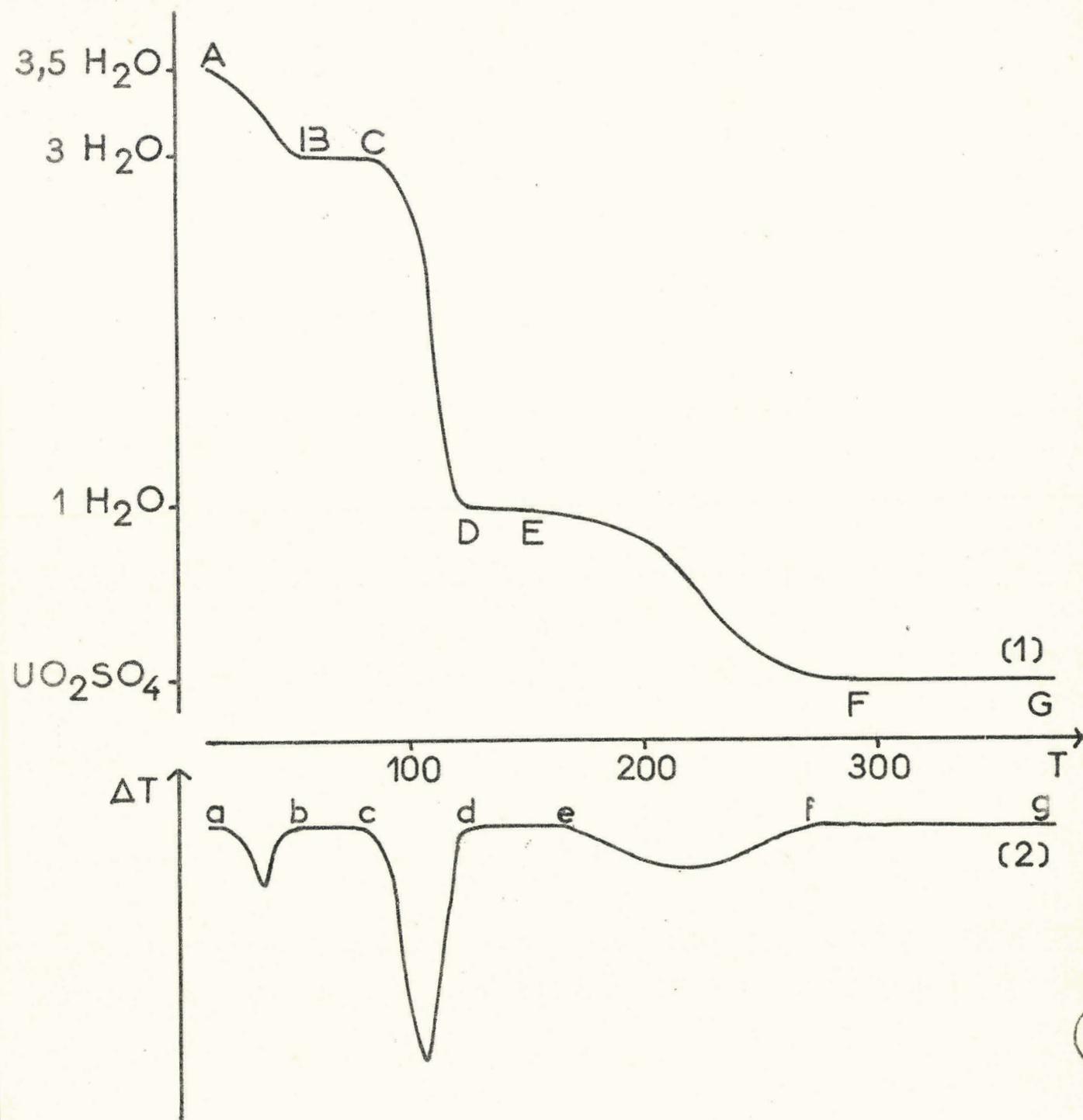


Fig.5 Hémiheptahydrate du sulfate d'uranyle : décomposition thermique.

successives de 1/2, 2 et 1 molécules d'eau caractérisent l'existence du trihydrate B, du monohydrate B et du sel anhydre. L'analyse chimique confirme ces résultats.

Le cliché de rayons X du sel anhydre est identique à celui du sel final de la déshydratation de la série A (tableau n° 8) les spectres du trihydrate B (tableau n° 6) et du monohydrate B (tableau n° 7) sont différents de ceux du trihydrate A et du monohydrate A.

Sur la courbe d'A.T.D. (courbe 2) le passage de l'hémiheptahydrate B au trihydrate B correspond au phénomène endothermique a - b. Le pic d - e marque la déshydratation du trihydrate B en monohydrate B. La réaction endothermique : $UO_2SO_4 \cdot 1 H_2O, B \longrightarrow UO_2SO_4 + H_2O$ vapeur, se traduisant par le pic e - f.

Mesures des tensions de vapeur.

Dans le but de nous rapprocher des véritables conditions d'équilibre, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, il a été intéressant de procéder à des mesures de tension de vapeur à partir d'une solution saturée de sulfate d'uranyle.

La figure 6 représente les deux courbes : variation de tension de vapeur (1) et variation de masse (2) tracées en fonction du temps de pompage pour une température constante de $25 \pm 0,1^\circ C$. Le palier AB correspondant à l'équilibre entre la solution saturée et le sel le plus hydraté est conservé jusqu'à disparition complète de l'eau libre c'est-à-dire jusqu'à la formation totale de l'hémiheptahydrate B que le palier B'C caractérise. La nouvelle chute de tension indique le passage au trihydrate B qui, stable à la température ambiante, peut être dosé avec précision. Ceci permet en se référant à la courbe de masse de confirmer le degré d'hydratation 3,5 pour le sel du deuxième palier.

Les tensions en mm. de mercure pour la solution saturée et les deux hydrates supérieurs de la série B sont données ci-dessous pour la température de $25 \pm 0,1^\circ C$.

Degré d'hydratation	:	Sol. saturée	:	3,5	:	3

Tension (en mm. de Hg.)	:	18,6	:	10,0	:	0,1
	:		:		:	

REHYDRATION

Il est logique de compléter l'examen d'une déshydratation par celle de la réhydratation du sel anhydre. Cette fixation d'eau est d'autant plus facile que le sel anhydre a été maintenu moins longtemps à 500°C. L'étude a été suivie à la thermobalance sous courant d'azote saturé de vapeur d'eau à la température de 20°C.

Ce sont les hydrates de la série A qui se forment, l'existence du monohydrate A est moins bien marquée que celle du trihydrate A et fait important, le tétrahydrate A ne peut s'obtenir pur. En effet chaque grain de $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, A s'hydratant en surface donne $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, A beaucoup plus compact qui ralentit la diffusion de l'eau vers l'intérieur. Un sel de degré d'hydratation brut $4,5 \text{H}_2\text{O}$ n'est, après examen cristallographique, qu'un mélange de trihydrate A, de tétrahydrate A et d'eau absorbée.

Si l'expérience est poursuivie l'eau libre peut former en surface une solution saturée de sulfate d'uranyle qui, par arrêt de la réhydratation, donne naissance à l'hémiheptahydrate de la série B.

Signalons cependant que c'est en suivant la réhydratation par examen radiocristallographique que nous avons pu obtenir le cliché X du monohydrate A. Mais il est très difficile d'avoir uniquement le spectre du monohydrate suivant le stade de la réhydratation les raies principales du sel anhydre subsistent ou celles du trihydrate A apparaissent.

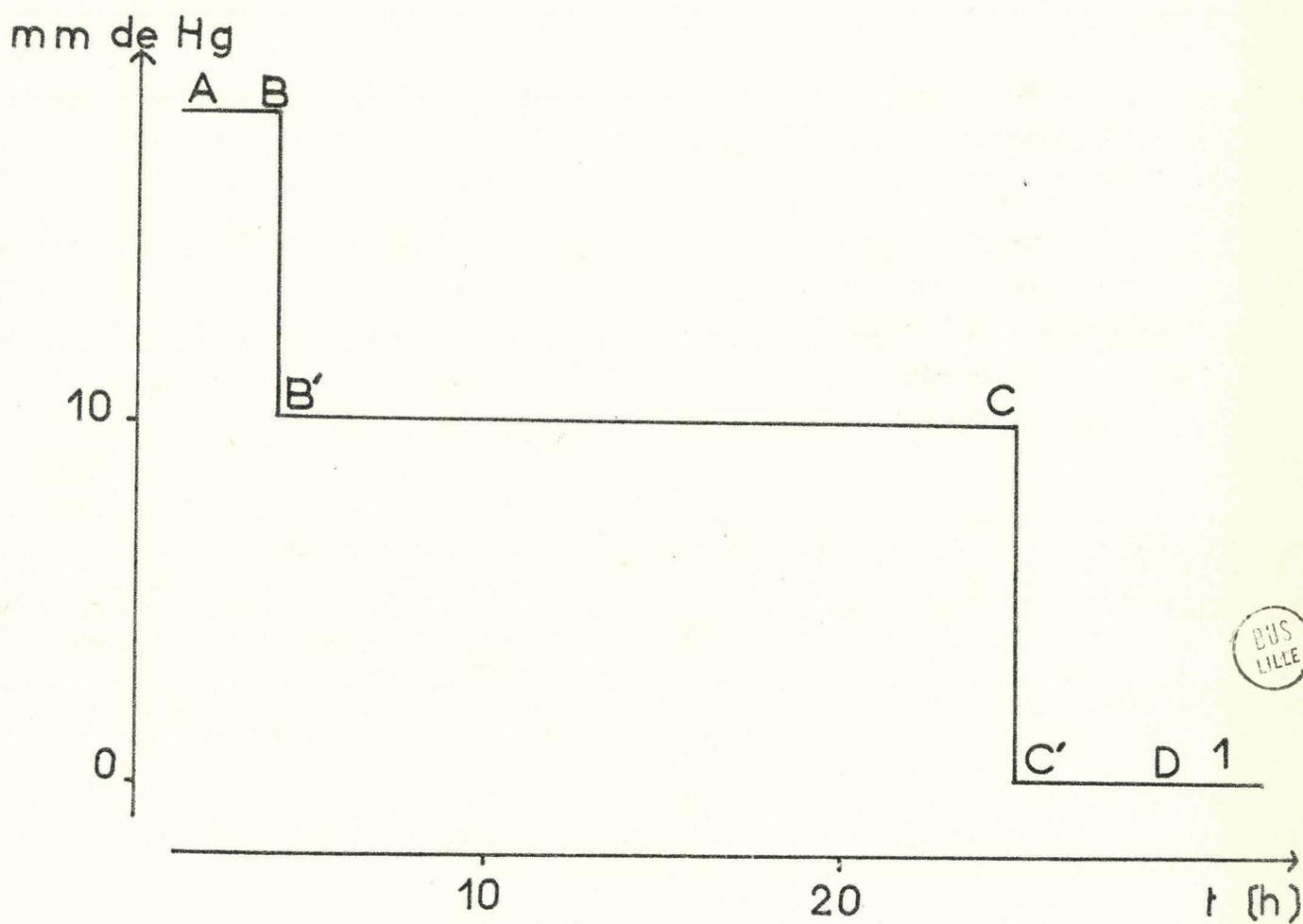
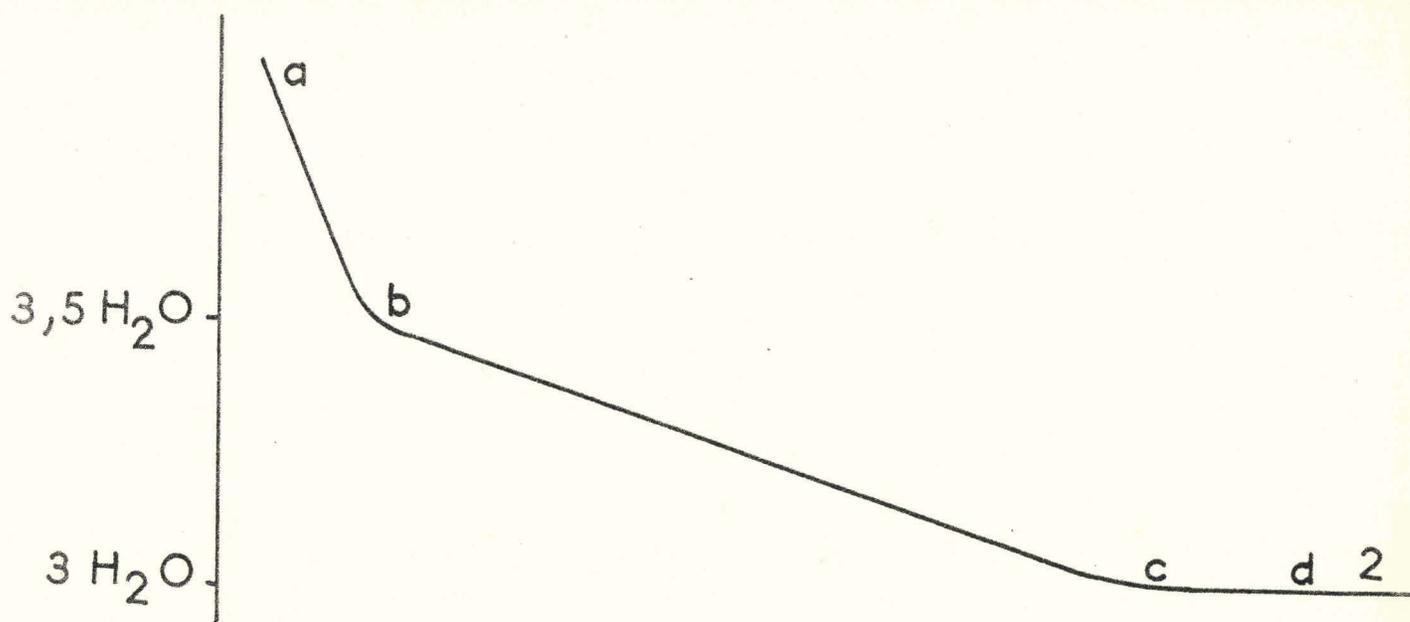
RESUME

L'étude de la déshydratation fait apparaître deux séries d'hydrates complètement différentes, le seul point commun étant le sel anhydre. Chaque hydrate est caractérisé par son domaine de stabilité, sa tension de vapeur et son spectre de diffraction X.

La déshydratation est simple lorsque le point de départ est un hydrate pur, aucun passage d'une série à l'autre n'étant possible au cours de la déshydratation. Nous avons ainsi :

Série A : $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$; UO_2SO_4

Série B : $2 \text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$; UO_2SO_4



BUS
LILLE

Fig. 6 Filiation dans la série B : tensions de vapeur à 25°C.

Si la méthode de préparation indiquée pour l'hémiheptahydrate B conduit uniquement à ce sel, à condition encore de rester à température ordinaire, la préparation du tétrahydrate A est plus délicate. En effet une cristallisation lente conduit généralement à un mélange si certaines précautions ne sont pas prises : le tétrahydrate A cristallise mais n'étant pas stable à la température ordinaire il perd de l'eau pour donner le trihydrate A. A la surface des cristaux ainsi formés la solution saturée conduit par évaporation à l'hémiheptahydrate B qui, instable, donne le trihydrate B d'où la présence des quatre sels décelables aux rayons X.

La figure 7 représente la courbe d'analyse thermogravimétrique d'un tel mélange, c'est la superposition des courbes de décomposition thermique du tétrahydrate A et de l'hémiheptahydrate B. L'examen d'une telle courbe pourrait faire penser à l'existence d'hydrates tels que le 2 ou 0,5 H₂O, les résultats pouvant d'ailleurs être reproductibles si la préparation du mélange est effectuée de la même manière.

Nous pensons aussi expliquer les divers degrés d'hydratation trouvés dans les travaux antérieurs : 3,5 pour DUNN (24) dont le cliché de rayons X est la superposition des spectres du tétrahydrate A et du trihydrate A ; 2 pour NOTZ (21) et 1,5 pour DUNAeva et IPPOLITOVA (22) qui sont vraisemblablement dus à un mélange en proportions différentes des deux trihydrates en cours de décomposition enfin le 0,5 dû aux deux monohydrates de stabilité dissemblable.

Par prise en masse de la solution c'est toujours UO₂SO₄, 3 H₂O, A qui apparaît, une évaporation à une température supérieure à 40°C conduisant exclusivement au trihydrate de la série A, le tétrahydrate étant instable dans ces conditions. Ceci explique pourquoi le sel du commerce est uniquement du trihydrate A.

ETUDE INFRAROUGE.

PICKERING (25) dans l'examen du diagramme SO₃-H₂O a mis en évidence les divers acides sulfuriques et en particulier l'acide mésosulfurique SO₃, 2 H₂O (H₄SO₅). DUVAL (26) a montré dans une étude infrarouge sur certains sulfates monohydratés qu'il fallait en réalité considérer ces sels, non pas comme des monohydrates, mais comme des mésosulfates, sels de l'acide mésosulfurique H₄SO₅. En se basant sur ces résultats nous avons entrepris de définir la véritable forme des deux monohydrates du sulfate d'uranyle.

Etude Théorique.

Du point de vue théorique la molécule d'eau est assimilée à un vibreur non linéaire du type AX_2 à 3 masses vibrantes. Celui-ci présente 3 vibrations fondamentales de fréquences (d'après HERZBERG) :

- la vibration antisymétrique ν_a à 3756 cm.^{-1}
- la vibration symétrique ν_b à 3657 cm.^{-1}
- la vibration de déformation ν_d à 1595 cm.^{-1}

En général ν_a et ν_b sont peu séparées si bien qu'il est courant de dire que le spectre I.R. de l'eau de cristallisation est formé des 2 bandes à 3 et 6 μ .

Le spectre d'un composé renfermant des groupes oxydriles présente 3 bandes :

- l'une caractérise les ions OH^- libres ou "monomères" à 3700 cm.^{-1}
- les 2 autres à 3500 et 3300 cm.^{-1} traduisent la présence d'oxydriles associés par une ou plusieurs liaisons d'hydrogène.

Théoriquement (27) l'ion SO_4^{2-} doit présenter 9 modes de vibration :

- une vibration symétrique ν_s
- une vibration de déformation symétrique ν_d double
- une vibration de valence ν_v triple.
- une vibration de déformation ν_3 triple.

ν_s et ν_d sont inactives dans l'infrarouge à cause de leur symétrie, l'apparition de leurs bandes d'absorption dans la plupart des composés laisse supposer la déformation du tétraèdre SO_4^{2-} .

Les études d'absorption infrarouge relatives à l'ion UO_2^{2+} sont très nombreuses (28 à 35). L'ion uranyle est en général assimilé à un vibreur linéaire du type AX_2 par les différents auteurs. Il possède donc trois vibrations fondamentales :

- ν_a entre 920 et 960 cm.^{-1}
- ν_s entre 830 et 890 cm.^{-1}
- ν_d à 210 cm.^{-1}

La vibration ν_s est inactive dans l'infrarouge si l'ion est linéaire, son observation dans certains cas laisse supposer une structure légèrement angulaire, toutefois son intensité reste faible. LUCAS (38) admettant que les vibrations

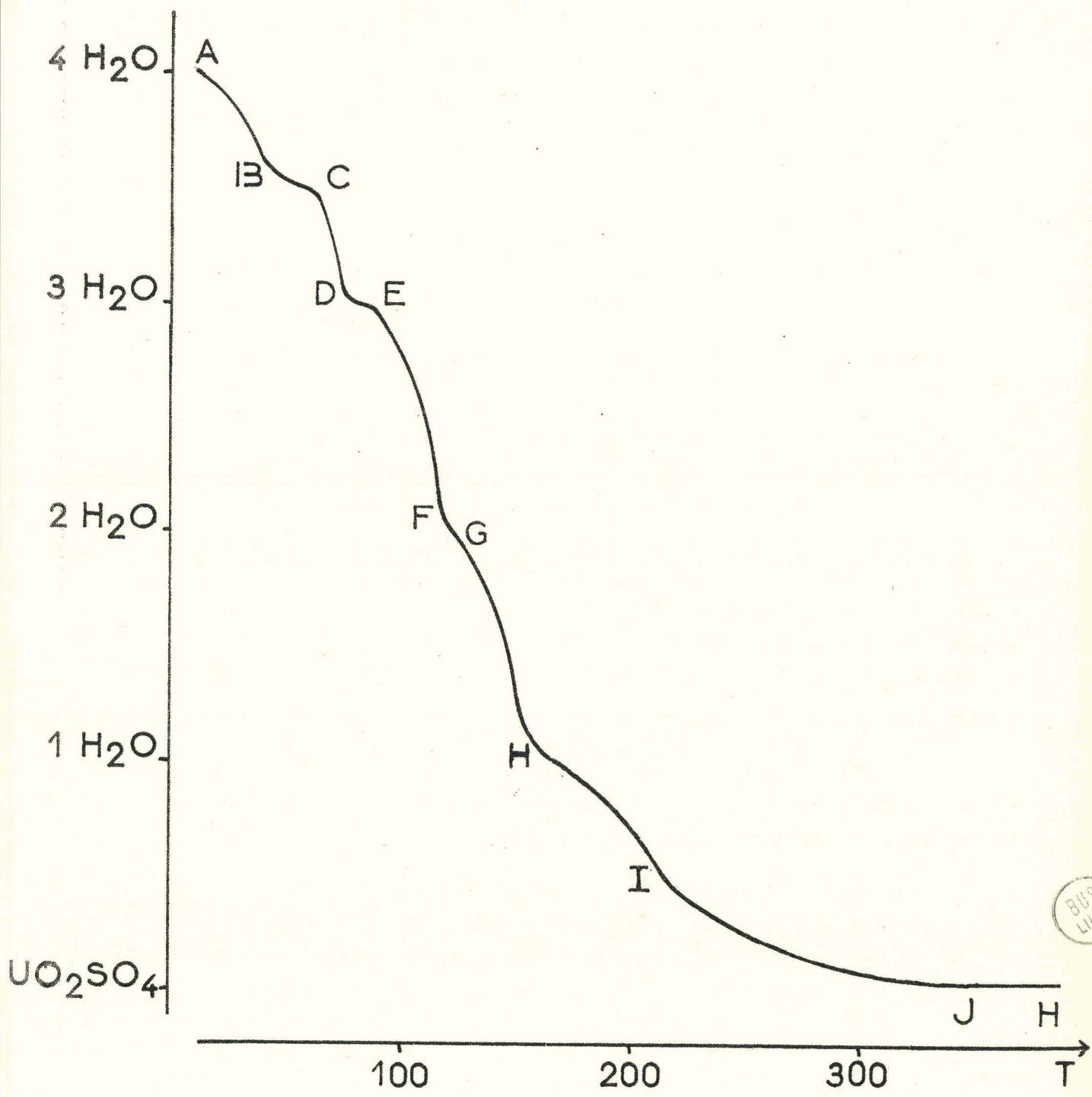


Fig. 7

sont harmoniques et que f est la constante de la force élastique dans la direction de la liaison $U - O$ (m_u et m_o étant les masses atomiques respectives de l'uranium et de l'oxygène) formule les fréquences :

$$\nu = \sqrt{\frac{f}{m_o}} \quad \nu_a = \sqrt{f_o \left(1 + \frac{2 m_o}{m_u}\right)} = \nu_s \sqrt{1 + 2 \frac{m_o}{m_u}}$$

d'où la relation $r = \frac{\nu_a}{\nu_s} = 1,07$.

Etude expérimentale.

Afin d'éviter la réhydratation des monohydrates et du sel anhydre pendant la préparation des échantillons il est nécessaire d'opérer dans une boîte à gants desséchée par de l'anhydride phosphorique. Le tableau n°1 rassemble les fréquences d'absorption (en cm^{-1}) des divers hydrates et du sel anhydre.

La figure 8 reproduit les spectres des deux monohydrates du sulfate d'uranyle et celui du mésosulfate de cuivre CuH_2SO_5 pour permettre la comparaison.

Interprétation.

L'étude infrarouge ne nous a pas permis de différencier les deux séries d'hydrates.

Les 6 hydrates possèdent dans leur spectre les deux bandes caractéristiques de l'eau à 3 et 6μ ce qui exclut toute possibilité d'une forme mésosulfurique pour les deux monohydrates qu'il faut donc écrire en faisant apparaître les molécules d'eau d'hydratation $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, A et $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 1 \text{H}_2\text{O}$, B.

Les 7 sels possèdent les fréquences fondamentales de l'ion sulfate ; la vibration asymétrique ν_a de l'ion UO_2^{2+} est toujours comprise entre 920 et 945 cm^{-1} ce qui est en parfait accord avec les travaux antérieurs.

La vibration symétrique ν_s de UO_2^{2+} , théoriquement interdite, se trouve dans le cas des hydrates entre 850 et 860 cm^{-1} mais comme l'a montré TRIDOT (29) pour le sulfate anhydre elle se dédouble à 825 et 795 cm^{-1} ce qui le caractérise. Cet éclatement de la bande ν_s pourrait être dû à l'influence du champ cristallin comme c'est le cas dans certains composés contenant le groupement UO_2^{2+} (36) Le rapport $r = \frac{\nu_a}{\nu_s}$ reste toujours égal à 1,09. L'observation de la vibration symétrique pourrait s'expliquer en tenant compte que :

- la maille fondamentale contient plusieurs sortes d'ions UO_2^{2+} . La seule

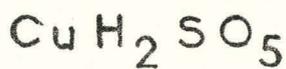
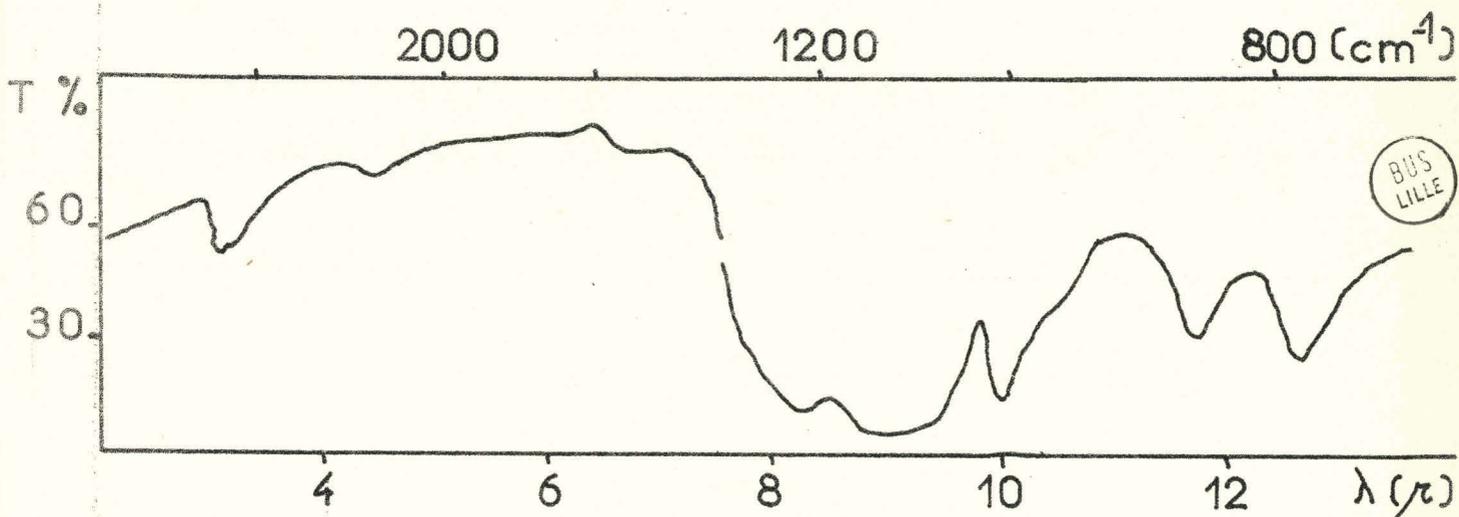
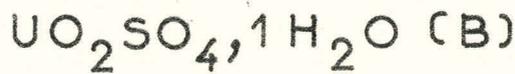
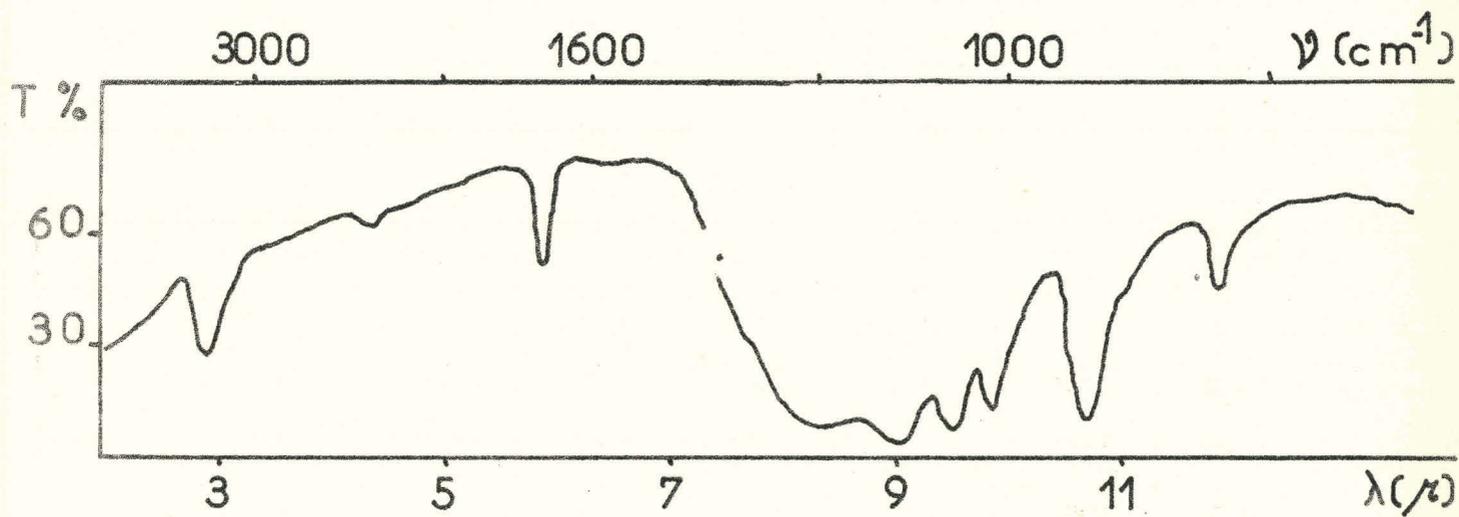
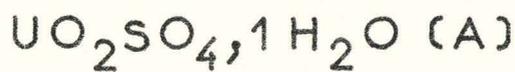
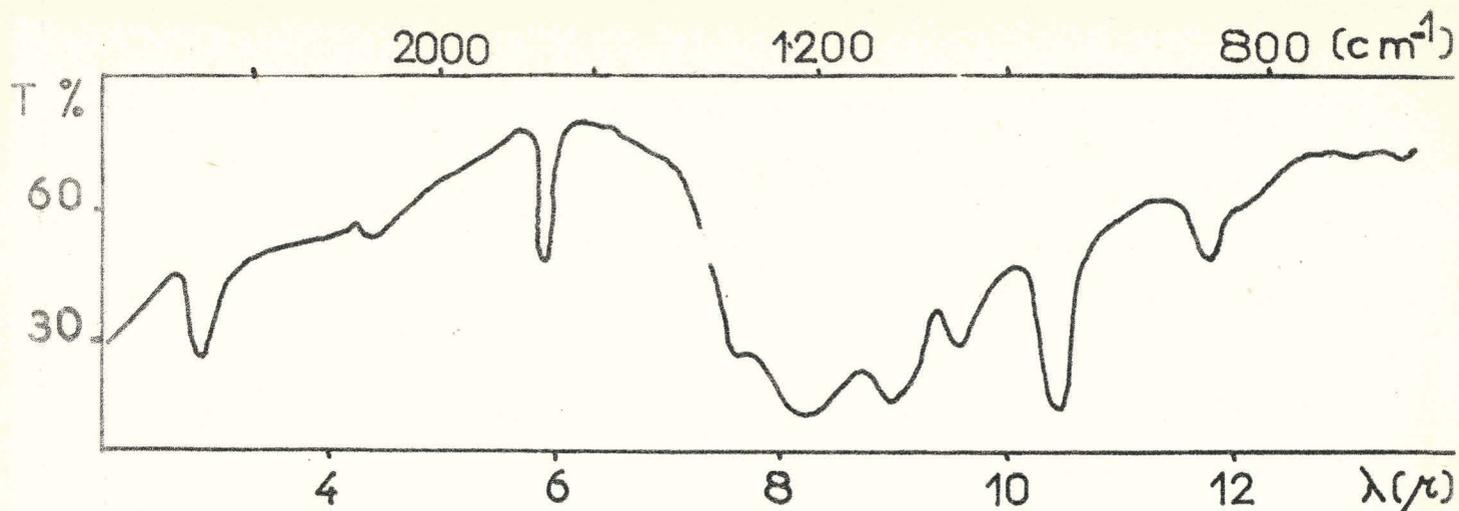
structure connue est celle du trihydrate A étudiée par TRAILL (19) qui l'indique orthorhombique avec 8 molécules par maille.

- l'ion UO_2^{2+} a une structure angulaire.

Il semble d'après les travaux antérieurs qu'il faille opter pour cette deuxième hypothèse.

Tableau n° 1

S E R I E A				S E R I E B		
4 H ₂ O	3 H ₂ O	1 H ₂ O	UO ₂ SO ₄	1 H ₂ O	3 H ₂ O	3,5 H ₂ O
3400	3400	3400		3400	3400	3400
2300	2300	2200	2275	2250	2300	2300
1635	1630	1610		1625	1635	1630
		1360	1350	1350		
1230	1200	1200	1180	1205	1200	1200
1130	1115	1110	1090	1120	1130	1130
1065	1050	1035	1045	1055	1050	1065
1015	1015			1015	1015	1015
	945		940	950		955
940	930	945	920	935	945	940
850	855	860	825	855	860	855
			795			



BUS
LILLE

Fig. 8

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Si la structure du trihydrate A a fait l'objet de nombreuses controverses (16 à 19) la littérature ne mentionne aucune autre étude cristallographique sur les hydrates. Il nous a donc paru intéressant de dépouiller les spectres des hydrates isolés.

Les clichés de poudre sont obtenus avec une chambre NONIUS, pour la radiation $K\alpha_1$ du cuivre. Dans le cas des monohydrates et du sel anhydre il est important de préparer les échantillons dans une boîte à gants desséchée par de l'anhydride phosphorique.

Les tableaux 2 - 3 - 4 - 5 - 6 - 7 et 8 rassemblent les résultats de l'examen des spectres des six hydrates isolés et du sel anhydre. Les raies sont repérées par leur angle et leur intensité relative calculée après passage du film au microdensitomètre.

Tableau n° 2

Diagramme de diffraction X du sulfate d'uranyle tétrahydraté (A)

θ	I/I_0	$d(\text{Å})$	θ	I/I_0	$d(\text{Å})$
4,02	10	10,98	14,87	15	3,00
5,60	80	7,89	15,25	10	2,928
6,69	15	6,61	15,39	5	2,902
7,49	100	5,90	15,82	20	2,824
8,79	50	5,04	16,02	25	2,790
8,91	55	4,97	16,39	25	2,729
9,12	100	4,86	16,55	25	2,704
9,75	20	4,55	16,81	5	2,666
10,32	25	4,30	17,18	30	2,607
10,93	5	4,06	17,30	45	2,589
11,40	5	3,90	17,84	5	2,514
11,92	55	3,73	17,99	10	2,493
12,48	45	3,56	18,24	10	2,461
12,98	50	3,43	18,53	10	2,423
13,13	30	3,40	20,24	5	2,226
13,63	45	3,27	20,42	25	2,207
14,13	5	3,15	20,65	15	2,184
14,22	5	3,14	20,80	15	2,169
14,34	5	3,09	21,24	20	2,126
14,62	10	3,05	21,81	20	2,073
14,81	35	3,01	23,80	30	1,908

Tableau n° 3

Diagramme de diffraction X du sulfate d'uranyle trihydraté (A)

θ	I/I_0	$d(\text{\AA})$ mes.	$d(\text{\AA})$ thé.	θ	I/I_0	$d(\text{\AA})$ mes.	$d(\text{\AA})$ thé.
6,48	75	6,82	6,8	15,76	35	2,806	2,79
7,75	45	5,71	5,7	16,23	45	2,755	2,71
8,07	70	5,58	5,5	17,36	25	2,581	2,58
8,50	25	5,21		17,95	45	2,498	2,50
8,63	20	5,13		18,72	5	2,400	2,37
8,84	100	5,02	5,0	19,38	40	2,321	2,32
9,00	65	4,92		20,03	10	2,249	2,24
9,23	45	4,80		20,23	35	2,227	2,21
9,36	55	4,73		20,49	20	2,200	
10,21	70	4,35	4,40	21,19	30	2,131	2,14
10,79	30	4,11	4,10	21,90	20	2,065	2,07
11,14	80	3,98	3,99	22,14	25	2,044	
12,06	15	3,68		22,62	15	2,002	1,99
12,49	30	3,56		23,44	30	1,936	1,96
12,72	50	3,49	3,49	23,97	15	1,896	1,90
13,01	70	3,42	3,41	24,45	5	1,861	1,85
13,39	85	3,33	3,34	25,45	30	1,792	1,79
13,85	30	3,22	3,22	26,46	20	1,728	1,74
14,72	20	3,03	3,05	26,64	20	1,717	
14,93	25	2,995		27,36	25	1,676	1,68
15,21	35	2,936	2,95	27,64	10	1,660	1,63

Tableau n° 4

Diagramme de diffraction X du sulfate d'uranyle monohydraté (A)

θ	I/I_0	$d(\text{Å})$	θ	I/I_0	$d(\text{Å})$
6,68	40	6,61	20,64	10	2,185
7,11	30	6,22	22,06	25	2,051
8,71	90	5,08	23,17	25	1,957
9,15	15	4,84	23,73	10	1,914
10,80	100	4,11	24,14	10	1,883
13,56	95	3,29	24,29	10	1,872
13,94	10	3,19	24,50	35	1,857
14,41	25	3,09	24,95	30	1,826
14,59	5	3,06	26,00	5	1,757
15,86	30	2,818	26,58	5	1,718
16,20	55	2,761	26,82	5	1,707
16,61	25	2,695	27,20	5	1,685
16,76	50	2,671	27,41	5	1,673
17,01	20	2,632	27,60	5	1,662
17,71	35	2,532	27,91	10	1,645
18,63	25	2,411	28,88	5	1,595
19,76	15	2,278	29,16	5	1,580
20,37	15	2,213	29,41	15	1,568

Tableau n° 5

Diagramme de diffraction X de l'hémiheptahydrate du sulfate d'uranyle (B)

θ	I/I_0	$d(\text{Å})$	θ	I/I_0	$d(\text{Å})$
5,23	85	8,45	16,83	20	2,660
5,52	15	8,00	17,13	20	2,614
6,78	45	6,53	17,85	20	2,513
7,47	5	5,92	18,03	30	2,488
7,84	70	5,64	18,38	20	2,443
8,09	100	5,47	18,62	15	2,413
8,38	65	5,29	19,53	15	2,304
9,02	5	4,91	19,70	5	2,285
10,46	20	4,24	20,38	15	2,211
10,64	40	4,17	20,64	15	2,185
11,04	55	4,02	21,03	5	2,147
11,32	85	3,92	21,47	10	2,104
11,74	55	3,79	21,69	5	2,088
12,18	30	3,65	22,19	5	2,039
13,20	10	3,37	22,67	25	1,999
14,08	5	3,16	23,00	10	1,971
14,95	20	2,986	23,13	5	1,961
15,70	50	2,846	24,42	15	1,863
15,95	20	2,803	24,71	5	1,842
16,18	40	2,764	25,24	15	1,806
16,28	40	2,747			

Tableau n° 6

Diagramme de diffraction X du sulfate d'uranyle trihydraté B

θ	I/I_0	$d(\text{Å})$	θ	I/I_0	$d(\text{Å})$
5,43	75	8,14	17,07	35	2,624
5,75	25	7,69	17,46	20	2,566
7,36	55	6,01	18,12	15	2,476
8,10	100	5,47	18,50	40	2,420
8,31	75	5,33	19,30	20	2,331
8,56	10	5,17	19,50	15	3,307
9,99	5	4,44	19,95	25	2,257
10,55	5	4,21	20,88	10	2,167
11,03	5	4,03	21,05	5	2,145
11,38	60	3,90	21,16	15	2,134
11,53	65	3,85	22,49	5	2,013
11,69	65	3,80	22,73	10	1,994
11,88	50	3,74	22,91	25	1,979
12,81	5	3,47	23,52	10	1,930
13,25	50	3,36	24,25	5	1,875
13,59	5	3,28	24,41	15	1,864
14,35	5	3,11	24,58	20	1,852
14,85	35	3,00	25,15	10	1,812
15,60	5	2,864	26,09	5	1,751
15,99	35	2,795	26,35	5	1,735
16,33	50	2,740	26,64	10	1,717
16,49	20	2,713	27,30	20	1,679
16,69	10	2,682			

Tableau n° 7

Diagramme de diffraction X du sulfate d'uranyle monohydraté B

θ	I/I_0	$d(\text{Å})$	θ	I/I_0	$d(\text{Å})$
5,71	20	7,74	15,18	35	2,941
6,04	30	7,32	15,65	45	2,854
6,22	5	7,11	16,01	15	2,793
6,39	15	6,92	16,50	5	2,712
7,33	10	6,03	16,88	10	2,653
7,74	30	5,72	17,43	10	2,571
7,99	10	5,54	17,87	5	2,510
8,16	20	5,42	18,25	5	2,460
8,63	95	5,13	18,85	5	2,384
9,33	35	4,75	19,09	5	2,355
9,59	100	4,62	19,78	5	2,276
9,88	10	4,49	20,20	15	2,230
10,48	20	4,23	20,44	5	2,205
10,79	40	4,11	21,61	5	2,091
11,41	45	3,89	22,04	10	2,053
12,74	5	3,49	22,31	10	2,029
13,09	20	3,40	22,80	10	1,987
13,21	10	3,37	23,09	10	1,964
13,83	25	3,22	23,53	5	1,929
14,01	25	3,18	24,84	15	1,833

Tableau n° 8

Diagramme de diffraction X du sulfate d'uranyle anhydre α .

θ	I/I_0	$d(\text{Å})$ mes.	$d(\text{Å})$ thé.	θ	I/I_0	$d(\text{Å})$ mes.	$d(\text{Å})$ thé.
6,72	20	6,58	6,57	17,40	15	2,576	2,569
7,07	25	6,25	6,19	17,98	15	2,495	2,503
8,61	40	5,14	5,12	19,18	10	2,344	2,347
10,28	60	4,31	4,42	20,17	5	2,233	2,232
10,53	100	4,21	4,21	20,53	5	2,196	2,191
	10		4,06	21,44	5	2,107	2,108
11,38	5	3,90		21,73	10	2,080	2,080
13,37	20	3,33	3,32	22,74	10	1,992	1,990
13,53	25	3,29	3,28	23,22	10	1,953	1,953
13,80	10	3,23	3,22	23,56	20	1,926	1,926
14,27	20	3,12	3,10	23,85	10	1,905	1,910
15,66	5	2,853	2,866	24,45	5	1,861	1,863
	10		2,848	24,78	15	1,838	1,835
15,93	45	2,805	2,809	25,02	10	1,821	
16,31	20	2,739	2,731	25,69	10	1,777	1,771
16,41	20	2,726		26,28	5	1,740	
16,71	20	2,679	2,667	27,21	5	1,684	1,683
17,20	10	2,605	2,593	28,36	5	1,621	1,629

S U L F A T E D ' U R A N Y L E A N H Y D R E

SCHULTZ-SELLACK (16) l'a isolé en 1871 par évaporation d'une solution de sulfate d'uranyle dans l'acide sulfurique concentré.

OECHSNER DE CONINCK (37) en 1903 le prépare par chauffage du sel hydraté à une température supérieure à 175°C, G. MAC CONNEL (38) préfère une déshydratation sous vide à 190° - 200°C.

En 1960 NOTZ (21) l'obtient à 350°C à partir du trihydrate et en établit le spectre de diffraction X.

La décomposition thermique du sulfate d'uranyle anhydre aboutit vers 800°C à l'oxyde d'uranium U_3O_8 , la courbe d'A.T.D. présente cependant deux pics endothermiques. Pour NOTZ (21) le second est attribuable à la transformation en U_3O_8 , le premier à l'apparition d'une variété allotropique du sulfate d'uranyle qu'il n'a pu caractériser même par la diffraction X à haute température.

En 1961 DUNAEVA et IPPOLITOVA (22) confirment la décomposition en U_3O_8 sans pouvoir expliquer le premier pic endothermique.

Nous nous sommes donc proposé d'étudier le phénomène et également de suivre l'évolution thermique du sulfate d'uranyle anhydre sous différentes conditions selon le plan indiqué ci-dessous.

- Décomposition sous oxygène. Mise en évidence d'une deuxième forme du sulfate d'uranyle anhydre.
- Evolution sous vide.
- Décomposition sous gaz sulfureux.
- Réduction par l'hydrogène.
- Réduction par le sulfure d'hydrogène. Préparation de l'oxysulfure d'uranium à basse température.
- Oxysulfure d'uranium.

P R E P A R A T I O N D U S U L F A T E D ' U R A N Y L E A N H Y D R E α

L'étude précédente sur l'évolution thermique des hydrates du sulfate d'uranyle permet d'adopter comme préparation du sel anhydre le chauffage progressif d'un hydrate jusqu'à 350°C.

Pour éviter une réhydratation rapide du sel anhydre il est préférable de le maintenir quelques jours sous courant d'oxygène sec à une température de 500°C.

Il se présente sous forme d'une poudre jaune très soluble dans l'eau.

Son spectre de diffraction X (Tableau n° 8) est identique à celui attribué par NOTZ (21).

D E C C O M P O S I T I O N T H E R M I Q U E S O U S O X Y G E N E .

La courbe thermopondérale (courbe 1) et celle d'analyse thermique différentielle (courbe 2) sont représentées sur la figure 9. Ces opérations sont effectuées sous oxygène sec pour une montée linéaire de température de 100°/h. La décomposition commence vers 700°C pour donner à 790°C un composé qui, soumis aux analyses chimique et cristallographique, s'identifie à l'oxyde d'uranium U_3O_8 .

Puisque la courbe d'A.T.D. présente deux phénomènes endothermiques le passage du sulfate d'uranyle anhydre à l'oxyde U_3O_8 ne se fait pas directement. Par comparaison avec la courbe thermogravimétrique le second pic b - c entre 700 et 790°C doit être attribué au passage d'un composé intermédiaire en oxyde U_3O_8 . Le premier pic endothermique, non réversible, entre 680 et 695°C caractérise, comme il est montré ultérieurement la transformation allotropique du sulfate d'uranyle α en sulfate d'uranyle β .

D E U X I E M E F O R M E D U S U L F A T E D ' U R A N Y L E A N H Y D R E

Ce composé a été mis en évidence par A.T.D. et par une étude cristallographique à haute température.

La transformation n'étant pas réversible il est donc possible d'envisager une trempe en cours de réaction. Notre dispositif d'A.T.D. permet après

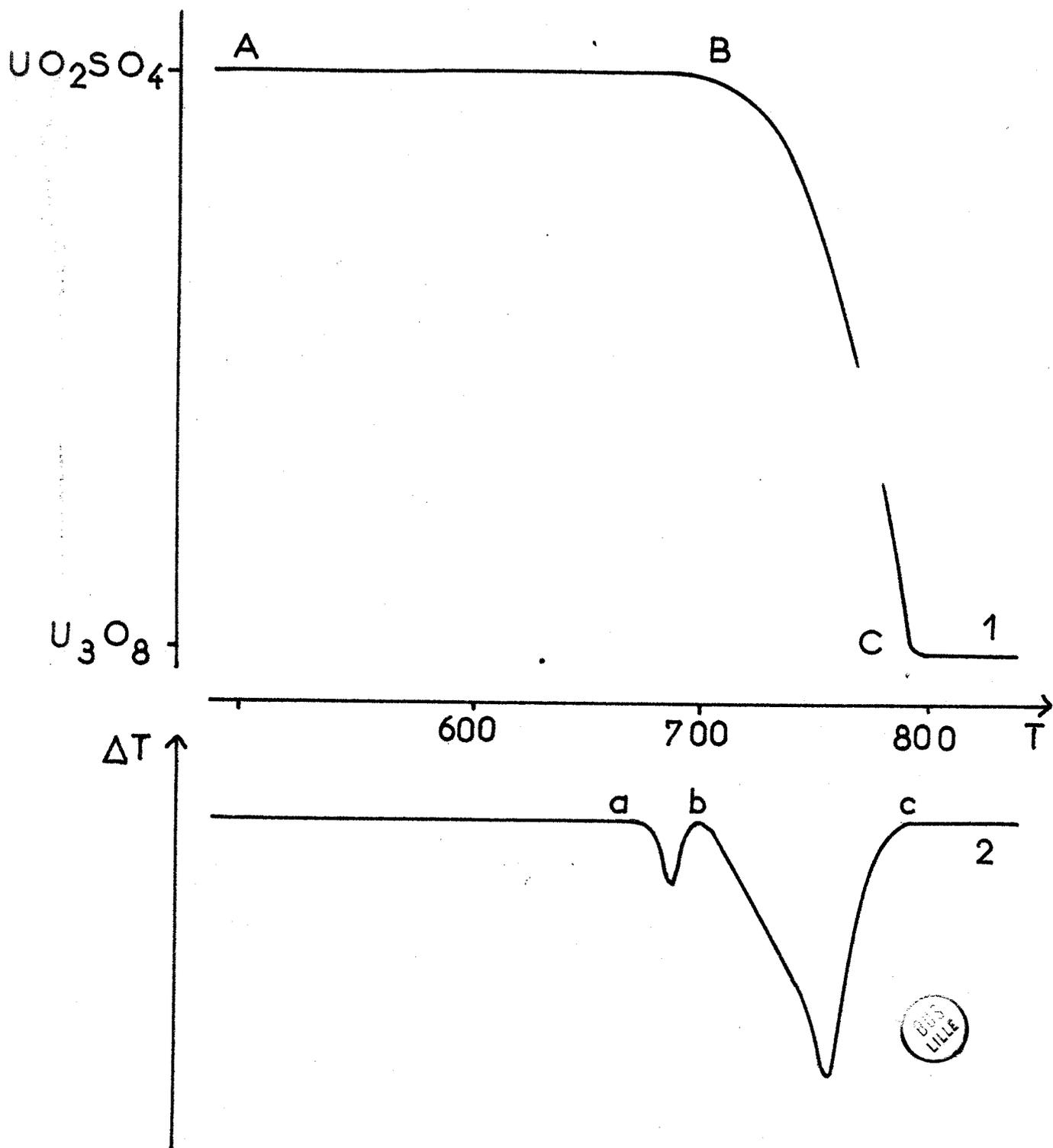


Fig. 9 Sulfate d'uranyle anhydre : décomposition thermique.

le premier pic de refroidir très brutalement la tête de mesure supportant l'échantillon de sulfate. Une montée lente en température (50°/h) facilite l'opération. L'analyse chimique du composé obtenu l'identifie au sulfate d'uranyle UO_2SO_4 .

	% théorique	% trouvé
U^{6+}	65,03	65,01
SO_4^{2-}	26,77	26,82

Son spectre de rayons X (tableau n° 9) étant différent de celui du sulfate de départ il ne peut s'agir que d'une deuxième forme que nous avons appelée forme β . Il faut remarquer qu'il est assez difficile d'obtenir un composé pur, il est souvent souillé de $\text{UO}_2\text{SO}_4 \alpha$ ou de U_3O_8 . Son domaine d'existence est très étroit (environ 15 à 20°C au-delà de sa température de transformation) par suite de son évolution rapide en U_3O_8 .

Etude cristallographique à haute température :

Il nous a paru intéressant de confirmer l'existence de $\text{UO}_2\text{SO}_4 \beta$ entre 680 et 700°C au moyen d'une chambre de diffraction à haute température décrite dans le chapitre I relatif aux techniques expérimentales. Les déplacements du goniomètre sont choisis dans une zone de balayage permettant de caractériser simultanément la disparition de $\text{UO}_2\text{SO}_4 \alpha$ et l'apparition de $\text{UO}_2\text{SO}_4 \beta$ puis l'évolution de $\text{UO}_2\text{SO}_4 \beta$ en U_3O_8 .

Un examen des clichés de poudre montre l'existence de raies intenses pour des valeurs de l'angle θ respectivement égales à 10,3 et 10,5° pour $\text{UO}_2\text{SO}_4 \alpha$, 9,2° pour $\text{UO}_2\text{SO}_4 \beta$ et 10,7° pour U_3O_8 . Le balayage a été effectué dans le domaine angulaire 9 à 11° ($2\theta = 18$ à 22°). Les raies très voisines nécessitent un balayage lent ($2\theta = 1/2^\circ/\text{mn.}$).

La figure 10 représente le diagramme obtenu pour une montée linéaire de température de 30°/h, il confirme la disparition vers 680°C du sulfate α et l'apparition du sulfate β puis l'évolution du sulfate β en U_3O_8 à 700°C.

Tableau n° 9

Diagramme de diffraction X du sulfate d'uranyle anhydre β .

θ	I/I_0	$d(\text{\AA})$	θ	I/I_0	$d(\text{\AA})$
5,68	70	7,78	17,41	35	2,575
7,84	100	5,65	18,09	5	2,481
8,88	30	4,99	18,31	15	2,452
9,00	35	4,92	18,76	5	2,396
9,23	100	4,80	20,39	5	2,210
9,85	10	4,50	20,53	20	2,197
12,01	70	3,70	20,88	15	2,161
12,58	30	3,54	21,29	20	2,122
13,73	40	3,24	21,63	10	2,090
14,30	15	3,12	23,86	30	1,904
14,72	15	3,03	24,69	20	1,844
14,94	30	2,987	25,00	10	1,822
15,33	10	2,914	26,25	5	1,742
15,90	15	2,812	27,76	10	1,654
16,12	30	2,774	28,41	5	1,619
16,66	25	2,687	28,77	5	1,600
17,28	20	2,594			

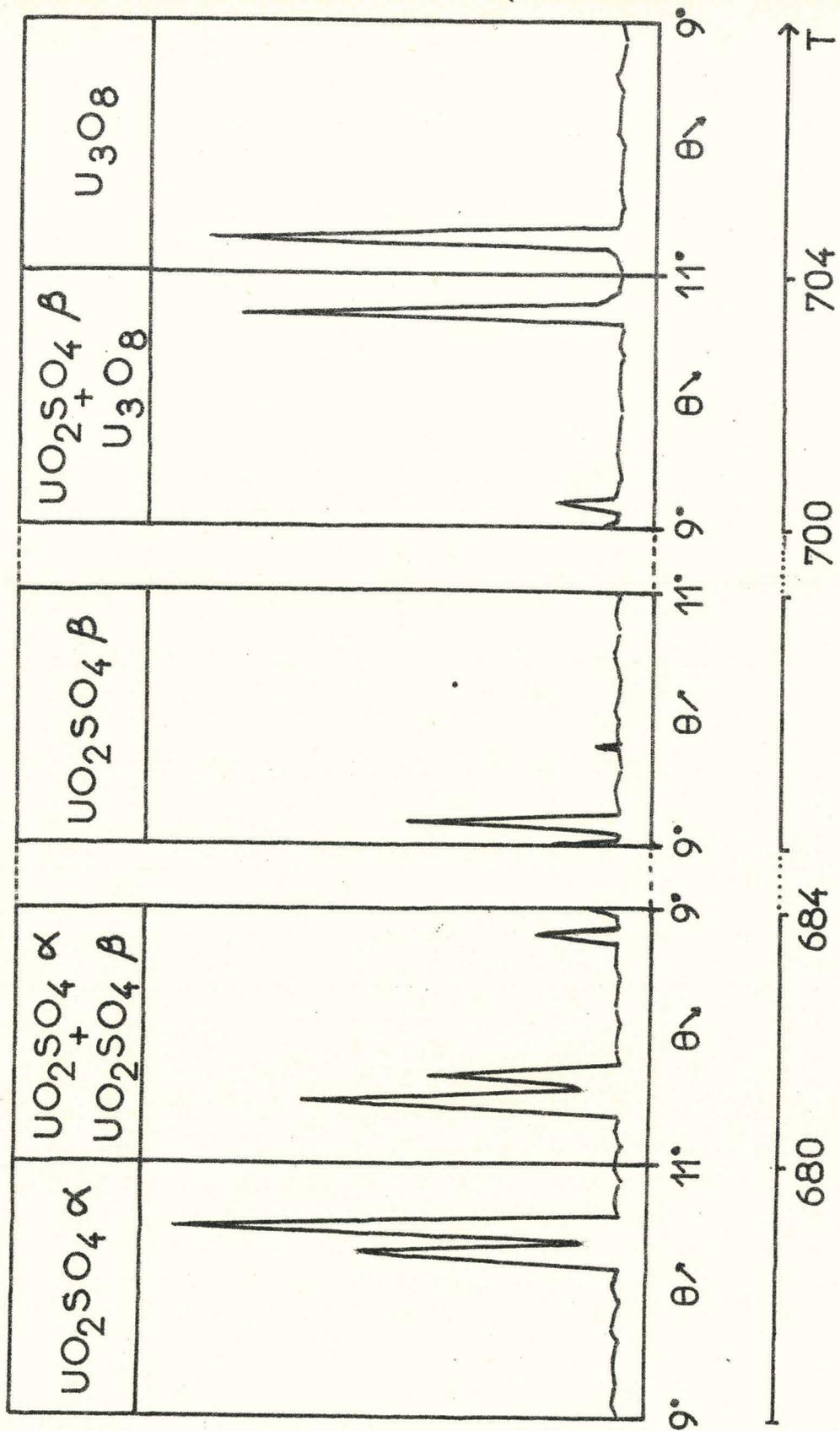


Fig. 10 Sulfate d'uranyle anhydre : étude cristallographique à haute température.



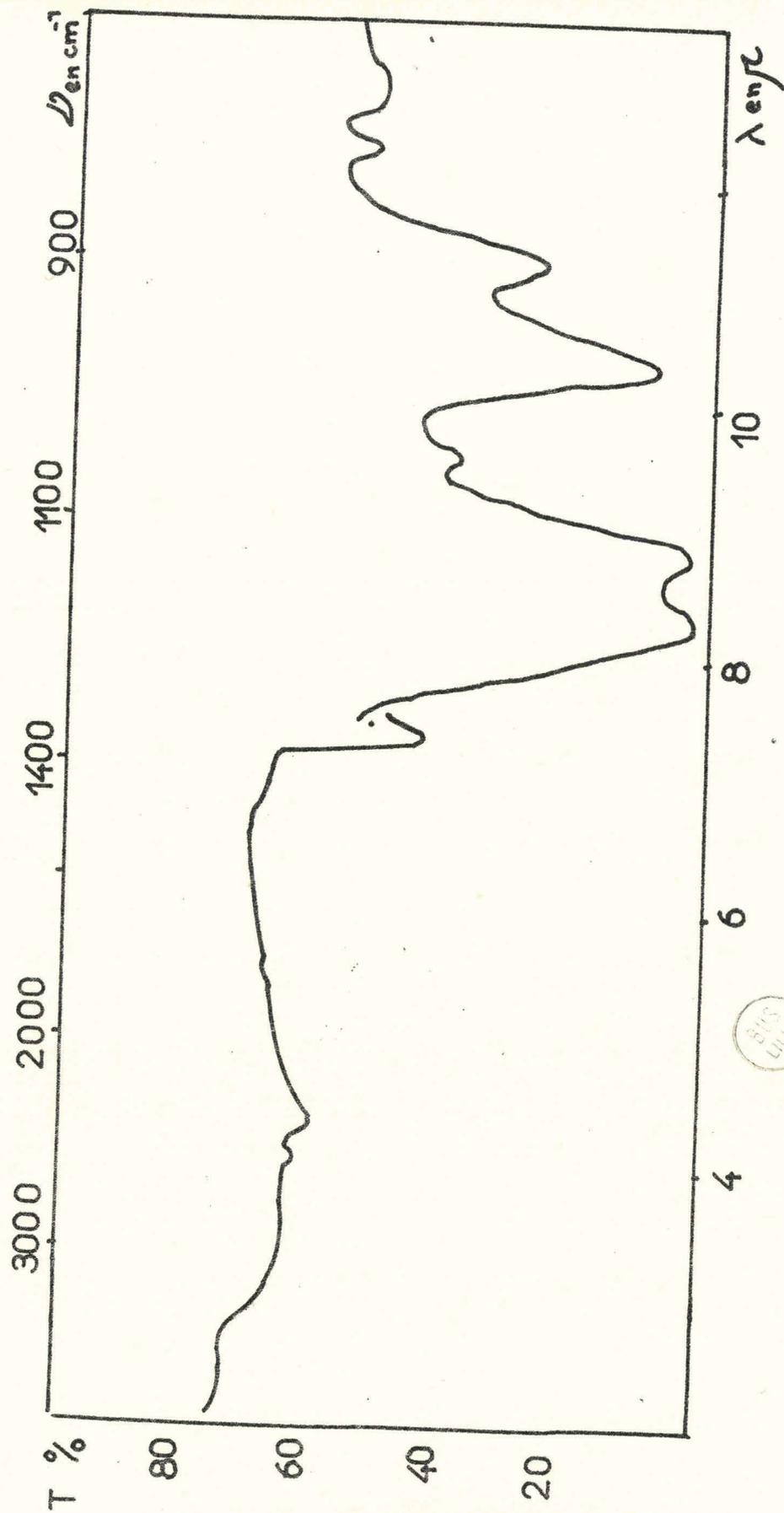


Fig. 11 Sulfate d'uranyle β : spectre infrarouge.

Propriétés :

$\text{UO}_2\text{SO}_4 \beta$ se présente sous forme d'une poudre verte.

C'est un sel stable à la température ordinaire. Il n'a subi aucune variation de poids après un mois à l'air ambiant. Sa structure ne modifie pas par chauffage à 650°C à l'air.

Il ne s'hydrate pas même sous courant d'azote saturé de vapeur d'eau à 20°C .

Etude infrarouge.

La figure 11 représente le spectre I.R. de $\text{UO}_2\text{SO}_4 \beta$ et le tableau n° 10 rassemble les diverses bandes d'absorption de $\text{UO}_2\text{SO}_4 \beta$ comparées à celles de $\text{UO}_2\text{SO}_4 \alpha$.

Les principales vibrations caractéristiques de l'ion UO_2^{2+} et de l'ion SO_4^{2-} se retrouvent dans les deux formes. On note peu de différence dans les fréquences mais les intensités changent.

Tableau n° 10

$\text{UO}_2\text{SO}_4 \alpha$:	$\text{UO}_2\text{SO}_4 \beta$	
en cm^{-1}	Intensité	:	en cm^{-1}	Intensité
2 275	f	:	2 300	f
1 350	f	:	1 355	m
1 180	m	:	1 210	f
1 090	F	:	1 090	F
1 045	m	:	1 045	F
940	m	:		
920	F	:	925	F
		:	865	m
825	m	:	825	m
795	m	:	795	m

EVOLUTION THERMIQUE SOUS VIDE DYNAMIQUE.

Cette décomposition a été suivie à l'aide d'une thermobalance UGINE-EYRAUD. Une pompe à palettes à deux étages équipée d'un piège à air liquide permet d'effectuer un vide supérieur à 10^{-2} mm de mercure à condition d'employer une graisse demi-vide et d'assurer sur la balance un bon contact entre la coiffe et le joint torique posé sur la platine. Le vide est mesuré à l'aide d'une jauge raccordée à un appareil PYROVAC 40 adapté à des mesures de pression comprises entre 10^{-4} et 2 mm de mercure.

La courbe thermopondérale tracée pour un programme de chauffe de $100^{\circ}/h$ (figure 12) indique $600^{\circ}C$ comme température de début de la décomposition du sulfate d'uranyle. La première étape de la réaction se termine à $740^{\circ}C$ et aboutit à l'oxyde d'uranium U_3O_8 .

perte	trouvée	: 23,20 %
	calculée	: 23,22 %

Le palier CD correspondant à l'oxyde U_3O_8 cesse vers $800^{\circ}C$ pour donner au point d'inflexion E vers $890^{\circ}C$ l'oxyde U_4O_9 qui se décompose ensuite en UO_{2+x} .

A $1000^{\circ}C$ le résidu est un mélange de U_4O_9 et de UO_{2+x} , la réaction restant incomplète même en chauffant 10 h. à cette température. Les pressions d'oxygène en équilibre au-dessous de U_4O_9 et UO_{2+x} étant très faibles un vide dynamique de 10^{-2} mm de mercure agit comme un vide "oxydant" (39).

Simultanément à l'analyse thermogravimétrique la décomposition a été suivie aux rayons X. La faible différence de paramètre entre les oxydes U_4O_9 et UO_{2+x} nous a conduit à utiliser de préférence une chambre de grand diamètre SIEMENS qui permet une plus grande précision.

Les échantillons sont trempés sous vide puis introduits dans une aiguille en verre de LINDEMANN qui est scellée immédiatement.

Seuls les oxydes U_3O_8 , U_4O_9 et UO_{2+x} sont décelables et l'on n'observe pas d'oxyde quadratique du type U_3O_7 .

La détermination des pourcentages de UO_2 et U_4O_9 peut être approchée par examen X. En effet LYND et Coll. (40) ont dressé le tableau donnant les variations du paramètre de la maille de UO_2 ou de celle de U_4O_9 en fonction du

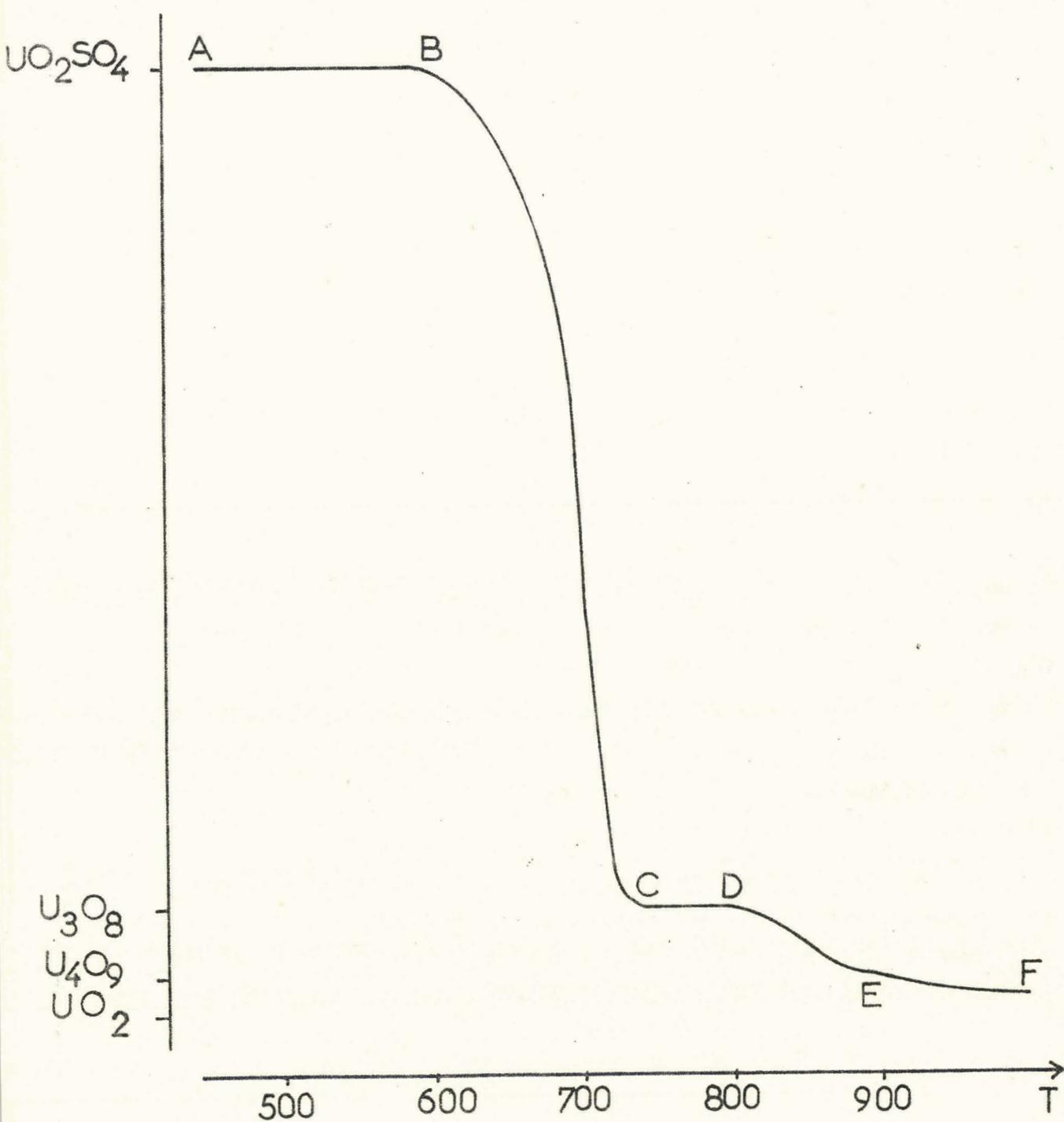
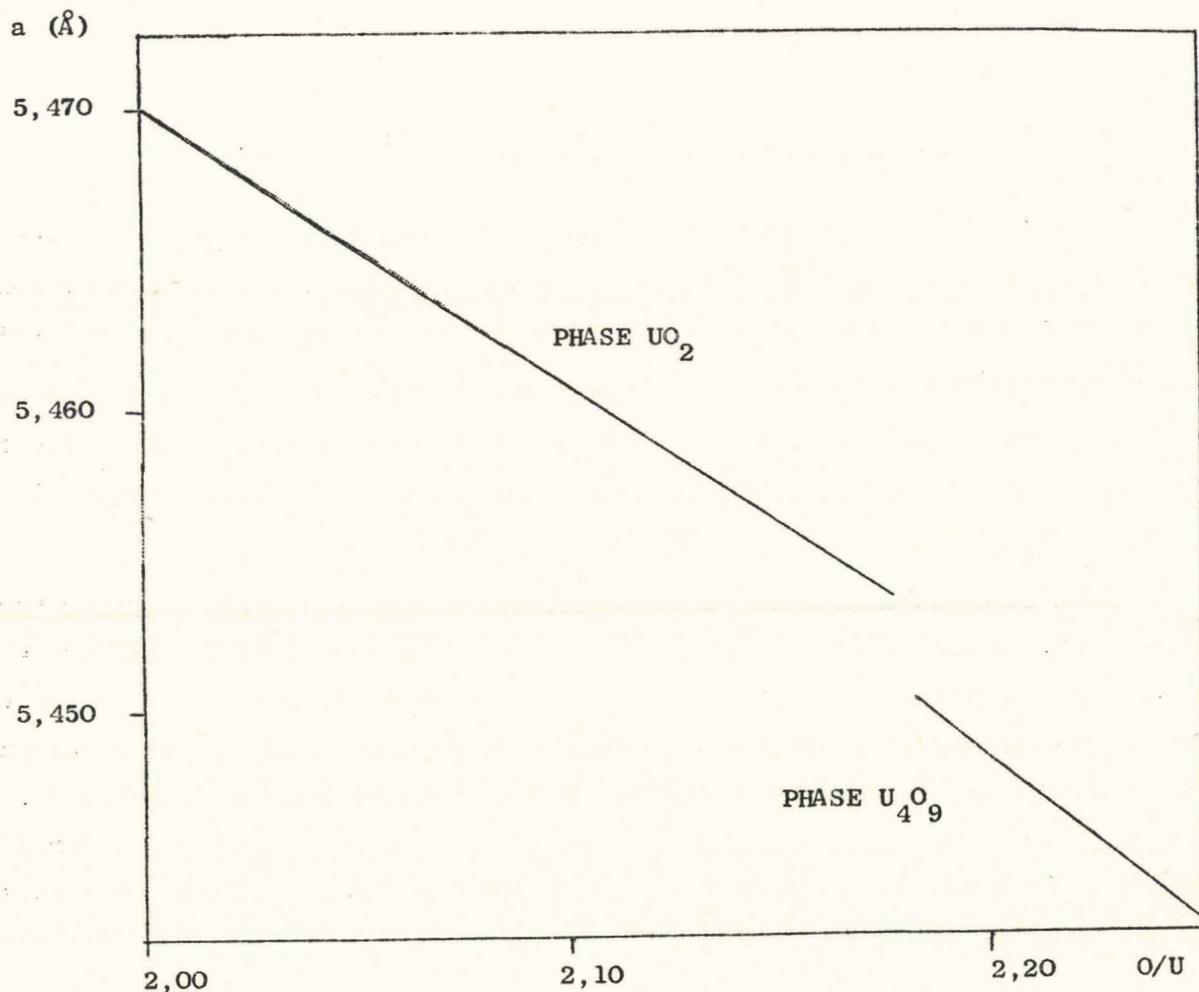


Fig. 12 Sulfate d'uranyle : Evolution thermique sous vide dynamique.



rapport O/U. La phase UO_2 possède un grand domaine d'existence : LYNDS l'arrête à $\text{UO}_{2,12}$ nous avons pu montrer qu'il fallait la prolonger jusque $\text{UO}_{2,18}$ (figure 13). La phase UO_{2+x} constitue une solution solide idéale entre les compositions limites U_4O_8 et U_4O_9 (41).

Figure n° 13



Pour le dosage il suffit de mesurer les paramètres de UO_{2+x} et de U_4O_{9-y} dans le spectre de diffraction X du mélange obtenu à 1000°C . La valeur du paramètre de maille est déterminée par la méthode de BRADLEY et JAY (9) en utilisant les raies aux grands angles : il est de $5,443 \text{ \AA}$ pour U_4O_{9-y} et de $5,454 \text{ \AA}$ pour UO_{2+x} , d'après la figure 13 on obtient les compositions :

$\text{UO}_{2,18}$ pour le dioxyde

$\text{UO}_{2,24}$ pour la phase U_4O_9

La composition globale du mélange par calcination en U_3O_8 donne comme formule brute $\text{UO}_{2,22}$. Il est alors aisé de déduire qu'il y a environ :

65 % de $\text{UO}_{2,24}$ (phase U_4O_9)

35 % de $\text{UO}_{2,18}$ (phase UO_2)

dans le mélange.

DECOMPOSITION SOUS GAZ SULFUREUX.

Les essais ont tout d'abord été effectués dans une thermobalance à ressort mais la mauvaise conductibilité thermique du gaz sulfureux crée des courants de convection dans l'enceinte de thermopésée ce qui provoque les oscillations du ressort.

Dans ces conditions il était impossible de déterminer si la réaction qui se manifeste par une perte de poids vers 710°C pour aboutir à 920°C à l'oxyde UO_{2+x} se fait avec ou sans intermédiaire.

Il était nécessaire d'effectuer des essais statiques à température constante. Le schéma de l'appareil utilisé a été décrit dans le chapitre I La figure 14 représente les courbes 1, 2, 3 obtenues respectivement pour des températures constantes de 700 , 800 et 900°C . La première étape de la réaction est la décomposition du sulfate d'uranyle en U_3O_8 comme l'indique la courbe 1. La courbe 2 confirme le passage par l'oxyde intermédiaire U_4O_9 avant le terme final UO_{2+x} (courbe 3). Le produit obtenu à 900°C présente un écart avec la stoechiométrie, x est voisin de $0,18$.

Il est à noter que pour obtenir le même résultat avec un oxyde U_3O_8 préparé par calcination à l'air d'un sel d'uranium, il est nécessaire d'opérer à une température supérieure de 60 à 70°C . Il faut en chercher l'explication dans la plus grande réactivité chimique de U_3O_8 obtenu directement au cours de la réaction.

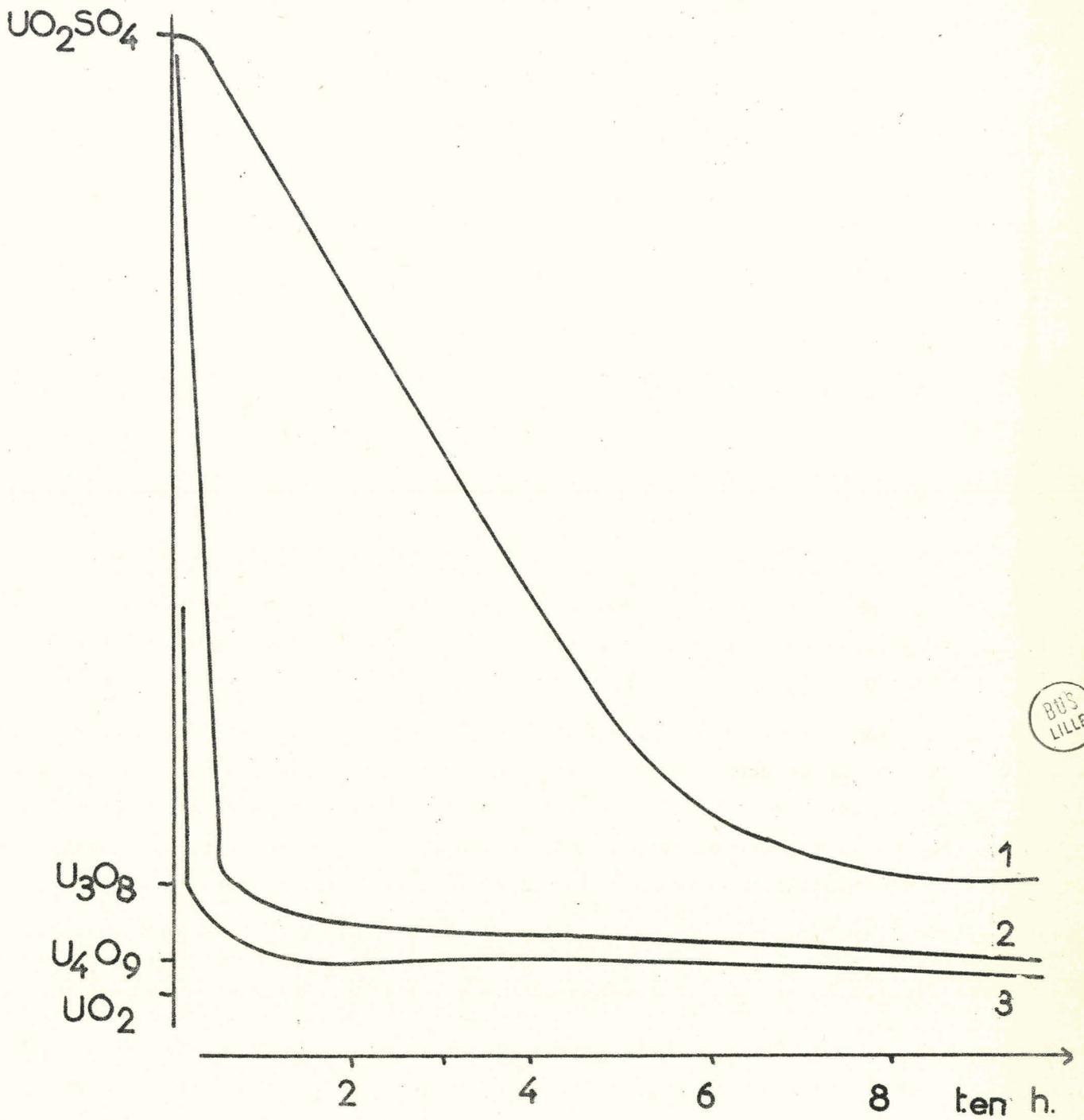


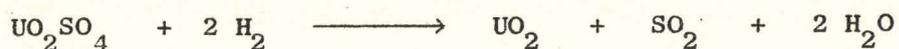
Fig. 14 Sulfate d'uranyle : décomposition sous gaz sulfureux.

REDUCTION PAR HYDROGENE

La figure 15 représente les courbes obtenues pour une vitesse de chauffe de 100°/h sous hydrogène désoxygéné par passage à travers une colonne de cuivre activé et séché sur chlorure de calcium et anhydride phosphorique. La réaction débute à la température de 500°C (courbe 1) et se poursuit jusqu'à la réduction complète en dioxyde d'uranium à 580°C, cette action de l'hydrogène se différencie de la réduction de nombreux sulfates où le terme final n'est pas un oxyde mais un sulfure (42 et 43).

L'A.T.D. (courbe 2) ne fait apparaître qu'un seul pic exothermique dans le même domaine de température ce qui permet de penser que la réduction se fait sans intermédiaire visible, ceci étant d'ailleurs confirmé par les courbes thermopondérales à température constante.

Le départ de SO₂ et de vapeur d'eau permet d'écrire la réaction :



Le composé obtenu présente un écart à la stoechiométrie, la détermination de la valeur de x peut être effectuée par l'examen des spectres X qui montre la diminution du paramètre a en fonction de l'insertion d'oxygène. C'est ainsi qu'à 600°C l'oxyde a pour formule UO_{2,16} et il évolue par perte d'oxygène pour donner le composé stoechiométrique UO_{2,00} vers 1000°C.

REDUCTION PAR LE SULFURE D'HYDROGENE.

L'analyse thermogravimétrique avec une thermobalance à ressort d'acier inoxydable permet de suivre les réactions du mélange de sulfure d'hydrogène et d'hydrogène sur le sulfate à température croissante. Le sulfure d'hydrogène séché par passage à travers une colonne de sulfure d'aluminium est additionné d'hydrogène assurant au mélange gazeux une meilleure conductibilité thermique qui diminue les courants de convection dans l'enceinte de thermopesée et supprime ainsi les oscillations du ressort.

Les erreurs, dues au dépôt de soufre sur la tige supportant le creuset, sont éliminées en traçant une courbe "à blanc". L'étalonnage est effectué à l'aide de billes de verre de poids déterminés.

Les essais peuvent être poursuivis jusqu'à 500°C puisque, comme nous l'avons vu précédemment, l'hydrogène ne réagit pas avant cette température.

Comme lors de la réduction par l'hydrogène le produit final est le dioxyde d'uranium mais ici la température de début de réaction est de l'ordre de 300°C.

Le dioxyde d'uranium obtenu dans ces conditions est pyrophorique, il est donc nécessaire d'effectuer les analyses chimique et radiocristallographique à l'abri de l'air. Son spectre de diffraction X présente des raies larges caractéristiques d'un corps mal cristallisé. Les dosages montrent la présence de 1 à 2 % de soufre adsorbé pendant la réaction ; ce soufre s'élimine facilement par chauffage sous vide vers 200°C ou par lavage au sulfure de carbone dans un soxhlet.

Sa préparation, son état mal cristallisé et la présence de soufre confèrent au dioxyde d'uranium une haute réactivité qui nous a permis d'obtenir l'oxysulfure d'uranium à basse température. Les essais ont été conduits à température constante par pesées discontinues en fonction du temps de passage du sulfure d'hydrogène dans un appareil permettant de garder le produit constamment sous atmosphère de gaz. La description de l'appareillage est donnée dans le chapitre sur les techniques expérimentales.

La figure 16 représente les courbes 1, 2, 3 tracées respectivement pour les températures de 785, 715 et 600°C pour une masse de 500 mg de sulfate au départ. Le sulfate d'uranyle est d'abord réduit en dioxyde UO_{2+x} , l'action du sulfure d'hydrogène se traduit ensuite par un gain de poids qui conduit à un composé de couleur noire.

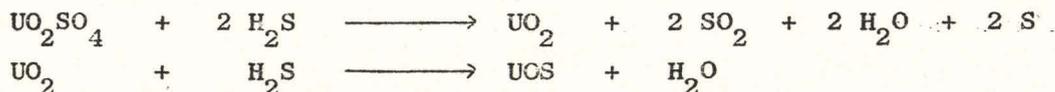
Son analyse résumée ci-dessous indique la présence de soufre :

U	85,18 %	
S	11,31 %	
O	5,51 %	(calculé par différence)

Il ne peut s'agir que de l'oxysulfure d'uranium :

U 83,22 % S 11,21 % O 5,57 %, l'analyse radiocristallographique le confirme d'ailleurs.

Il faut donc admettre les réactions :



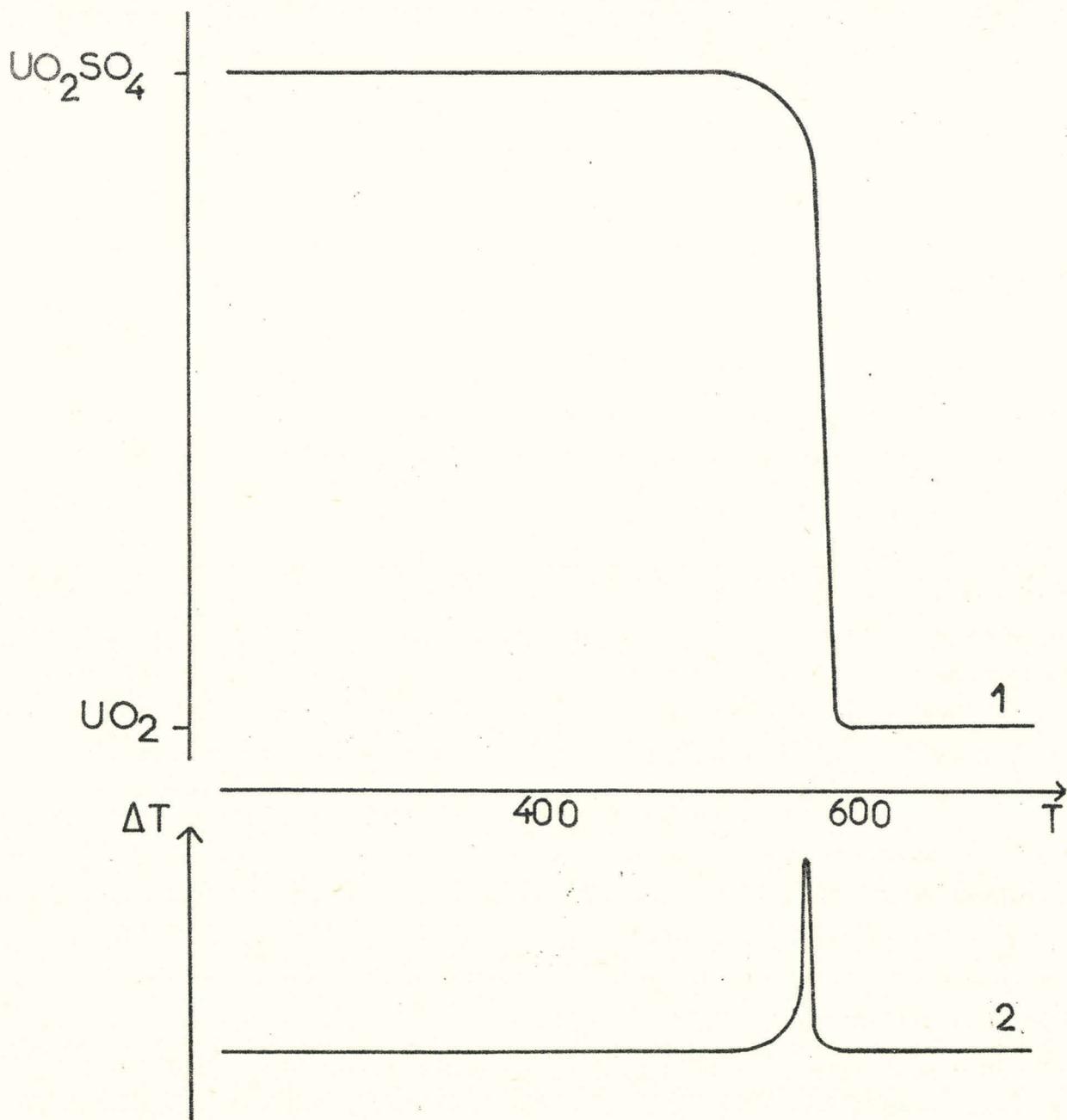
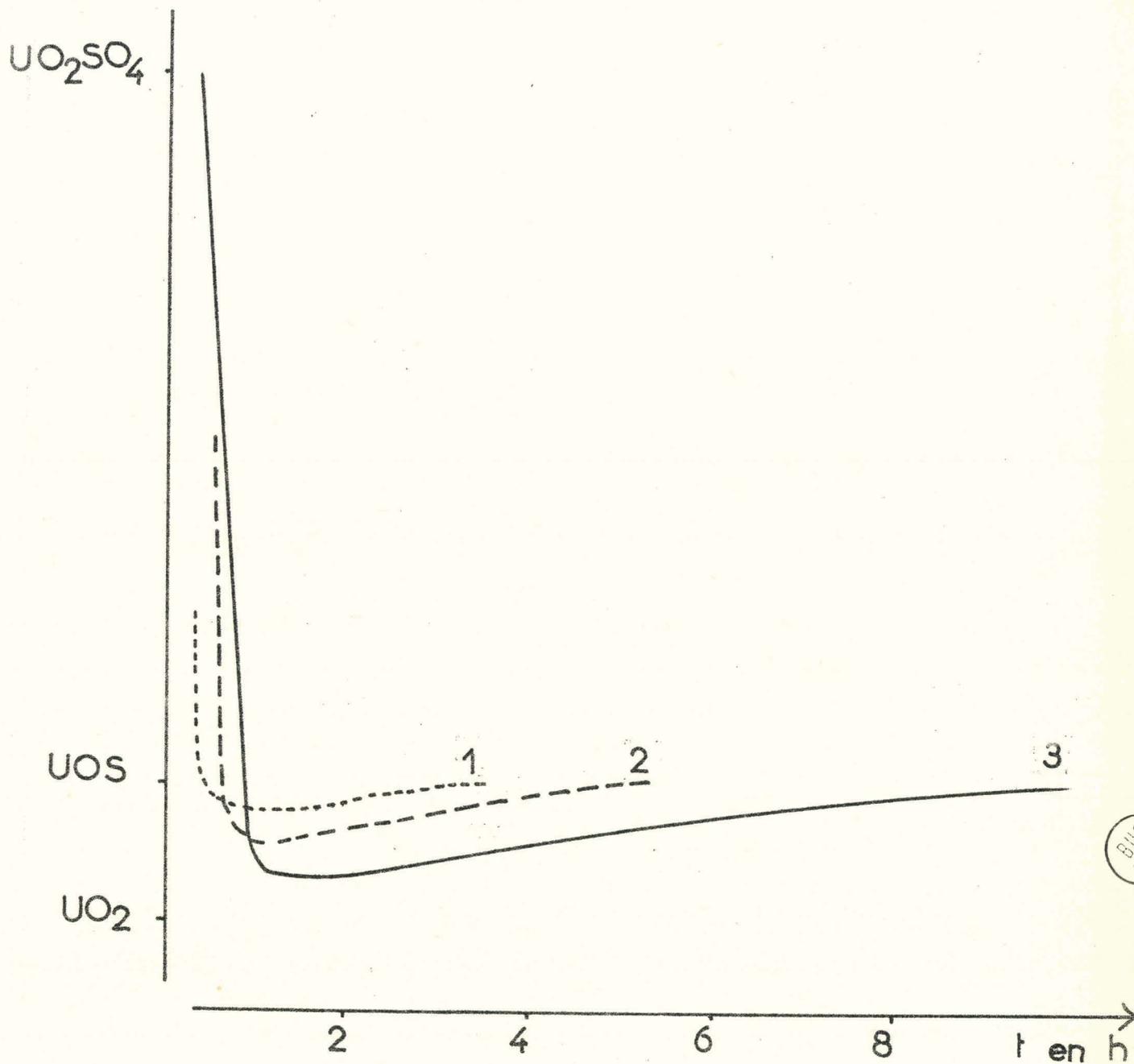


Fig. 15 Sulfate d'uranyle : réduction par l'hydrogène.





BUS
LILLE

Fig. 16 Sulfate d'uranyle : action du sulfure d'hydrogène.

L'obtention de l'oxysulfure est toujours rapide, environ 10 heures, pour une température de l'ordre de 600°C et elle s'effectue encore à 550°C mais plus lentement.

Remarque : La formation de l'oxysulfure par action du sulfure d'hydrogène sur UO_2 a déjà été signalée, c'est ainsi que EASTMAN (44) puis PICON et FLAHAUT (45) l'ont isolé par cette méthode mais en opérant à des températures supérieures à 1000°C.

Dans notre réaction le produit se forme en une dizaine d'heures dès la température de 600°C. Il faut en chercher l'explication dans le fait que l'oxyde UO_{2+x} , préparé directement dans la première étape de la réaction, présente une plus grande réactivité ce qui diminue considérablement le seuil des températures des réactions ultérieures.

L'expérience suivante montre encore la réactivité de notre UO_{2+x} : l'action du sulfure d'hydrogène à 900°C conduit à UOS en 2 heures avec cet UO_{2+x} alors qu'il faut attendre 40 heures au moins avec le dioxyde préparé par réduction de U_3O_8 ou de UO_3 par l'hydrogène.

O X Y S U L F U R E D ' U R A N I U M .

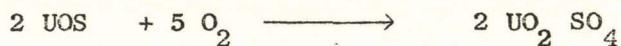
La préparation a été indiquée dans le paragraphe précédent : action du sulfure d'hydrogène sur UO_2SO_4 dès 600°C. D'après PICON et FLAHAUT (43) il ne subit aucune décomposition sous vide même à 1400°C, sa réduction par hydrogène n'est pas décelable à cette même température. La réduction n'a pu être effectuée que par le carbone ou l'aluminium à des températures respectivement égales à 1350 et 1175°C pour donner le monosulfure d'uranium US .

Nous avons cependant entrepris de préciser certaines de ces propriétés chimiques.

Oxydation :

L'oxydation de UOS à la thermobalance sous atmosphère d'oxygène s'effectue dès 250°C et aboutit à 500°C à un composé jaune que les analyses chimique et cristallographique identifient au sulfate d'uranyle. La réaction s'effectue sans intermédiaire comme l'indique l'unique pic exothermique obtenu à

l'A.T.D. dans le même domaine de température. La réaction peut s'écrire :



gain trouvé : 22,20 %
calculé : 22,22 %

Ces résultats confirment les travaux de DUNAEVA et IPPOLITOVA (46).

Action du gaz sulfureux :

L'action du gaz sulfureux sur l'oxysulfure d'uranium a été suivie à l'aide d'une balance à ressort d'acier inoxydable. La réaction débute vers 400°C pour donner à 445°C un composé dont le dosage et les rayons X confirment qu'il s'agit du dioxyde d'uranium.

La présence de soufre à l'intérieur du tube laboratoire indique bien qu'il y a eu réduction du gaz sulfureux suivant la réaction :



Le dioxyde obtenu présente un écart avec la stoechiométrie avec un excès d'oxygène x voisin de 0,18.

En résumé de chapitre, deux nouveaux hydrates du sulfate d'uranyle à 4 et 3,5 molécules d'eau ont été préparés. Leur déshydratation fait apparaître deux séries A et B d'hydrates complètement différents, le seul point commun étant le sel anhydre résultant.

Série A : $\text{UO}_2\text{SO}_4, 4 \text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2\text{SO}_4, 3 \text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2\text{SO}_4, 1 \text{H}_2\text{O}$; UO_2SO_4 .

Série B : $2 \text{UO}_2\text{SO}_4, 7 \text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2\text{SO}_4, 3 \text{H}_2\text{O}$; $\text{UO}_2\text{SO}_4, 1 \text{H}_2\text{O}$; UO_2SO_4 .

Aucun passage d'une série à l'autre n'est possible au cours de la déshydratation. Chaque hydrate est caractérisé par son domaine de stabilité, sa tension de vapeur et son spectre de diffraction X.

La décomposition thermique du sulfate d'uranyle anhydre commence dès 700°C pour donner vers 790°C l'oxyde U_3O_8 . Cette transformation n'est cependant pas directe comme le révèle l'analyse thermique différentielle : il se forme intermédiairement une deuxième forme du sulfate que nous avons appelée forme β ,

l'étude cristallographique à haute température confirme l'existence de cette phase entre 680 et 700°C.

La réduction du sulfate d'uranyle par l'hydrogène aboutit vers 580°C à la phase UO_2 . Pour le sulfure d'hydrogène la température est d'environ 300°C et l'on obtient un oxyde de grande réactivité qui permet la préparation de l'oxysulfure d'uranium UOS dès 550°C, alors que cet oxysulfure se forme habituellement au dessus de 1000°C.

CHAPITRE III

LE SULFATE URANEUX

HYDRATES

ETUDE DU SEL ANHYDRE

Le sulfate uraneux a été obtenu soit par réduction photochimique d'une solution de sulfate d'uranyle en présence d'alcool (47 et 48), soit par chauffage du chlorure tétravalent avec de l'acide sulfurique (49) ou bien encore par action du dioxyde d'uranium avec l'acide sulfurique (12 - 47 - 50 - 51 et 52).

Parmi les hydrates sont mentionnés ceux à 9, 8, 5, 4, 3, 2 et 0,5 H₂O (47 à 52). Le tétrahydrate a fait l'objet du plus grand nombre de déterminations et en particulier d'un examen radiocristallographique (17 - 52 - 53 et 54).

Le sel anhydre est préparé par chauffage prolongé des hydrates dans l'acide sulfurique concentré (12 et 52).

Si des mesures physiques (37 - 55 et 56) et des études en solutions (52 - 57 et 58) ont été effectuées on trouve par contre peu de données sur le sulfate anhydre. Seuls EBELMEN (47) et HERMANN (59) signalent qu'ils obtiennent UO₂ par chauffage de U(SO₄)₂ dans un courant d'hydrogène.

Les imprécisions concernant le nombre et la nature des hydrates et les informations très fragmentaires sur le sel anhydre nous ont amené à entreprendre une étude plus approfondie du sulfate uraneux et de son hydratation.

HYDRATES DU SULFATE URANEUX.

PREPARATIONS

Après différents essais nous avons choisi celle indiquée par COPENHAFER (12) : addition du dioxyde d'uranium finement pulvérisé dans une solution concentrée d'acide sulfurique chauffée à 100°C. Un excès de 10 % est nécessaire pour une bonne préparation. La chaleur dégagée par la réaction porte le résidu à 160°C, température qui est maintenue 10 heures.

Le solide est dissous dans l'eau mais pour éviter l'hydrolyse il est nécessaire d'ajouter au préalable 1/10 de mole d'acide sulfurique pour 1 mole de sel. La solution est ensuite évaporée jusqu'à consistance sirupeuse.

Des cristaux verts apparaissent au bout d'une à deux heures. L'analyse du composé montre que tout l'uranium est au degré d'oxydation 4⁺. Le dosage portant sur l'uranium et le soufre indique qu'il s'agit du tétrahydrate du sulfate uraneux. Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous :

	% Théorique	% Trouvé
U ⁴⁺	47,41	47,09
SO ₄ ²⁻	38,24	38,76
H ₂ O	15,35	14,14 (calculé par différence)

Le spectre de diffraction X est identique à celui signalé antérieurement (tableau n° 12).

Cependant cette méthode conduit à un sel avec un excès d'acide sulfurique d'environ 5 % par rapport à l'uranium total. Sa recristallisation en milieu neutre n'aboutit qu'à des sels basiques insolubles présentant un défaut de 20 à 30 % en ions sulfuriques.

Nous préconisons deux méthodes pour la préparation du tétrahydrate stoechiométrique. Le sel ayant retenu de l'acide est lavé abondamment à l'eau distillée sur verre fritté n° 2 sous atmosphère inerte puis séché dans les mêmes conditions, afin d'éviter sa très faible oxydation lorsqu'il est humide.

Le second procédé consiste en une réhydratation du sel anhydre obtenu par chauffage à 450°C du sulfate acide de COPEMIAFER, le tétrahydrate en constitue le terme final.

Dans le but d'obtenir un sel de degré d'hydratation supérieur à 4 diverses proportions de dioxyde d'uranium, d'acide sulfurique et d'eau ont été envisagées. Certains facteurs comme la température du bain et la vitesse de cristallisation ont été modifiés. Toutefois il ne nous a pas été possible d'obtenir d'hydrate supérieur au 4 H₂O.

DECOMPOSITION THERMIQUE DU TETRAHYDRATE.

La déshydratation du tétrahydrate du sulfate uraneux a été suivie simultanément par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle. Les résultats sont confirmés par des mesures de réhydratation et par examen radiocristallographique.

Les courbes thermopondérales et d'A.T.D. de décomposition du tétrahydrate sont tracées pour une montée linéaire de 50°/h. sous courant d'azote sec et désoxygéné. (figure 17).

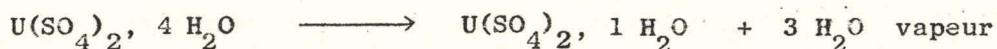
La courbe d'analyse thermogravimétrique (courbe 1) présente un palier DE au-delà de 380°C. La perte de 4 molécules d'eau indique l'existence du sel anhydre à ce palier, l'analyse chimique confirme ce résultat :

	% Théorique	% Trouvé
U ⁴⁺	55,34	55,39
SO ₄ ²⁻	44,66	44,62

Son spectre de diffraction X (tableau n° 14) le caractérise.

Le point anguleux C révèle l'existence du monohydrate, cependant il est difficile d'en établir le diagramme de diffraction X après trempe de l'échantillon. Son spectre n'a pu être obtenu convenablement que par réhydratation contrôlée du sulfate anhydre (tableau n° 13)

La courbe d'A.T.D. (courbe 2) présente deux phénomènes endothermiques dans le même domaine de température. Il faut donc attribuer le premier pic à la réaction :



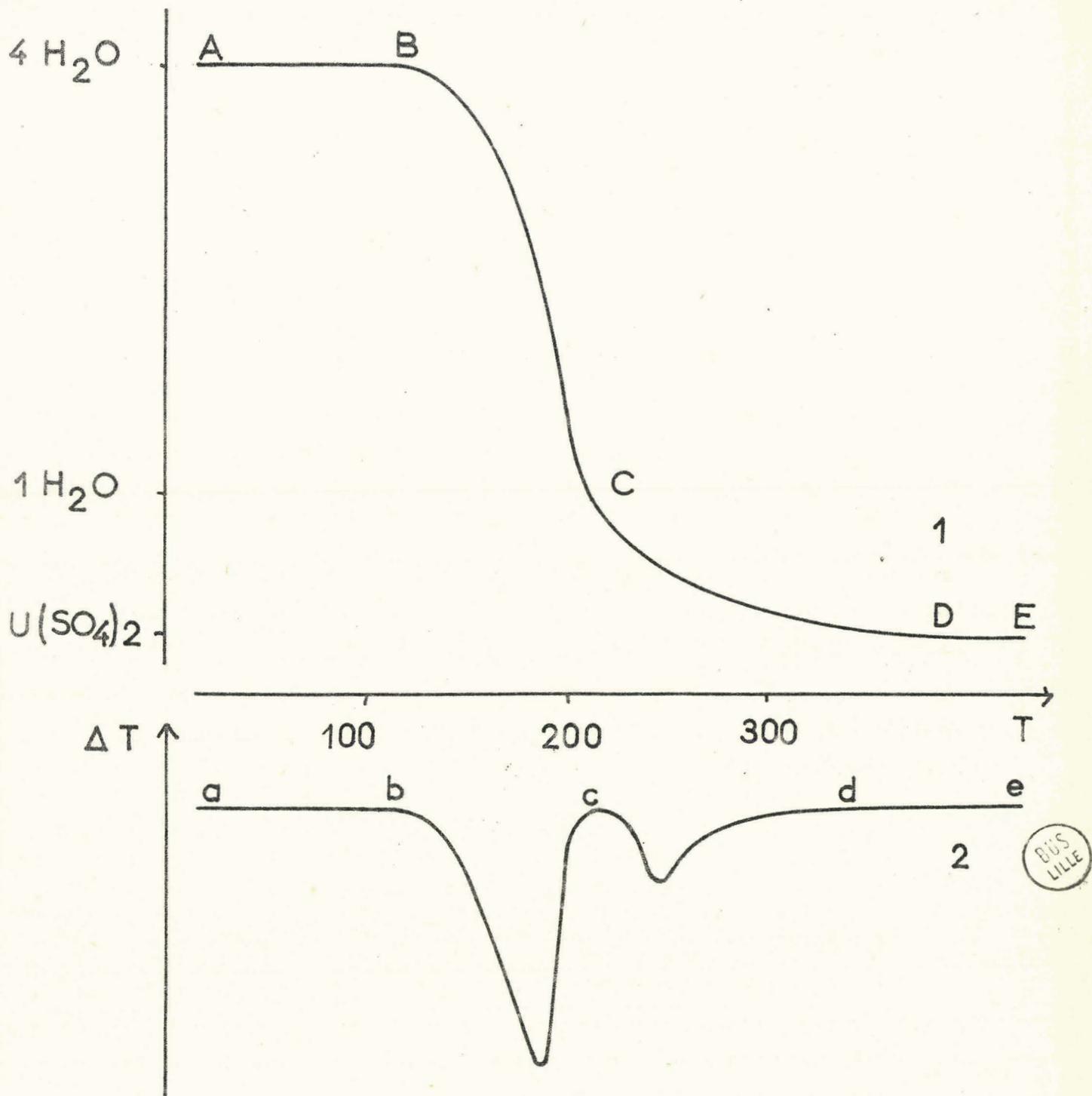


Fig. 17 Sulfate uraneux tétrahydraté : décomposition thermique.

le second s'appliquant à la transformation :



MESURES DE TENSION DE VAPEUR

Dans le but d'approcher les conditions d'équilibre, des mesures de tension de vapeur d'eau ont été effectuées.

A la température de 25°C la tension du tétrahydrate est de 0,3 mm. de mercure.

La stabilité de ce sel à 4 H₂O rend impossible l'étude de sa déshydratation par la mesure des tensions de vapeur à l'aide de notre appareil.

REHYDRATATION

L'examen de la déshydratation est complété par celui de la réhydratation du sel anhydre. L'étude suivie par thermogravimétrie sous courant d'azote saturé de vapeur d'eau à la température de 20°C conduit à l'hydrate à 4 H₂O comme terme final. Cette méthode est particulièrement simple pour obtenir U(SO₄)₂ · 4 H₂O sans excès d'acide sulfurique.

Le tétrahydrate absorbe ensuite de l'eau libre mais il a été impossible d'obtenir un sel de degré d'hydratation supérieur analogue à ceux indiqués dans les travaux antérieurs.

Signalons que c'est en suivant la réhydratation par examen radiocristallographique que nous avons pu obtenir le spectre X du monohydrate.

ETUDE INFRAROUGE

Une étude théorique sur les spectres infrarouge de la molécule d'eau et de l'ion SO₄²⁻ a été développée dans le second chapitre.

Afin d'éviter la réhydratation du monohydrate et du sel anhydre pendant la préparation des échantillons il est nécessaire d'opérer dans une boîte à gants desséchée à l'anhydride phosphorique.

Le tableau n° 11 rassemble les fréquences d'absorption (en cm^{-1}) des deux hydrates et du sel anhydre.

Tableau n° 11

$\text{U} (\text{SO}_4)_2, 4 \text{H}_2\text{O}$:	$\text{U} (\text{SO}_4)_2, 1 \text{H}_2\text{O}$:	$\text{U} (\text{SO}_4)_2$
3350 (f)	:	3350 (f)	:	
2250 (f)	:	2300 (f)	:	2260 (f)
1635 (F)	:	1625 (F)	:	
	:		:	1360 (f)
1105 (F)	:	1100 (m)	:	1135 (F)
1030 (f)	:		:	1075 (f)
1010 (m)	:	1020 (m)	:	970 (m)
	:		:	

Les deux hydrates possèdent dans leur spectre les deux bandes caractéristiques de l'eau à 3 et 6μ ce qui exclut toute possibilité d'une forme mésosulfurique pour le monohydrate qu'il faut donc écrire en faisant apparaître la molécule d'eau d'hydratation $\text{U} (\text{SO}_4)_2, 1 \text{H}_2\text{O}$. Les trois sels possèdent les fréquences fondamentales de l'ion sulfate.

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Si la structure du tétrahydrate est connue (54) la littérature ne mentionne aucune étude cristallographique sur le monohydrate ni sur le sel anhydre.

Les clichés de poudre sont obtenus avec une chambre NONIUS, pour la radiation $\text{K}\alpha_1$ du cuivre. Pour le monohydrate et le sel anhydre les précautions sont prises pour éviter leur réhydratation. Les tableaux 12 et 13 rassemblent les résultats de l'examen des spectres des deux hydrates isolés. Les raies sont repérées par leurs angles et leur intensité relative calculée après étude du film au microdensimètre.

Tableau n° 12

Diagramme de diffraction X du sulfate uraneux tétrahydraté.

θ	I/I_0	$d(\text{Å})$ mes.	$d(\text{Å})$ thé.	θ	I/I_0	$d(\text{Å})$ mes.	$d(\text{Å})$ thé.
6,04	55	7,35	7,33	14,39	85	3,10	3,10
7,25	70	6,09	6,08	14,49	100	3,08	3,09
8,01	55	5,50	5,57	14,71	25	3,03	3,03
8,37	10	5,29	5,30	15,66	40	2,854	2,85
8,75	70	5,06	5,08	16,06	10	2,785	2,80
9,24	100	4,79	4,79	16,17	40	2,765	2,78
9,87	85	4,49	4,50	16,71	10	2,680	2,71
10,03	45	4,42	4,42	16,74	40	2,675	2,69
10,70	45	4,15	4,17	17,24	60	2,599	2,61
11,62	60	3,83	3,83	17,27	25	2,594	2,60
11,99	40	3,71	3,71	17,69	45	2,535	2,54
12,14	55	3,66	3,67	18,00	100	2,493	2,49
	25		3,49	18,30	10	2,452	2,46
12,78	70	3,48	3,48	18,43	40	2,436	2,44
13,47	100	3,30	3,30	18,73	100	2,399	2,402

Tableau n° 13

Diagramme de diffraction du sulfate uraneux monohydraté.

θ	I/I_0	d (Å)	θ	I/I_0	d (Å)
4,82	60	9,28	16,70	90	2,681
5,65	30	7,82	19,40	20	2,319
6,26	40	7,07	20,83	5	2,167
9,00	10	4,92	20,99	10	2,150
10,11	20	4,39	21,68	100	2,085
10,40	10	4,27	21,85	5	2,070
10,89	50	4,08	24,90	20	1,829
12,29	40	3,62	26,05	100	1,754
13,01	70	3,42	27,40	5	1,674

S U L F A T E U R A N E U X A N H Y D R E .

P R E P A R A T I O N

L'étude précédente sur l'évolution thermique du tétrahydrate permet d'adopter comme méthode de préparation du sel anhydre, le chauffage progressif d'un hydrate jusqu'à 400°C. Cette technique s'applique également à un sel hydraté ayant retenu de l'acide sulfurique (60).

Il se présente sous forme d'une poudre gris vert. C'est un sel peu soluble dans l'eau et la solution n'est stable qu'environ 4 heures à la température ordinaire, par contre sa solubilité dans les acides dilués (N/10) atteint 29,93 g à 60°C (37 et 52).

Aucune étude cristallographique n'est mentionnée dans la littérature. Le tableau 14 indique le diagramme de diffraction X.

En 1886 RAMMELSBERG indiquait pour le sulfate uraneux anhydre une structure orthorhombique (50), l'étude à partir des abaques de BUNN n'a pas permis de confirmer cette hypothèse.

E V O L U T I O N T H E R M I Q U E

Cette étude concerne la décomposition du sulfate uraneux anhydre sous différents atmosphères.

Evolution sous oxygène.

La courbe thermopondérale (courbe 1) et celle donnée par l'analyse thermique différentielle (courbe 2) sont représentées sur la figure 18. Ces opérations ont été effectuées sous oxygène sec pour une montée linéaire de température de 100°/h.

Diagramme de diffraction X du sulfate uraneux anhydre.

θ	I/I_0	d (Å)	θ	I/I_0	d (Å)
6,50	35	6,80	19,75	10	2,279
7,51	15	5,99	19,87	10	2,267
8,00	5	5,53	20,22	5	2,229
9,41	100	4,71	20,67	5	2,183
9,82	70	4,52	21,19	30	2,131
12,76	35	3,49	21,90	20	2,065
13,15	30	3,39	22,03	15	2,054
13,67	70	3,26	22,51	20	2,012
14,86	35	3,00	23,09	5	1,964
15,20	15	2,938	24,06	15	1,889
15,67	35	2,851	24,57	30	1,852
15,78	15	2,832	25,13	15	1,814
16,26	20	2,751	25,68	20	1,778
16,48	50	2,715	26,61	5	1,720
16,96	35	2,641	27,26	10	1,682
18,65	20	2,409	28,10	15	1,635
19,16	30	2,347			

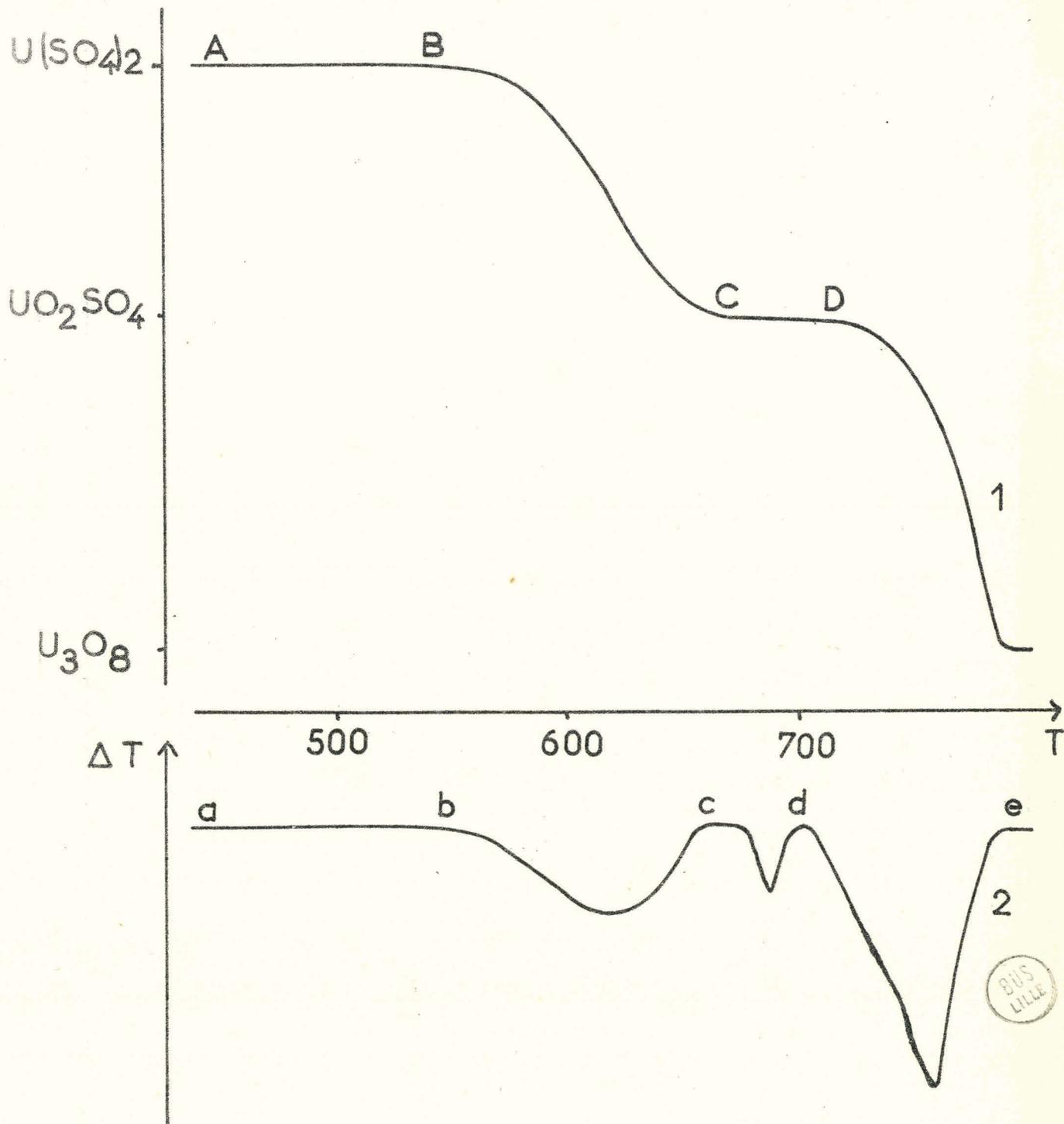
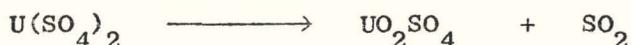


Fig. 18 Sulfate uraneux anhydre : décomposition thermique.

La décomposition commençant vers 535°C se traduit par un départ de SO_2 pour donner à 665°C un composé qui soumis aux analyses chimique et cristallographique s'identifie au sulfate d'uranyle. La réaction globale peut donc s'écrire :



perte théorique : 64,1 mg pour une mole de sulfate uraneux.

perte trouvée : : 64 mg.

Le passage du sulfate uraneux au sulfate d'uranyle se fait sans intermédiaire comme le montre le premier pic endothermique de la courbe 2.

La deuxième partie des courbes correspond au passage déjà signalé (chapitre II) du sulfate d'uranyle α au sulfate d'uranyle β puis à l'oxyde d'uranium U_3O_8 .

Influence de l'atmosphère :

Pour compléter cette étude l'influence de différentes atmosphères a été examinée.

La figure 19 reproduit les courbes d'analyse thermogravimétrique obtenues pour un même programme de chauffe (100°/h) lors d'opérations sous un vide dynamique de 10^{-2} mm. de mercure (courbe 1), sous oxygène sec (courbe 2) et sous SO_2 (courbe 3).

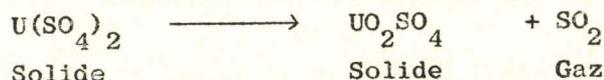
Comme il était prévisible la présence de SO_2 retarde la décomposition du sulfate uraneux, qui par contre débute 150°C plus tôt sous vide. Si le palier du sulfate d'uranyle est bien marqué sur les courbes 2 et 3, il n'apparaît pas sur la courbe 1, où sa formation n'est indiquée que par un point d'inflexion. Ceci est en bon accord avec la décomposition sous vide dès 600°C du sulfate d'uranyle traitée au chapitre précédent.

Le tableau n° 15 donne la température de début de décomposition en fonction de l'atmosphère.

Courant d'oxygène sec	:	535°C
Courant d'azote sec et désoxygéné	:	525°C
Courant d'argon sec et désoxygéné	:	520°C
Courant de gaz sulfureux sec	:	590°C
Vide dynamique de 10^{-2} mm de mercure	:	440°C
	:	

ETUDE CINÉTIQUE

L'allure des courbes d'analyse thermogravimétrique à température croissante permet l'application de la méthode de FREEMAN et CARROLL (61) à l'étude cinétique de la transformation du sulfate uraneux en sulfate d'uranyle dans la réaction :



La vitesse de réaction $-\frac{dX}{dt}$ est liée à la concentration X du sulfate uraneux par la relation :

$$-\frac{dX}{dt} = kX^n \quad (1)$$

n étant l'ordre de la réaction par rapport au sulfate uraneux et k la constante de vitesse donnée par l'expression d'ARRHENIUS :

$$k = Ze^{-E/RT} \quad (2)$$

avec :

Z = facteur de fréquence

R = constante des gaz parfaits

E = énergie d'activation

T = température absolue.

l'équation (1) s'écrit alors :
$$\frac{-\frac{dX}{dt}}{X^n} = Ze^{-E/RT} \quad (3)$$

Le nombre total de moles dans les phases solides restant constant durant la réaction, la concentration X peut s'exprimer :

$$X = \frac{n_t}{N}$$

avec :

n_t = le nombre de moles de sulfate uraneux au temps t.

N = le nombre de moles total dans les phases solides c'est-à-dire le nombre initial de moles de sulfate uraneux.

En différenciant la forme logarithmique de l'équation (3) pour éliminer Z et en intégrant cette expression on obtient :

$$\frac{\Delta \log -\frac{dn_t}{dt}}{\Delta \log n_t} = -\frac{E}{2,3 R} \frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \log n_t} + n \quad (4)$$

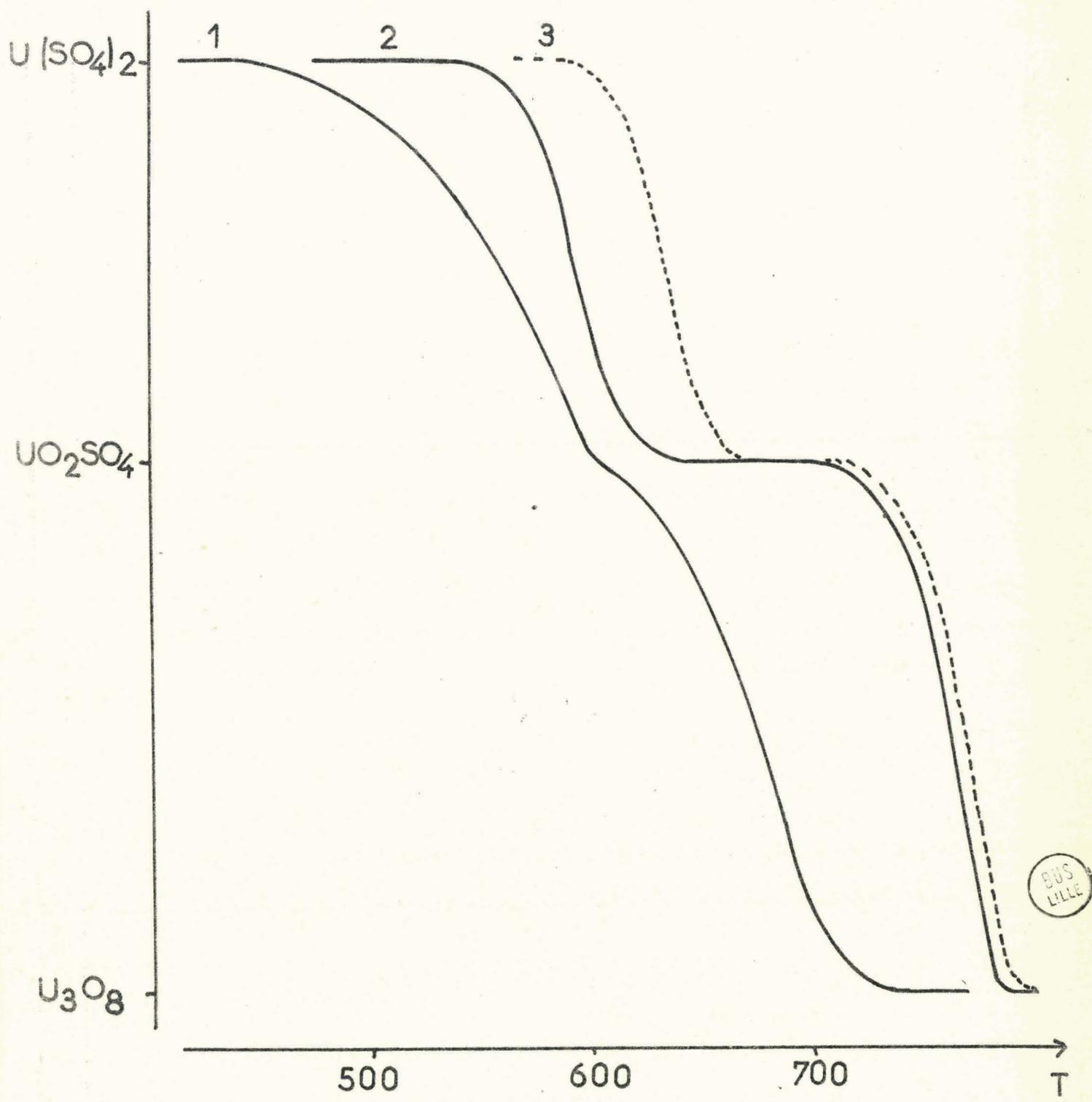


Fig. 19 Sulfate uraneux anhydre : influence de l'atmosphère.

Le nombre de molécules de réactant peut être relié à la perte de poids enregistrée à la thermobalance par la relation :

$$-\frac{dn_t}{dt} = \frac{N}{P_c} \cdot \frac{dp}{dt} \quad \text{et} \quad P = \frac{(P_c - p) 100}{P_c}$$

avec :

P_c = la perte de poids pour la transformation totale du sulfate uraneux en sulfate d'uranyle.

p = la perte de poids au temps t .

P = le pourcentage de substance non transformée.

D'où la transformation de l'équation (4) :

$$\frac{\Delta \log \frac{dp}{dt}}{\Delta \log P} = - \frac{E}{2,3 R} \frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \log P} + n \quad (5)$$

Si la réaction de décomposition du sulfate uraneux obéit à cette loi,

$$\frac{\Delta \log \frac{dp}{dt}}{\Delta \log P} \quad \text{sera une fonction linéaire de} \quad \frac{\Delta \left(\frac{1}{T} \right)}{\Delta \log P}$$

la pente de la droite ayant pour valeur $-\frac{E}{2,3 R}$ et l'ordonnée à l'origine donnant la valeur de l'ordre n de la réaction.

Les résultats obtenus après interprétation des courbes thermogravimétriques sous argon sec et désoxygéné sont rassemblés dans les tableaux 16, 17 et 18, les courbes 1 - 2 - 3 respectives sont tracées sur la figure 20.

Tableau n° 16

Courbe à 150°/h, débit 20 l/h.

T° en $^{\circ}\text{C}$	$\frac{dp}{dt}$ en $\frac{\text{mg}}{\text{mn}}$	P en %	$\Delta \log \frac{dp}{dt} / \Delta \log P$	$10^3 \Delta \left(\frac{1}{T}\right) / \Delta \log P$
591	0,118	89,7	- 4,441	0,642
611	0,197	77,8	- 1,842	0,336
622	0,238	70,2	- 1,235	0,252
632	0,282	61,2	- 0,715	0,222
642	0,315	52,4	- 0,595	0,103
652	0,385	37,4	- 0,271	0,061
664	0,443	22,3	- 0,095	0,039
674	0,483	9,1		

Tableau n° 17

Courbe à 100°/h, débit 20 l/h.

T° en $^{\circ}\text{C}$	$\frac{dp}{dt}$ en $\frac{\text{mg}}{\text{mn}}$	P en %	$\Delta \log \frac{dp}{dt} / \Delta \log P$	$10^3 \Delta \left(\frac{1}{T}\right) / \Delta \log P$
555	0,103	88,4	- 3,963	0,571
565	0,131	82,9	- 2,832	0,431
576	0,158	76,1	- 2,031	0,403
606	0,233	47,8	- 0,374	0,161
615	0,254	38,1	- 0,230	0,098
625	0,281	26,1	- 0,119	0,043
635	0,316	11,2		

Tableau n° 18

Courbe à 80°/h, débit 10 l/h.

T° en °C	$\frac{dp}{dt}$ en $\frac{mg.}{mn.}$	P en %	$\Delta \log \frac{dp}{dt} / \Delta \log P$	$10^3 \Delta \left(\frac{1}{T}\right) / \Delta \log P$
563	0,082	93,6	- 3,126	0,318
580	0,140	82,4	- 2,153	0,259
585	0,160	77,4	- 1,433	0,241
600	0,202	62,0	- 0,581	0,195
611	0,218	52,4	- 0,332	0,149
624	0,232	42,0	- 0,245	0,104
629	0,241	36,0	- 0,205	0,074
633	0,252	29,1	- 0,155	0,058
640	0,263	22,0	- 0,088	0,043
645	0,272	15,0		

Figure 20 - courbe 1

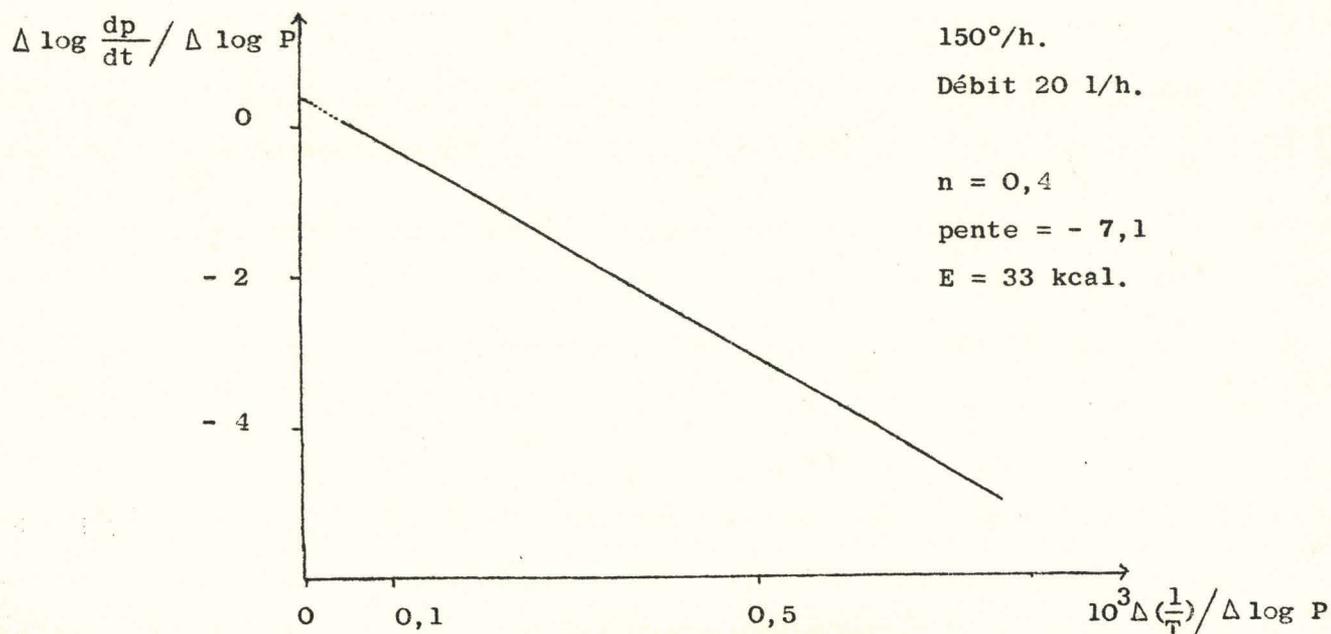


Figure 20 - courbe 2

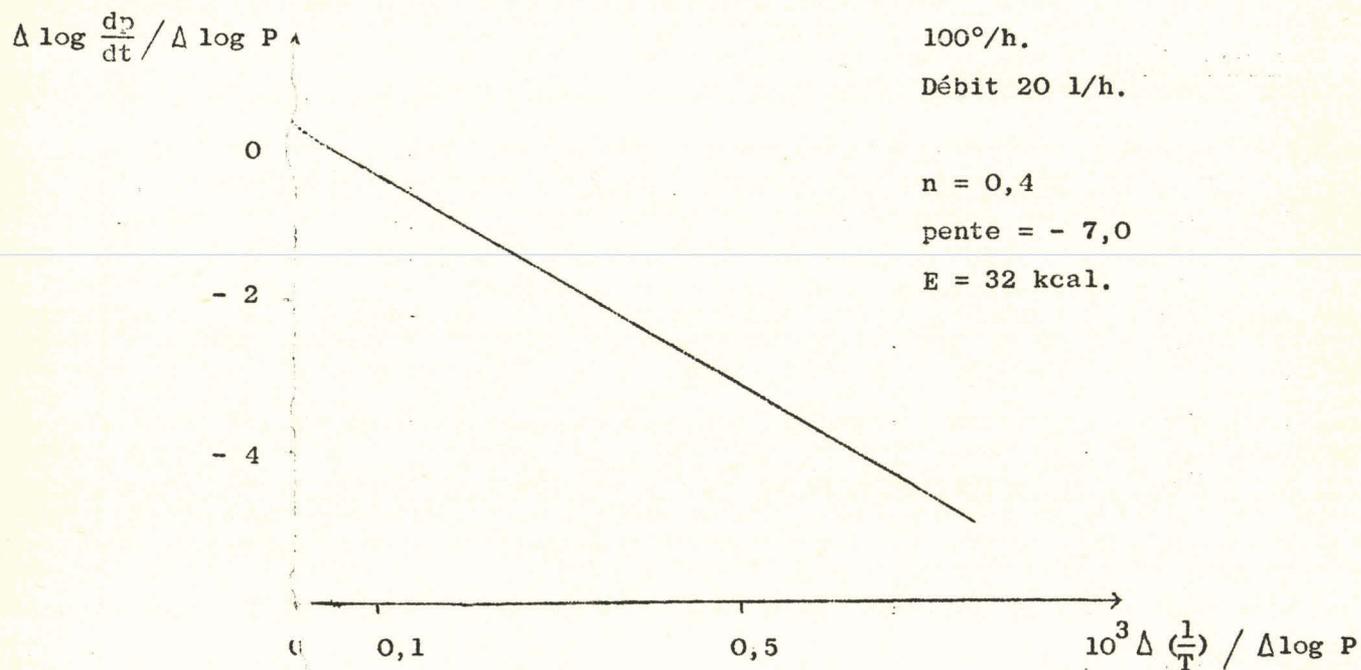
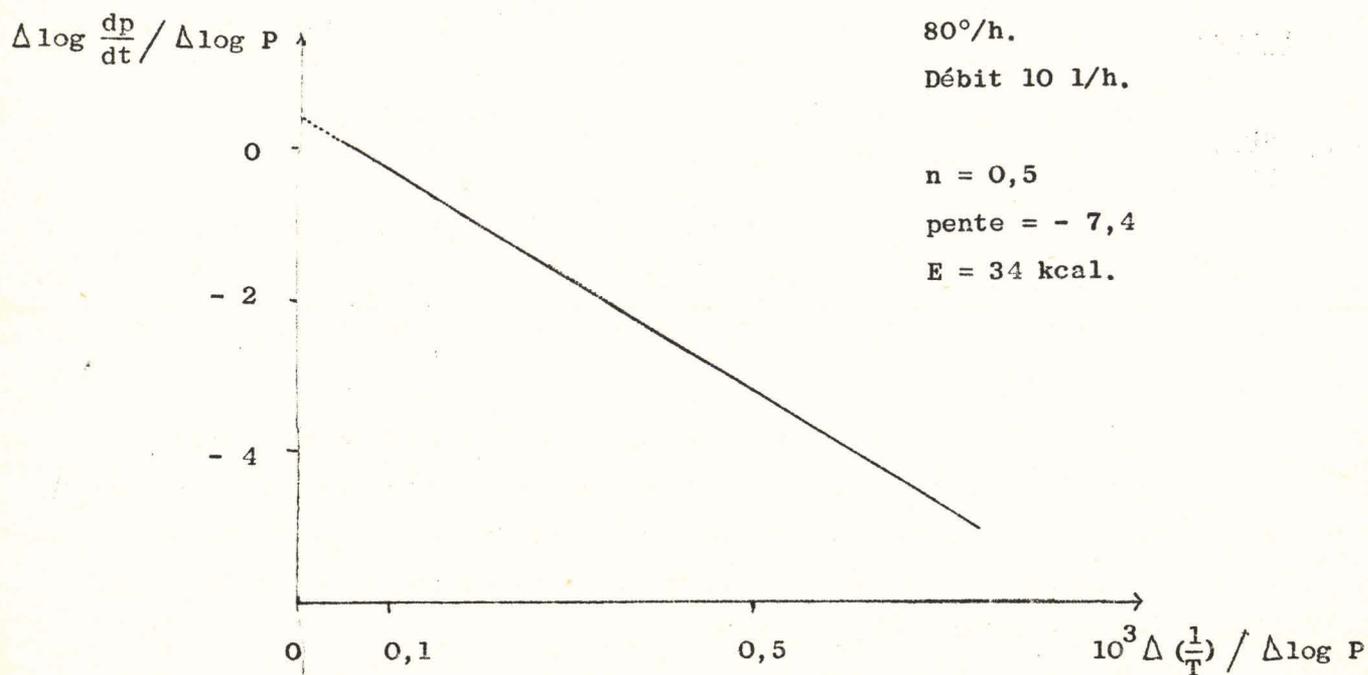


Figure 20 - courbe 3



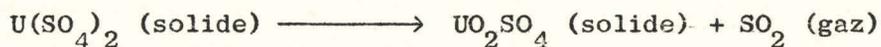
Le tableau suivant n° 19 résume les divers résultats :

N° Courbe	Débit	Programme de chauffe	E en Kcal mole	n
1	20 l./h.	150°/h.	33	0,4
2	20 l./h.	100°/h.	32	0,4
3	10 l./h.	80°/h.	34	0,5

La concordance des résultats est bonne mais une réaction solide-gaz ne peut être convenablement exprimée par la seule relation de FREEMAN et CARROLL basée sur une simple hypothèse faite en faveur de la vitesse et de la constante de vitesse.

Cet examen cinétique est donc complété par l'étude de la décomposition à température constante.

La vitesse d'une réaction telle que :



peut être limitée par quatre facteurs différents :

- la vitesse de nucléation de UO_2SO_4
- la vitesse de transformation de $U(SO_4)_2$ en UO_2SO_4
- la vitesse de désorption de SO_2
- la vitesse de diffusion de SO_2

L'étude cinétique est simplifiée lorsque les conditions expérimentales sont choisies de manière que la réaction inverse soit négligeable. Il est donc nécessaire de déterminer le débit minimal d'argon requis pour éliminer le gaz de décomposition.

Tous les essais cinétiques sont conduits de la même manière : le poids de $U(SO_4)_2$ anhydre est fixé à 300 ± 1 mg (perte théorique : 44,7 % pour une décomposition totale), le creuset est introduit dans le four réglé à la température choisie et la perte de poids en fonction du temps est notée dès que l'équilibre de température est atteint.

Les pertes expérimentales, toujours confirmées par pesées, sont égales à la perte théorique à 1 % près.

La figure n° 21 donne les essais cinétiques de débit. Les quatre courbes obtenues pour la température constante de 586°C présentent une partie centrale linéaire, la vitesse exprimée en mg/mn étant calculée dans cette région.

L'allure des courbes montre que la vitesse est maximum à partir d'un débit de 20 l/h (courbe 3) qui sera choisi comme le débit minimal nécessaire pour une bonne élimination du SO₂ formé au cours de la réaction.

La figure 22 représente les courbes isothermes de décomposition effectuées dans le domaine de température 538-625°C. L'influence de la température est résumée par l'équation empirique d'ARRHENIUS :

$$\log K = \frac{E}{2,3 RT} + \text{constante}$$

Le logarithme de la constante de vitesse est donc une fonction linéaire de 1/T.

Le tableau n° 20 rassemble les divers résultats obtenus dans le cadre d'une application de la loi d'ARRHENIUS aux phénomènes observés. La figure 22 bis montre que la courbe log vitesse en fonction de 1/T est une droite. La loi est donc bien suivie. La pente permet le calcul de l'énergie d'activation

$$p = - \frac{E}{2,3 R}$$

d'où $E = - 2,3 R.p$ avec $R = 1,987 \text{ cal mole}^{-1} \text{ degré}^{-1}$.

A la valeur $p = - 7 200$ correspond l'énergie d'activation $E = 33 \pm 1 \text{ kcal./mole}$.

Tableau n° 20

Courbe	t° en °C	10 ³ / T	Vitesse en mg/mn	log. vitesse
1	538	1,233	0,128	- 0,891
2	550	1,215	0,173	- 0,762
3	586	1,165	0,392	- 0,407
4	612	1,129	0,740	- 0,131
5	625	1,113	0,946	- 0,024

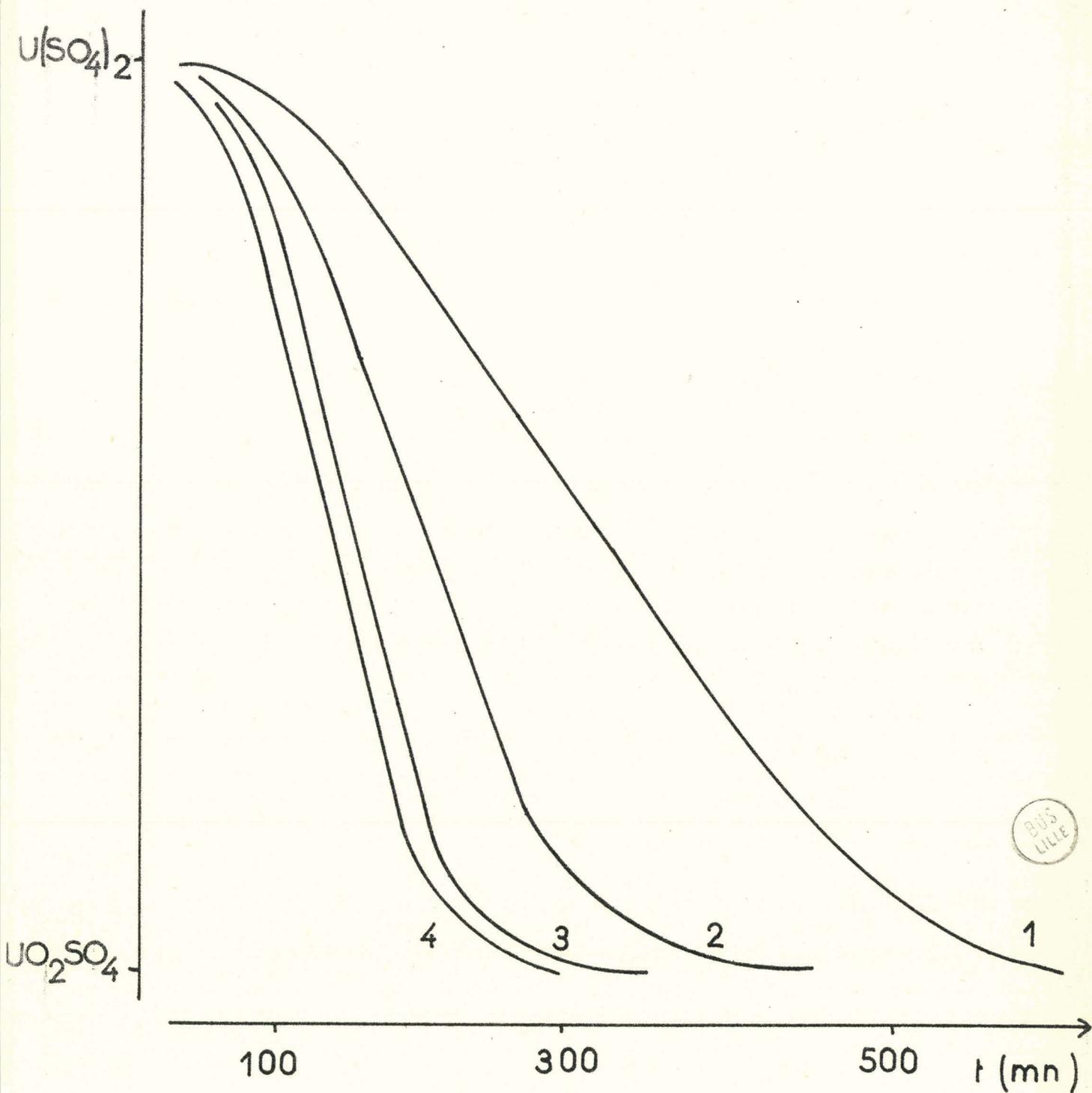


Fig. 21 Sulfate uraneux : décompositions isothermes
influence du débit gazeux.

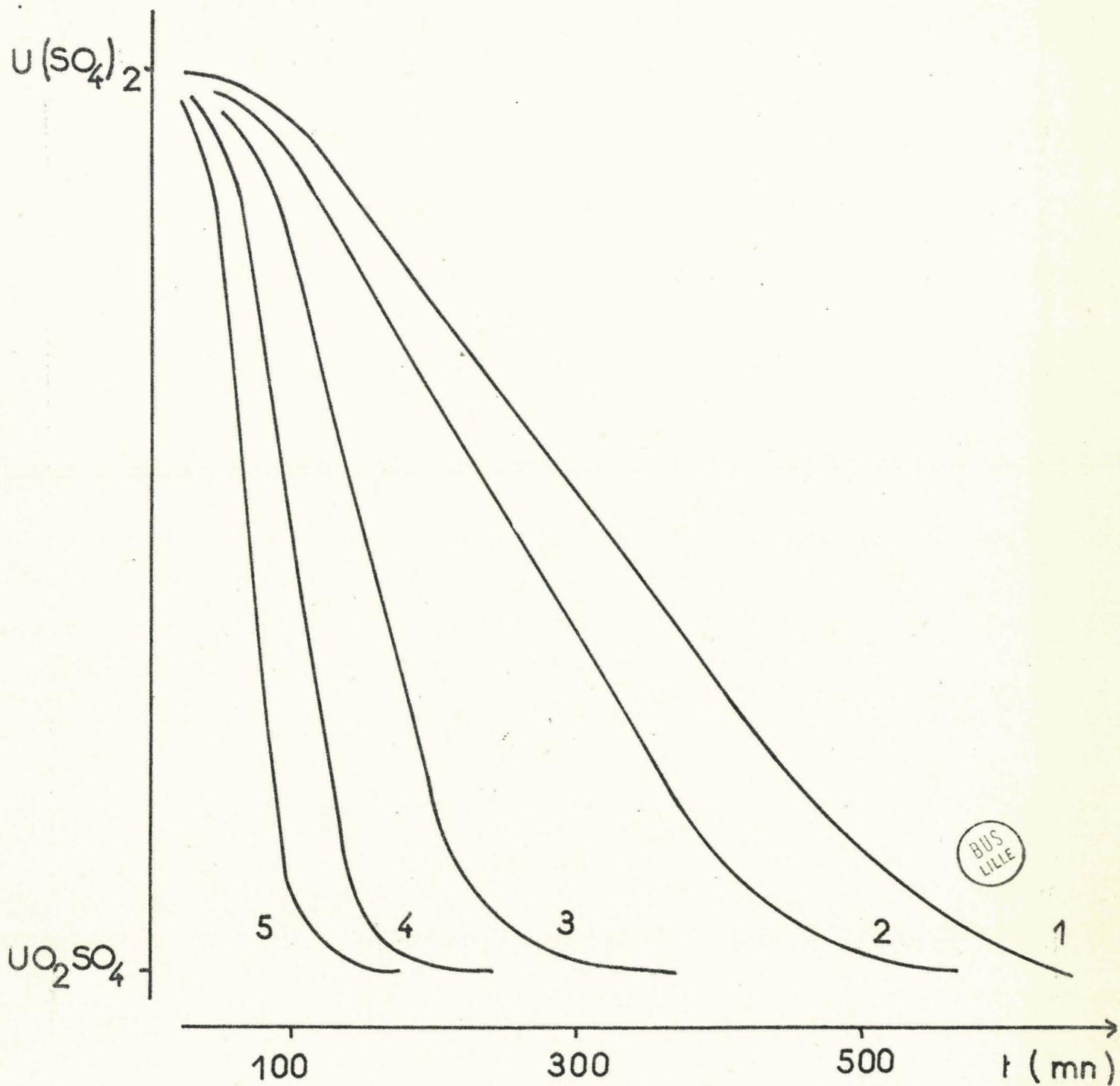
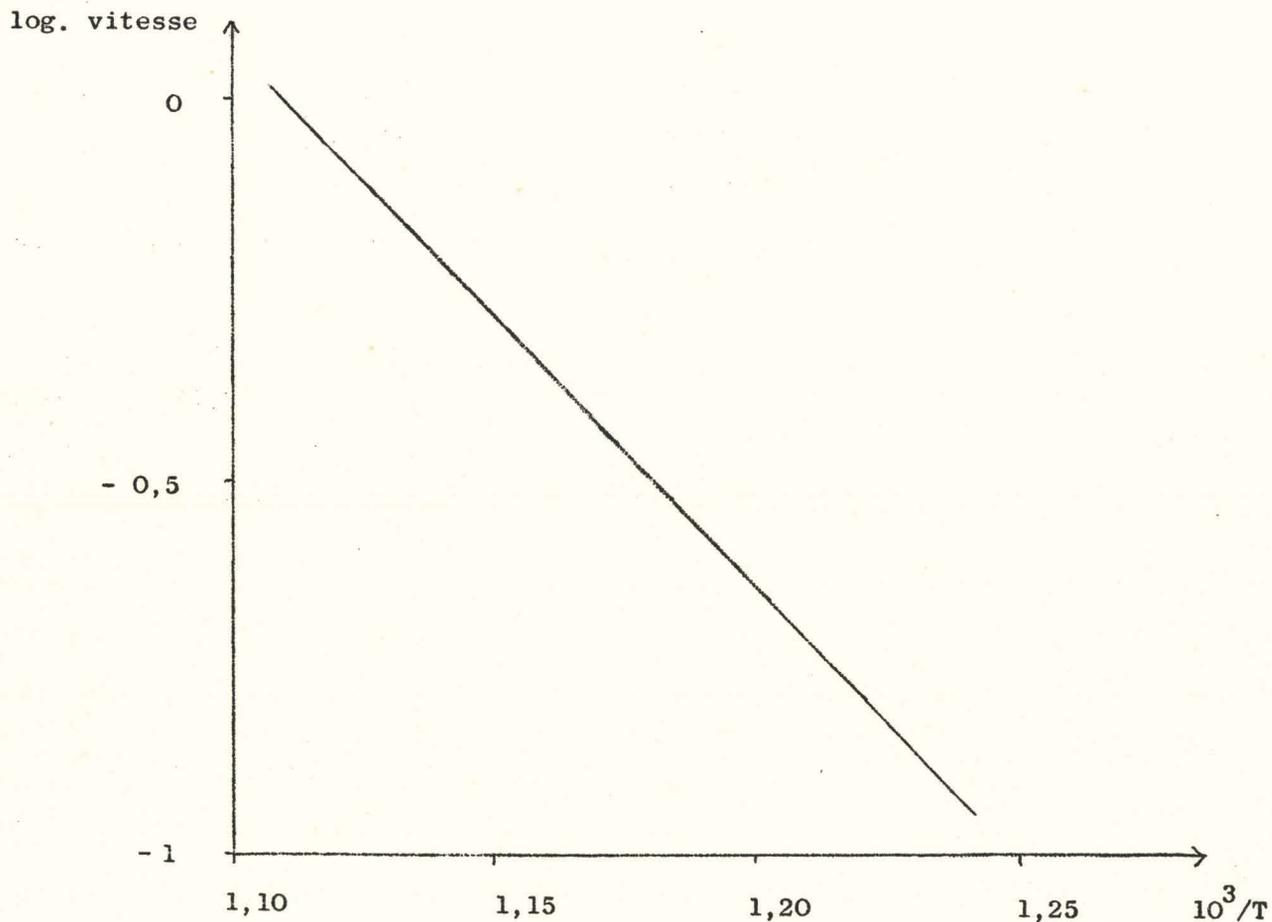


Fig. 22 Sulfate uraneux : décompositions isothermes
influence de la température.

Figure 22 bis



D'après les données bibliographiques il est possible de se faire une idée du mécanisme limitant la vitesse dans le cas de la réaction hétérogène : solide \longrightarrow solide + gaz, le facteur prépondérant pouvant se déduire de l'allure des courbes isothermes.

S'il s'agit du facteur de désorption la vitesse sera linéaire, dans le cas des facteurs de diffusion, de nucléation ou de transformation, la vitesse suit une loi parabolique.

Les courbes de forme sigmoïde avec une région centrale linéaire sont dues en général à la prépondérance de la nucléation et de la transformation en admettant qu'elles ont des vitesses comparables (21).

Nous observons une allure semblable pour nos courbes. Cependant la forme d'une courbe isotherme ne peut expliciter complètement le mécanisme d'une telle réaction et l'apport d'autres méthodes serait nécessaire pour confirmer le phénomène à l'échelle moléculaire.

Cependant l'étude quantitative sur la nucléation et la transformation en surface de JOHNSON et MEHL (62) fait apparaître que l'énergie trouvée par la méthode de FREEMAN et CARROLL ne correspond pas exactement à l'énergie d'activation, il faut faire intervenir la variation de la surface spécifique au cours de la conversion.

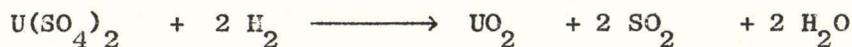
Dans notre cas l'énergie obtenue par ce procédé à température croissante est peu différente de celle donnée par l'équation d'ARRHENIUS. Il faut admettre que la surface spécifique reste constante ou tout au moins ne subit qu'une légère variation au cours de la réaction. Des mesures de surfaces spécifiques du type BET seraient utiles pour confirmer cette hypothèse.

R E D U C T I O N P A R H₂.

Elle a été suivie par thermogravimétrie sous hydrogène sec et désoxygéné, pour un programme de chauffe de 100°/h. La réaction débute vers 430°C et se poursuit jusqu'à la réduction complète en dioxyde d'uranium à 500°C.

L'analyse thermique différentielle présente un seul pic exothermique qui montre une évolution directe sans intermédiaire.

La réaction peut s'écrire :

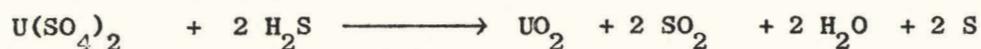


L'oxyde UO_2 présente des écarts à la stoechiométrie, si bien qu'il est plus logique de lui attribuer la formule UO_{2+x} , x pouvant atteindre la valeur 0,18.

R E D U C T I O N P A R H₂S

La réaction est comparable à la réduction par l'hydrogène, le produit final étant UO_{2+x} , mais elle débute à 400°C, température légèrement inférieure,

suivent la réaction :



Comme dans le cas de l'action du sulfure d'hydrogène sur le sulfate d'uranyle l'oxyde final absorbe toujours 1 à 2 % de soufre que l'on élimine par chauffage sous vide vers 200°C ou par lavage au sulfure de carbone dans un soxhlet.

En résumé de ce chapitre, le sulfate uraneux ne possède que deux hydrates respectivement à 4 et 1 molécules d'eau, ils sont caractérisés par diffraction X.

La préparation et le spectre X du sel anhydre sont précisés. Sa décomposition thermique conduit vers 665°C au sulfate d'uranyle et l'énergie d'activation de la réaction, déduite de l'étude cinétique, est de 33 ± 1 kcal. par mole.

La réduction par l'hydrogène ou le sulfure d'hydrogène conduit directement à la phase UO_2 .

CHAPITRE IV

L'HEMIPENTOXIDE

D'URANIUM

Il n'entre pas dans le cadre de ce travail de donner une bibliographie complète sur le système uranium-oxygène. Nous nous bornerons à indiquer les différentes phases généralement obtenues à l'issue de la réduction de UO_3 ou U_3O_8 par l'hydrogène et les travaux antérieurs concernant l'hémipentoxyde d'uranium.

En 1961 SATO (63) obtient par réduction du trioxyde d'uranium les phases : U_3O_8 , U_5O_{13} , U_4O_9 , UO_{2+x} .

En 1962 par "oxydo-réduction" cyclique de U_3O_8 BESSONOV et VLASSOV (64) identifient 7 composés : $\text{UO}_{2,65}$, $\text{UO}_{2,60}$, $\text{UO}_{2,36\pm x}$, $\text{UO}_{2,25}$, $\text{UO}_{2,14}$, $\text{UO}_{2,12}$, $\text{UO}_{2,04}$.

En 1965 MURAT (39) abandonne l'hypothèse de la formation d'une phase quadratique au cours du traitement réducteur de U_3O_8 .

L'existence de l'oxyde U_2O_5 a fait l'objet de nombreuses controverses (65 à 71).

En 1954 RUNDLE (71) trouve un oxyde de structure différente de celle de U_3O_8 : il lui attribue la formule U_2O_5 . Il a été montré depuis qu'il s'agissait de l'oxyde U_5O_{13} (72).

D'autres auteurs signalent également la formation de U_2O_5 par réduction à l'hydrogène d'oxydes supérieurs mais comme nous le montrerons par la suite, il faut exclure cette possibilité car la stabilité thermique de l'hémipentoxyde est bien inférieure à la température à laquelle l'hydrogène agit comme réducteur sur U_3O_8 .

En 1965 cependant IPPOLITOVA et Coll. (73) isole l'hémipentoxyde d'uranium par précipitation à partir d'une solution sulfurique de U_3O_8 .

Le caractère réducteur du sulfure d'hydrogène se manifeste généralement dans les réactions solide-gaz à des températures bien inférieures à celles indiquées pour les réactions sous hydrogène (74). Cette propriété n'est que très peu utilisée bien que le sulfure d'hydrogène se comporte comme un réducteur doux, son action sur les oxydes UO_3 , UO_3 amorphe et U_3O_8 a donc été étudiée et nous a conduit à la préparation de l'hémipentoxyde d'uranium. (75).

Ce chapitre traite de sa préparation, de son étude cristallographique et de ses propriétés chimiques : dismutation, oxydation et réduction. Des mesures magnétiques sur cet oxyde et ceux compris entre $UO_{2,25}$ et $UO_{2,66}$ vont permettre d'expliquer la structure de ces composés en fonction de la connaissance de l'ion UO_2^+ .

PREPARATIONS

Action du sulfure d'hydrogène sur l'oxyde U_3O_8 à température voisine de l'ambiante

L'oxyde U_3O_8 est obtenu par calcination à l'air du nitrate d'uranyle vers $850^\circ C$. Les essais sont effectués à température constante, par pesées discontinues en fonction du temps de passage du sulfure d'hydrogène, dans l'appareil décrit au premier chapitre.

Pour des traitements isothermes, compris entre 0 et $140^\circ C$, le sulfure d'hydrogène réagit avec l'oxyde U_3O_8 pour donner un composé violet de spectre de diffraction X (tableau 22) identique à celui attribué, par IPPOLITOVA et Coll. (73), à l'oxyde U_2O_5 préparé par précipitation à partir d'une solution sulfurique de U_3O_8 .

L'analyse chimique (tableau n° 21) indique la présence de soufre dans le composé et un rapport O/U très voisin de 2,50. Les résultats rassemblés dans ce tableau montrent que le pourcentage de soufre est fonction du temps de passage du sulfure d'hydrogène et de la température à laquelle s'effectue la réaction. Cette variation continue du rapport S/U est contraire à la notion de composé défini : il s'agit de soufre absorbé éliminé en presque totalité par lavage au sulfure de carbone dans un soxhlet. Les analyses chimique et cristallographique du résidu ainsi obtenu confirment qu'il s'agit de l'hémipentoxyde d'uranium. Il faut cependant signaler que cet oxyde U_2O_5 contient moins de 1 % de soufre inexpugnable au sulfure de carbone.

Tableau n° 21

Température en °C	temps en h.	% U	% S	% O par diff.	Spectre X	Formule
20	30	82,57	3,55	13,83	U ₂ O ₅	U ₂ O ₅ + 0,64 S
20	200	80,25	6,26	13,49	U ₂ O ₅	U ₂ O ₅ + 1,16 S
100	200	70,05	18,18	11,77	U ₂ O ₅	U ₂ O ₅ + 3,86 S

Action du sulfure d'hydrogène sur l'oxyde UO₃ à température voisine de l'ambiante.

L'action du sulfure d'hydrogène sur le trioxyde d'uranium à température voisine de l'ambiante conduit également à l'hémipentoxyde, cependant il est intéressant de différencier son action sur les formes UO₃ α et UO₃ amorphe.

L'oxyde UO₃ α est préparé par chauffage à 450°C du trioxyde amorphe suivant les conditions données par WHEELER, DELL et WAIT (76).

L'action du sulfure d'hydrogène débute vers 80°C et aboutit à l'oxyde U₂O₅ si l'on prend soin de ne pas dépasser la température de 150°C. Comme dans le cas précédent on observe une absorption de soufre libre qui est éliminé au sulfure de carbone.

Dans un stade intermédiaire le composé prend une teinte verte caractéristique de U₃O₈. Cependant les diverses tentatives pour identifier cette phase par diffraction X sont restées négatives : le produit est amorphe en raison de la température des expériences mais il est pourtant vraisemblable de supposer la formation intermédiaire de cette phase.

L'oxyde UO₃ amorphe est préparé en traitant une solution diluée de nitrate d'uranyle par H₂O₂ à 10 %, le précipité obtenu est porté d'abord sous oxygène vers 400°C puis sous vide à la même température.

La réaction a été effectuée à 0°C et aboutit à un composé pyrophorique, l'absorption de soufre est beaucoup plus importante que précédemment et avoisine 7 à 8 atomes de soufre par atome d'uranium.

Tableau n° 22

Diagramme de diffraction X de l'hémi-pentaoxyde d'uranium.

θ	I/I_0	d (Å)	d (Å) Ippolitova
7,74	5	5,72	5,68
	tf		5,28
10,78	80	4,12	4,12
13,09	100	3,40	3,40
14,90	5	2,996	2,99
17,09	90	2,631	2,63
	tf		2,43
	tf		2,21
21,98	15	2,058	2,06
23,08	25	1,965	1,97
25,71	35	1,775	1,775
25,93	55	1,762	1,765
26,91	15	1,702	1,705
29,31	20	1,574	1,575
32,86	55	1,420	1,420
34,13	20	1,373	1,375
35,96	10	1,312	1,315
36,81	15	1,286	1,290
37,26	10	1,272	1,275
38,81	15	1,229	1,230

L'hémipentoxyde d'uranium est mis en évidence par les analyses chimique et cristallographique effectuées à l'abri de l'air. Après réaction le tube contenant la substance est scellé sous vide puis brisé dans un mélange acide nitrique-brome : l'uranium se retrouve à l'état U^{VI} et le soufre sous forme d'ions sulfuriques, il est alors aisé de les doser avec précision.

Le spectre de diffraction X est obtenu en introduisant, toujours sous atmosphère de sulfure d'hydrogène, l'échantillon à analyser dans une ampoule en verre de LINDEMANN qui est aussitôt scellée puis placée dans une chambre SIEMENS de grand diamètre.

Sans ces précautions le composé brûle pour donner le dioxyde d'uranium : ce phénomène s'explique par la grande quantité, à l'intérieur de la substance, de soufre divisé qui s'oxyde en gaz sulfureux avec un dégagement important de chaleur. Cette élévation de température, environ $300^{\circ}C$, provoque la réduction de l'hémipentoxyde en dioxyde par le gaz sulfureux naissant au sein même de la substance.

PROPRIETES

L'oxyde U_2O_5 est violet.

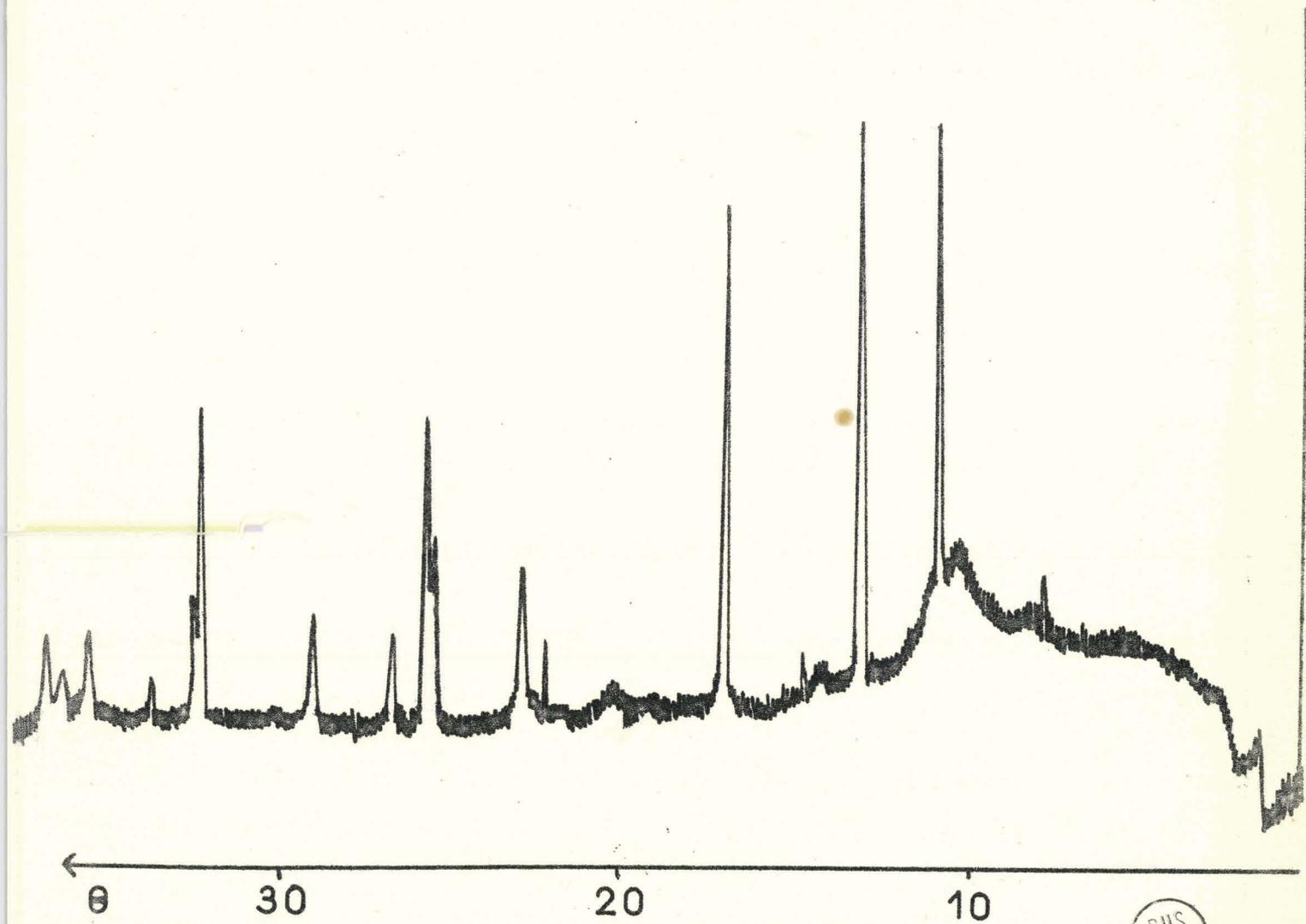
Le domaine d'existence de U_2O_5 en fonction du rapport O/U est assez étroit : dès $UO_{2,54}$ la diffraction X indique la présence de l'oxyde U_5O_{13} . Cette phase semble comprise entre 2,49 et 2,53 atomes d'oxygène par atome d'uranium d'après les analyses.

Le spectre infrarouge de l'hémipentoxyde d'uranium présente dans le domaine 2 à 15μ une bande d'absorption forte vers 920 cm^{-1} .

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

Cet examen a été entrepris en utilisant les abaques de BUNN.

Le cliché de poudre (tableau n° 22) 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. L'intensité des raies est calculée sur le diffractogramme (figure 23). Les raies sont repérées d'après les angles de diffraction mesurés par comparaison avec celles de l'aluminium pris comme élément de référence.



RADIATION : Cu K₁

FILTRE : Ni

Fig. 23 Hémipentoxyde d'uranium.

La coïncidence entre les raies et les courbes h, k, l , des abaques de BUNN est réalisée pour le système hexagonal à l'ordonnée $c/a = 1,04$. Les indices h, k, l , des plans réticulaires sont déterminés par simple lecture sur l'abaque (tableau n° 23).

Les raies les plus intenses permettent le calcul des valeurs $a^{\#2} = 0,086$ (raie 100) et de $c^{\#2} = 0,0589$ (raie 001).

d'où

$$a = 3,93 \text{ \AA}$$

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

$$c/a = 1,04$$

de la relation
$$\frac{1}{d^2} = a^{\#2} (h^2 + k^2 + hk) + c^{\#2} l^2$$

avec
$$a^{\#2} = \frac{4}{3 a^2} \quad c^{\#2} = \frac{1}{c^2}$$

valable pour le système hexagonal, découlent les valeurs de $a^{\#2}$ et $c^{\#2}$:

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

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

A partir des distances réticulaires mesurées il est possible de déterminer $a^{\#2}$ et $c^{\#2}$ pour toutes les familles de plans $h k l$. L'extrapolation de la

courbe $a^{\#2} = f \frac{l^2}{h^2 + k^2 + hk}$ pour $\frac{l^2}{h^2 + k^2 + hk} = 0$

permet d'obtenir $a^{\#2}$ avec précision.

De même la courbe $c^{\#2} = f \frac{h^2 + k^2 + hk}{l^2}$ détermine à l'origine une valeur

précise de $c^{\#2}$.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau n° 24.

Tableau n° 23

Dépouillement du diagramme de diffraction X de l'hémi-pentaoxyde d'uranium :

θ	d (Å)	I/I_0	$h k l$	$1/d^2$ mes.	$1/d^2$ calc.
7,74	5,72	5		0,0305	
10,78	4,12	80	001	0,0589	0,0590
13,09	3,40	100	100	0,0865	0,0864
14,90	2,996	5		0,1114	
17,09	2,631	90	101	0,1444	0,1454
21,98	2,058	15	002	0,2361	0,2360
23,08	1,965	25	110	0,2589	0,2592
25,71	1,775	35	111	0,3173	0,3180
25,93	1,762	55	102	0,3221	0,3224
26,91	1,702	15	200	0,3452	0,3456
29,31	1,574	20	201	0,4036	0,4046
32,86	1,420	55	112	0,4959	0,4952
34,13	1,373	20	003	0,5304	0,5320
35,96	1,312	10	202	0,5809	0,5816
36,81	1,286	15	210	0,6046	0,6048
37,26	1,272	10	103	0,6180	0,6184
38,81	1,229	15	211	0,6620	0,6638

Tableau n° 24

h k l	$\frac{h^2 + k^2 + hk}{l^2}$	$\frac{l^2}{h^2 + k^2 + hk}$	a ²	c ²
001	0			0,0589
100		0	0,0865	
101	1	1	0,0854	0,0580
002	0			0,0590
110		0	0,0863	
111	3	0,333	0,0861	0,0591
102	0,25	0,25	0,0865	0,0592
200		0	0,0863	
201	4	0,25	0,0862	0,0590
112	0,75	1,333	0,0868	0,0593
003	0			0,0589
202	0	1	0,0862	0,0588
210		0	0,0865	
103	0,111	9	0,0869	0,0592
211	7	0,143	0,0878	0,0572

L'extrapolation des courbes obtenues donne :

$$\begin{array}{lcl} a^{\#2} = 0,0364 & & a = 3,928 \text{ \AA} \\ c^{\#2} = 0,0590 & \text{d'où} & c = 4,117 \text{ \AA} \\ & & c/a = 1,043 \end{array}$$

Ces résultats concordent avec ceux d'IPPOLITOVA et Coll. (73) dont les travaux nous sont parvenus en cours de rédaction.

La densité de l'hémi-pentaoxyde d'uranium déterminée à la température de 20,1°C dans un picromètre classique, en prenant comme liquide du bromoforme de densité 2,890 est $d_{20,1^\circ\text{C}} = 8,57$.

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

$$n = \frac{V \cdot d \cdot N}{M}$$

avec

V = volume de la maille unité, exprimé en cm^3

d = densité

M = Masse moléculaire

N = Nombre d'Avogadro

Le calcul donne $n = 1,04$.

D'après cette donnée il faut admettre la valeur $n = 1$ pour le nombre d'uranium par maille ; la densité théorique est alors de 8,36.

Cet écart entre la densité expérimentale et la densité théorique peut s'expliquer du fait de la légère absorption de soufre par le composé.

Il est intéressant de comparer les paramètres de l'oxyde U_2O_5 avec ceux de UO_3 α (77)

$$: a = 3,971 \text{ \AA}$$

$$c = 4,168 \text{ \AA}$$

et ceux de U_3O_8 forme hexagonale (78): $a = 3,87 \text{ \AA}$

$$c = 4,15 \text{ \AA}$$

Cette similitude entre les cellules unités de UO_3 α et U_2O_5 est certainement due à des positions identiques des atomes d'uranium et à une répartition peu différente des atomes d'oxygène.

En nous référant aux travaux antérieurs (figure 24 bis) nous suggérons la structure de l'hémi-pentaoxyde d'uranium représentée sur la figure 24.

Cette hypothèse est fondée sur le comportement thermique différent des oxydes U_3O_8 et U_2O_5 . La grande stabilité de U_3O_8 semble dépendre des chaînes linéaires $-O-U-O-U-O$ qui se trouvent, comme pour UO_3^α , dans les plans parallèles aux axes $b-c$. On peut supposer pour U_2O_5 des défauts en oxygène suivant cette chaîne ce qui enlève de la stabilité au réseau et explique la dismutation qui serait une rupture à ces niveaux lacunaires.

Pour UO_3^α et U_3O_8 ces chaînes sont représentées par des points foncés cerclés, pour U_2O_5 un oxygène sur deux manque ce qui est figuré par un point foncé seul dans le cas d'une déficience. Cette hypothèse respecte le degré d'oxydation 5 de l'uranium et la stoechiométrie du composé, de plus elle conserve un rôle identique à chaque atome d'uranium.

Néanmoins si l'on retient cette hypothèse structurale il faut admettre que U_2O_5 ne cristallise pas dans le système hexagonal mais dans l'orthorhombique. Les indexations des différentes raies du cliché de poudre, en admettant cette possibilité, figurent dans le tableau n° 25.

Les indices de MILLER : $h k l$ dans le système hexagonal deviennent :

$$H = 2h + k \quad K = k \quad L = l$$

dans le système orthorhombique.

On détermine ainsi une maille orthorhombique de paramètres :

$$a = 6,80 \text{ \AA}$$

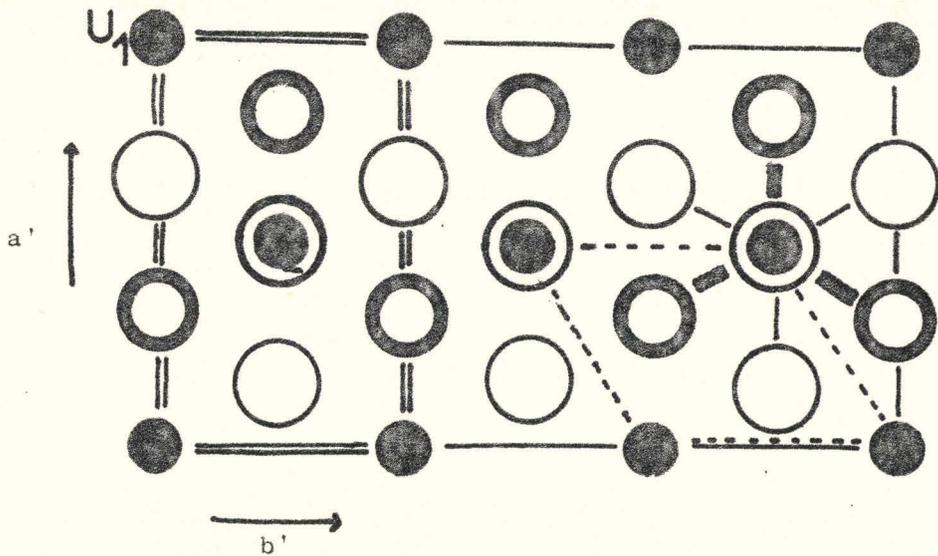
$$b = 3,94 \text{ \AA}$$

$$c = 2 \times 4,12 \text{ \AA}$$

Le calcul du nombre n de molécules dans la maille s'effectue à l'aide de la formule $n = \frac{V d N}{M} = 4,09$. Il faut admettre $n = 4$ pour le nombre d'uranium c'est-à-dire 2 moles de U_2O_5 par maille. La densité théorique est alors de 8,37.

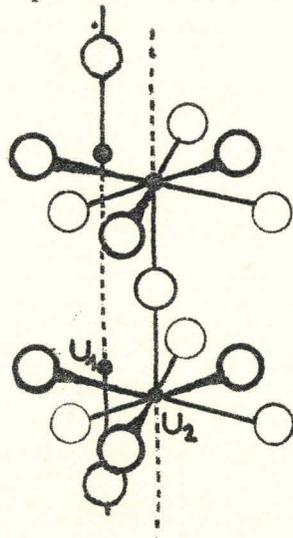
Tableau n° 25

h k l hexagonal	H K L orthorhombique	$1/d^2$ mes.	$1/d^2$ hexagonal	$1/d^2$ orthorhombique
		0,035		
001	001	0,0589	0,0590	0,0589
100	200	0,0865	0,0864	0,0864
		0,1114		
101	201	0,1444	0,1454	0,1453
002	002	0,2361	0,2360	0,2360
110	310	0,2589	0,2592	0,2589
111	311	0,3173	0,3180	0,3178
102	202	0,3221	0,3224	0,3220
200	400	0,3452	0,3456	0,3456
201	401	0,4036	0,4046	0,4045
112	312	0,4959	0,4952	0,4945
003	003	0,5304	0,5310	0,5301
202	402	0,5809	0,5816	0,5812
210	510	0,6046	0,6048	0,6045
103	203	0,6180	0,6184	0,6165
211	511	0,6620	0,6638	0,6624



- == Maille orthorhombique de U_2O_5
- Grande maille orthorhombique de U_3O_8
- - - - Maille hexagonale de UO_3

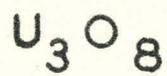
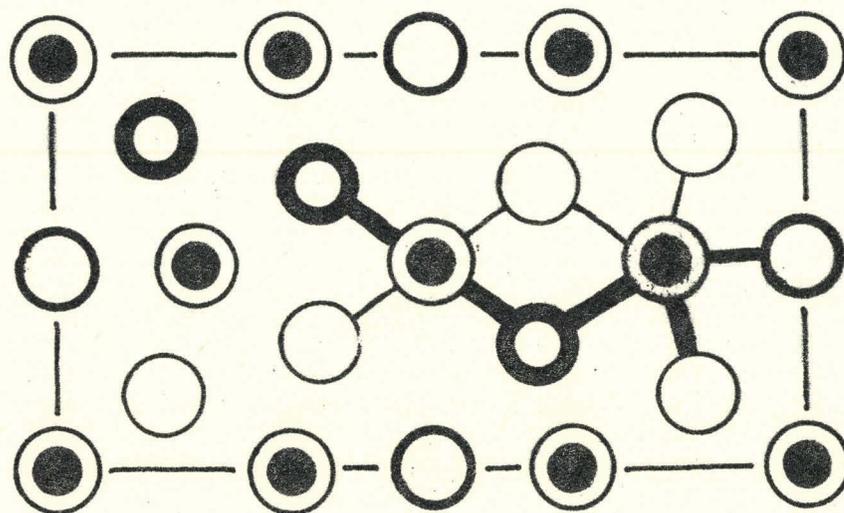
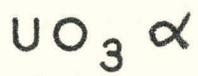
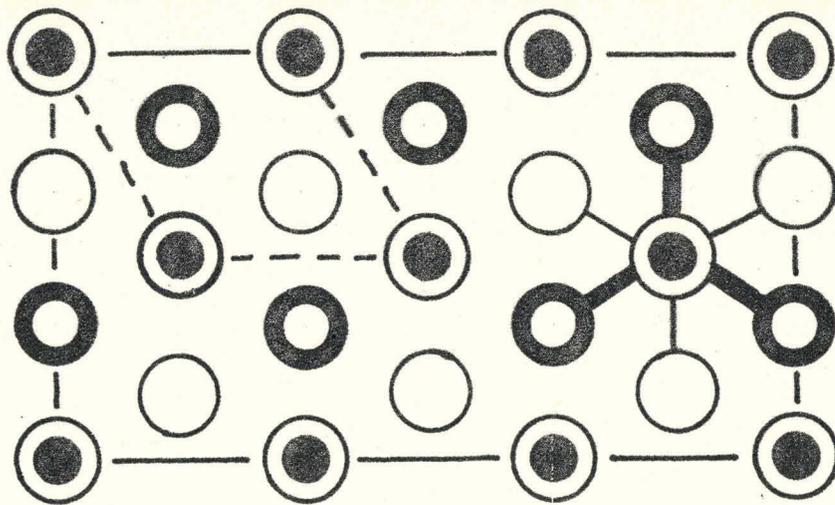
Projection perpendiculaire à l'axe c



Projection perpendiculaire au plan des axes a - b

Fig.24 Hémipentoxyde d'uranium.

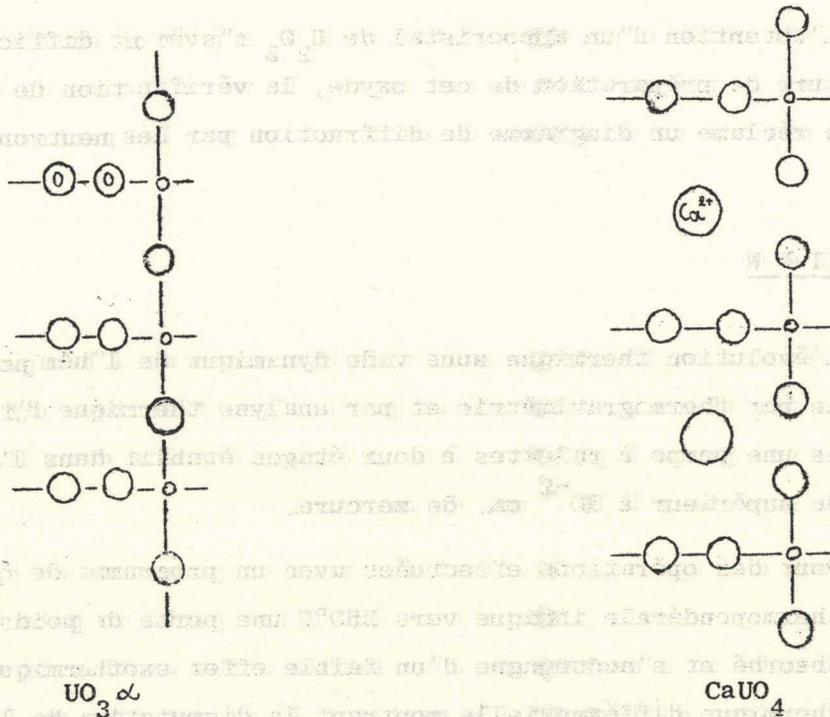




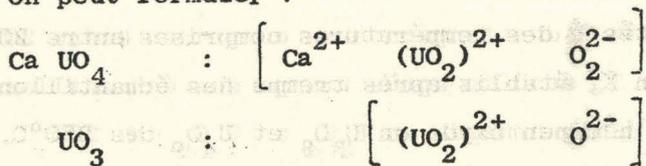
BUS
LILLE

Fig. 24 bis

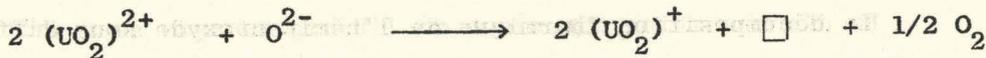
ZACHARIASEN (77) a établi les structures de $UO_3 \alpha$ et de $CaUO_4$, il en a montré les similitudes.



On peut formuler :

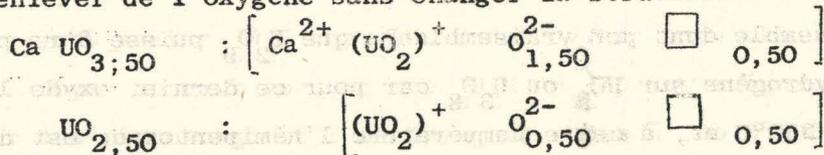


Ces deux composés correspondant au degré d'oxydation 6 de l'uranium nous incitent à rapprocher U_2O_5 de $Ca UO_{3,50}$ qui est un dérivé d'uranium pentavalent. Le changement de valence de l'uranium selon la réaction :



(où le symbole \square représente une lacune d'oxygène)

permet d'enlever de l'oxygène sans changer la structure :



Cette structure lacunaire permet d'expliquer la faible stabilité de l'hémipentoxyde d'uranium et l'insertion, dans le réseau, de soufre inexpugnable par le sulfure de carbone ; elle s'accorde parfaitement avec la structure orthorhombique suggérée pour l'hémipentoxyde d'uranium.

L'obtention d'un monocristal de U_2O_5 s'avérant difficile, du fait de la température de préparation de cet oxyde, la vérification de cette hypothèse structurale réclame un diagramme de diffraction par les neutrons.

DISMUTATION

L'évolution thermique sous vide dynamique de l'hémipentoxyde d'uranium a été suivie par thermogravimétrie et par analyse thermique différentielle. Dans les deux cas une pompe à palettes à deux étages établit dans l'enceinte de mesure un vide supérieur à 10^{-2} mm. de mercure.

Pour des opérations effectuées avec un programme de chauffe de $50^\circ/h$, la courbe thermopondérale indique vers $250^\circ C$ une perte de poids correspondant au soufre absorbé et s'accompagne d'un faible effet exothermique sur la courbe d'analyse thermique différentielle montrant la dismutation de l'hémipentoxyde en deux phases : U_3O_8 et U_4O_9 caractérisées par diffraction X.

Cet examen est complété par une étude sous vide statique : des échantillons d'oxyde U_2O_5 sont introduits dans des ampoules que l'on scelle sous vide. Ces tubes sont portés à des températures comprises entre 200 et $300^\circ C$. Les diagrammes de diffraction X, établis après trempe des échantillons, montrent de même la dismutation de l'hémipentoxyde en U_3O_8 et U_4O_9 dès $250^\circ C$.

Cette faible stabilité de U_2O_5 rend impossible sa préparation par chauffage en ampoules scellées sous vide de mélanges $UO_2 - U_3O_8$ ou $UO_2 - UO_3$ pris dans les proportions du rapport $O/U = 2,50$.

La décomposition thermique de l'hémipentoxyde sous différentes atmosphères non oxydantes telles que N_2 , Ar, CO_2 , H_2 , conduit toujours vers $250^\circ C$ à sa dismutation en U_3O_8 et U_4O_9 .

Il semble donc peu vraisemblable que U_2O_5 puisse être préparé par action de l'hydrogène sur UO_3 ou U_3O_8 car pour ce dernier oxyde la réaction ne commence qu'à $360^\circ C$ et, à cette température l'hémipentoxyde est déjà dismuté.

OXYDATION

A la température ambiante l'hémipentoxyde d'uranium s'oxyde lentement en U_5O_{13} ; un spectre de rayons X caractérise cette phase (tableau n° 26). La réaction n'est décelable par diffraction X qu'après une vingtaine d'heures et elle est complète en 50 heures environ.

L'oxydation à température croissante de 50°/h. donne entre 110 et 160°C l'oxyde $UO_{2,60}$. Cette oxydation est en partie masquée sur la courbe thermopondérale par le départ du soufre en raison du très faible gain d'oxygène : 3,2 mg./mole de U_2O_5 . La courbe d'analyse thermique différentielle présente un net phénomène exothermique entre 120 et 165°C et la diffraction X confirme ce changement de phase.

Tableau n° 26

Diagramme de diffraction X de l'oxyde U_5O_{13}

θ	I/I_0	d (Å)	θ	I/I_0	d (Å)
7,70	5	5,75	26,90	15	1,703
10,75	95	4,13	27,31	5	1,679
13,09	100	3,40	29,31	30	1,574
13,26	60	3,36	29,66	10	1,556
15,05	5	2,967	32,70	10	1,426
17,06	90	2,627	32,93	20	1,417
17,20	55	2,604	34,03	10	1,376
20,56	5	2,193	35,92	15	1,313
21,91	40	2,064	36,28	5	1,302
22,98	10	1,973	36,66	5	1,290
23,28	20	1,949	37,12	15	1,276
25,62	15	1,782	39,14	10	1,220
25,88	65	1,765			

Il faut noter la similitude de ces résultats avec ceux d'IPPOLITOVA et Coll. (73) : le faible pourcentage d'eau absorbée par leur composé, préparé en solution, ne part qu'au moment de son oxydation.

Le deuxième stade de la réaction est l'oxydation de la phase U_5O_{13} en oxyde U_3O_8 entre 300 et 400°C. Ce passage est bien marqué sur la courbe thermogravimétrique mais par contre il est peu net sur la courbe d'analyse thermique différentielle.

R E D U C T I O N

Cette étude, vu les faibles pertes de poids masquées en général par l'absorption de soufre, n'a pu être entreprise avec une thermobalance à ressort d'acier inoxydable. Nous avons procédé à l'examen de la réaction par des essais à température constante dans l'appareil décrit au premier chapitre.

Si la réduction de l'hémipentoxyde par l'hydrogène ne peut être envisagée pour les raisons exposées précédemment par contre le sulfure d'hydrogène réduit U_2O_5 en UO_{2+x} vers 160°C.

Il est difficile d'affirmer la formation intermédiaire de l'oxyde U_4O_9 car les composés obtenus dans ce domaine de température sont mal cristallisés et leurs spectres à larges raies excluent toute possibilité de caractériser la phase U_4O_9 étant donnée la très faible différence de paramètre avec la phase UO_2 .

M E S U R E S M A G N E T I Q U E S

Elles ont été effectuées à l'aide de l'appareil décrit au chapitre I. Les anomalies dues à la présence d'impuretés ferromagnétiques : Fe, Ni... dans les échantillons sont négligeables par rapport aux erreurs expérimentales.

L'étude des susceptibilités magnétiques des divers composés a été entreprise dans le domaine de température 77 - 700°K.

Hémipentoxyde d'uranium.

L'apport de la magnétochimie nous a été très précieux pour confirmer le degré d'oxydation 5 de l'uranium dans l'hémipentoxyde car l'analyse chimique

ne permet pas de savoir si l'on a effectivement de l'uranium pentavalent ou un mélange d'uranium tétravalent et d'uranium hexavalent.

La courbe de la figure 25 représente les variations en fonction de la température absolue de l'inverse de la susceptibilité magnétique par ion uranium de U_2O_5 , corrigée du diamagnétisme des ions. Le tableau n° 27 rassemble les diverses données.

Cette courbe est formée de deux droites AB et BC ; le point B à la température de $525^\circ K$, correspond à la dismutation de U_2O_5 en deux phases U_3O_8 et U_4O_9 . Ces résultats sont en tout point similaires avec ceux fournis par les analyses thermique différentielle et radiocristallographique.

La droite AB montre que U_2O_5 suit la loi de CURIE - WEISS avec une constante $\Delta = 195 \pm 5^\circ K$; en ajoutant la correction diamagnétique, le moment magnétique effectif a pour valeur $\mu_{eff} = 1,47 \pm 0,02 \mu_B$ par ion uranium.

Si l'on se réfère aux moments de $NaUO_3$ et $LiUO_3$ (79) qui sont des composés d'uranium pentavalent cette valeur de μ_{eff} confirme bien le degré d'oxydation 5 pour l'uranium dans U_2O_5 .

Les susceptibilités magnétiques de $UO_{2,00}$ (80) et de UO_3 (81) permettent de calculer le moment magnétique du mélange $U_{IV} - U_{VI}$ ($UO_2 - UO_3$)

$\mu_{eff} = 2,16 \mu_B$, la valeur expérimentale obtenue pour notre composé indique clairement qu'il s'agit d'uranium pentavalent dans l'oxyde U_2O_5 .

L'électron célibataire de U_{IV} peut être un électron $6d^1$ ou d'un électron $5f^1$. Pour cette dernière configuration on considère le moment orbital et en se rapportant au couplage des électrons dans les lanthanides on calcule un moment magnétique de $2,54 \mu_B$ (82). La configuration $6d^1$ fait intervenir le moment de spin seul : $\mu = \sqrt{n(n+2)} = 1,73 \mu_B$. Les résultats expérimentaux tendent à confirmer cette hypothèse.

Possédant la valeur expérimentale du moment magnétique effectif de l'oxyde U_2O_5 il nous a paru intéressant de confirmer les travaux antérieurs sur l'oxyde U_3O_8 (80 et 83).

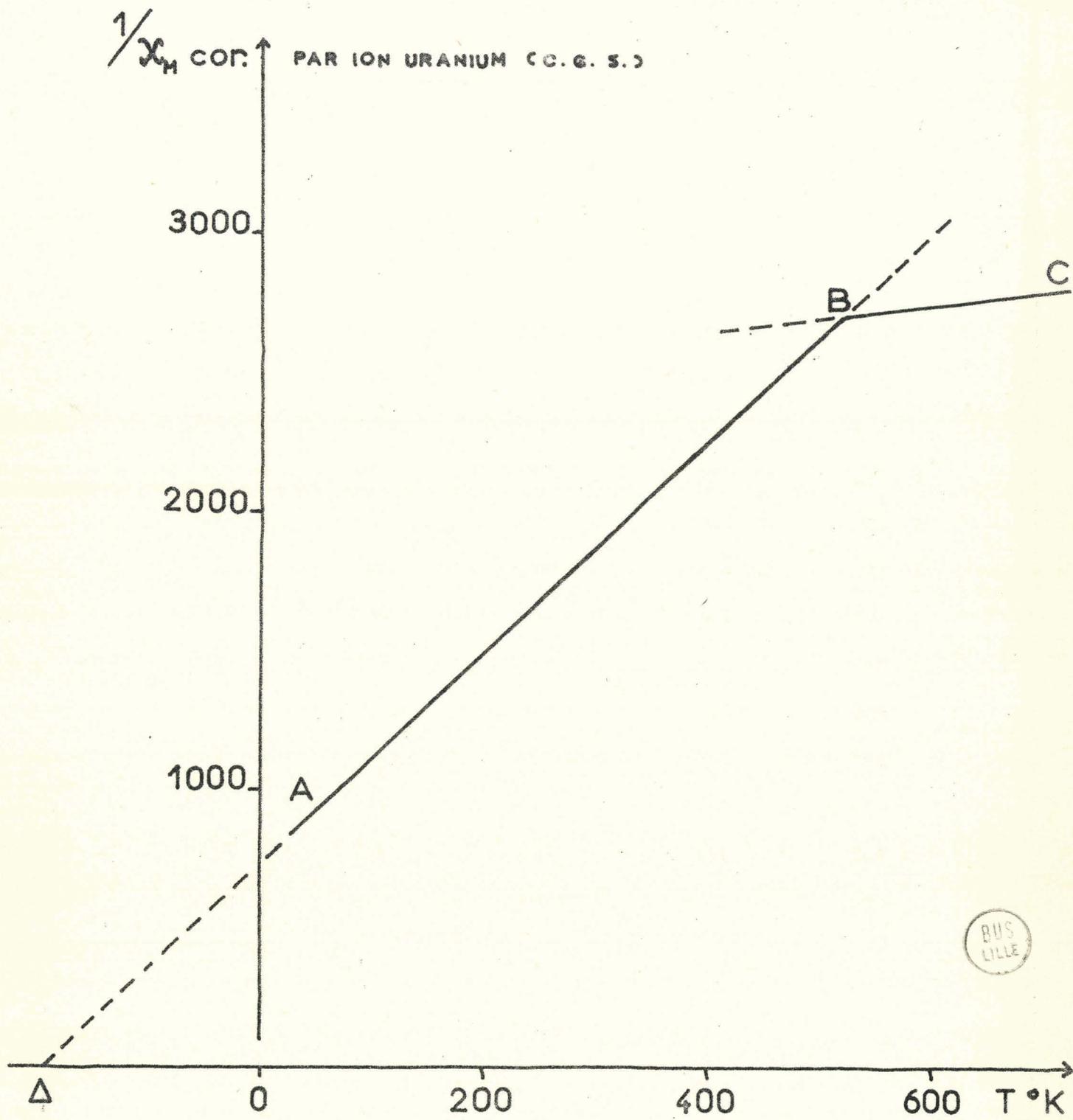
Oxyde U_{3-8}

La courbe 1 de la figure 26 représente les variations en fonction de la température absolue de l'inverse de la susceptibilité magnétique par ion uranium de U_3O_8 , corrigée du diamagnétisme des ions.

Tableau n° 27

Hémipentoxyde d'uranium : mesures magnétiques.

T	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$1/\chi_M$
en °K	(C.G.S.)	(C.G.S.)	cor. dia	cor. dia
77	3,38	941	997	1003
195	2,20	612	668	1497
291	1,78	494	550	1818
353	1,53	426	482	2076
375	1,44	399	455	2197
424	1,33	369	425	2354
451	1,32	368	424	2360
485	1,21	337	393	2545
506	1,17	325	381	2628
533	1,13	314	371	2698
558	1,12	312	370	2701
597	1,11	310	367	2725
624	1,11	310	367	2725
652	1,10	305	362	2760
680	1,09	302	359	2787



BUS
LILLE

Fig. 25 Hémipentoxyde d'uranium : mesures magnétiques.

Le tableau n° 28 rassemble les divers résultats.

Oxyde U_3O_8 : mesures magnétiques

T	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$1/\chi_M$
en °K	(C.G.S.)	(C.G.S.)	cor. dia	cor. dia
77	3,35	940	995	1005
195	2,17	610	665	1503
287	1,67	469	524	1908
383	1,41	396	451	2217
473	1,17	328	383	2610
563	0,99	279	334	2994
673	0,85	238	293	3410

L'oxyde U_3O_8 suit la loi de CURIE-WEISS avec une constante

$\Delta = 175 \pm 5^\circ K$, le moment magnétique effectif a pour valeur $\mu_{eff} = 1,39 \pm 0,02 \mu_B$ par ion uranium, corrections faites pour le diamagnétisme des ions.

En se basant sur les valeurs expérimentales des susceptibilités magnétiques de UO_2 , UO_3 et U_2O_5 on peut calculer le moment magnétique de U_3O_8 .

On postule dans le premier cas, que l'oxyde U_3O_8 est un mélange $U_2O_5 - UO_3$ c'est-à-dire $2 U_V$ et $1 U_{VI}$: on trouve $\mu_{eff} = 1,32 \mu_B$.

Dans la seconde hypothèse on considère un mélange $UO_2 - 2 UO_3$ donc $U_{IV} - 2 U_{VI}$ et l'on calcule un moment magnétique $\mu_{eff} = 1,71 \mu_B$. Les résultats expérimentaux militent en faveur du mélange $2 U_V - U_{VI}$.

Oxyde U_5O_{13}

Comme pour U_3O_8 il semblait intéressant de déterminer les degrés d'oxydation de l'uranium dans l'oxyde U_5O_{13} .

La courbe 2 de la figure 26 représente les variations en fonction de la température absolue de l'inverse de la susceptibilité magnétique par ion uranium de U_5O_{13} , corrigée du diamagnétisme des ions. Le tableau n° 29 rassemble les divers résultats.

L'oxyde U_5O_{13} suit la loi de CURIE WEISS avec une constante $\Delta = 275 \pm 5^\circ K$ et un moment magnétique effectif $\mu_{\text{eff}} = 1,62 \pm 0,02 \mu_B$ par ion uranium, ces valeurs étant corrigées du diamagnétisme des ions.

Dans l'hypothèse d'un mélange $2 U_{IV} - 3 U_{VI}$ ($2 UO_2 - 3 UO_3$) on calcule, à partir des valeurs expérimentales de ces oxydes, un moment magnétique $\mu_{\text{eff}} = 1,97 \mu_B$.

Pour le mélange d'uranium aux degrés d'oxydation 5 et 6 ($2 U_2O_5 - UO_3$) le moment magnétique est de $1,39 \mu_B$.

Compte tenu de la valeur expérimentale la dernière suggestion semble la plus correcte, néanmoins les résultats sont moins nets que dans les cas précédents.

Oxyde U_4O_9 .

Il était, vu les résultats précédents, intéressant de connaître le ou les degrés d'oxydation de l'uranium dans l'oxyde U_4O_9 .

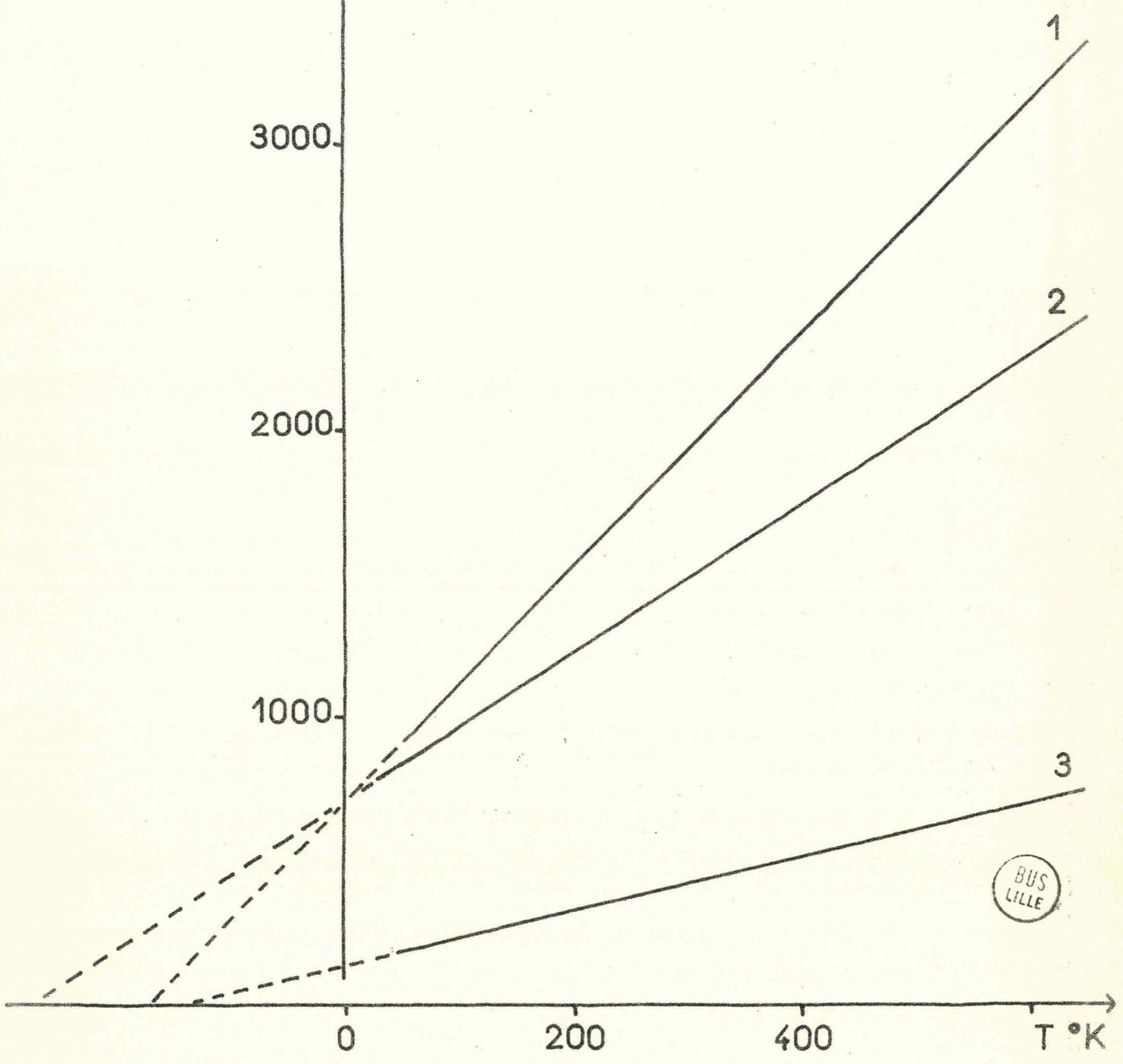
La courbe 3 de la figure 26 représente les variations en fonction de la température absolue de l'inverse de la susceptibilité magnétique par ion uranium de U_4O_9 , corrigée du diamagnétisme des ions. Le tableau n° 30 rassemble les divers résultats.

L'oxyde U_4O_9 suit la loi de CURIE WEISS avec une constante $\Delta = 145^\circ K \pm 5^\circ K$ et un moment magnétique effectif $\mu_{\text{eff}} = 3,02 \pm 0,02 \mu_B$ par ion uranium, ces valeurs étant corrigées du diamagnétisme des ions.

Cette valeur élevée du moment magnétique confirme la seule présence de U^{4+} dans l'oxyde U_4O_9 et milite en faveur de la présence d'atomes d'oxygène interstitiels dans le réseau du dioxyde (84).

Les mesures magnétiques sur les oxydes U_3O_8 et U_4O_9 concordent avec celles de DAWSON et LISTER (80) qui contribuèrent à la connaissance magnétochimique des oxydes d'uranium. Par contre nos valeurs sont différentes pour U_2O_5 et U_5O_{13} , nous pensons en trouver l'explication dans le fait que ces auteurs ont

$\frac{1}{\chi_M}$ COR. PAR ION URANIUM (C.G.S.)



BUS LILLE

Fig. 26 Mesures magnétiques.

effectué leurs mesures sur des oxydes de composition globale $UO_{2,50}$ et $UO_{2,60}$ mais il ne s'agissait pas des phases U_2O_5 et U_5O_{13} .

Tableau n° 29

Oxyde U_5O_{13} : mesures magnétiques.

T	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$1/\chi_M$
en °K	(C.G.S.)	(C.G.S.)	cor. dia	cor. dia
77	3,90	1091	1147	872
195	2,63	736	792	1262
292	2,25	629	685	1461
425	1,70	476	532	1881
473	1,64	458	514	1946
513	1,58	441	497	2012
554	1,52	426	482	2077
612	1,49	418	474	2111
645	1,31	365	421	2373
688	1,27	356	420	2428

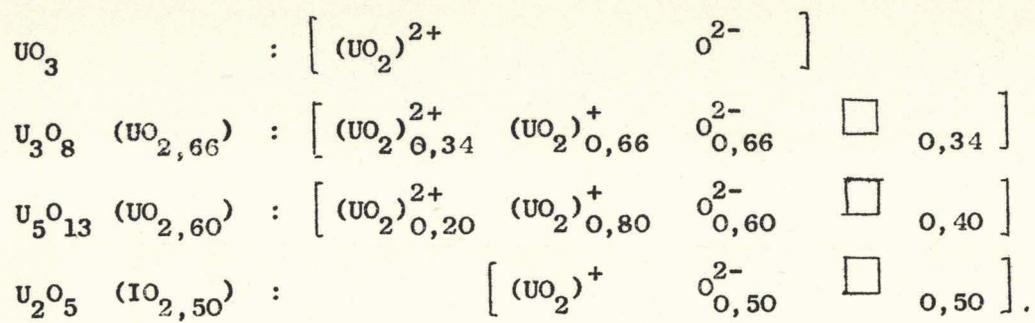
Tableau n° 30

Oxyde $U_{4-9}O_{13}$ = mesures magnétiques.

T	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$1/\chi_M$
en °K	(C.G.S.)	(C.G.S.)	cor. dia	cor. dia
77	18,20	4988	5050	198
195	11,39	3122	3184	314
286	8,87	2431	2493	401
410	6,84	1875	1937	516
527	5,53	1515	1577	634
661	4,68	1283	1345	743

En résumé de ce chapitre, l'action du sulfure d'hydrogène sur les oxydes U_3O_8 , UO_3 et UO_3 amorphe à température voisine de l'ambiante a permis d'isoler, de façon certaine pour la première fois à notre connaissance, au cours d'une réaction solide-gaz l'hémipentoxyde d'uranium. Une structure orthorhombique est proposée avec les paramètres $a = 6,80 \text{ \AA}$ $b = 3,94 \text{ \AA}$ $c = 2 \times 4,12 \text{ \AA}$. Cette hypothèse structurale lacunaire explique sa faible stabilité : dismutation à 250°C en deux phases U_3O_8 et U_4O_9 , oxydation dès la température ordinaire en U_5O_{13} . Pour des températures supérieures à 160°C le sulfure d'hydrogène conduit au dioxyde d'uranium.

La connaissance de U_2O_5 nous a permis de définir par magnétochimie les véritables degrés d'oxydation de l'uranium dans les oxydes U_3O_8 et U_5O_{13} , ce qui permet d'écrire la série d'oxydes compris entre UO_3 et $UO_{2,50}$ de la façon suivante, en faisant apparaître les atomes d'uranium aux degrés d'oxydation 5 et 6.



Dans l'oxyde U_4O_9 tout l'uranium est sous forme U^{4+} .

CHAPITRE V

ROLE ET IMPORTANCE

DE L'ION UO_2^+

DANS LE SYSTEME U - O - Ca

Le caractère réducteur, à basse température, du sulfure d'hydrogène vis-à-vis des oxydes d'uranium nous a conduit à examiner son action sur "l'uranate de calcium" qui est en fait un oxyde double.

Certains composés obtenus par réduction de cet oxyde mixte sont signalés mais aucune étude systématique n'a été entreprise et il nous a semblé intéressant de comparer l'évolution de cet "uranate de calcium" en présence d'hydrogène ou de sulfure d'hydrogène. Sur les phases isolées au cours de la réduction la magnétochimie permet de déterminer les degrés d'oxydation de l'uranium. La connaissance de l'oxyde U_2O_5 met en évidence l'ion UO_2^+ et son rôle prépondérant dans les produits de la réduction.

"L'uranate de calcium" a été préparé en 1882 par ZIMMERMANN (85) en chauffant le mélange $UO_3 - CaO$ puis par TAMMAN et ROSENTHAL (86) : la réaction est déterminée par changement de couleur.

SANSON et SILLEN (87) formulent les uranates comme des oxydes mixtes $M_2 (UO_2) O_2$ et non plus sous forme de sels vrais $M_2 (UO_4)$. En 1948 ZACHARIASEN (77) en détermine la structure : "l'uranate de calcium" doit bien être considéré comme un oxyde double : $Ca (UO_2) O_2$.

KOVBA (95) montre que les groupements uranyle $(UO_2)O_2$ forment dans $Ca (UO_2) O_2$ une structure stratifiée.

En 1952 HOEKSTRA (88) et RUDORFF (89) isolent les "hypo-uranates" par réduction des uranates.

En 1961 KOVBA et coll. (90) puis BOBO (7) en 1964 étudient le système U - O - Ca et en déterminent les différentes phases.

Peu de travaux mentionnent des mesures magnétiques sur les uranates : seuls, à notre connaissance, RUDORFF et MENZER (79) mettent ainsi en évidence l'uranium IV dans les composés $Na UO_3$ et $Li UO_3$.

P R E P A R A T I O N D E L ' U R A N A T E D E C A L C I U M

L'uranate de calcium stoechiométrique Ca UO_4 est préparé par chauffage vers 1000°C , sous courant d'oxygène, du mélange UO_3/CaO pris dans le rapport 1/1.

Le composé obtenu, de couleur jaune, possède un diagramme de rayons X identique à celui proposé antérieurement (7 et 77).

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

Cette étude a été suivie par thermogravimétrie, avec un four platine permettant d'atteindre la température de 1500°C , et par radiocristallographie.

La courbe thermopondérale figure 27 indique 475°C comme début de la réduction de l'uranate de calcium par l'hydrogène et manifeste, dès cette température, une perte de poids pour aboutir au palier DE vers 685°C . L'analyse chimique du composé violet correspondant montre qu'il s'agit de $\text{Ca UO}_{3,50}$

	% théorique	% trouvé
U	71,26	71,30
Ca	11,98	11,90
O_2	16,76	16,80 (calculé par différence)

Son spectre de diffraction X est identique à celui attribué à ce composé par BOBO (7).

Cependant le passage $\text{CaUO}_4 \longrightarrow \text{CaUO}_{3,5}$ ne se fait pas directement puisque l'on trouve dans ce domaine de température deux pics exothermiques sur la courbe d'analyse thermique différentielle. Le point d'inflexion C de la courbe thermogravimétrique correspond bien à la formation d'un composé intermédiaire, la perte enregistrée est alors de $2/3 \times 0,5$ atome d'oxygène/ molécule d'uranate de calcium. Les analyses chimique et radiocristallographique sont effectuées par trempe de l'échantillon au point C pour la température de 615°C .

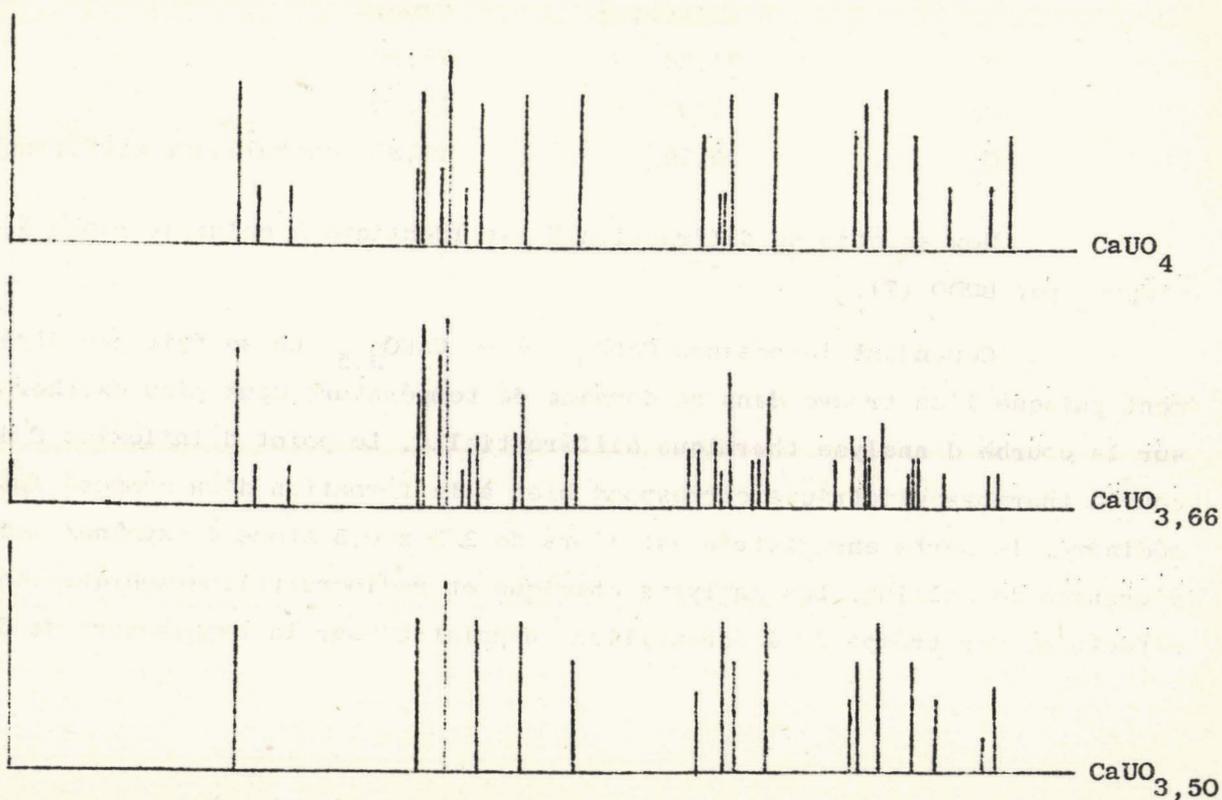
Les résultats du dosage, rassemblés dans le tableau ci-dessous, montrent qu'il s'agit de $\text{Ca UO}_{3,66}$.

	% théorique	% trouvé
U	70,69	70,80
Ca	11,88	11,90
O_2	17,43	17,30 (calculé par différence)

Son diagramme de diffraction X est reporté dans le tableau n° 31..

Cet oxyde double $\text{Ca}(\text{UO}_2)_{1,66}\text{O}$ avait déjà été isolé en chauffant UO_3 et CaO en tube scellé sous vide (7).

La figure 29 représente respectivement les trois spectres de rayons X de Ca UO_4 , $\text{Ca UO}_{3,66}$ et $\text{Ca UO}_{3,50}$. Le cliché de $\text{UO}_{3,66}$ est le plus complexe : il montre le dédoublement de la plupart des raies communes aux trois composés. Ce fait est à rapprocher du cliché de U_3O_8 comparé avec ceux de $\text{UO}_3 \alpha$ et de U_2O_5 .



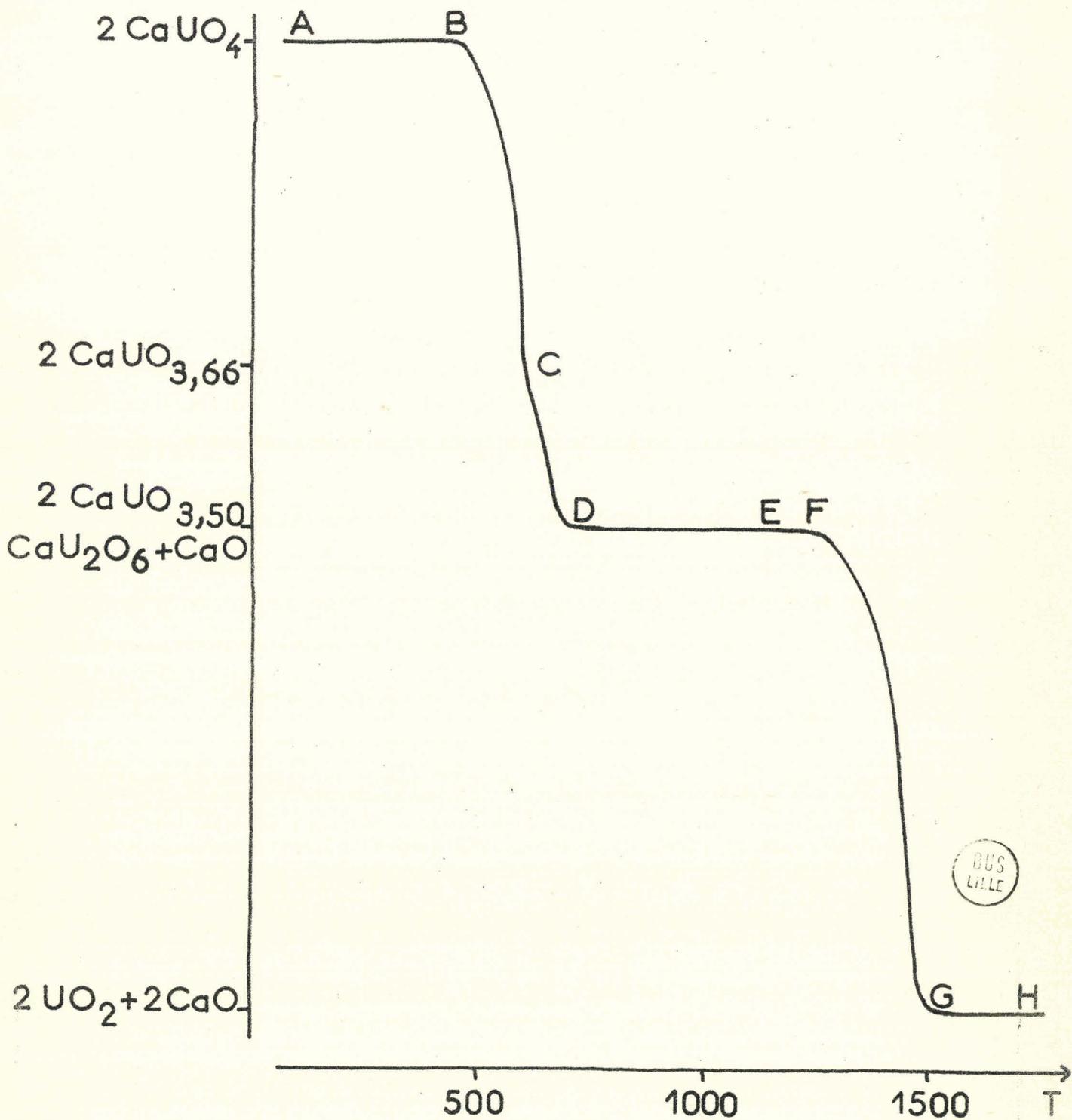
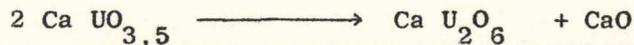


Fig. 27 Uranate de calcium : réduction par l'hydrogène.

Le second stade de la réduction de l'uranate de calcium par l'hydrogène n'est pas décelable sur la courbe thermopondérale (palier DF) car la réaction :



ne se manifeste par aucune variation de poids. Par contre, l'examen radiocristallographique confirme le changement de phase vers 1150°C.

La dernière étape de la réduction conduit à 1500°C au mélange des oxydes $\text{UO}_2 - \text{CaO}$.

A cette température l'oxyde de calcium entre en solution solide dans le dioxyde d'uranium (91), l'identité des rayons ioniques de Ca^{2+} et de U^{4+} rend possible le remplacement de $\text{U}^{4+} + 2 \text{O}^{2-}$ par $\text{Ca}^{2+} + \text{O}^{2-}$ dans le réseau du type fluorine sans changer le paramètre de la maille.

La formation, même partielle, du composé Ca UO_3 n'est pas décelable malgré un chauffage de 5 heures à 1500°C, seule une augmentation de la quantité de chaux, ici le rapport UO_2/CaO est égal à 1, permet d'obtenir une réaction qui demeure malgré tout incomplète (7).



REDUCTION PAR LE SULFURE D'HYDROGENE

Le caractère réducteur du sulfure d'hydrogène, à basse température, se manifeste vis-à-vis de l'uranate de calcium dès 40°C pour aboutir au composé $\text{Ca UO}_{3,66}$.

La courbe thermopondérale, représentée sur la figure 28 indique 120°C comme température de réduction du composé $\text{Ca UO}_{3,66}$ en $\text{Ca UO}_{3,50}$.

L'analyse confirme la présence de soufre dans les échantillons mais cette absorption reste faible, environ 1 à 2 %, par rapport à celle observée dans le cas de la réduction des oxydes d'uranium par le sulfure d'hydrogène. Ce soufre peut d'ailleurs être facilement éliminé par chauffage sous vide vers 200°C ou par lavage au sulfure de carbone dans un soxhlet.

Dès la température de 440°C le palier CD, correspondant à $\text{Ca UO}_{3,50}$ cesse pour donner à 515°C "l'hypo-uranate" de calcium suivant la réaction :

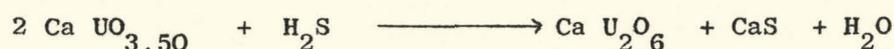


Tableau n° 31

Diagramme de diffraction X de $UC_{3,66}Ca$.

θ	I/I_0	d (Å)	θ	I/I_0	d (Å)
7,57	50	5,85	23,44	5	1,937
8,14	5	5,44	23,59	55	1,925
9,18	5	4,83	24,54	10	1,855
13,36	35	3,33	24,71	10	1,843
13,58	90	3,28	24,96	45	1,826
14,11	70	3,16	27,21	10	1,685
14,34	100	3,11	27,65	20	1,660
14,93	5	2,990	28,06	20	1,638
15,21	15	2,937	28,27	10	1,626
15,36	20	2,907	28,68	25	1,605
16,68	25	2,683	29,55	5	1,562
16,93	40	2,650	29,67	10	1,556
18,41	10	2,439	29,89	10	1,546
18,62	20	2,412	30,79	5	1,505
22,43	10	2,019	32,19	5	1,446
22,74	10	1,995	32,55	5	1,432
23,21	20	1,955			

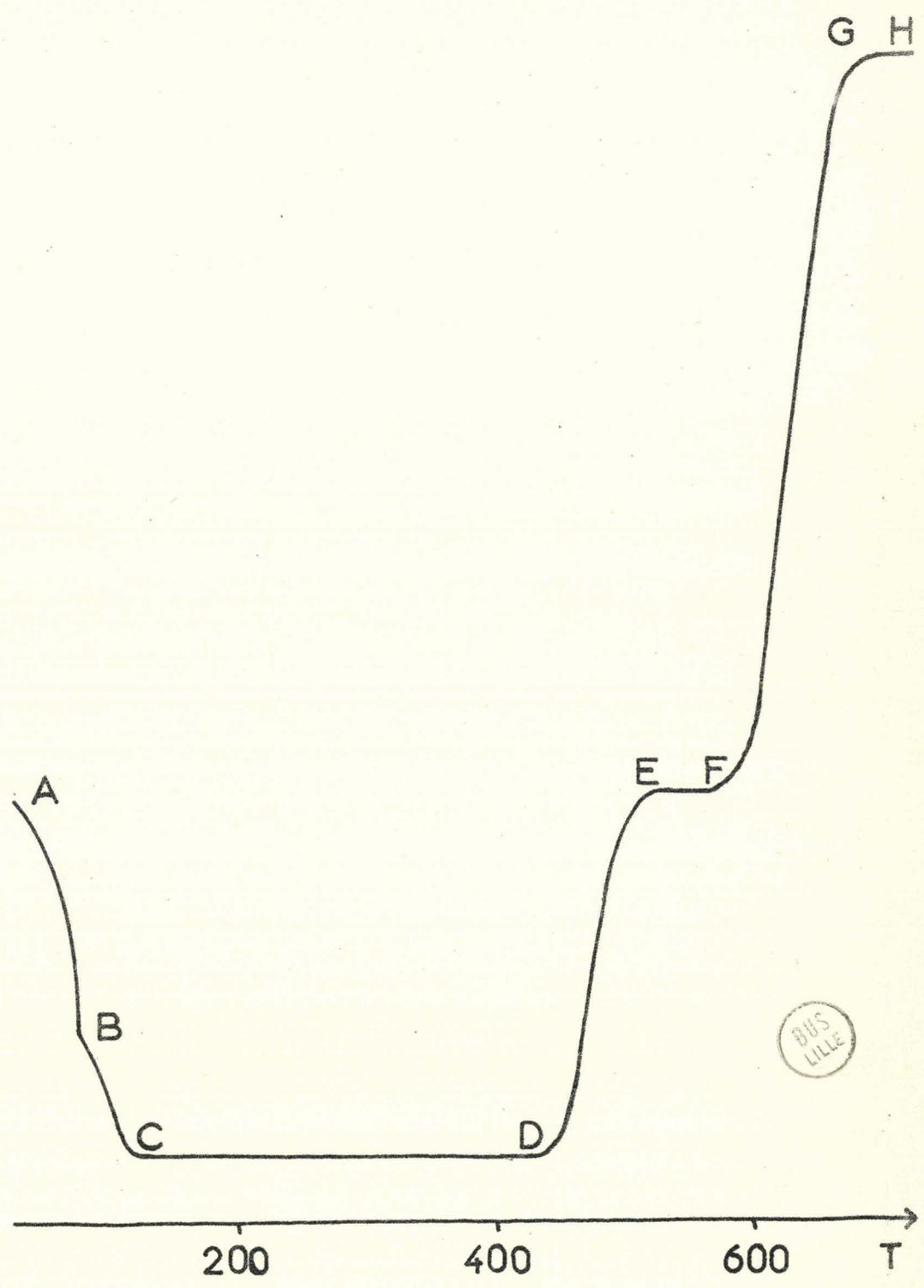
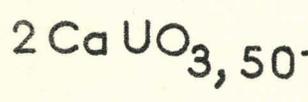
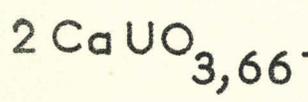
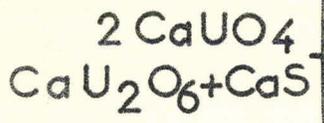
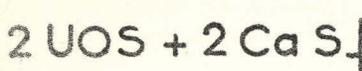


Fig. 28 Uranate de calcium réduction par le sulfure d'hydrogène.

L'oxyde basique CaO est sulfuré dès sa formation et l'on note un gain de poids équivalent à 1/2 atome de soufre par molécule d'"hypo-uranate" formé.

Le domaine de stabilité de "l'hypo-uranate" de calcium, marqué par le palier EF sur la courbe thermopondérale, est étroit car vers 575°C il est réduit par le sulfure d'hydrogène en un mélange UOS - CaS ~~ce~~ qui se traduit par un gain de poids important (partie FG de la courbe thermogravimétrique).

Nous avons d'ailleurs montré au cours de la réduction du sulfate d'uranyle par le sulfure d'hydrogène que le dioxyde formé dans cette réaction réagit avec le sulfure d'hydrogène pour donner l'oxysulfure dans ce domaine de température.

L'uranate de calcium étant un oxyde double que l'on doit formuler $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2\text{O}_2$ il nous a paru intéressant, vu les analogies de structures entre UO_3^α et CaUO_4 , de comparer à l'aide de la magnétochimie $\text{CaUO}_{3,66}$ et $\text{CaUO}_{3,50}$ aux oxydes U_3O_8 et U_2O_5 .

M E S U R E S M A G N E T I Q U E S

L'étude des susceptibilités magnétiques, des diverses phases isolées au cours de la réduction de l'uranate de calcium, a été entreprise dans le domaine de température 77 - 700°K.

Ca UO₄

La courbe 1 de la figure 30 représente l'inverse de la susceptibilité magnétique par ion uranium de CaUO_4 , corrigée du diamagnétisme des ions, en fonction de la température absolue. Elle montre un faible paramagnétisme indépendant de la température. Bien que complexe et peu expliqué ce phénomène qui serait dû au couplage imparfait des spins a été remarqué par plusieurs auteurs (81 - 83 - 92 - 93 et 94) dans des composés de l' U^{VI} et ils rapportent une valeur de la susceptibilité voisine de $134 \cdot 10^{-6}$ par atome gramme d'uranium, non corrigée du diamagnétisme.

Notre appareillage n'est pas suffisamment précis pour donner exactement la faible susceptibilité magnétique de CaUO_4 ; on trouve une valeur approchée de $130 \cdot 10^{-6}$ C.G.S. par ion uranium ($205 \cdot 10^{-6}$ C.G.S. corrigée du diamagnétisme des ions). Néanmoins ces résultats montrent que l'uranium est bien au degré d'oxydation 6 dans CaUO_4 .

Ca UO_{3,66}

La courbe 2 de la figure 30 représente les variations en fonction de la température absolue de l'inverse de la susceptibilité magnétique par ion uranium de Ca UO_{3,66}, corrigée du diamagnétisme des ions. Le tableau n° 32 rassemble les diverses données.

Tableau n° 32

Ca UO_{3,66} : Mesures magnétiques

T	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$1/\chi_M$
en °K	(C.G.S.)	(C.G.S.)	cor. dia	cor. dia
77	4,33	1458	1534	652
195	2,04	687	763	1311
292	1,50	506	582	1718
401	1,12	378	454	2201
473	1,01	340	416	2402
483	0,99	334	410	2442
515	0,95	320	396	2525
565	0,82	276	352	2843
583	0,74	250	326	3069
615	0,72	241	317	3150
631	0,66	221	297	3364
647	0,64	216	292	3425

Ca UO_{3,66} suit la loi de CURIE WEISS avec une constante $\Delta = 80 \pm 5^\circ\text{K}$, le moment magnétique effectif calculé a pour valeur $\mu_{\text{eff}} = 1,33 \pm 0,02 \mu_B$ par ion uranium, corrections faites pour la diamagnétisme des ions:

$\frac{1}{\chi_M}$ C.G.S. PAR ION URANIUM (C.G.S.)

5000

1

2000

2

4

3

1000

0

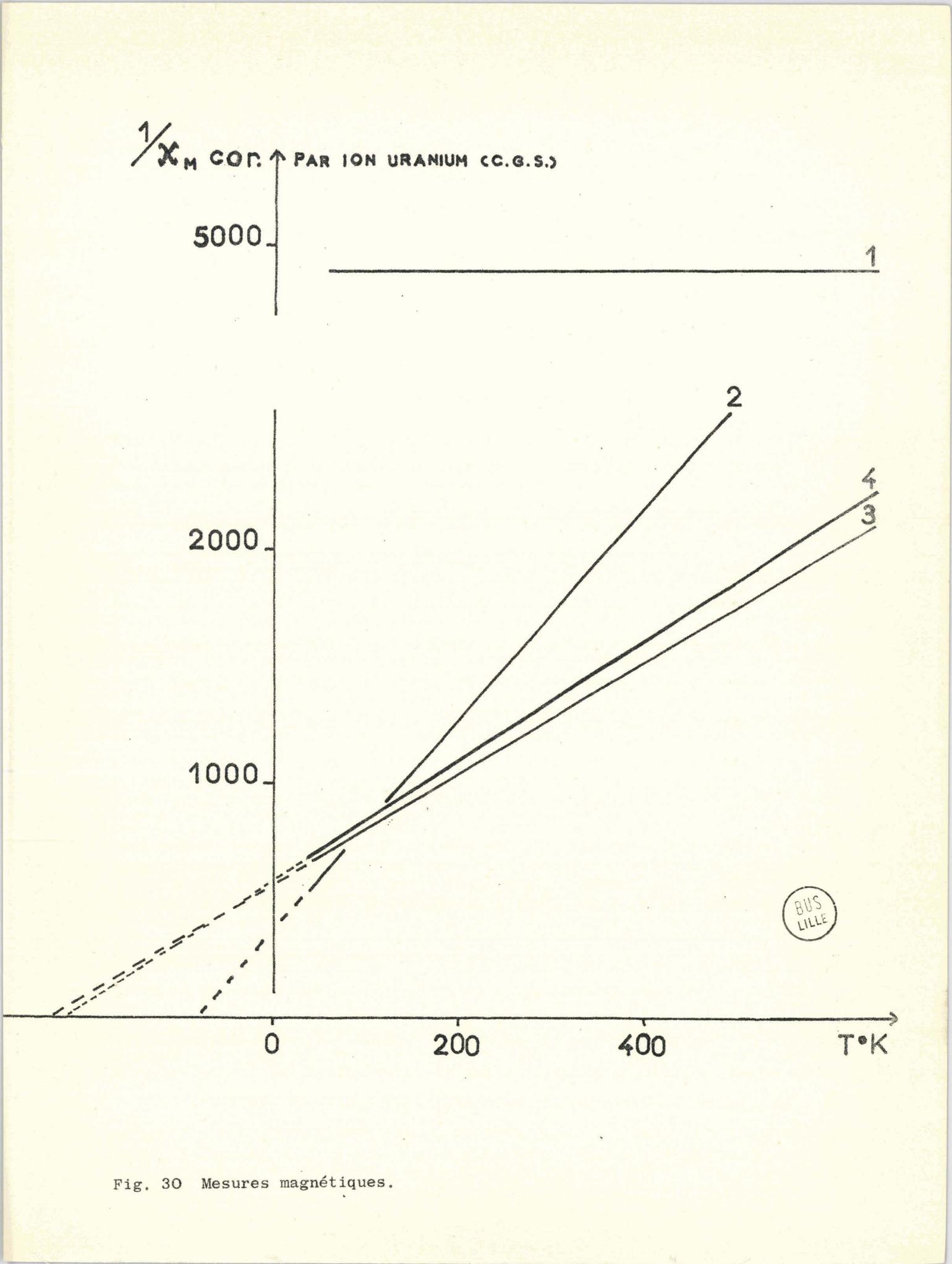
200

400

T°K

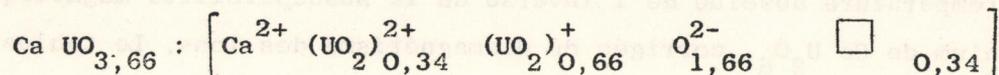
BUS
LILLE

Fig. 30 Mesures magnétiques.



Comme pour l'oxyde U_3O_8 on peut calculer théoriquement le moment magnétique en supposant un mélange $2/3 U_{\underline{V}} - 1/3 U_{\underline{VI}}$ ou $1/3 U_{\underline{IV}} - 2/3 U_{\underline{VI}}$. On trouve $\chi_{\text{eff}} = 1,3 \chi_B$ dans la première hypothèse et $\chi_{\text{eff}} = 1,7 \chi_B$ dans la seconde.

La valeur expérimentale postule en faveur de $2/3 U_{\underline{V}} - 1/3 U_{\underline{VI}}$ comme pour l'oxyde U_3O_8 . Il est donc logique d'écrire $CaUO_{3,66}$ par analogie avec l'oxyde $UO_{2,66}$ (U_3O_8) sous la forme, montrant la contribution de l'ion UO_2^+ dans ce composé :



Ca UO_{3,50}

La courbe 3 de la figure 30 représente les variations en fonction de la température absolue de l'inverse de la susceptibilité magnétique par ion uranium de $Ca UO_{3,50}$, corrigée du diamagnétisme des ions. Le tableau n° 33 rassemble les diverses données.

Ca UO_{3,50} : mesures magnétiques.

T	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$1/\chi_M$
en °K	(C.G.S.)	(C.G.S.)	cor. dia	cor. dia
77	3,64	1216	1292	774
195	2,55	852	928	1078
291	2,13	710	786	1272
364	2,12	708	784	1275
455	1,66	554	630	1587
481	1,51	504	580	1715
551	1,39	463	539	1855
583	1,32	442	518	1930
615	1,25	417	493	2028
647	1,19	398	474	2109
679	1,19	398	474	2109

Ca UO_{3,50} suit la loi de CURIE WEISS avec une constante $\Delta = 240 \pm 5^\circ\text{K}$ le moment magnétique effectif $\mu_{\text{eff}} = 1,83 \pm 0,02 \mu_{\text{B}}$ par ion uranium, corrections faites pour le diamagnétisme des ions.

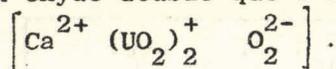
Si l'on se réfère à l'oxyde U₂O₅ on voit que cette valeur milite en faveur d'un électron célibataire, de l'uranium au degré d'oxydation 5, dans la configuration $6d^1$ où seul intervient le moment de spin.

Ca U₂O₆-

La courbe 4 de la figure 30 représente les variations en fonction de la température absolue de l'inverse de la susceptibilité magnétique par ion uranium de Ca U₂O₆, corrigée du diamagnétisme des ions. Le tableau n° 34 rassemble les diverses données.

"L'hypo-uranate" U₂O₆Ca suit la loi de CURIE WEISS avec une constante $\Delta = 226 \pm 5^\circ\text{K}$ et un moment magnétique effectif $\mu_{\text{eff}} = 1,76 \pm 0,02 \mu_{\text{B}}$, corrections faites pour le diamagnétisme des ions.

Cette valeur expérimentale du moment magnétique postule, comme pour Ca UO_{3,50} en faveur d'un électron célibataire, de l'uranium au degré d'oxydation 5, dans la configuration $6d^1$: $\mu_{\text{eff}} = \sqrt{n(n+2)} = 1,73 \mu_{\text{B}}$. Ca U₂O₆ est donc un oxyde double que l'on doit écrire Ca (UO₂)₂ O₂ ou encore :



T (K)	1/χ (K)	1/χ (K)	1/χ (K)	1/χ (K)
300	100	100	100	100
350	105	105	105	105
400	110	110	110	110
450	115	115	115	115
500	120	120	120	120
550	125	125	125	125
600	130	130	130	130
650	135	135	135	135
700	140	140	140	140
750	145	145	145	145
800	150	150	150	150
850	155	155	155	155
900	160	160	160	160
950	165	165	165	165
1000	170	170	170	170
1050	175	175	175	175
1100	180	180	180	180
1150	185	185	185	185
1200	190	190	190	190
1250	195	195	195	195
1300	200	200	200	200
1350	205	205	205	205
1400	210	210	210	210
1450	215	215	215	215
1500	220	220	220	220
1550	225	225	225	225
1600	230	230	230	230
1650	235	235	235	235
1700	240	240	240	240
1750	245	245	245	245
1800	250	250	250	250
1850	255	255	255	255
1900	260	260	260	260
1950	265	265	265	265
2000	270	270	270	270
2050	275	275	275	275
2100	280	280	280	280
2150	285	285	285	285
2200	290	290	290	290
2250	295	295	295	295
2300	300	300	300	300
2350	305	305	305	305
2400	310	310	310	310
2450	315	315	315	315
2500	320	320	320	320
2550	325	325	325	325
2600	330	330	330	330
2650	335	335	335	335
2700	340	340	340	340
2750	345	345	345	345
2800	350	350	350	350
2850	355	355	355	355
2900	360	360	360	360
2950	365	365	365	365
3000	370	370	370	370
3050	375	375	375	375
3100	380	380	380	380
3150	385	385	385	385
3200	390	390	390	390
3250	395	395	395	395
3300	400	400	400	400
3350	405	405	405	405
3400	410	410	410	410
3450	415	415	415	415
3500	420	420	420	420
3550	425	425	425	425
3600	430	430	430	430
3650	435	435	435	435
3700	440	440	440	440
3750	445	445	445	445
3800	450	450	450	450
3850	455	455	455	455
3900	460	460	460	460
3950	465	465	465	465
4000	470	470	470	470
4050	475	475	475	475
4100	480	480	480	480
4150	485	485	485	485
4200	490	490	490	490
4250	495	495	495	495
4300	500	500	500	500
4350	505	505	505	505
4400	510	510	510	510
4450	515	515	515	515
4500	520	520	520	520
4550	525	525	525	525
4600	530	530	530	530
4650	535	535	535	535
4700	540	540	540	540
4750	545	545	545	545
4800	550	550	550	550
4850	555	555	555	555
4900	560	560	560	560
4950	565	565	565	565
5000	570	570	570	570
5050	575	575	575	575
5100	580	580	580	580
5150	585	585	585	585
5200	590	590	590	590
5250	595	595	595	595
5300	600	600	600	600
5350	605	605	605	605
5400	610	610	610	610
5450	615	615	615	615
5500	620	620	620	620
5550	625	625	625	625
5600	630	630	630	630
5650	635	635	635	635
5700	640	640	640	640
5750	645	645	645	645
5800	650	650	650	650
5850	655	655	655	655
5900	660	660	660	660
5950	665	665	665	665
6000	670	670	670	670
6050	675	675	675	675
6100	680	680	680	680
6150	685	685	685	685
6200	690	690	690	690
6250	695	695	695	695
6300	700	700	700	700
6350	705	705	705	705
6400	710	710	710	710
6450	715	715	715	715
6500	720	720	720	720
6550	725	725	725	725
6600	730	730	730	730
6650	735	735	735	735
6700	740	740	740	740
6750	745	745	745	745
6800	750	750	750	750
6850	755	755	755	755
6900	760	760	760	760
6950	765	765	765	765
7000	770	770	770	770
7050	775	775	775	775
7100	780	780	780	780
7150	785	785	785	785
7200	790	790	790	790
7250	795	795	795	795
7300	800	800	800	800
7350	805	805	805	805
7400	810	810	810	810
7450	815	815	815	815
7500	820	820	820	820
7550	825	825	825	825
7600	830	830	830	830
7650	835	835	835	835
7700	840	840	840	840
7750	845	845	845	845
7800	850	850	850	850
7850	855	855	855	855
7900	860	860	860	860
7950	865	865	865	865
8000	870	870	870	870
8050	875	875	875	875
8100	880	880	880	880
8150	885	885	885	885
8200	890	890	890	890
8250	895	895	895	895
8300	900	900	900	900
8350	905	905	905	905
8400	910	910	910	910
8450	915	915	915	915
8500	920	920	920	920
8550	925	925	925	925
8600	930	930	930	930
8650	935	935	935	935
8700	940	940	940	940
8750	945	945	945	945
8800	950	950	950	950
8850	955	955	955	955
8900	960	960	960	960
8950	965	965	965	965
9000	970	970	970	970
9050	975	975	975	975
9100	980	980	980	980
9150	985	985	985	985
9200	990	990	990	990
9250	995	995	995	995
9300	1000	1000	1000	1000
9350	1005	1005	1005	1005
9400	1010	1010	1010	1010
9450	1015	1015	1015	1015
9500	1020	1020	1020	1020
9550	1025	1025	1025	1025
9600	1030	1030	1030	1030
9650	1035	1035	1035	1035
9700	1040	1040	1040	1040
9750	1045	1045	1045	1045
9800	1050	1050	1050	1050
9850	1055	1055	1055	1055
9900	1060	1060	1060	1060
9950	1065	1065	1065	1065
10000	1070	1070	1070	1070

Tableau n° 34

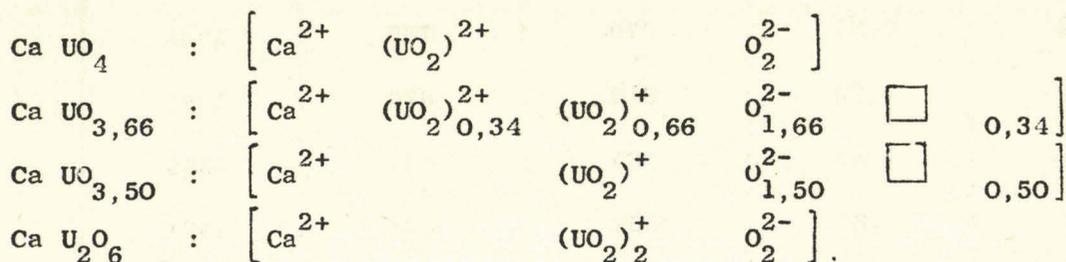
Ca U₂O₆ : mesures magnétiques.

T	$\chi_g \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$\chi_M \cdot 10^6$	$1/\chi_M$
en °K	(C.G.S.)	(C.G.S.)	cor. dia	cor. dia
77	4,32	1327	1393	718
195	2,54	779	845	1185
291	2,21	679	745	1342
353	1,99	610	676	1480
373	1,85	565	631	1585
381	1,83	562	628	1591
399	1,78	547	613	1630
439	1,74	534	600	1667
473	1,64	502	568	1760
517	1,53	470	536	1865
551	1,49	457	523	1910
583	1,40	430	496	2018
615	1,38	424	490	2042
647	1,27	391	457	2290
679	1,13	348	414	2415

En résumé de ce chapitre, cette étude a confirmé le caractère particulièrement réducteur du sulfure d'hydrogène, obtention de

Ca UO _{3,66}	dès 40°C,	615°C par l'hydrogène
Ca UO _{3,50}	vers 120°C,	685°C par l'hydrogène
Ca U ₂ O ₆	à 520°C,	1150°C par l'hydrogène
Ca S + UOS aux environs de 700°C, CaO + UO ₂ à 1500°C par l'hydrogène.		

Les mesures magnétiques nous ont permis de définir les véritables degrés d'oxydation de l'uranium dans les phases isolées au cours de la réduction et de montrer le rôle prépondérant de l'ion UO₂⁺ dans cette filiation :



R E S U M E

E T

C O N C L U S I O N

Le présent travail est relatif à l'action du sulfure d'hydrogène sur le sulfate d'uranyle, le sulfate uraneux, les oxydes d'uranium et les oxydes doubles d'uranium et de calcium.

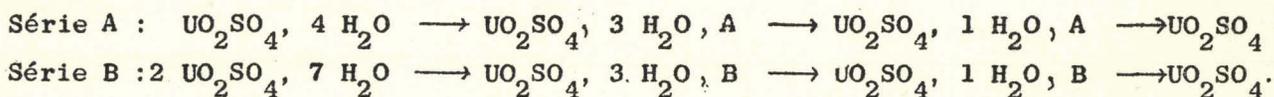
Le caractère réducteur du sulfure d'hydrogène se manifeste à des températures inférieures à celles observées pour d'autres réducteurs notamment l'hydrogène, il s'ensuit des réductions à basses températures qui ont permis d'isoler pour la première fois à notre connaissance par une réaction solide-gaz l'oxyde U_2O_5 . Des mesures magnétiques mettent en évidence à l'état solide l'ion UO_2^+ que l'on retrouve dans les oxydes compris entre $UO_{2,50}$ et $UO_{2,66}$ et dans certaines phases solides du système U - O - Ca. Ces informations permettent d'envisager la structure de certains composés d'uranium sous un aspect nouveau.

Les techniques expérimentales les plus appropriées à l'étude des réactions solide-gaz ou entre solides ont été utilisées : thermogravimétrie, analyse thermique différentielle, diffraction X, spectrographie infrarouge, mesures magnétiques.

SUR LES HYDRATES DU SULFATE D'URANYLE

Le sulfate d'uranyle est préparé par chauffage vers 40°C d'une solution 4N d'acide sulfurique contenant du trioxyde d'uranium en proportions stoechiométriques. Après disparition du trioxyde nous avons opéré la cristallisation suivant deux modes différents : dans le premier, la solution est concentrée jusqu'à consistance sirupeuse, le tétrahydrate $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ non encore signalé, cristallise au bout de deux à trois jours. Dans le second, la concentration est moins poussée et la solution est abandonnée à l'air sec. Il se dépose l'hémiheptahydrate $2 \text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ non encore signalé.

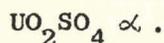
Les différences observées dans la déshydratation de ces deux sels a conduit à les classer chacun en tête d'une série, que nous appelons A pour $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ et B pour $\text{UO}_2\text{SO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$.



Le seul sel commun est le sulfate anhydre, aucun passage d'une série à l'autre n'est possible au cours de la déshydratation. Chaque hydrate est caractérisé par son domaine de stabilité, sa tension de vapeur et son spectre de diffraction X. Il existe donc six hydrates différents même si certains ont le même degré d'hydratation. La préparation, sous certaines précautions, du sulfate d'uranyle conduit à un mélange des deux séries : sa décomposition thermique permet d'expliquer les nombreux degrés d'hydratation signalés dans les travaux antérieurs.

SUR LES SULFATES D'URANYLE ANHYDRES.

Le sulfate d'uranyle anhydre préparé par chauffage à 500°C d'un sel hydraté se décompose dès 700°C pour donner vers 790°C l'oxyde U_3O_8 . Cette transformation n'est cependant pas directe comme le révèle la courbe d'analyse thermique différentielle qui présente deux phénomènes endothermiques : le premier, non réversible, entre 680 et 695°C doit être attribué à une nouvelle forme de sulfate d'uranyle que nous appelons β ; le second entre 700 et 790°C, à la décomposition de ce sulfate β en oxyde U_3O_8 . Le sulfate d'uranyle β a été isolé par trempe effectuée au cours d'une analyse thermique différentielle : l'analyse chimique du composé obtenu l'identifie au sulfate d'uranyle mais son spectre de diffraction X diffère de celui du sulfate de départ que nous désignons par



Une étude cristallographique à haute température confirme l'existence de cette nouvelle phase entre 630 et 700°C. $\text{UO}_2\text{SO}_4 \beta$ ne se réhydrate pas.

L'évolution thermique sous vide dynamique de 10^{-2} mm. de Hg conduit à l'oxyde U_3O_8 puis à plus haute température aux phases U_4O_9 et UO_2 .

La réduction du sulfate α par l'hydrogène aboutit vers 580°C à la phase UO_2 . Avec le sulfure d'hydrogène la température de réduction n'est que de 300°C et l'oxyde de grande réactivité obtenu permet la préparation de UOS dès 550°C alors que dans ces conditions l'oxysulfure se forme habituellement au dessus de 1000°C.

SUR LE SULFATE URANEUX

Nous préconisons deux méthodes pour l'obtention du tétrahydrate stoechiométrique. Le sel, préparé par dissolution du dioxyde dans l'acide sulfurique, est lavé abondamment à l'eau distillée sur verre fritté n° 2 sous atmosphère inerte puis séché dans les mêmes conditions, afin d'éviter sa très facile oxydation lorsqu'il est humide. Le second procédé consiste en une réhydratation du sel anhydre obtenu par chauffage à 450°C du sulfate acide de COPENHAFER, le tétrahydrate en constitue le terme final. La décomposition thermique du tétrahydrate conduit d'abord au monohydrate puis au sel anhydre à 380°C.

L'énergie d'activation de la réaction de transformation du sulfate uraneux en sulfate d'uranyle, déduite de l'étude cinétique, est de 33 ± 1 kcal. par mole. L'hydrogène ou le sulfure d'hydrogène ne réduit que l'anion avec libération d'un oxyde d'uranium appartenant à la phase UO_2 donc sans abaissement du degré d'oxydation de l'uranium.

SUR L'HEMIPENTOXYDE D'URANIUM

L'action du sulfure d'hydrogène sur les oxydes U_3O_8 , $\text{UO}_3 \alpha$ et UO_3 amorphe conduit à l'hémipentoxyde d'uranium identifié par analyse chimique et radiocristallographique. Le produit est souillé de soufre qui s'élimine en presque totalité par lavage au sulfure de carbone dans un soxhlet et laisse l'oxyde U_2O_5 de couleur violette. Avec U_3O_8 l'hémipentoxyde se forme pour des températures allant de 0 à 140°C alors que pour $\text{UO}_3 \alpha$ la réaction débute à 80°C avec

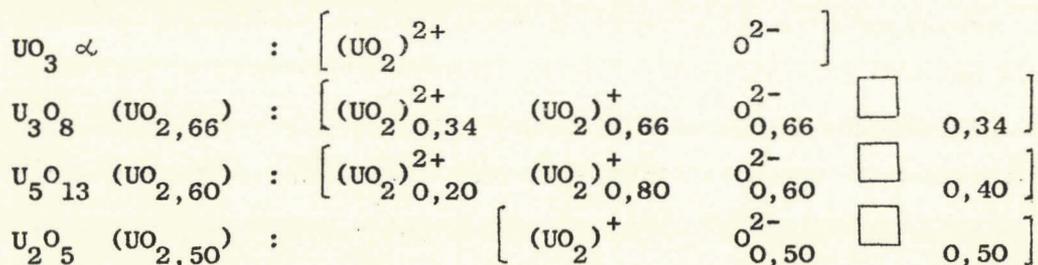
passage probable par U_3O_8 , reconnu par sa couleur verte mais le produit est amorphe. Avec UO_3 amorphe la réaction effectuée à $0^\circ C$ conduit à un produit pyrophorique : ce phénomène s'explique par la grande quantité de soufre absorbé qui s'oxyde, au sein même de la substance, en anhydride sulfureux avec un fort dégagement de chaleur, l'élévation de température provoque la réduction de l'hémipentoxyde en la phase UO_2 .

Le spectre de diffraction X peut être indexé dans un système orthorhombique de paramètres : $a = 6,80 \text{ \AA}$ $b = 3,94 \text{ \AA}$ $c = 2 \times 4,12 \text{ \AA}$.

Une hypothèse structurale est envisagée par comparaison avec UO_3^α et U_3O_8 en éliminant des ions oxygènes dans la chaîne - U - O - U - O - qui se trouve dans le plan c. Cette structure lacunaire explique la faible stabilité de U_2O_5 : dismutation à $250^\circ C$ en deux phases U_3O_8 et U_4O_9 , oxydation dès la température ordinaire en U_5O_{13} .

Pour des températures supérieures à $160^\circ C$ le sulfure d'hydrogène réduit l'hémipentoxyde en UO_{2+x} .

La connaissance de U_2O_5 nous a permis de déterminer, par magnétochimie, les véritables degrés d'oxydation de l'uranium dans les oxydes compris entre $UO_{2,25}$ et $UO_{2,66}$. En faisant apparaître l'uranium aux degrés d'oxydation 5 et 6 ces oxydes s'écrivent de la façon suivante :



L'uranium se trouve exclusivement sous forme U^{4+} dans U_4O_9 .

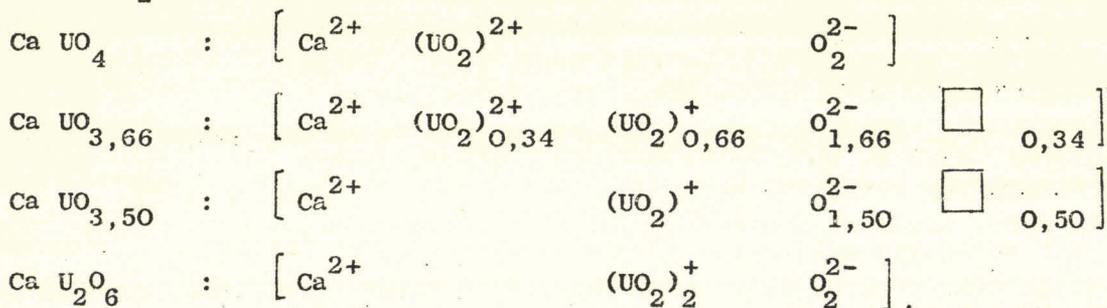
SUR LE ROLE ET L'IMPORTANCE DE L'ION UO_2^+

Le caractère particulièrement réducteur du sulfure d'hydrogène a été utilisé pour la réduction de "l'uranate de calcium" $CaUO_4$ qui doit être considéré comme un oxyde double $Ca(UO_2)O_2$.

Les composés isolés au cours de la réduction se forment à des températures inférieures à celles nécessaires pour les réactions sous hydrogène :

Ca UO _{3,66}	à 40°C	sous H ₂ S	et	615°C	sous H ₂
Ca UO _{3,50}	à 120°C	"	"	685°C	"
Ca U ₂ O ₆	à 520°C	"	"	1150°C	"
CaS + UOS	à 700°C	"	"	1500°C	" pour CaO + UO ₂ .

Les mesures magnétiques sur ces différentes phases définissent les véritables degrés d'oxydation de l'uranium et montrent le rôle prépondérant de l'ion UO₂⁺. Ces composés s'écrivent donc de la manière suivante :



EN CONCLUSION, le présent travail signale l'existence de deux séries d'hydrates du sulfate d'uranyle et une nouvelle forme du sel anhydre.

Le rôle réducteur du sulfure d'hydrogène sur les oxydes d'uranium UO₃ et U₃O₈ a permis de préparer l'hémipentoxyde U₂O₅ pour la première fois, à notre connaissance, au cours d'une réaction solide-gaz : réaction impossible avec l'hydrogène dont les températures de réduction sont de beaucoup supérieures et au delà du domaine de stabilité de cet hémipentoxyde.

L'obtention de U₂O₅ a autorisé la détermination de la susceptibilité magnétique de l'ion UO₂⁺ et de le mettre en évidence dans les oxydes compris entre UO_{2,50} et UO_{2,66} et dans certains oxydes doubles du système U - O - Ca.

Ces résultats et des travaux en cours au laboratoire prouvent que le sulfure d'hydrogène est le réducteur efficace et approprié pour l'obtention des composés de métaux de transition de degré d'oxydation intermédiaire, thermiquement fragile avec dismutation facile.

=====

OUVRAGES GENERAUX CONSULTES

- P. BARCHEWITZ, Spectroscopie Infrarouge, Gauthier-Villars, Paris, 1961.
- G. CHARLOT et D. BEZIER, Analyse quantitative minérale, Masson et Cie, Paris, 1955.
- KATZ et RABINDWITCH, The chemistry of Uranium, Mc Graw Hill book, 1951.
- G. PANNETIER et P. SOUCHAY, Cinétique chimique, Masson et Cie, Paris, 1964.
- P. PASCAL, Nouveau traité de chimie minérale, Masson et Cie, Paris, 15, 1961.
- P. W. SELWOOD, Magnetochemistry, Interscience Publishers, New-York, 1956.
- R. W. G. WYCKOFF, Crystal structures, Interscience Publishers, New-York, 2, 1964.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J.C. BERNARD, Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille, 1960.
- 2 - A. BUISINE, Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille, 1960.
- 3 - J. TUDO, Thèse de Docteur Université, Lille, 1959.
- 4 - P. TRIBODET, Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille, 1963.
- 5 - J. TUDO, Thèse de Docteur ès-Sciences, Lille, 1964.
- 6 - J. PRIGENT et J. LUCAS, Bull. Soc. Chim. Fr., 4, 1965, p. 1129.
- 7 - J.C. BOBO, Thèse de Docteur ès-Sciences, Paris, 1964.
- 8 - P. BARRET, Bull. Soc. Chim. Fr., 3, 1958, p. 376.
- 9 - A.J. BRADLEY et A.H. JAY, Proc. Phys. Soc. London, 44, 1932, p. 563.
- 10 - G.S. PETIT et C.A. KIENBERGER, Anal. chim. Acta (B), 25, 6, 1961, p. 579.
- 11 - ARFVEDSON, Ann. Physik. Chem. Pogg., 1, 1824, p. 245.
- 12 - D.T. COPENHAFFER, M C W - 10, 1946 déclassé 1955.
- 13 - A. COLANI, Bull. Soc. Chim. Fr., 4, 43, 1928, p. 734.
- 14 - LESCOEUR, Ann. Chim. Phys., 7, 4, 1895, p. 213 et 231.
- 15 - C.H. SECOY, J. amer. chem. Soc., 72, 1950, p. 3345.
- 16 - C. SCHULTZ-SELLACK, Ber., 4, 1871, p. 12.
- 17 - E. STARITZKY et A.L. TRUITT, A E C D - 3017, Décl. 1950.
- 18 - B.E. GORDON et A.M. DENISOV, Ukrain. Khim. Zhur., 19, 1953, p. 368.
- 19 - R.J. TRAILL, Amer. Miner., 37, 1952, p. 394.
- 20 - V.L. LEVSHIN et G.D. SHERMET'EV, J. Phys. (U.R.S.S.), 11, 2, 1947.
- 21 - K.J. NOTZ, N. L. C. O., 1960, p. 814.
- 22 - K.M. DUNAIEVA et E.A. IPPOLITOVA, Vest. moskov. Univ. Ser III Khim., 16, 1961, p. 35.
- 23 - J.M. LEROY, J. TUDO et G. TRIDOT, Comptes rendus, 260, 1965, p. 5802.
- 24 - H.W. DUNN, Report N° ORNL - 2092, 1956.
- 25 - J. PICKERING, J. chem. Soc., 57, 1890, p. 338.
- 26 - C. DUVAL, Chim. anal., 44, 1962, p. 102.
- 27 - S. JAULMES, Revue de Chimie minérale, 2, 1965, p. 147.
- 28 - SEVCHENKO et STEPANOV, Zhur. Ekso. Teor. Fiz., S.S.S.R., 19, 1949, p.1113.
- 29 - G. TRIDOT, Thèse, Paris, 1955.
- 30 - G.T.T. CONN et C.K. WU, Trans. Faraday Soc., 34, 1938, p. 1483.
- 31 - J. LECOMTE et R. FREYMANN, Bull. Soc. Chim. Fr., 8, 1941, p. 622.
- 32 - B.M. GATEHOUSE et A.E. COMYNS, J. chem. Soc., 802, 1958, p. 3965.
- 33 - J.G. ALLPRES et A.N. HAMBLY, Austral. J. Chem., 12, 1959, p. 569.
- 34 - VDOVENKO, SUBLOLOV et SMIRNOVA, Radiokimya, 2, 1960, p. 296.

- 35 - J. PRIGENT et P. CAILLET, Bull. Soc. Chim. Fr., 7, 1960, p. 1305.
- 36 - J. LUCAS, Thèse, Rennes, 1964.
- 37 - OECHSNER DE CONINCK, Ann. Chim. Phys., 7, 28, 1903, p. 5.
- 38 - G. MAC CONNEL, BR - 229 A et R/GC/1336, 1943.
- 39 - M. MURAT, Thèse, Lyon, 1965.
- 40 - L. LYNDS, W.A. JOUNG, J.J. MOHL et G.G. LIBIWITZ, Adv. Chem. Ser. U S A, 39, 1963, p. 58.
- 41 - A. DUQUESNOY et F. MARION, Comptes rendus, 258, 1964, p. 4072, 4550 et 4567.
- 42 - G. PANNETIER et ABEGG, Bull. Soc. Chim. Fr., 1, 1961, p. 186.
- 43 - G. PANNETIER, P. COURTINE et G. BUGLI, Bull. Soc. Chim. Fr., 12, 1963, p. 2850.
- 44 - E.D. EASTMAN, L. BREWER, L.A. BROMLEY, P.W. GILLES, et N.L. LOFGREN, J. amer. chem. Soc., 72, 1950, p. 4019.
- 45 - M. PICON et J. FLAHAUT, Bull. Soc. Chim. Fr., 6, 1958, p. 772.
- 46 - K.M. DUNAEVA, E.A. IPPOLITOVA et G.D. KHRUSTALEVA, Issled. v Obl. Khim. Urana, Sb. Stalei, 1961, p. 222.
- 47 - J.J. EBELMEN, Ann., 43, 1842, p. 286.
- 48 - F. GIOLITTI et G. LIBERI, Gazz. chim. ital., 36, 11, 1906, p. 443.
- 49 - E. PELIGOT, Ann., 43, 1842, p. 255.
- 50 - C. RAMMELSBERG, Stizber. preuss. Akad. Wiss., 1886, p. 603.
- 51 - J. ALOY et AUBER, Bull. Soc. Chim. Fr., 4, 1, 1907, p. 71.
- 52 - R.J. MAYER et H. NACHOD, Ann., 440, 1924, p. 186.
- 53 - L. FERNANDES, Atti Accad. nazion. Lincei, 6, 1925, p. 182.
- 54 - P. KIRKEGAARD, Acta chem. scand., 10, 4, 1956, p. 599.
- 55 - P. PASCAL, Comptes rendus, 147, 1908, p. 742.
- 56 - C.A. HUTCHINSON et N. ELIOTT, J. chem. Phys., 16, 1948, p. 920.
- 57 - B. BLEANCY, J. phys. Chem., 57, 1953, p. 508.
- 58 - R.A. DAY, J.N. WILHITE et F.D. HAMILTON, J. amer. chem. Soc., 77, 1953, p. 508.
- 59 - HERMAN, Thèse, Göttingen, 1861.
- 60 - J.M. LEROY et G. TRIDOT, Comptes rendus, 261, 1965, p. 5505.
- 61 - E.S. FREEMAN et B. CARROLL, J. phys. Chem., 62, 1958, p. 394.
- 62 - W.A. JOHNSON et R.F. MEHL, Trans. Instn chem. Engrs, 135, 1939, p. 416.
- 63 - R. SATO, Acta crystallogr., 7, 1961, p. 763.
- 64 - A.F. BESSONOV, V.G. VLASSOV et V.N. STREKALOVSKY, Zh. priklad. Khim., 35, 3, 1962, p. 657.
- 65 - W. OECHSNER DE CONINCK, Bull. Class. Sci. Acad. Roy. Belg., a, 1901, p. 226.
- 66 - R. SCHWARTZ, Helv. chim. Acta, 3, 1920, p. 345.
- 67 - R. LYDEN, Finska k-mistsamf. Medd., 48, 1939, p. 124.
- 68 - K.B. ALBERMAN et J.S. ANDERSON, J. chem. Phys., 2, 1949, p. 303.
- 69 - R.E. RUNDLE, N.C. BAENZIGER, A.S. WILSON et R.F. MAC DONNARD, J. amer. chem. Soc., 70, 1948, p. 70.
- 70 - H.R. HOEKSTRA, S. SIEGEL, L.H. FUCHS et J.J. KATZ, J. phys. Chem., 59, 1955, p. 136.
- 71 - R.E. RUNDLE et N.C. BAENZIGER, Report C.C., 1954, p. 1980.
- 72 - K.J. NOTZ et M.G. MENDEL, J. Inorg. Nucl. Chem., 14, 1/2, 1960, p. 55.
- 73 - KUZ'MICHEVA, ROZANOVA, KOVBA et IPPOLITOVA, Vestn. Mosk. Univ., Ser II, Khim., 20, 2, 1965, p. 39.
- 74 - J.M. LEROY et G. TRIDOT, Bull. Soc. Chim. Fr., 6, 1964, p. 1178.
- 75 - J.M. LEROY et G. TRIDOT, Comptes rendus, 262, 1966, p. 114.
- 76 - WHEELER, DELL et WAIT, J. Inorg. Nucl. Chem., 25, 11, 1964, p. 1829.
- 77 - ZACHARIASEN, Acta crystallogr., 1, 1948, p. 265 et 281.
- 78 - MILNE, Amer. Miner., 36, 1951, p. 416.
- 79 - W. RUDORFF et W. MENZER, Z. anorg. allg. Chem., 197, 1957, p. 292.
- 80 - DAWSON et LISTER, J. chem. Soc., 72, 1950, p. 2181.

- 81 - CABRERA et DUPERIER, Comptes rendus, 185, 1927, p. 414.
82 - J.C. BOBO, Revue de chimie minérale, 1, 1964, p. 697.
83 - HARALDSEN et BAKKEN, Naturwissenschaften, 28, 1940, p. 127.
84 - M.J.M. LEASK, L.E.J. ROBERTS, A.J. WALTER et W.P. WOLF, J. chem. Soc., 1963, p. 4788.
85 - C. ZIMMERMANN, Ann. 216, 1882, p. 12.
86 - G. TAMMAN et W. ROSENTHAL, Z. anorg. allg. chem., 156, 1926, p. 20.
87 - SAMSON et SILLEN, Ark. Kemi, A, 25, 1947, p. 21.
88 - H.R. HOEKSTRA et J.J. KATZ, J. amer. chem. Soc., 74, 1952, p. 1683.
89 - W. RUDORFF et F. PFITZER, Z. Naturforschg., 9b, 1954, p. 568.
90 - I.A. BERZNIKOVA, E.A. IPPOLITOVA, Yu. P. SIMANOV et L.M. KOVBA, Issled. v Obl. Khim. Urana, Sb. Stalei, 1961, p. 151.
91 - ALBERMANN, BLAKEY et ANDERSON, J. chem. Soc., 1951, p. 1352.
92 - LAWRENCE, J. amer. chem. Soc., 54, 1934, p. 776.
93 - NICOLAU, Comptes rendus, 205, 1937, p. 654.
94 - TILK et KLEMM, Z. anorg. allg. Chem., 240, 1939, p. 355.
95 - KOVBA, IPPOLITOVA et SIMANOV, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R., 120, 1958, p. 465.



SECONDE THESE

Propositions données par la Faculté :

LA SPECTROMETRIE X ET SES APPLICATIONS.

Vu et approuvé

Lille, le 2 mars 1966

Le Doyen de la Faculté des Sciences
de Lille.

Pour le Doyen empêché

L'Assesseur.

J. HEUBEL

Vu et permis d'imprimer

Lille, le 2 mars 1966

Le Recteur de l'Académie de Lille.

G. DEBEYRE.