

50.376
1967
15

N° d'ordre 72

50376
1967
15

THESE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR 3^{ème} CYCLE

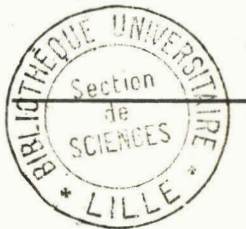
Mention Chimie Structurale

PAR

Jean-Pierre CIRIER

Licencié ès sciences

Contribution à l'étude des vanadates de calcium et de sodium
et de leur réduction par le sulfure d'hydrogène.



soutenue le 30 juin 1967 devant la Commission d'examen.

MM. G. TRIDOT,

Président

F. MONTARIOL

J. TUDO

Examineurs

A MON MAITRE

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Témoignage de respectueuse gratitude.

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 G. TRIDOT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

Nous remercions notre Maître de nous avoir accueilli dans son Laboratoire et de nous avoir aidé de ses conseils et de ses encouragements. Nous lui exprimons notre immense gratitude et l'assurons de nos sentiments les plus respectueux.

Monsieur le Professeur MONTARIOL nous a fait l'honneur de faire partie de notre Jury. Nous lui exprimons nos plus profonds remerciements.

Nous sommes infiniment reconnaissant à Monsieur le Professeur J. TUDO pour toute sa bienveillance et sa constante attention qui nous ont permis de réaliser ce travail. Qu'il veuille trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

Madame G. LEMAN et Mademoiselle OLIVIER nous ont énormément aidé pour la réalisation matérielle de ce mémoire. Nous les prions d'accepter nos plus vifs remerciements. Nous sommes très reconnaissant à tous nos camarades de Laboratoire du plaisir que nous avons eu à travailler avec eux.

La chimie du vanadium a pris un grand développement ces dernières années en raison de l'intérêt porté aux oxydes de vanadium ou aux oxydes mixtes de vanadium et d'autres métaux de transition utilisés en catalyse. Des travaux dans ce but ont déjà été effectués au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille sur le système vanadium -oxygène (1, 2), sur le système vanadium-molybdène-oxygène (3, 4) ou sur les composés sulfurés du vanadium (5). La plupart de ces composés et notamment les composés sulfurés ou les oxydes inférieurs du vanadium ont été préparés par action du sulfure d'hydrogène sur le sulfate de vanadyle ou sur les oxydes inférieurs.

Le présent travail s'intéresse à la préparation des vanadates de calcium et de sodium et à l'étude de leurs hydrates car pour ces derniers il existe des contradictions dans de nombreuses publications. La préparation des sels anhydres a permis leur étude sous hydrogène ou sulfure d'hydrogène qui peut se conduire comme réducteur ou sulfurant ou les deux simultanément.

Cette étude est divisée en quatre chapitres :

CHAPITRE I : TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET METHODES ANALYTIQUES.

CHAPITRE II : LES HYDRATES DES VANADATES DE CALCIUM.

CHAPITRE III : ETUDE DES VANADATES DE CALCIUM ANHYDRES.

1. Préparation.
2. Réduction par l'hydrogène.
3. Action du sulfure d'hydrogène.

CHAPITRE IV : ETUDE DES VANADATES DE SODIUM ANHYDRES.

1. Préparation.
2. Réduction par l'hydrogène.
3. Action du sulfure d'hydrogène.

RESUME ET CONCLUSIONS.

C H A P I T R E I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES ANALYTIQUES.

Dans les réactions hétérogènes entre gaz et solides, il est nécessaire de définir à tout instant la composition chimique et la structure du solide. Les techniques couramment utilisées dans ces études, la thermogravimétrie et la diffraction X, seront toujours complétées par l'analyse chimique. L'analyse thermique différentielle précisera le début et la fin des réactions et nous renseignera sur leur effet thermique. L'étude des hydrates d'un composé sera achevée avec des mesures de tension de vapeur pour définir le domaine d'existence des hydrates et avec une étude sommaire par infra-rouge.

I. TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

A. ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (A.T.G.).

Il est superflu de donner les détails de cette technique universellement employée dans les Laboratoires.

Au cours de notre étude nous avons utilisé trois types d'appareils :

- Thermobalance A.D.A.M.E.L. à enregistrement graphique pour l'étude des déshydratations et des oxydations.
- Thermobalance UGINE-EYRAUD pour les pyrolyses sous atmosphère d'hydrogène.
- Thermobalance à ressort, type MAC BAIN, pour les sulfurations par le sulfure d'hydrogène.

B. ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (A.T.D.)

Elle permet de déceler les réactions endo ou exothermiques subies par un échantillon en mesurant par un couple platine - platine rhodié la différence de température entre ce composé et un composé inerte pour les températures envisagées. L'appareil est celui décrit antérieurement (5).

C. ETUDE STATIQUE.

Elle permet, connaissant par thermogravimétrie les conditions opératoires, d'obtenir sous atmosphère contrôlée de notables quantités de produits à analyser (5).

D. ETUDE PAR DIFFRACTION X.

Les études ont été faites sur un générateur SIEMENS à l'aide d'une chambre NONIUS équipée d'un monochromateur isolant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

E. MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR.

L'appareil utilisé a déjà été décrit (5, 6). Le système est placé dans une enceinte thermostatée, le ballon contenant l'hydrate étant plongé dans de l'eau à température constante, généralement 30°C .

F. SPECTROGRAPHIE INFRA ROUGE.

L'appareil est un spectrographe BECKMAN à double faisceau. Nous avons employé les deux techniques : pastillage de l'échantillon avec KBr et mise en suspension de l'échantillon dans de l'huile entre deux disques de NaCl.

II. METHODES ANALYTIQUES.

L'analyse chimique porte essentiellement sur quatre éléments : le vanadium, le calcium, le soufre et le sodium. L'oxygène se déduit par différence.

1. Dosage du vanadium.

a) Dosage du vanadium (V).

Le dosage se fait par le sel de Mohr en présence de diphénylamine sulfonate de baryum en milieu sulfurique et phosphorique.

C. ETUDE STATIQUE.

Elle permet, connaissant par thermogravimétrie les conditions opératoires, d'obtenir sous atmosphère contrôlée de notables quantités de produits à analyser (5).

D. ETUDE PAR DIFFRACTION X.

Les études ont été faites sur un générateur SIEMENS à l'aide d'une chambre NONIUS équipée d'un monochromateur isolant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

E. MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR.

L'appareil utilisé a déjà été décrit (5, 6). Le système est placé dans une enceinte thermostatée, le ballon contenant l'hydrate étant plongé dans de l'eau à température constante, généralement 30°C .

F. SPECTROGRAPHIE INFRA ROUGE.

L'appareil est un spectrographe BECKMAN à double faisceau. Nous avons employé les deux techniques : pastillage de l'échantillon avec KBr et mise en suspension de l'échantillon dans de l'huile entre deux disques de NaCl.

II. METHODES ANALYTIQUES.

L'analyse chimique porte essentiellement sur quatre éléments : le vanadium, le calcium, le soufre et le sodium. L'oxygène se déduit par différence.

1. Dosage du vanadium.

a) Dosage du vanadium (V).

Le dosage se fait par le sel de Mohr en présence de diphénylamine sulfonate de baryum en milieu sulfurique et phosphorique.

b) Dosage du vanadium (IV) et du vanadium (III).

Le mélange est oxydé par le permanganate en vanadium (V), le pH étant inférieur à 2 pour éviter une oxydation à l'air.

Le vanadium (III) peut être dosé par le bichromate en milieu sulfurique et phosphorique en présence de diphénylamine, le vanadium (III) passant alors à l'état d'oxydation (IV).

La réduction par le mélange ($\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$) en V_{III} + V_{II} et réoxydation du V_{II} en V_{III} par l'air, donnera le vanadium total.

2. Dosage du soufre.

Sous forme de sulfure, il est oxydé en ion SO_4^{--} par le mélange brome-acide nitrique. Les ions SO_4^{--} sont ensuite précipités sous forme SO_4Ba , le brome et l'acide nitrique étant chassés par chauffage en présence d'HCl.

3. Dosage du calcium.

Le calcium est dosé par précipitation de l'oxalate en milieu légèrement acide, qui favorise la formation de gros cristaux, puis neutralisation par la soude pour obtenir une précipitation complète. L'oxalate filtré et lavé est dissous en milieu sulfurique et dosé à chaud par le permanganate.

4. Dosage du sodium.

Il est dosé par spectrophotométrie de flamme avec un appareil JOBIN et YVON. Les solutions analysées sont toutes de concentration inférieure à $2,10^{-3}$. Le dosage est effectué avec une précision de 2 % environ.

CH A P I T R E I I

PREPARATION ET ETUDE DES HYDRATES

DU METAVANADATE ET DU PYROVANADATE DE CALCIUM.

Les hydrates des métavanadate et pyrovanadate de calcium sont signalés de longue date, mais à notre connaissance aucune étude récente n'a été entreprise.

Les tétra et dihydrate du métavanadate existent à l'état naturel et sont connus sous le nom de rossite et métarossite (1), BARNES et OURASHI (8) attribuent à cette dernière la symétrie monoclinique. Par addition d'alcool à une solution concentrée de chlorure de calcium et de métavanadate d'ammonium, SCHERRER (9) précipite le trihydrate, le tétrahydrate se séparant de la solution par chauffage (10,11). Pour le pyrovanadate, un composé naturel à 9 H₂O est signalé par HESS et SCHALLER (12). ROSCOE (3) obtient le 2,5 H₂O par addition d'un sel de calcium à une solution de vanadate alcalin et DITTE (13) décrit un dihydrate qui jaunit en se déshydratant sous l'action de la chaleur.

Les orthovanadates alcalino-terreux n'ont pas été préparés par voie humide, sauf celui de baryum obtenu par CARRIERE et GUITER (14) entre pH 10,8 et 11,4 par addition de chlorure de baryum aux solutions de vanadates.

HYDRATES DU METAVANADATE DE CALCIUM.

Le métavanadate de calcium est préparé suivant la méthode de SCHERRER (10) : addition d'une solution de chlorure de calcium à une solution concentrée et chaude de métavanadate d'ammonium.

Le chlorure de calcium est un produit RP PROLABO à 99,5 % ; pour sa purification le métavanadate d'ammonium du commerce est dissous dans l'eau chaude puis précipité par une solution saturée de chlorure d'ammonium après addition d'ammoniaque.

Un sel jaune pâle cristallise par simple refroidissement si la solution est concentrée, ou encore par addition d'éthanol à la solution chaude. L'alcool ajouté à une solution étendue et froide conduit à un sel jaune foncé différent qui par lavage à l'eau redonne le premier. Lorsque ces conditions ne sont pas respectées, les deux composés se forment simultanément.

Le sel obtenu est séché sous le vide de la trompe à eau puis abandonné à l'air sec à la température ordinaire jusqu'à poids constant. La quantité d'eau est déterminée par calcination à 300°C. L'analyse chimique, portant sur le vanadium et le calcium, donne les résultats suivants :

	<u>% Théorique</u>	<u>% Trouvé.</u>
V.....	32,8	32,9
Ca.....	12,83	12,7
O.....	23,2	23,4

Il s'agit du tétrahydrate : $(VO_3)_2Ca, 4 H_2O$.

Le tableau I reproduit le spectre de diffraction X caractéristique du tétrahydrate avec les intensités relatives des différentes raies.

I. DECOMPOSITION THERMIQUE DU TETRAHYDRATE.

La figure 1 représente les deux courbes d'analyse thermogravimétrique (1) et d'analyse thermique différentielle (2) sous oxygène sec et pour un programme de chauffe de 60°/h. La déshydratation commence en A dès 30°C et se poursuit par les deux paliers BC vers 100°C et DE à partir de 150°C. Les deux pertes d'eau correspondantes sont de même importance et égales à 2.10^{-3} mole d'eau pour 10^{-3} molécule gramme de tétrahydrate.

Le dosage du produit final correspond au métavanadate anhydre :

	<u>% Théorique</u>	<u>% Trouvé</u>
V.....	42,8	42,8
Ca.....	16,65	16,5
O.....	40,55	40,7

Le tableau II donne le spectre RX du produit anhydre qui s'identifie bien au métavanadate obtenu par voie sèche lors du chauffage d'un mélange $V_2O_5 + CaO$ à 600°C.

Le sel anhydre est stable jusqu'à sa température de fusion, vers 720°C.

D'après la perte et le bilan analytique, le produit du palier B correspond au dihydrate $CaV_2O_6 - 2 H_2O$.

	<u>% Théorique</u>	<u>% Trouvé.</u>
V.....	37,18	37,3
Ca.....	14,56	14,5
H ₂ O.....	13,6	13,5

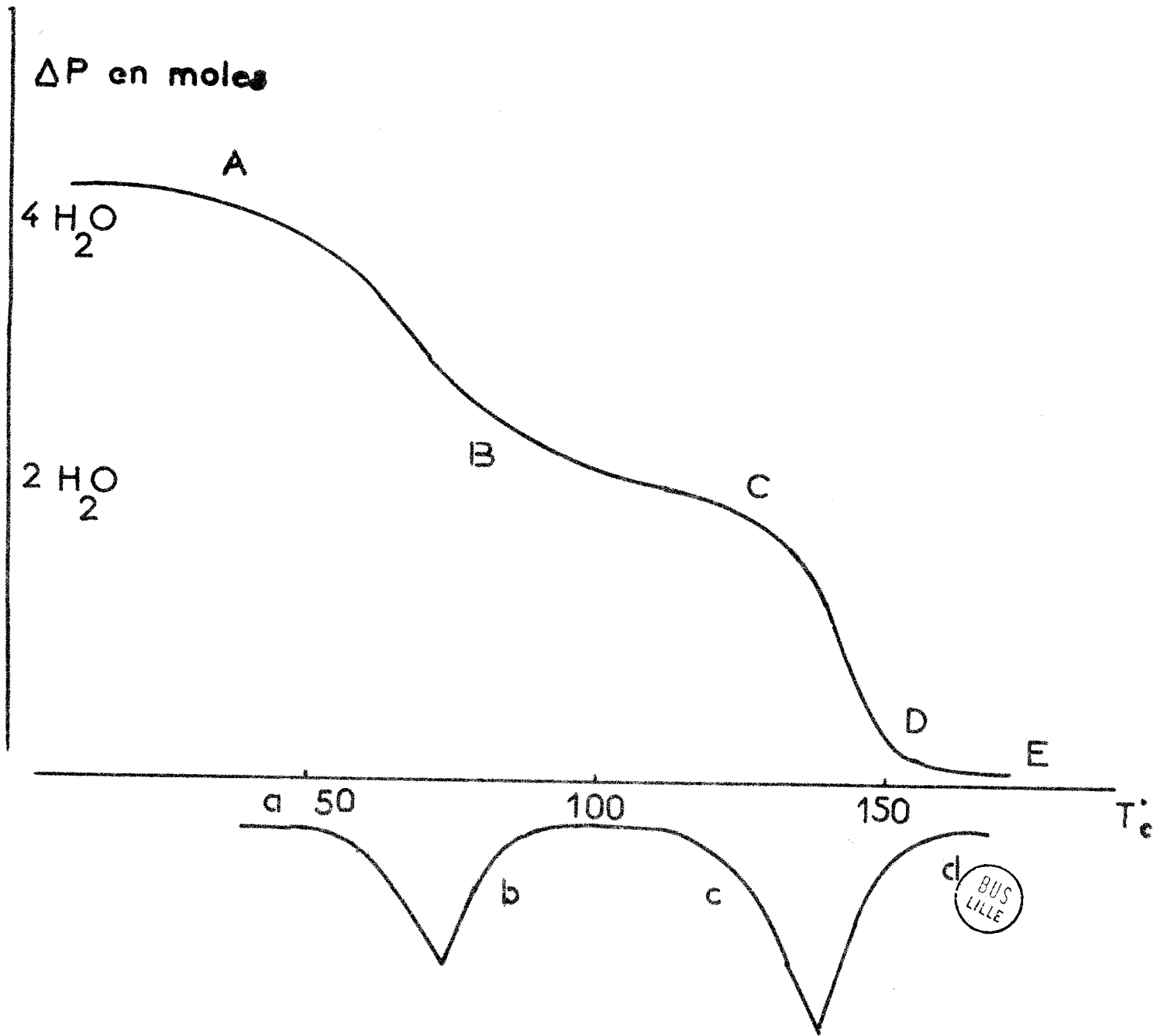
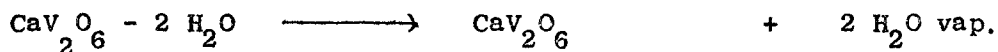
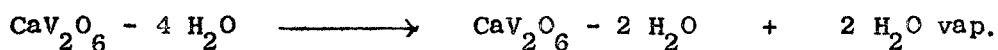


Figure 1. Décomposition thermique de $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$

Le tableau III donne le spectre de rayons X du dihydrate et les intensités relatives des raies.

La courbe d'A.T.D. précise les températures des deux phénomènes endothermiques non réversibles. La correspondance des deux courbes permet d'attribuer aux deux pics ab et cd les transformations :



Les courbes 1, 2, 3 de la fig. 2, tracées pour des programmes de chauffe respectifs de 30, 60 et 150°C/h confirment l'évolution rossite (tétrahydrate) métarossite (dihydrate) et sel anhydre, les hydrates et leur température d'obtention étant le mieux définis pour le programme de 30° C/h.

La déshydratation du tétrahydrate dans un dessiccateur à anhydride phosphorique conduit au dihydrate stoechiométrique. Sur la courbe 1 de la figure 3 tracée pour une vitesse de chauffe de 60° C/h la déshydratation du dihydrate commence à 30°C et conduit au sel anhydre à 150°C. La perte d'eau enregistrée correspond à $2.10^{-3} \text{H}_2\text{O}$ pour 10^{-3} mole de sel de départ.

II. MESURES DES TENSIONS DE VAPEUR.

Pour compléter l'étude thermogravimétrique des hydrates, nous avons effectué des mesures de tensions de vapeur. En effet, il est nécessaire pour être dans les conditions d'équilibre, que la pression de vapeur d'eau qui règne au-dessus d'un hydrate soit égale à chaque étape de la déshydratation à la tension de dissociation de cet hydrate. Les expériences ont été menées sur le tétrahydrate ou sur un sel plus humide. A température déterminée les courbes de variations de masse et de tensions de vapeur sont tracées en fonction du temps de pompage. Des dosages effectués au début et en fin d'expérience permettent de confirmer les pertes de poids enregistrées. L'enceinte et l'eau dans laquelle plonge

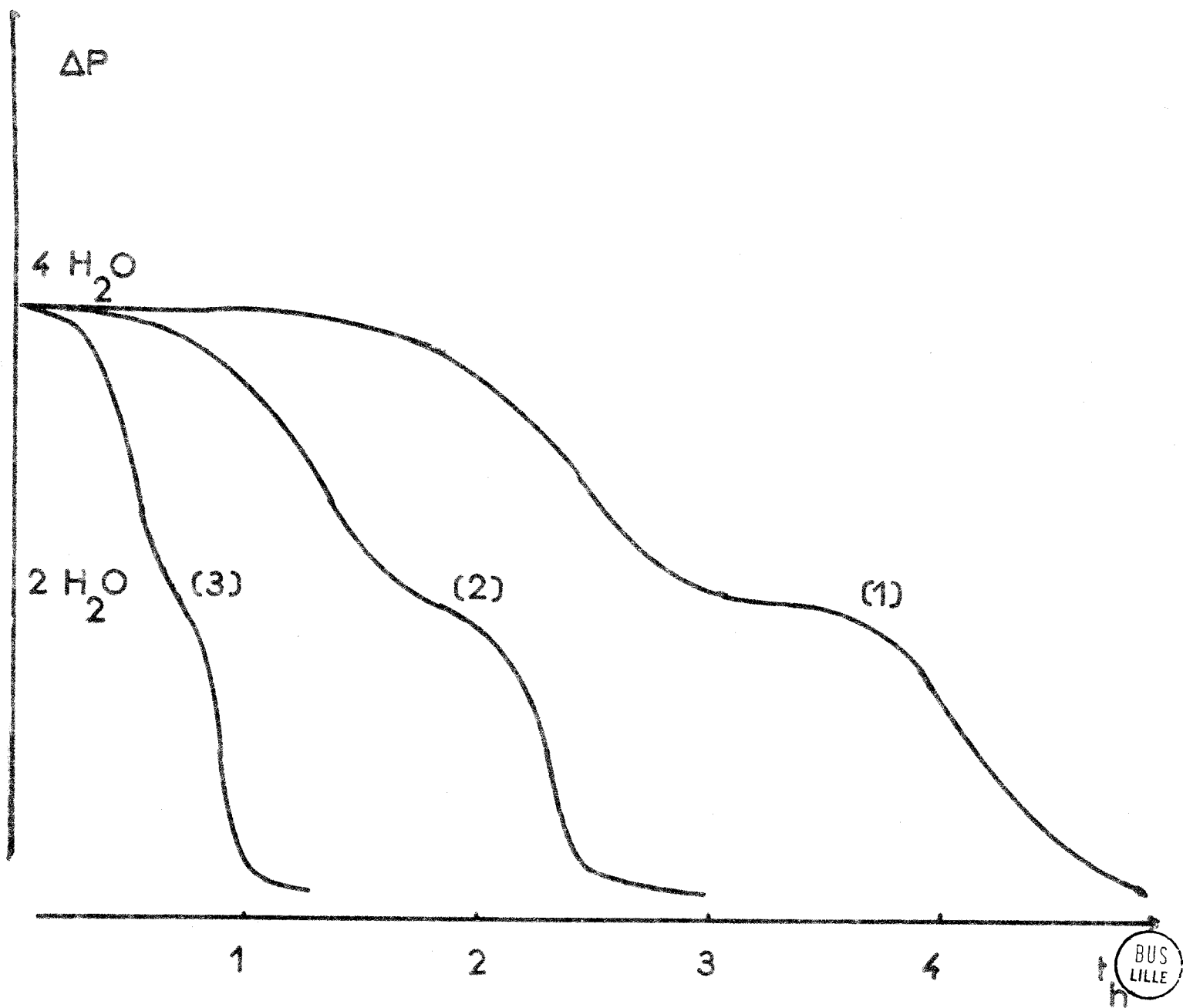


Figure 2. Décomposition thermique de $Ca(VO_3)_2 \cdot 4 H_2O$
 1. 30°C/h.
 2. 60°C/h.
 3. 150°C/h.

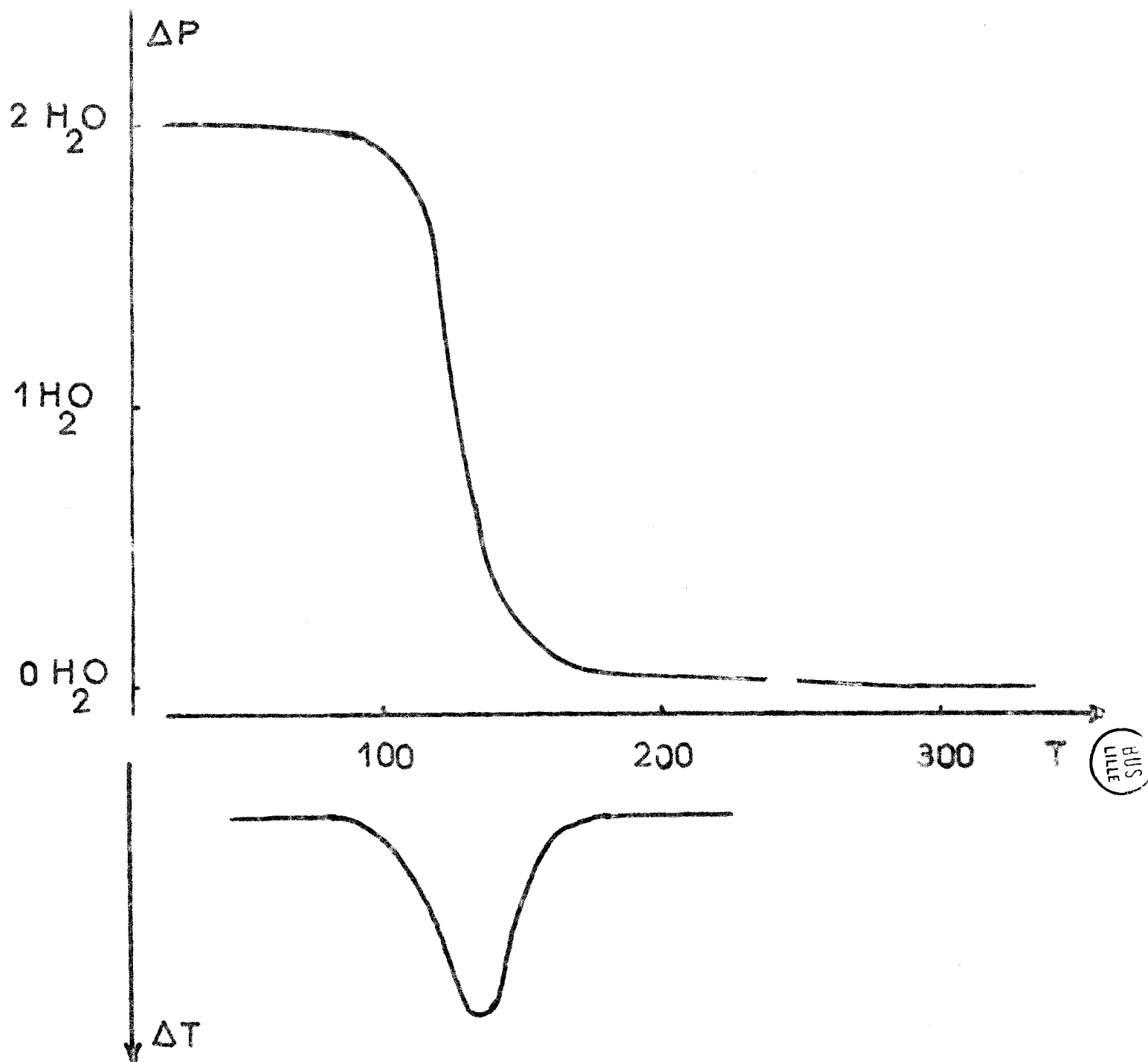


Figure 3. Décomposition thermique de $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$.

le ballon sont maintenues à $30^{\circ}\text{C} \pm 0,1$. Les mesures sont faites 24 h. après pompage, l'équilibre pression de vapeur d'eau - tension de dissociation de l'hydrate étant alors atteint. La figure 4 donne l'allure des deux courbes de tension et de variations de masse.

Le poids de sel de départ est approximativement de 2,5 g pour que le départ d'une molécule d'eau corresponde à une perte d'environ 160 mg.

Pendant le départ d'eau libre toujours très rapide, la tension reste fixée à la tension de vapeur de la solution saturée (palier a b). Au moment de la disparition de la dernière goutte de solution, la pression tombe brutalement pour se stabiliser à la tension de dissociation du tétrahydrate. A cette chute correspond une cassure (A) dans l'allure de la courbe des variations de masse : la perte permet de confirmer la formation du tétrahydrate. La courbe (2) présente une nouvelle chute de tension jusqu'à une valeur très faible non mesurable, la perte de masse se stabilisant en B à l'obtention du dihydrate.

Les tensions en mm de mercure pour la solution saturée et les deux hydrates à 4 et 2 H_2O sont données ci-dessous pour la température de $30^{\circ}\text{C} \pm 0,1$.

Degré d'hydratation	:	Solution saturée	:	4	:	2
Tension (en mm Hg)	:	30,5	:	12	:	0
	:		:		:	

La tension de vapeur de la solution saturée est très voisine de celle de l'eau et celle de dissociation de l'hydrate à 2 H_2O est très sensiblement nulle à cette température.

Les analyses radiocristallographique et chimique effectuées sur les produits isolés en début de palier confirment la présence de tétra et dihydrate.

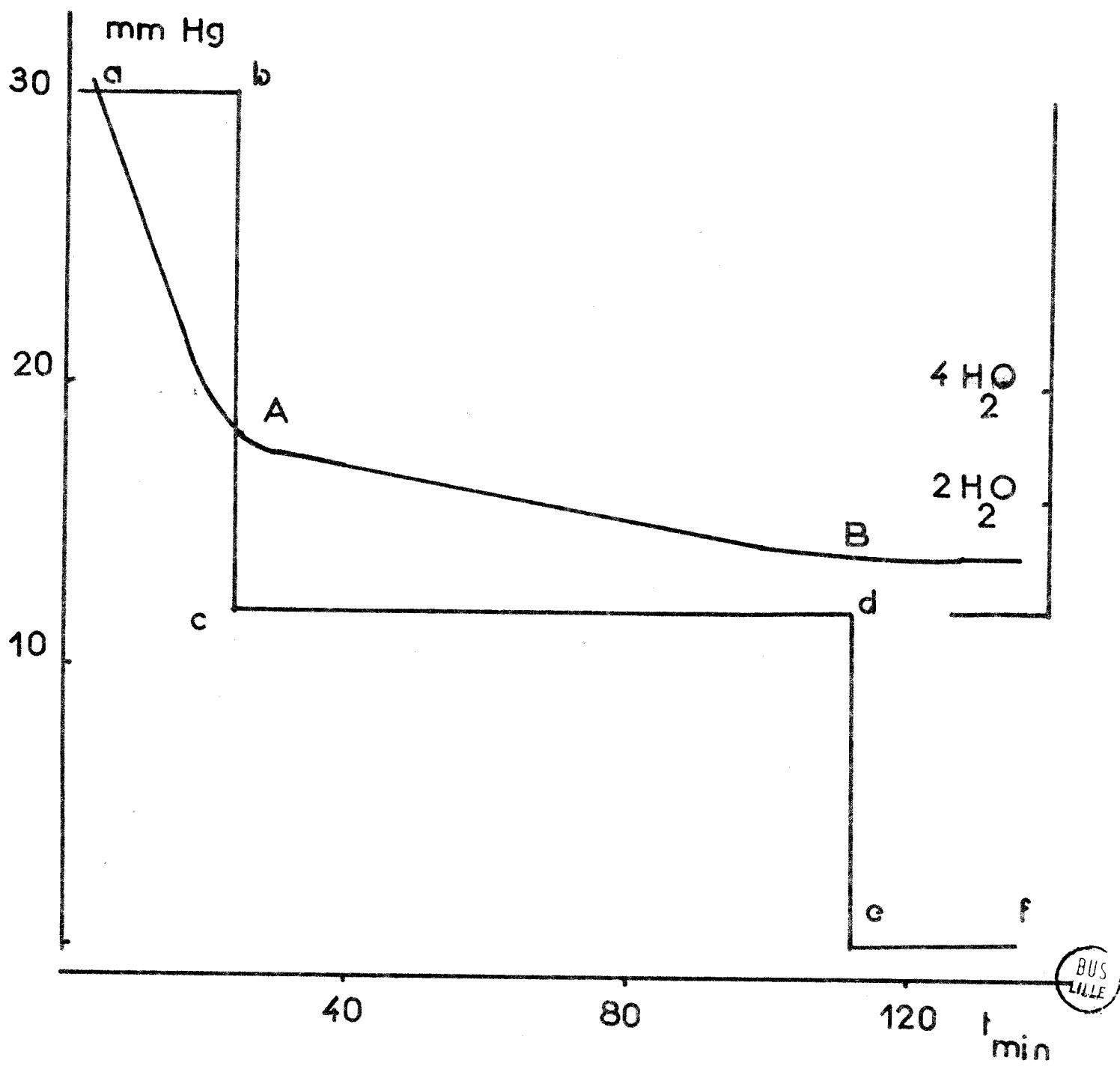


Figure 4. Tensions de vapeur à 30°C. de $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot x \text{H}_2\text{O}$.

III. ETUDE DE LA REHYDRATATION.

L'étude de la réhydratation en atmosphère humide du dihydrate et du sel anhydre montre que seul le dihydrate fixe de l'eau avec formation directe de tétrahydrate, le métavanadate anhydre conservant toujours le même spectre de diffraction et le même poids. La figure 5 montre la réhydratation de $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (courbe 1) et de $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ (courbe 2).

IV. ETUDE DE LA PRECIPITATION DU METAVANADATE PAR L'ALCOOL.

Lors de la précipitation du métavanadate par addition d'alcool, SCHERRER (10) signale l'obtention d'un trihydrate, qui évolue vers le tétrahydrate si la solution est chaude. En reprenant cette préparation, nous avons constaté à froid pour une forte concentration d'alcool la formation d'une huile similaire à celle se formant lors de la préparation des vanadates alcalins. En laissant reposer cette huile, il se dépose un précipité P jaune foncé, bien cristallisé. Son étude radiocristallographique montre qu'il présente un cliché de poudre différent de ceux du tétrahydrate et du dihydrate (Tableau IV).

Ce produit P est difficile à isoler pur. La meilleure façon de le préparer est d'ajouter une solution de métavanadate d'ammonium à une solution concentrée de CaCl_2 dans l'alcool. Une agitation et un léger défaut de métavanadate sont nécessaires pour éviter que le précipité ne soit souillé de métavanadate d'ammonium. Lavé à l'eau, le produit P se transforme totalement en tétrahydrate $\text{CaV}_2\text{O}_6 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$; inversement le lavage du tétrahydrate à l'alcool absolu donne très difficilement le produit P. C'est pourquoi celui-ci est lavé à l'alcool, séché sous le vide d'une trompe à eau et laissé à l'air jusqu'à poids constant. Le dosage du vanadium conclut à la seule présence du vanadium pentavalent. La composition de P est donnée par le tableau suivant, la perte étant mesurée par calcination du produit à 300°C .

% V	% Ca	$\frac{\text{nb at. V}}{\text{nb at. Ca}}$		% Perte
		nb	at. V	
33	12,7	2		23,2

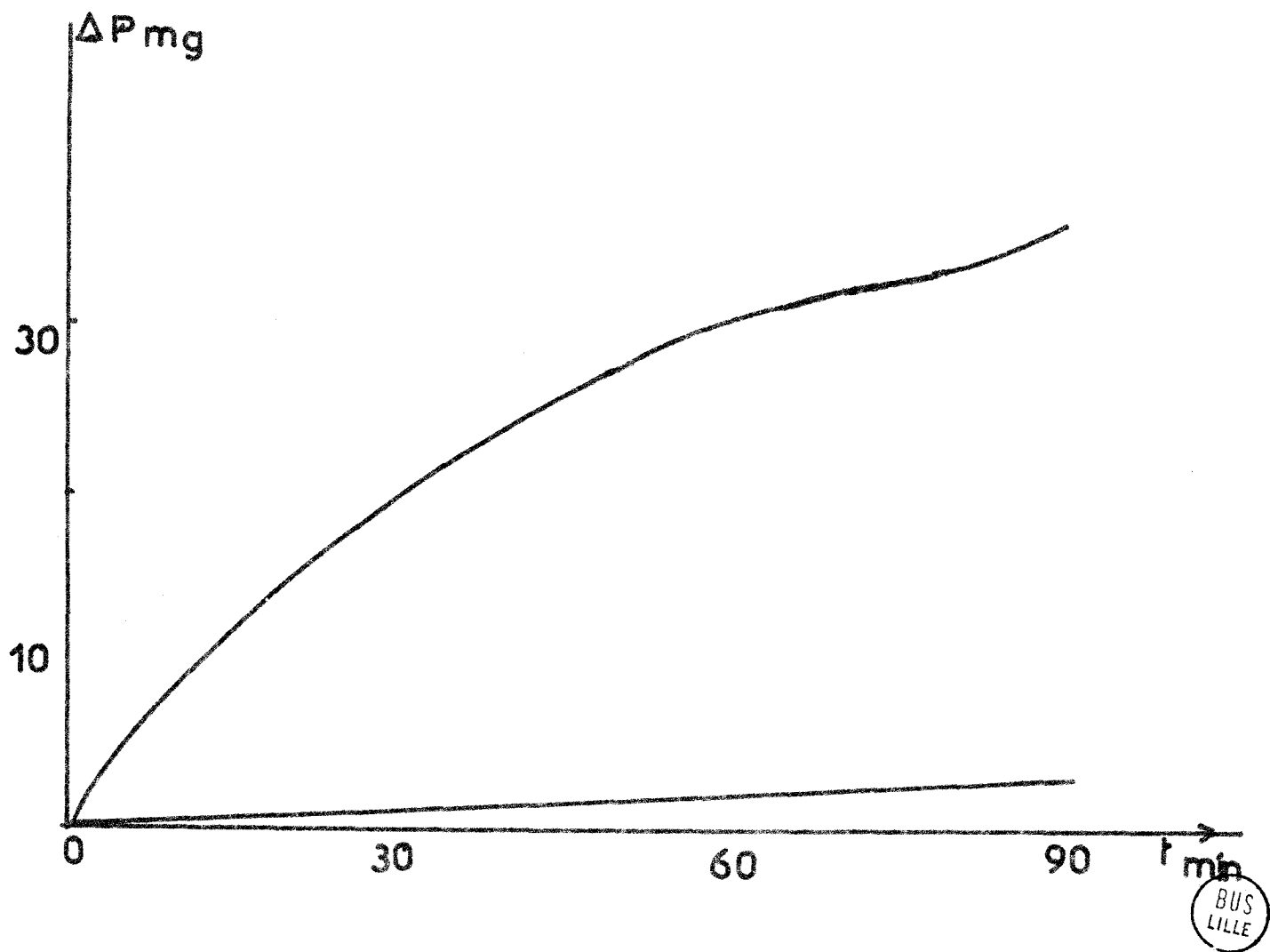


Figure 5. Réhydratation du dihydrate (1) et du sel anhydre (2).

Le rapport V/Ca correspond à la composition du métavanadate. Ceci est confirmé par l'étude chimique et radiocristallographique du produit de calcination à 300°C de P.

La détermination de la formule exacte de P est délicate :

- L'étude de la décomposition thermique du produit a été effectuée à la thermobalance pour un programme de chauffe de 60°C/h. La figure 6, courbe 1, montre que la perte de masse commence dès 30°C. et se fait en une seule étape jusqu'au palier final vers 150°C. La courbe 2 d'A.T.D. présente un pic ab endothermique assez prononcé se situant vers 80°C. La perte totale est de 72 mg pour 310 mg de sel de départ, c'est-à-dire pour 10^{-3} mole de métavanadate, produit final de la décomposition.

- Des dosages d'ammonium par la méthode de KJELDHAL montrent que P n'en contient pas.

- L'hypothèse de la formation d'un composé par fixation d'alcool éthylique à la place de molécules d'eau a été démentie par la formation du même produit P, identifié aux rayons X, avec de l'alcool méthylique. Or le remplacement du radical C_2H_5 par CH_3 aurait changé les paramètres de la maille cristalline si ce n'est le système cristallin. Des dosages d'alcool par le mélange sulfochromique en présence de ferricyanure de potassium ont été négatifs.

- Des dosages ont éliminé la possibilité d'existence de chlore ou d'un chlorure dans la molécule. Ceci est confirmé par l'obtention d'un produit identique à P en partant du nitrate au lieu du chlorure.

- L'addition d'une solution de $CaCl_2$ dans l'alcool absolu à une solution de V_2O_5 également dans l'alcool absolu ne provoque aucune précipitation. Par contre, l'addition de traces d'eau s'accompagne de l'apparition d'un précipité qui s'identifie par l'analyse au produit P.

Tous ces faits semblent prouver que le produit P ne contient que :

- Du vanadium pentavalent.
- du calcium, le rapport V/Ca étant celui du métavanadate.

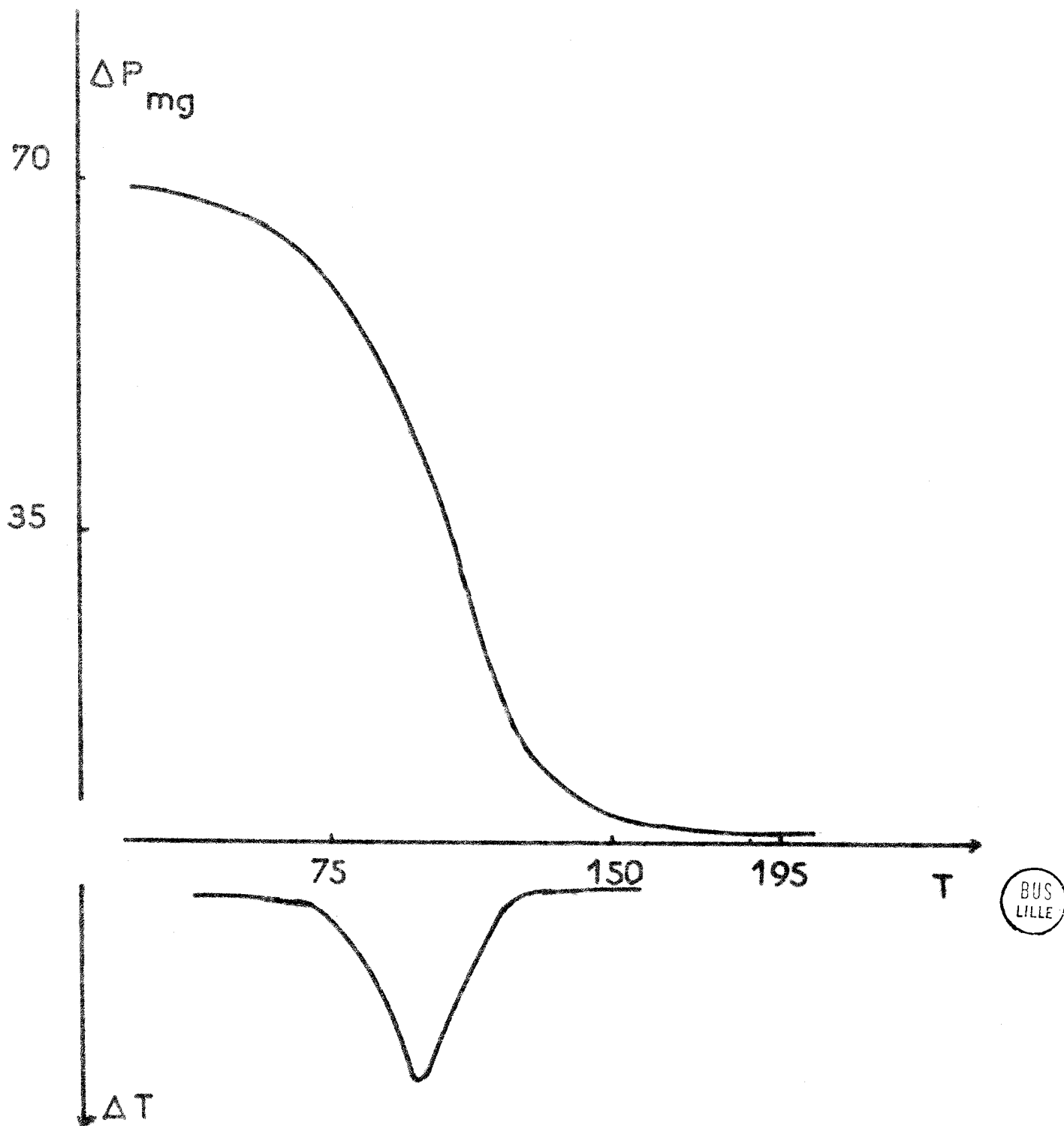


Figure 6. Décomposition thermique du sel précipité à l'alcool.

- de l'eau ou des ions OH^- et H^+ , la masse correspondant à 4 molécules gramme d'eau pour une molécule gramme de P.

Nous avons alors envisagé de trancher le problème par une étude comparative des vanadates de calcium hydratés par la technique infra-rouge.

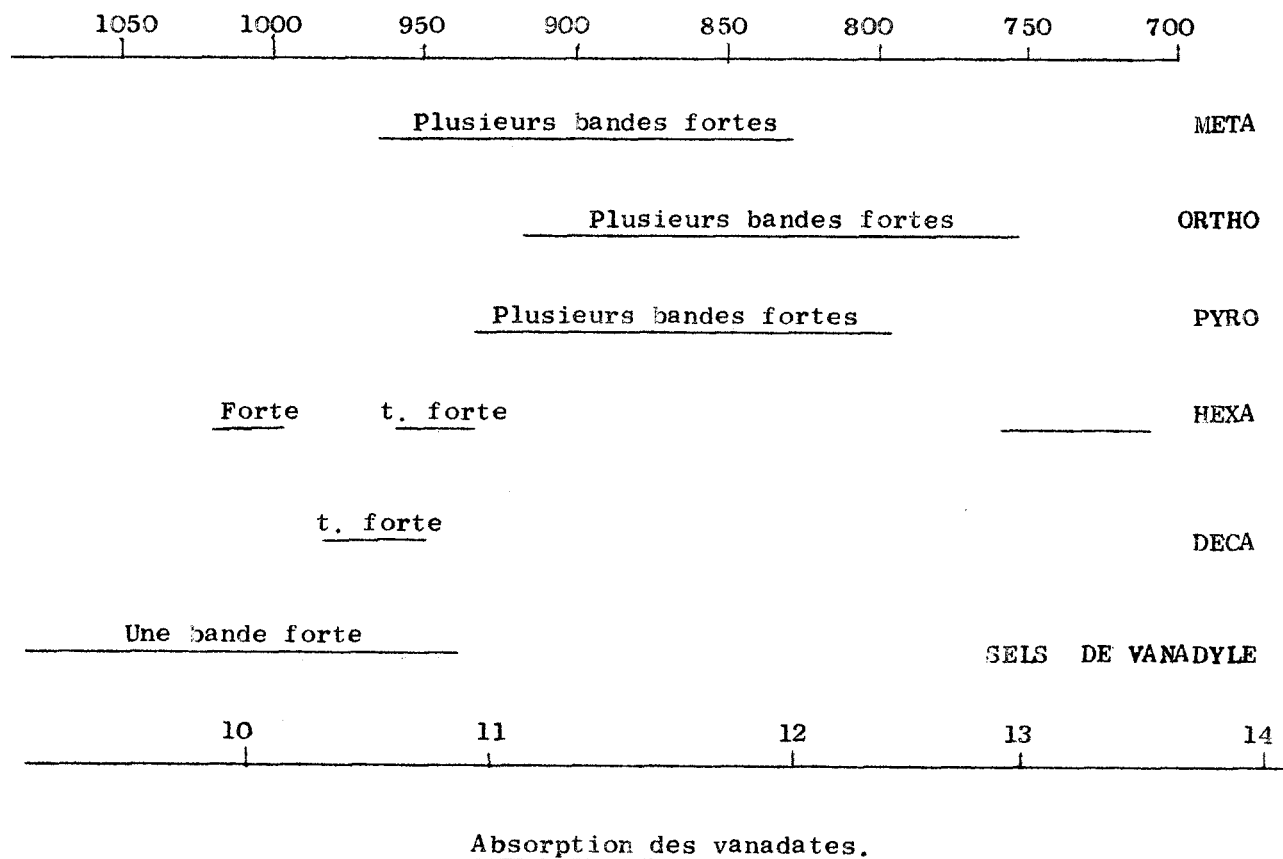
V. ETUDE I.R. DES HYDRATES DES VANADATES DE CALCIUM.

Etude théorique.

La théorie indique qu'une molécule non linéaire à n masses vibrantes possède $3n - 6$ modes de vibration. La molécule HOH possède donc 3 vibrations : ν_1 symétrique à $3\,657\text{ cm}^{-1}$, la vibration antisymétrique ν_2 à $3\,756\text{ cm}^{-1}$ et la vibration de déformation ν_3 à $1\,595\text{ cm}^{-1}$. D'une manière générale ν_1 et ν_2 sont peu séparées si bien qu'il est courant de dire que le spectre I.R. de l'eau de cristallisation est formé des deux bandes à 3 et $6\,\mu$. Le spectre d'un composé renfermant des groupes oxhydriles présente 3 bandes. L'une caractérise les ions OH^- libres ou monomères à $3\,700\text{ cm}^{-1}$, les deux autres à $3\,500$ et $3\,000\text{ cm}^{-1}$ traduisent la présence d'oxhydriles associés par une ou plusieurs liaisons d'hydrogène.

L'étude des bandes d'absorption des vanadates a été effectuée par FREDERICKSON et HANSEN (17). Le tableau (5) résume leurs conclusions.

Les hexavanadates, décavanadates et sels de vanddyle présentent une bonne corrélation entre leur spectre et la structure de leur classe. La qualification des méta est également facile par la présence de plusieurs bandes d'absorption assez fortes. Les ortho et pyro sont identifiables en temps que classe ou groupe par leur ensemble d'absorption à basse fréquence. Une remarque s'impose. C'est le fait que les métavanadates fournissent lors de la préparation de pastilles avec KBr des solutions solides qui changent leur structure et modifient l'allure du spectre sans toutefois changer la zone d'absorption.



Etude expérimentale.

L'étude est réalisée à l'aide d'un spectrographe I.R. BECKMAN, en disposant le produit à analyser entre deux lames de chlorure de sodium après broyage avec de l'huile fluorolube ou de l'huile de paraffine suivant que l'on opère de 2 à 7 μ ou de 7 à 15 μ . Les absorptions spécifiques des vanadates de calcium, rassemblées dans le tableau suivant sont relevées sur la figure 7 qui reproduit les spectres.

Les métavanadates hydratés marquent en plus deux absorptions vers 3,1 et 6,2 μ caractéristiques des bandes de l'eau.

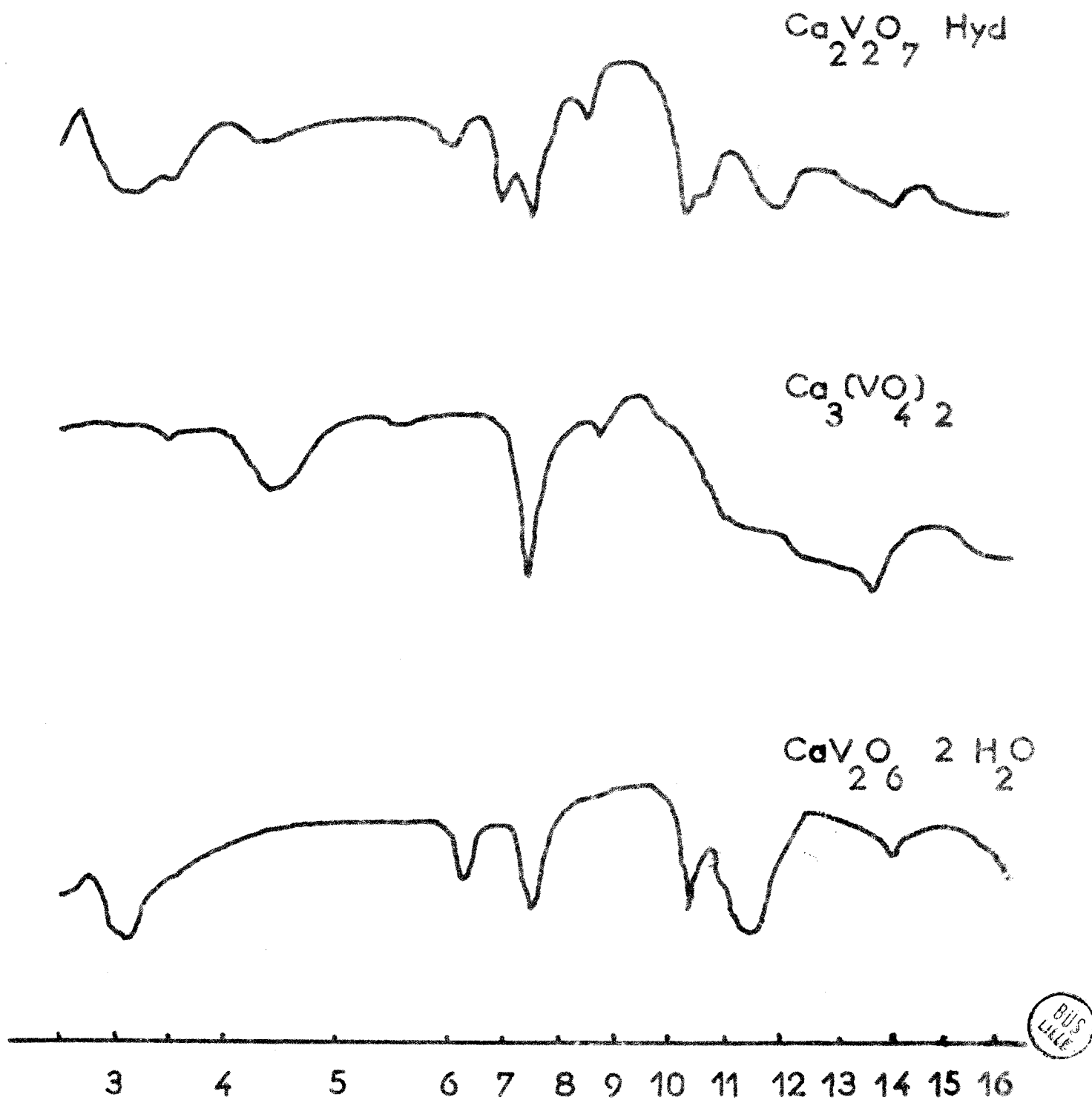


Figure 7. Spectres I.R. des vanadates de calcium.

	:	Longueurs d'onde en μ			
Méta	:	10,3	-	11,2	- 11,5
Pyro	:	10,4	-	10,8	- 12 absorpt. dans grande
Ortho	:	Absorption à partir de 10,5 et s'accroissant vers les grandes longueurs d'onde.			

La figure 8 permet de comparer les courbes du produit P et du tétra-
hydrate. Les absorptions de P et $\text{CaV}_2\text{O}_6, 4 \text{H}_2\text{O}$ sont données dans le tableau
suivant.

	:	Longueurs d'onde en μ						
P	:	2,9	-	3	-	6,1	-	10,1 - 10,5 - 11
$\text{CaV}_2\text{O}_6, 4 \text{H}_2\text{O}$	:	3	-	3,2	-	6,3	-	10,3 - 11,2 - 11,4

L'allure et les valeurs des absorptions de P sont semblables à celles
du tétrahydrate et indiquent que P est sous forme métavanadate ; la bande à 6,1
pourrait s'expliquer par un déplacement de celle de l'eau ce qui impliquerait
que P contienne de l'eau. Pourtant le produit P ne donne pas, par déshydratation,
le dihydrate $\text{CaV}_2\text{O}_6, 2 \text{H}_2\text{O}$ et a une tension de vapeur pratiquement nulle à 29°C.
Nous avons deux séries de composés, l'une étant celle des hydrates à 4 et 2 H_2O ,
l'autre celle de P, le point commun étant le produit anhydre. Il faudrait consi-
dérer que nous sommes en présence de deux variétés, l'une véritable hydrate, l'au-
tre composé complexe renfermant H_2O ou OH^- et H^+ dans le cation et l'anion.

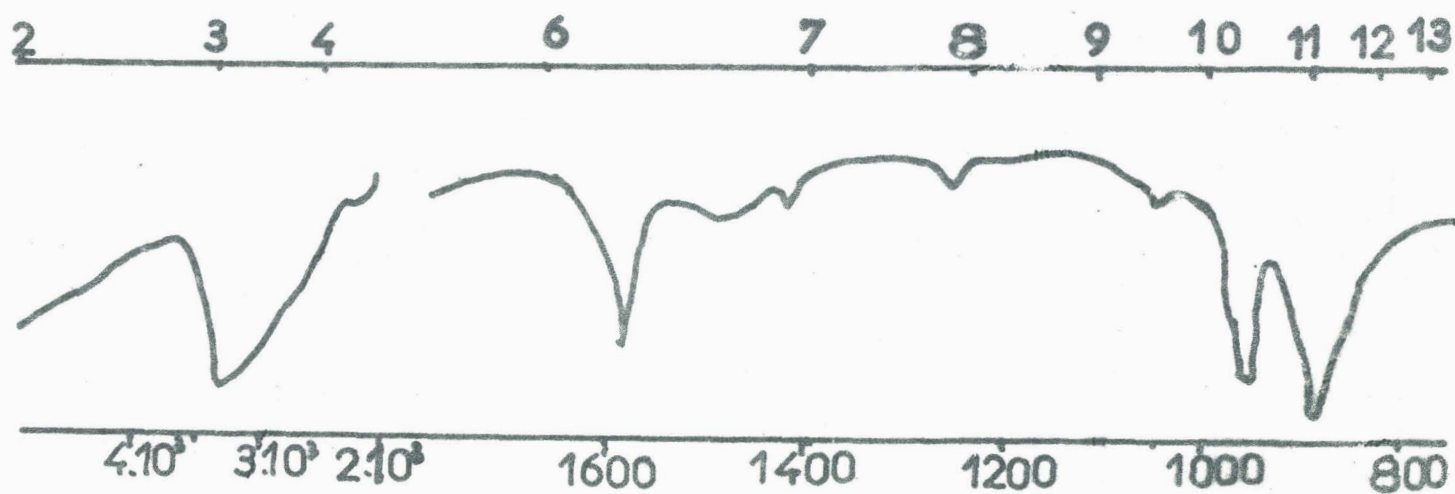
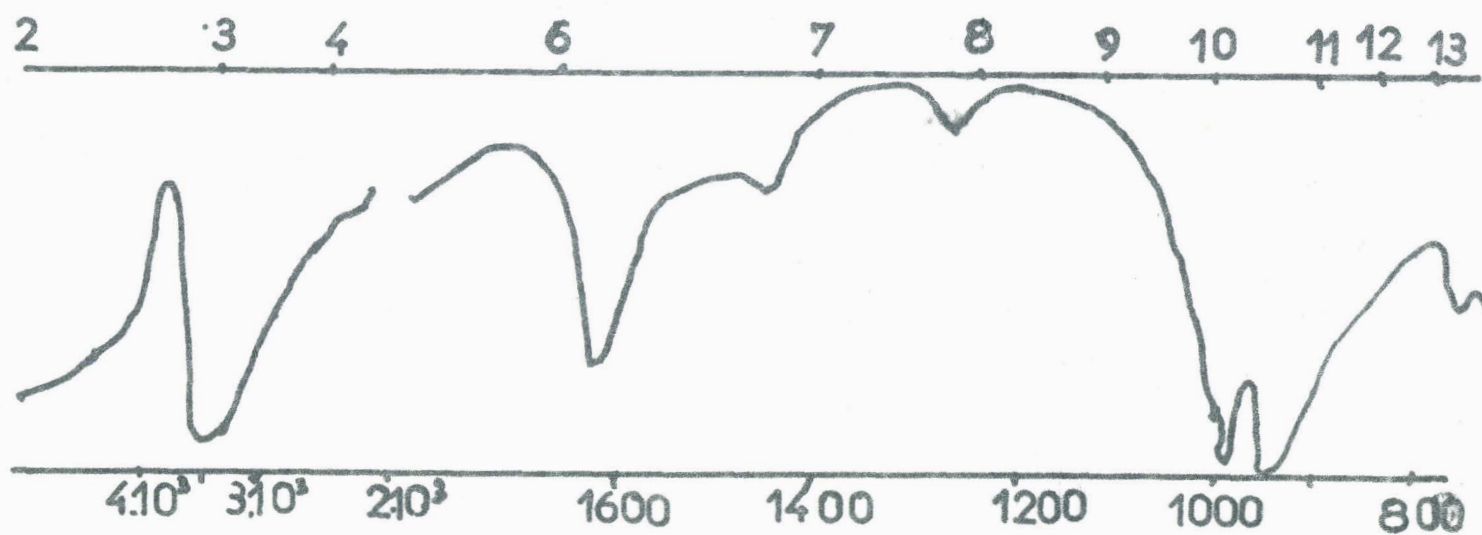


Figure 8. Spectres I.R. de $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ (2) et du sel précipité à l'alcool (1)

Le déplacement des zones d'absorptions pour le produit P vers les plus petites longueurs d'ondes indiquerait que les liaisons intermoléculaires sont faibles et qu'il n'existe pas de liaison intramoléculaire. La précipitation en milieu fortement alcoolique qui est un solvant non polaire nous incite à supposer la formation de liaisons intermoléculaires par pont hydrogène. Cela expliquerait la très faible tension de vapeur à 29°C et le fait que l'on n'obtienne pas de dihydrate, lors de la décomposition, les liaisons intermoléculaires et covalentes des atomes d'hydrogène avec les atomes d'oxygène n'étant pas localisées.

En conclusion, nous confirmons l'existence du tétra et du dihydrate du vanadate de calcium, mais notre étude limite à ces deux composés les différents sels signalés antérieurement. Notamment nous n'avons jamais obtenu de trihydrate. De plus, nous avons montré que la précipitation à l'alcool pouvait aboutir à la formation d'un composé de structure métavanadique complexé avec 4 molécules d'eau différent du tétrahydrate.

HYDRATES DU PYROVANADATE DE CALCIUM.

Le pyrovanadate est préparé selon la technique de ROSCOE (14), par addition d'une solution de chlorure de calcium à celle d'un vanadate alcalin. La précipitation est sensiblement totale à froid. Le produit est séché sous courant d'air sec à la température ordinaire, la perte de poids suivie à la thermobalance conduit à un sel que le dosage identifie à l'hémipentahydrate :

$2 \text{ Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7, 5 \text{ H}_2\text{O}$ (l'eau étant déterminée par différence).

	% théorique	% trouvé
V.....	30,42	30,5
Ca.....	23,9	23,5
H ₂ O.....	11,95	12,1

Le cliché de poudre par diffraction X est donné dans le tableau V. Au cours du séchage, le spectre X du composé reste le même : il n'y a donc pas d'hydrate plus riche.

I. DECOMPOSITION THERMIQUE DE L'HEMIPENTAHYDRATE.

La déshydratation est effectuée sous courant d'oxygène sec pour un programme de chauffe de 100°C/h. La figure 9 représente les courbes d'A.T.G. (1) et A.T.D. (2). La décomposition se fait en deux étapes marquées par les paliers BC entre 200 et 280°C et DE à partir de 320°C.

La perte de masse en E de $2,5 \cdot 10^{-3}$ mole d'eau pour 10^{-3} mole d'hémipentahydrate et le dosage (tableau suivant) indiquent que le produit final correspond au pyrovanadate anhydre.

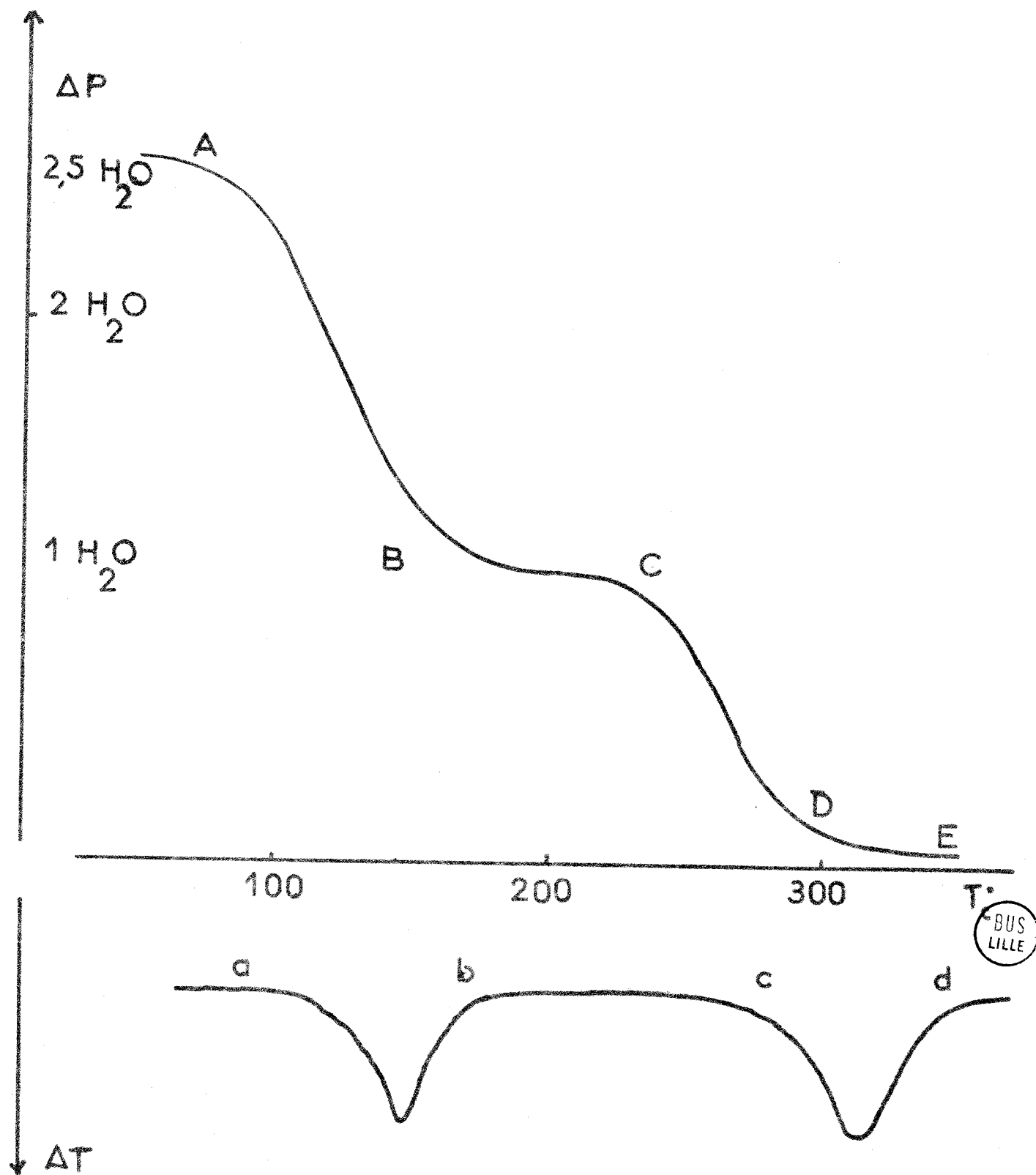


Figure 9. Décomposition thermique de l'hémipentahydrate $5 \text{ Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$

	% théorique	% trouvé
V.....	34,65	34,6
Ca.....	27,2	27
O.....	38,15	38,4

L'analyse radiocristallographique du produit donne un cliché de poudre identique à celui du résidu obtenu par chauffage à 650° puis 900°C du mélange $V_2O_5 + 2 CaO$ (tableau VI).

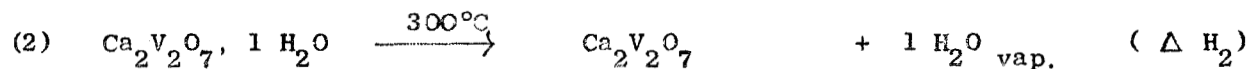
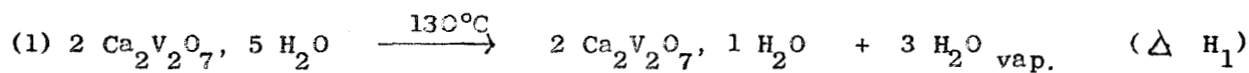
Le sel anhydre porté sous oxygène est stable jusqu'à son point de fusion vers 1100°C.

La perte de masse en BC est de $1,5 \cdot 10^{-3}$ mole d'eau pour 10^{-3} mole d'hémipentahydrate. Le dosage du produit caractérise le monohydrate $Ca_2V_2O_7, 1 H_2O$.

	% théorique	% trouvé
V.....	32,6	32,5
Ca.....	25,6	25,5
H_2O	5,76	5,8

Son examen radiocristallographique donne le cliché de poudre reproduit dans le tableau VI.

La courbe d'A.T.D. donne par ailleurs deux pics endothermiques ab et cd qui sont à attribuer aux réactions.



(ΔH_1 et ΔH_2 étant sensiblement égales si l'on compare les surfaces des pics).

Une déshydratation plus lente réalisée pour un programme de chauffe de 30°C/h conduit au monohydrate vers 190°C sans formation intermédiaire d'hydrate supérieur. D'autre part, un séjour prolongé sur P_2O_5 fait évoluer l'hydrate ($2 Ca_2V_2O_7, 5 H_2O$) vers le monohydrate qui apparaît mieux défini et mieux cristallisé que lors de la décomposition thermique.

Ces études thermiques n'ont pas fait apparaître les deux hydrates à 9 et 2 H_2O signalés antérieurement (12, 15).

II. MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR.

La température de l'enceinte et de l'eau est fixée à 29°C $\pm$ 0,1. Le poids de sel de départ est de l'ordre de 2,3 g pour que le départ d'une molécule d'eau corresponde à une perte de 100 mg environ. La figure 10 représente les courbes de variation de masse (1) et de tension de vapeur (2) en fonction du temps de pompage. Le départ d'eau libre est rapide jusqu'au point A où la courbe 1 marque une cassure qui correspond au sel à 2,5 H_2O . La tension reste fixée à celle de la solution saturée (ab) puis chute en c correspondant au point A.

La tension restant fixe (cd) la perte de masse très lente correspond à la déshydratation de l'hémipentahydrate, mais la température est trop basse pour que le monohydrate soit atteint. La perte est cependant suivie jusqu'à l'hydratation $Ca_2V_2O_7, 1,5 H_2O$ sans que la tension ne change.

A 29°C les tensions respectives de la solution saturée et de l'hémipentahydrate sont :

solution saturée	: 27 mm de Hg
hémipentahydrate	: 2,1 mm de Hg.

Notre étude exclut l'hydrate à 2 H_2O et tout autre hydrate supérieur à l'hémipentahydrate. Le monohydrate n'est pas accessible par la mesure des tensions de vapeur à cette température.

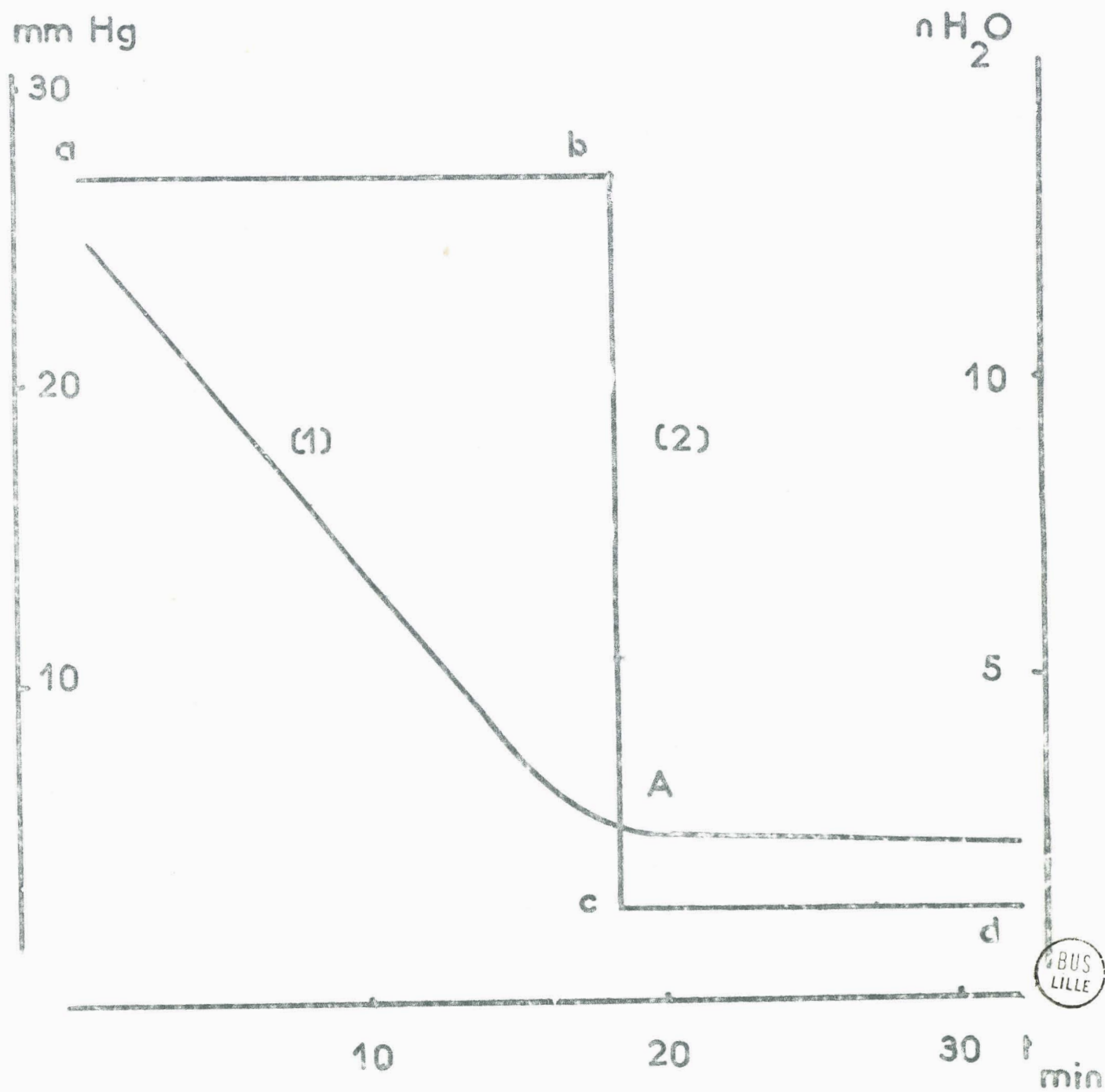


Figure 10. Tension de vapeur à 29°C de $5 \text{ Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7, 2 \text{ H}_2\text{O}$.

III. ETUDE DE LA REHYDRATATION.

Les essais de réhydratation du produit anhydre et du monohydrate ont été négatifs. Par contre l'hémipentahydrate fixe facilement de l'eau jusqu'à atteindre la solution saturée qui se dilue mais au cours de cette réhydratation, l'analyse cristallographique ne manifeste que la présence du sel à $2,5 \text{ H}_2\text{O}$ et ne met pas en évidence d'hydrate à $9 \text{ H}_2\text{O}$ signalé antérieurement (12).

En conclusion, nous confirmons l'existence de l'hémipentahydrate $2 \text{ Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7, 5 \text{ H}_2\text{O}$ et signalons le monohydrate $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7, 1 \text{ H}_2\text{O}$. Nous donnons les clichés de diffraction X de ces deux composés ce qui permet de les caractériser.

C H A P I T R E I I I

VANADATES DE CALCIUM ANHYDRES :

ETUDE DE LA REDUCTION DU META ET DU PYROVANADATE.

Les vanadates de calcium n'ont été que peu étudiés et il nous a paru intéressant de suivre leur réduction par l'hydrogène ou le sulfure d'hydrogène.

En début de ce chapitre, nous reprenons l'étude de la préparation des composés méta, pyro et ortho qui doivent nous servir de composés de départ pour ces études de réduction.

SYSTEME V_2O_5 - CaO.

Le diagramme V_2O_5 - CaO a été établi par MOZOROV (18) dans le domaine compris entre V_2O_5 pur et la composition molaire (1 V_2O_5 - 3 CaO). Trois sels à fusion non congruente sont mis en évidence :

- Le métavanadate V_2O_5 , CaO T.F. = 718°C
- Le pyrovanadate V_2O_5 , 2 CaO T.F. = 1055°C
- L'orthovanadate V_2O_5 , 3 CaO T.F. = 1330°C

De plus un eutectique apparaît à 618°C entre le V_2O_5 et le métavanadate pour la composition molaire 3 V_2O_5 -3 Ca V_2O_6 . Dans l'intervalle orthovanadate oxyde de calcium, un composé de formule V_2O_5 - 4 CaO cristallisant dans le système orthorhombique ($a = 7,12 \text{ \AA}$, $b = 9,86 \text{ \AA}$, $c = 12,30 \text{ \AA}$) est obtenu après trempe par BAUER (19) lors de la réaction à haute température du carbonate de calcium sur l'anhydride vanadique. Ce produit n'apparaît que pour des températures supérieures à 1200°C et reste stable jusqu'à sa fusion à 1380°C ; au-dessous de 1200°C il se décompose en orthovanadate et oxyde de calcium.

La préparation des réactifs purs a été effectuée par calcination du carbonate de calcium R.P. à 950°C pour CaO et du métavanadate d'ammonium à 650°C

pour V_2O_5 . Le métavanadate d'ammonium employé est le produit commercial purifié par dissolution dans l'eau à chaud et précipitation par une solution saturée de chlorure d'ammonium après addition d'ammoniaque.

Des nacelles de platine contenant des mélanges $CaO - V_2O_5$ pour des compositions molaires allant de V_2O_5 pur à CaO pur sont portées à l'air progressivement jusqu'à la température de $900^\circ C$. L'examen cristallographique des produits obtenus confirme l'existence de trois vanadates déjà signalés :

- l'orthovanadate pour la composition $V_2O_5 - 3 CaO$.
- le pyrovanadate pour la composition $V_2O_5 - 2 CaO$.
- Le métavanadate pour la composition $V_2O_5 - CaO$.

Le métavanadate fondu à cette température présente une fusion non congruente et est très souvent impur. On l'obtient très pur à basse température, dès $550^\circ C$.

Par contre les pyro et ortho se forment moins facilement. A $600^\circ C$, le pyro est encore souillé de méta et n'est pur qu'à $700^\circ C$, l'ortho n'apparaissant qu'à cette température en présence de pyro.

Les tableaux II, VI et VIII reproduisent les clichés de poudre de diffraction X des trois composés.

Pour des compositions plus riches en oxyde de calcium que celle de l'orthovanadate nous avons mis en évidence un composé présentant un spectre de diffraction X différent de ceux des vanadates précédents. Aux basses températures ce composé existe toujours mélangé à de l'oxyde de calcium et à du pyrovanadate ou uniquement à de l'oxyde de calcium si le mélange est dans un rapport supérieur ou égal à 1 V_2O_5 pour 9 CaO . Aux hautes températures, il apparaît jusque vers $1200^\circ C$ avec l'orthovanadate et l'oxyde de calcium ; au-delà de cette température $Ca_3(VO_4)$ et CaO restent seuls en présence. Des essais plus précis de détermination du produit n'ont pas abouti dans cette étude. Des dosages du vanadium ont en effet montré la présence de vanadium tétravalent. Le rapport V^{IV}/V^V est variable suivant les expériences et est voisin de 0,15. Des vanadyl-vanadates

de calcium ont été signalés mais leur composition est toujours incertaine et dépend essentiellement des conditions d'obtention. C'est pourquoi, nous ne pouvons donner de formule exacte pour ce composé, que nous retrouvons dans les études suivantes de réduction des vanadates.

REDUCTION DU METAVANADATE DE CALCIUM PAR L'HYDROGENE.

Le métavanadate est préparé par déshydratation vers 400°C du métavanadate précipité en solution aqueuse plutôt que par calcination du mélange $\text{CO}_3\text{Na}_2\text{-V}_2\text{O}_5$, le produit étant ainsi plus réactif. Les résidus de réduction sont caractérisés par leur diagramme de diffraction X et par analyse chimique qui précise ainsi le degré d'oxydation du vanadium. Les examens des systèmes $\text{VO}_2 - \text{CaO}$ et $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{CaO}$ permettent de confirmer les résultats. Cette réduction est étudiée par thermogravimétrie, l'hydrogène désoxygéné par passage à travers une colonne de cuivre activé étant séché sur chlorure de calcium et anhydride phosphorique.

La courbe de la figure (11) tracée pour une vitesse de chauffe de 120°C/h indique que la réaction débute vers 400°C pour se terminer à 720° après passage par un palier BC vers 570-580°.

I. EXAMEN DU PRODUIT FINAL.

La perte en masse totale pour 10^{-3} mole de CaV_2O_6 est de 32 mg. Le dosage du produit final montre que tout le vanadium se trouve au degré d'oxydation III :

	: V^{V}	: V^{IV}	: V^{III}	: Ca	: O par différence
% en masse	: 0	: 0	: 49	: 20	: 31
% théorique dans CaV_2O_4	: :	: :	: 49,4	: 19,4	: 31,2

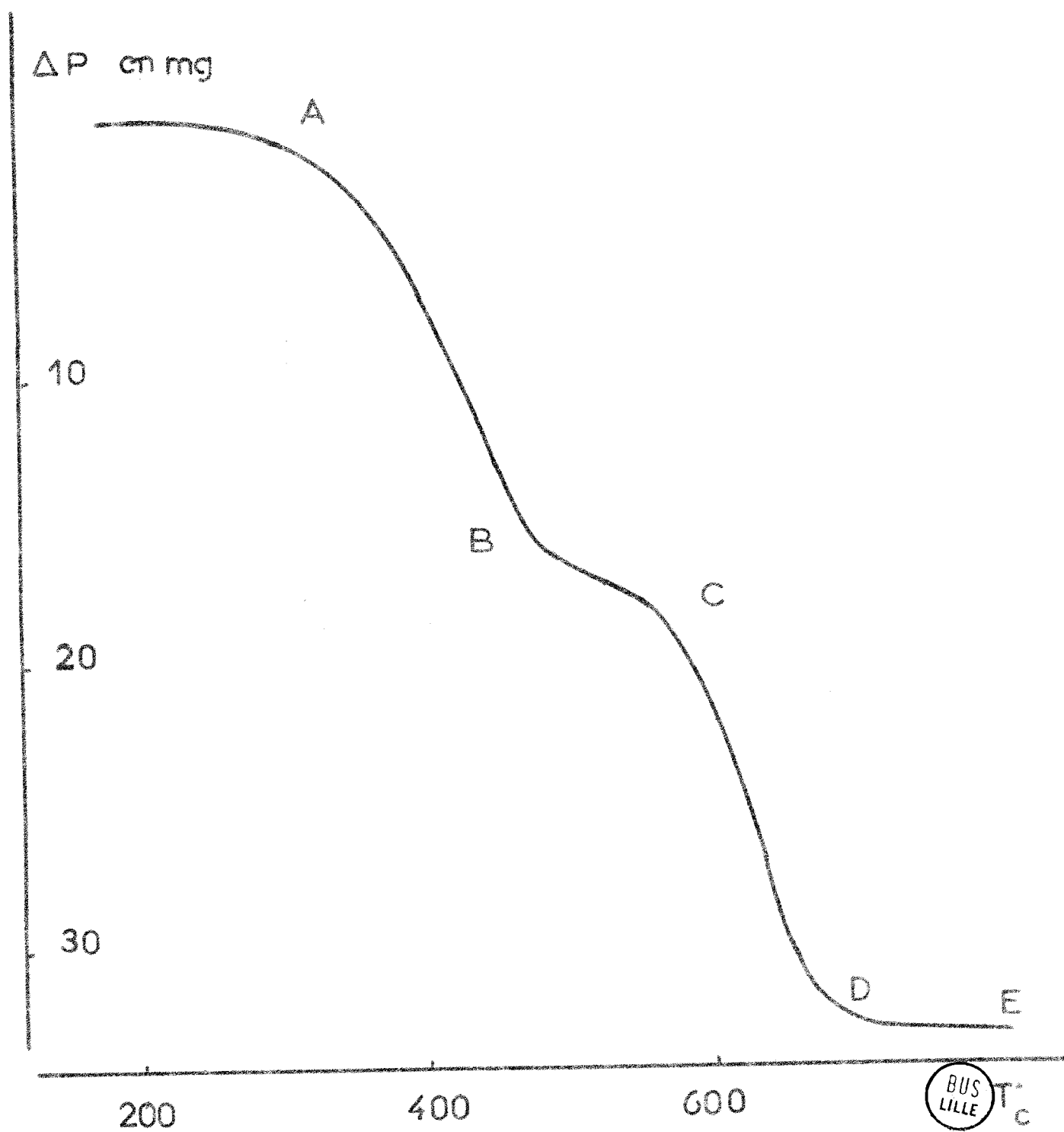


Figure 11. Réduction par H_2 de $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$.

Cela permet d'attribuer au composé la formule CaV_2O_4 ($\text{CaO} + \text{V}_2\text{O}_3$). L'examen cristallographique du produit concorde avec la phase CaV_2O_4 obtenue à 900°C par DEDUIT (20). Ce composé est stable au moins jusqu'à 1100°C . Il est intéressant d'examiner s'il ne se forme pas d'autre phase dans le binaire $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_3$.

Système $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_3$.

La préparation de V_2O_3 a été effectuée par réduction à 900°C de l'hémi-pentaoxyde par l'hydrogène désoxygéné sur du cuivre activé et séché sur P_2O_5 . Le produit obtenu est très voisin de la composition stoechiométrique. L'étude a été faite à 700° et 800°C en tubes scellés pour des mélanges allant de CaO pur à V_2O_3 pur. L'examen cristallographique ne dénote la présence que de la phase CaV_2O_4 . Le tableau IX reproduit le cliché de poudre obtenu. Le dosage confirme le résultat :

	% théorique	% trouvé
V.....	50	50
Ca.....	19,4	19,3
O.....	31	31,1

Pour des compositions voisines apparaissent soit les raies de V_2O_3 soit celles de CaO , le domaine de la phase CaV_2O_4 pure étant par suite très restreint. La structure de ce produit ou métavanadite a été étudiée par BERTAUT (21). Elle cristallise dans le système orthorhombique, isomorphe de CaCr_2O_4 et CaFe_2O_4 , avec $a = 10,66$ $b = 9,20$ $c = 3,01$.

II. EXAMEN DU PRODUIT DU PALIER BC.

Des dosages effectués sur le produit du palier BC vers $570^\circ - 580^\circ\text{C}$ ont permis de constater que tout le vanadium se trouvait à l'état d'oxydation IV.

	:	V^V	:	V^{IV}	:	V^{III}	:	Ca	:	O par différence
	:		:		:		:		:	
% en masse	:	0	:	46	:	0	:	17,8	:	36,2
	:		:		:		:		:	

D'où la formule CaV_2O_5 en accord avec la perte de masse de 16 mg pour 10^{-3} mole de CaV_2O_5 . Nous avons alors examiné le système binaire $CaO - VO_2$ pour vérifier si ce composé représentait une phase définie.

Système $CaO - VO_2$.

Ce système n'a été étudié qu'à la seule température de 900°C par DEDUIT (20). Notre étude porte sur l'examen radiocristallographique des mélanges des oxydes mis en tubes de silice scellés sous vide et trempés après 8 jours de chauffage aux températures de 600, 850 et 1000°C. L'oxyde de calcium est préparé par calcination du carbonate à 250°C. Le dioxyde s'obtient soit par chauffage 8 jours à 600°C en tubes scellés du mélange stoechiométrique $V_2O_5 + V_2O_3$, soit par réduction à 650°C de l'anhydride vanadique par le gaz sulfureux, préparation qui donne un dioxyde plus réactif.

A 1000°C, l'examen aux rayons X des résidus après trempe permet d'affirmer la présence de 3 phases bien définies :

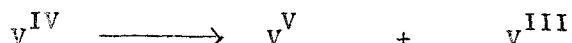
- $CaVO_3$ pour la composition $CaO - VO_2$ de structure cubique type pérovskite indiquée par RUDORFF et DEDUIT (22, 20) avec $a = 3,76$.
- CaV_2O_5 pour la composition $CaO - 2 VO_2$.
- CaV_3O_7 pour la composition $CaO - 3 VO_2$ signalée par DEDUIT (20).

A cette température les domaines d'existence des phases pures sont assez restreints. Les spectres respectifs sont indiqués dans les tableaux X, XI et XII.

Il faut signaler que par cette méthode il est difficile de préciser plus complètement le diagramme au voisinage de CaO car à cette température pour une forte concentration en CaO il y a attaque de la silice.

A 850°C les résultats sont identiques à ceux obtenus à 1000°C, l'équilibre plus lent à s'établir réclame un temps de réaction plus long.

Des modifications apparaissent pour des températures inférieures. La température qui nous semblait la plus intéressante était celle de 600°C, correspondant au palier de réduction de la courbe de réduction du métavanadate. Or, à cette température malgré les temps de séjour plus longs seule la phase CaV_3O_7 indiquée se retrouve. Son domaine d'existence est beaucoup plus grand puisque la phase apparaît pure entre les compositions $9 \text{VO}_2 - 1 \text{CaO}$ et $6 \text{VO}_2 - 4 \text{CaO}$. Au-delà, l'addition de CaO se traduit par l'apparition d'une phase inconnue dont la présence est d'abord liée à celles de V_2O_3 et CaV_3O_7 puis de V_2O_3 et CaO à partir de la composition $5 \text{VO}_2 - 5 \text{CaO}$ et enfin à celle de CaO seul. Cette phase présente le même cliché de poudre de diffraction X (Tableau XIII) que le produit formé lors de la réaction à haute température du carbonate ou de l'oxyde de calcium sur l'anhydride vanadique. De plus elle apparaît dans le système $\text{VO}_2 - \text{CaO}$ en même temps que le sesquioxyde, ce qui impliquerait une dismutation partielle du dioxyde de vanadium :



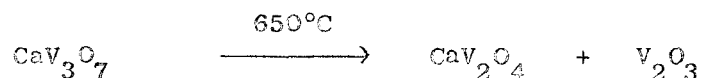
Les diverses analyses chimiques effectuées sur les composés obtenus, soit à partir de $\text{VO}_2 - \text{CaO}$, soit à partir de $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{CaO}$, n'ont pas permis de trancher le problème. Il y a toujours présence de V^{V} et V^{IV} , le rapport étant très variable suivant la préparation.

Si l'on reprend à présent l'étude radiocristallographique du produit isolé au palier BC de la courbe de réduction de CaV_2O_8 par l'hydrogène, on constate d'après le Tableau XIV donnant le spectre X, que le produit contient essentiellement la phase CaV_3O_7 , seule phase du système $\text{VO}_2 - \text{CaO}$ qui apparaît nettement à basse température. Les trois raies supplémentaires signalées dans le tableau

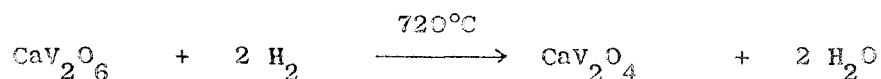
ne correspondent à aucune phase rencontrée précédemment et pourtant le dosage implique qu'il ne comporte que les deux oxydes VO_2 et CaO .

D'autre part par chauffage à 900°C du produit du palier, en tube de silice scellé sous vide, on obtient la phase CaV_2O_5 , déjà signalée dans le système $\text{CaO} - \text{VO}_2$ pour la composition $\text{CaO} - 2 \text{VO}_2$.

L'examen des clichés de diffraction X des produits au feu et à mesure de la réduction de $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ donne des précisions sur l'évolution du système. CaV_3O_7 apparaît vers 450°C , bien avant la phase X non identifiée, qui ne semble bien formée que vers 520°C . Il y a ensuite réduction progressive en métavanadite de calcium CaV_2O_4 avec apparition intermédiaire vers 650°C de sesquioxyde V_2O_3 dont la présence n'est plus décelée vers 700°C . Cela peut s'expliquer par la réduction de CaV_3O_7 en CaV_2O_4 et V_2O_3 suivant la réaction :



La disparition de V_2O_3 n'est possible que par combinaison avec l'oxyde de calcium provenant de la décomposition de X en CaO et CaV_2O_4 , le bilan de la réduction totale restant alors



III. REOXYDATION DU METAVANADITE DE CALCIUM, CaV_2O_4 .

La réoxydation a été effectuée à la thermobalance sous un courant d'oxygène séché sur anhydride phosphorique. La courbe de la figure 12 a été tracée pour une vitesse de chauffe de $100^\circ\text{C}/\text{h}$. L'oxydation débute vers 100°C et se termine vers 500°C par l'obtention du métavanadate de calcium sans qu'il soit possible de mettre en évidence de composés intermédiaires et notamment de phases renfermant du vanadium tétravalent.

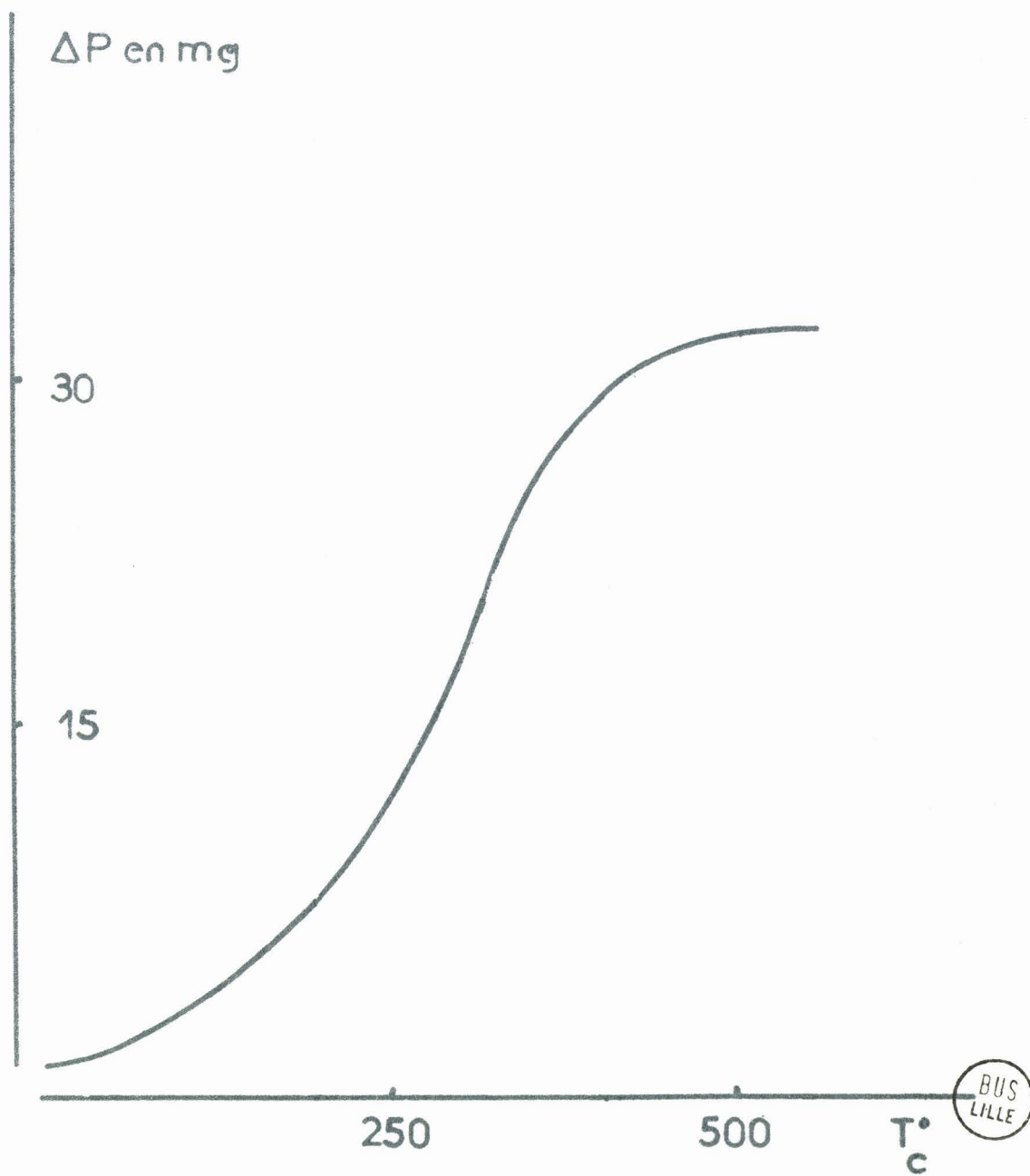


Figure 12. Réoxydation de $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_4$.

REDUCTION DU PYROVANADATE DE CALCIUM PAR L'HYDROGENE.

Le pyrovanadate anhydre est préparé par calcination à 500°C de l'hydrate obtenu lors de la précipitation du pyrovanadate en solution.

La réduction par l'hydrogène sec est suivie par thermogravimétrie, et la courbe de la figure (17) est tracée pour une vitesse de chauffe de 150°C/h. Une première perte à partir de 500°C conduit à un palier BC vers 650°C ; la deuxième, plus brutale au début (portion CD) se ralentit en D vers 700°C, le système évoluant alors lentement.

I. EXAMEN DU PRODUIT FINAL.

A 1000°C le produit de réduction correspond à une perte légèrement inférieure à deux atomes d'oxygène par mole de $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$. Le dosage donne un degré d'oxydation légèrement supérieur à III.

perte en masse	:	V ^V	:	V ^{IV}	:	V ^{III}	:	Ca	:	O
pour 10 ⁻³ mole	:		:		:		:		:	
28 mg	:	0	:	1,5	:	33,5	:	30	:	30
	:		:		:		:		:	

L'étude radiocristallographique révèle la présence d'un mélange d'oxyde de calcium, de métavanadite CaV_2O_4 et de traces de CaVO_3 , type perovskite signalé lors de l'étude du système $\text{CaO} - \text{VO}_2$. Ce dernier composé explique la présence des traces de vanadium tétravalent observées par dosage. Un chauffage prolongé permet d'éliminer CaVO_3 mais provoque la disparition de CaO par attaque de la silice.

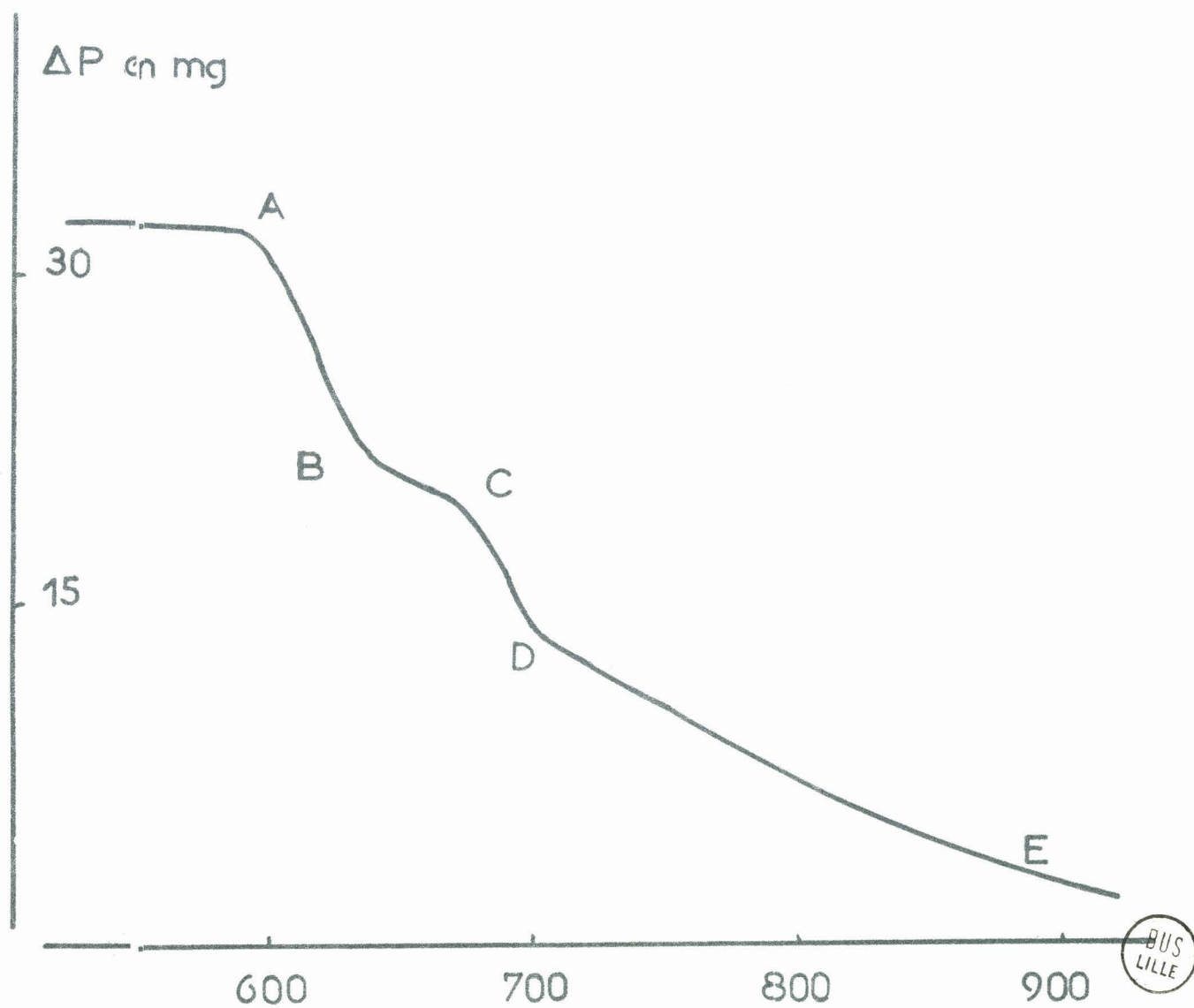


Figure 13. Réduction par H_2 de $Ca_2V_2O_7$

Le bilan global de la réduction est donc la transformation du pyrovana-
date en métavanadite et CaO.

II. EXAMEN DU COMPOSE ISOLE EN D.

La perte de masse est d'environ 16 mg pour 10^{-3} mole de départ. Un do-
sage donne les résultats ci-dessous.

Perte / 10^{-3} mole	:	V ^V	:	V ^{IV}	:	V ^{III}	:	Ca	:	O
16 mg	:	0	:	36,6	:	0	:	28,2	:	25,2

Il est important de constater qu'à ce stade le résidu ne contient que
du V^{IV}. En tenant compte du dosage V et Ca et en considérant que la différence
est due à l'oxygène la formule du composé est alors CaVO₃.

Ce résultat est d'ailleurs confirmé par l'examen radiocristallographi-
que, le spectre X étant identique à celui déjà signalé pour le composé CaVO₃ type
perovskite (tableau XII).

Ainsi, à 700°C la réduction du pyrovanadate permet d'obtenir la phase
CaVO₃ pure : c'est d'ailleurs la meilleure méthode pour l'obtenir aisément.

III. ETUDE DU PRODUIT FORME AU PALIER BC.

Les pertes de masse entre B et C vont de 8 à 10 mg pour 10^{-3} mole de
Ca₂V₂O₇. Le tableau suivant donne le dosage et la perte en B.

	:		:		:		:
Perte en mg.	:	V ^V	:	V ^{IV}	:	V ^{III}	:
	:		:		:	Ca	:
	:		:		:		:
8,9	:	23,6	:	11,9	:	0	:
	:		:		:	27,3	:
	:		:		:		:
	:		:		:		:
	:		:		:		:
	:		:		:		:

Les 2/3 du vanadium sont sous forme de vanadium pentavalent. Entre B et C le degré d'oxydation global du vanadium passe de 4,44 à 4,32 soit pour l'oxyde de VO_{2,22} à VO_{2,6}. Une étude par diffraction X révèle la présence en B d'orthovanadate de calcium et en C d'hypovanadate CaVO₃ accompagné du produit m V₂O₅, n V₂O₄, p CaO rencontré dans le système CaO - V₂O₅ pour des mélanges riches en CaO et dans le système CaO - VO₂ à basse température.

L'étude de la réduction de l'orthovanadate montre qu'il est stable sous hydrogène jusqu'à 650 - 680°C et qu'ensuite il évolue de la même façon que le pyrovanadate par formation de CaVO₃ et du composé mixte V^{IV} - V^V à 700°C ; puis la phase CaVO₃ reste seule en présence d'un excès de CaO puisque la composition de départ 3 CaO, V₂O₅ est excédentaire en CaO par rapport à CaO - VO₂. Le produit final qui apparaît vers 850 - 900°C est encore le métavanadite CaV₂O₄. Des essais ont été effectués pour préciser la composition du vanadyl-vanadate par chauffage pendant plusieurs jours de mélanges des oxydes y CaO, x V₂O₅ et (1-x) V₂O₄ à 500 - 600°C en tubes de silice scellés sous vide. Le composé apparaît toujours mélangé à une ou plusieurs autres phases, le maximum de pureté étant obtenu pour les valeurs de y, et de x / (1 - x) voisines de 3/2 et 2. L'hypothèse qui semble la plus probable, d'un oxyde double V₆O₁₃, y CaO n'a pu être vérifiée par l'étude de ce système en tubes de silice scellés sous vide, car la phase n'a pas été isolée pure même à basse température (500°C). La diversité des composés signalés antérieurement marque d'ailleurs bien la difficulté d'obtention de ces vanadyl-vanadates de calcium.

D'une façon générale, ces études sous hydrogène ou en tubes scellés ont montré que les vanadates sont d'autant plus stables qu'ils sont plus riches en CaO. Il en est de même des hypovanadates, les températures d'obtention en tubes scellés de CaV_3O_7 , CaV_2O_5 et CaVO_3 étant de 550°C, 850°C et 1000°C environ et celles de réduction sous hydrogène de CaV_3O_7 et de CaVO_3 étant de 600°C et 750 - 800°C. Il faut noter les grands domaines de phase de CaV_3O_7 à basse température et de CaVO_3 à haute température, CaV_2O_5 étant toujours difficile à obtenir pur. En outre, ce n'est pas CaV_2O_5 mais CaV_3O_7 que l'on obtient par réduction du métavanadate $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$. Nous donnons pour toutes ces phases les spectres de diffraction X dont certains, que nous signalons, confirment des travaux déjà effectués.

ACTION DU SULFURE D'HYDROGENE SUR LE METAVANADATE DE CALCIUM.

La littérature ne signale aucun thiovanadate de calcium. DEDUIT dans une étude de l'action du sulfure de calcium sur les oxydes de vanadium a montré l'obtention de composés mixtes oxyde de vanadium - oxyde de calcium comme nous l'avons signalé auparavant. Il faut noter que lors de l'action de CaS sur V_2O_5 , il y a formation intermédiaire de sulfate de calcium et réduction de V_2O_5 puis décomposition du sulfate qui réoxyde partiellement le vanadium suivant la composition de départ. Le but de notre étude a été de rechercher la possibilité de formation d'un sulfure mixte par action du sulfure d'hydrogène sur le métavanadate de calcium. Une étude en montée linéaire de température a d'abord été effectuée à la thermobalance de type MAC BAIN. La figure 14 représente la courbe de sulfuration pour une vitesse de chauffe de 100°C/h . La réaction débute très rapidement, dès 100° et passe par deux stades marqués par les paliers AB vers 250° et CD à partir de 700° .

Le gain de poids final est de 32 mg par 10^{-3} mole de métavanadate de départ. Le dosage portant sur S, V, Ca donne la composition globale CaV_2S_4 :

	% théorique	% trouvé
V.....	37,7	37,8
Ca.....	14,8	14,6

La composition du produit permet de conclure que tout le vanadium doit être à l'état trivalent. Le spectre X donné par radiocristallographie montre que nous ne sommes pas en présence d'un sulfure double mais du mélange du sesquisulfure de vanadium et du sulfure de calcium. Ces sulfures ont été préparés séparément, le V_2S_3 par action de H_2S sur V_2O_3 à 700°C , le CaS par un mélange $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$

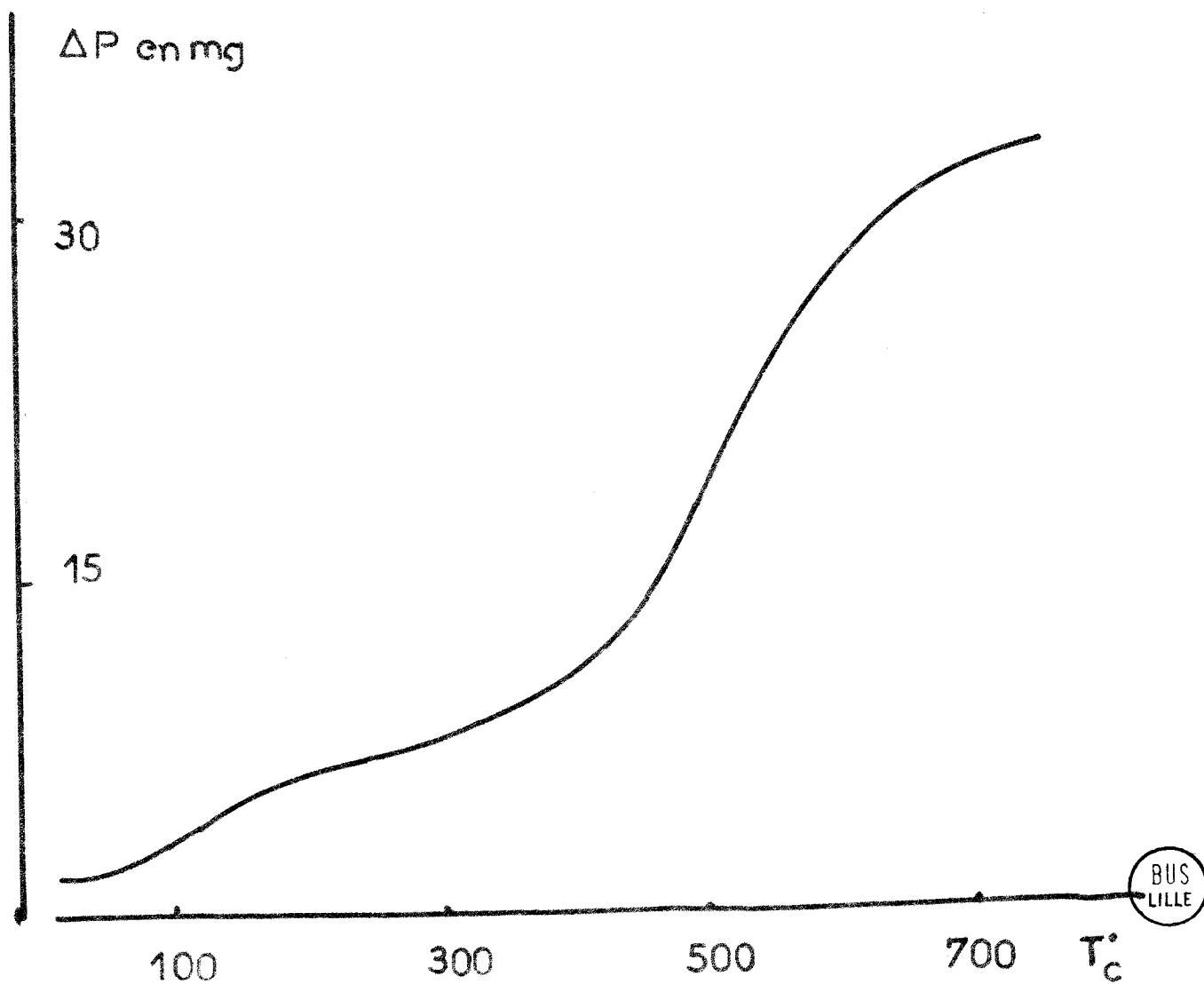


Figure 14. Sulfuration de $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$ par H_2S .

sur un sel de calcium à anion volatil. Les essais de combinaison des deux sulfures à 900°C en tubes de silice scellés sous vide n'ont pas abouti et permettent de conclure à l'inexistence de thiovanadites de calcium.

Le produit du palier AB est caractérisé par un gain de poids de l'ordre de 6,5 mg pour 10^{-3} mole de départ. Le dosage des constituants donne :

$\frac{\% \text{ V}}{41,5}$	$\frac{\% \text{ Ca}}{16,2}$	$\frac{\% \text{ S}}{23,3}$	$\frac{\% \text{ O}}{29}$
-----------------------------	------------------------------	-----------------------------	---------------------------

L'étude radiocristallographique du produit montre la présence du composé de réduction du métavanadate par l'hydrogène à 550°C et d'une décomposition et sulfuration partielle du produit. Les degrés d'oxydation du V n'ont pu être déterminés par dosage, la présence de soufre gênant les réactions.

Une expérience de sulfuration à la température constante de 230°C permet de constater qu'à cette température, la réaction finale entraîne la présence en majeure partie de V^{IV} sous forme du composé CaV_3O_7 . L'hydrogène sulfuré agit comme un réducteur plus puissant que l'hydrogène, la sulfuration étant pratiquement nulle à cette température. A température plus haute ces hypovanadates subissent en même temps qu'une réduction une sulfuration et dissociation en sulfures de calcium et de vanadium trivalent.

D'autre part la figure 15 représente la courbe d'oxydation des deux sulfures jusqu'à l'obtention à 550°C du mélange d'oxyde V_2O_5 et de sulfate de calcium, leur oxydation suit le même processus que si nous les prenions séparément. Celle de V_2S_3 a été étudiée par TUDO (23) et conduit à l'hémipentaoxyde dès 350°C après combustion vive vers 310°C et passage vers un mélange V_2O_4 - VOSO_4 . Le sulfure de calcium est transformé en sulfate dès 550°C. A température plus haute, le sulfate réagit avec l'hémipentaoxyde pour se transformer en métavanadate.

Ces expériences confirment la non existence de composés soufrés du vanadium et du calcium.

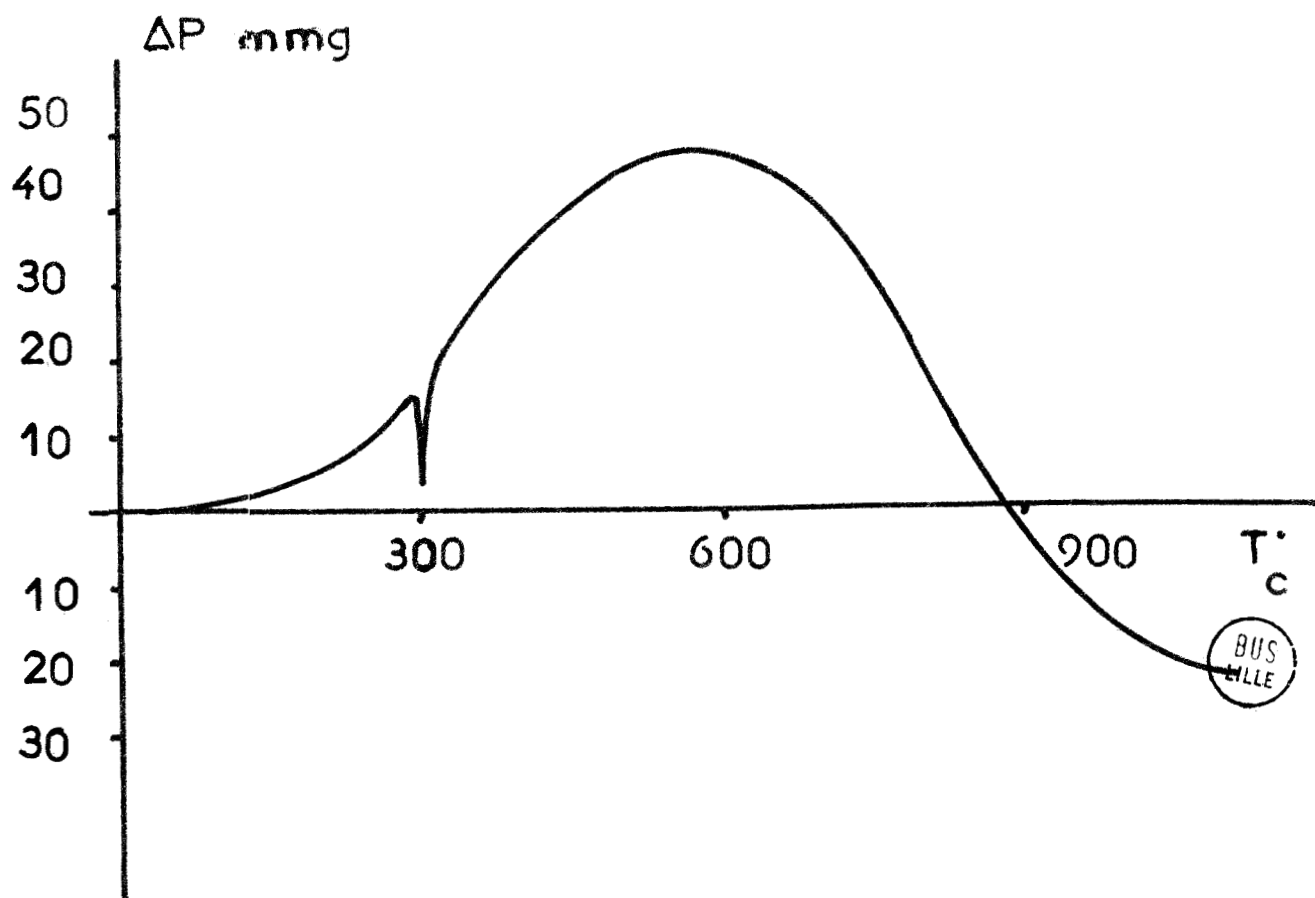


Figure 15. Oxydation de CaS , V_2S_3

SULFURATION DU PYROVANADATE DE CALCIUM.

Comme pour le métavanadate, l'action de H_2S sur $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ a été étudiée. Les expériences sont réalisées à la thermobalance, à température croissante puis à température constante.

La courbe de la figure 16 tracée pour une vitesse de chauffe de $150^\circ\text{C}/\text{h}$. montre que la réaction débute lentement dès 200°C et conduit vers 800°C au mélange des deux sulfures CaS et V_2S_3 identifiés par R.X. Intermédiairement vers 500°C la courbe marque un fléchissement. Une étude statique à 500°C est représentée par la courbe de la figure 17. La réaction se manifeste d'abord par une perte de poids puis un gain très lent au bout d'une heure. Le produit identifié au bout de 48 h. est le mélange de deux sulfures très mal cristallisés. Au point (A) de la courbe l'étude aux R.X. montre la présence du composé de réduction partielle de $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ par H_2 , un dosage donnant un faible pourcentage de soufre. A 600°C et 700°C la sulfuration aboutit rapidement aux sulfures.

L'étude radiocristallographique des étapes de la sulfuration n'a pas manifesté l'existence de thiosel cristallisé mais par contre a démontré que l'action de H_2S était simultanément sulfurante et réductrice, son pouvoir étant plus grand que celui de l'hydrogène puisque l'hypovanadate est obtenu à une température bien inférieure à celle de sa formation lors de la réduction par H_2 .

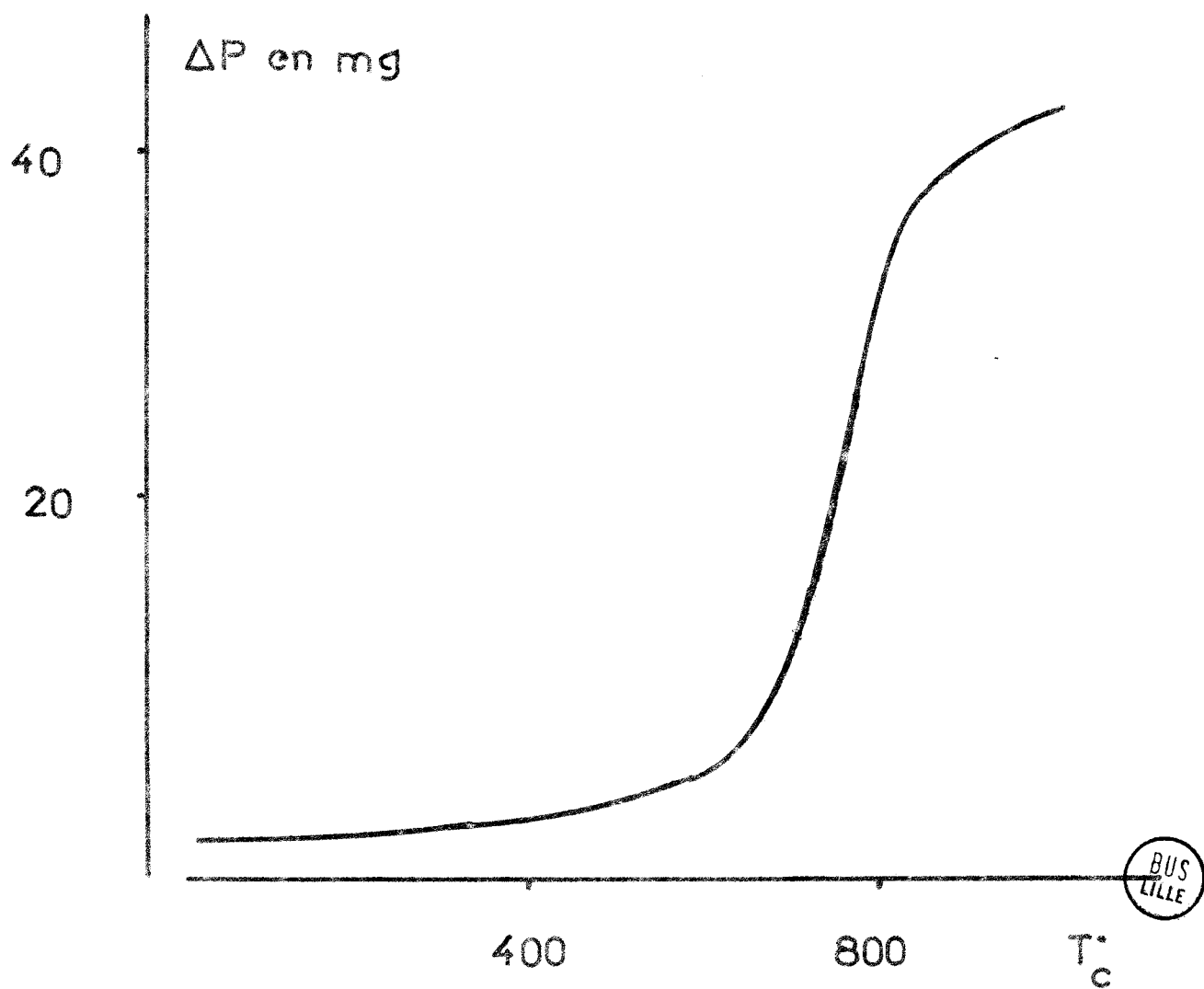


Figure 16. Sulfuration de $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

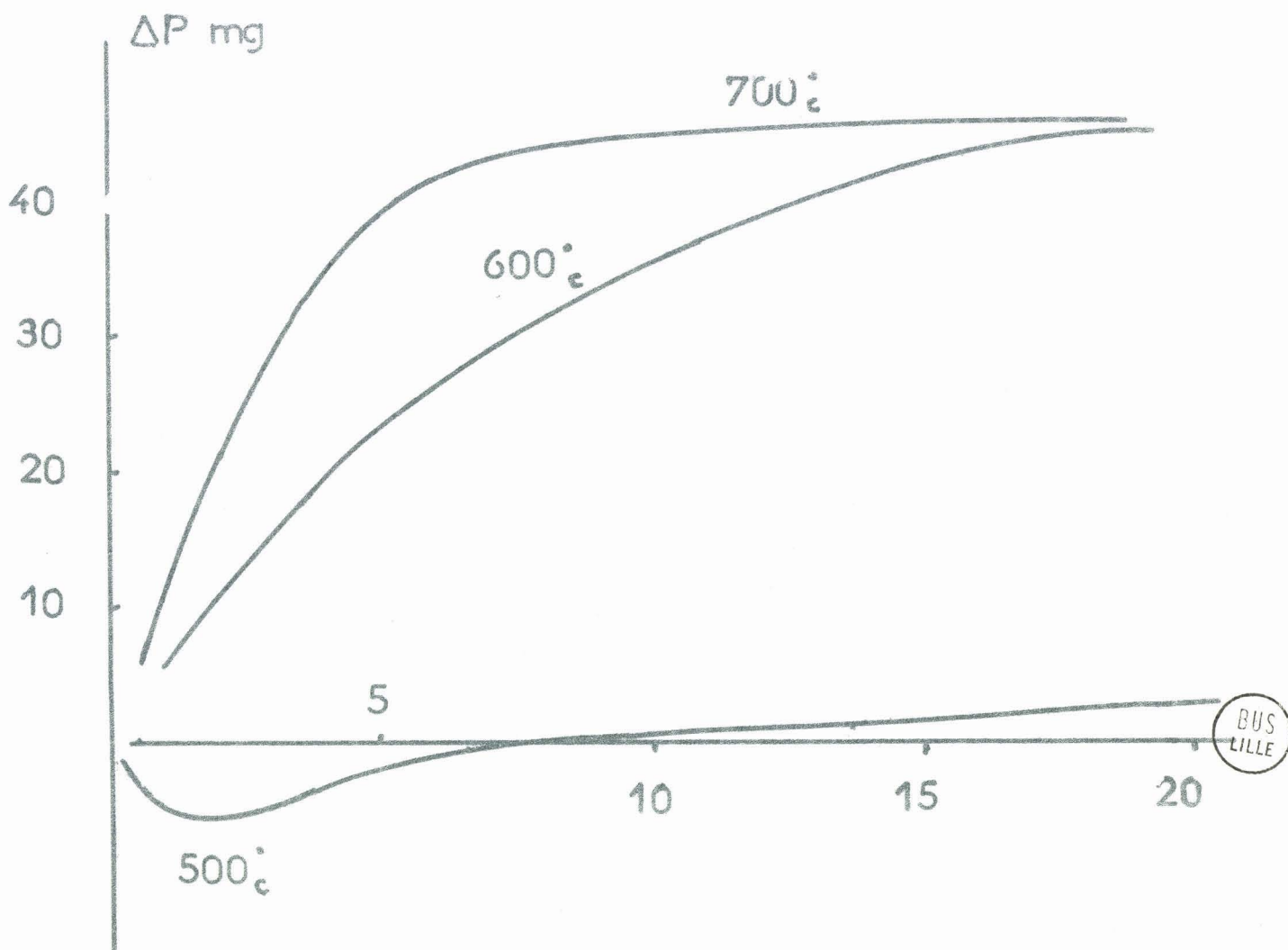


Figure 17. Sulfuration isotherme de $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$.

CHAPITRE IV

ETUDE DU METAVANADATE ET DU PYROVANADATE DE SODIUM.

La préparation des vanadates alcalins a fait l'objet de nombreuses études. LUKACS et ses collaborateurs (19) ont analysé le système $V_2O_5 - CO_3Na_2$. Les réactions débutent vers $550^\circ C$ et demandent des temps de plus en plus longs lorsque l'on forme le méta, le pyro et l'ortho. Ils signalent en outre un bronze dont ils ne donnent pas la composition exacte. L'étude la plus récente est due à FOTIEV (25) qui donne le diagramme complet sur le système $Na_2O - V_2O_5$. Cinq composés sont obtenus.:

(1)	NaV_6O_{15}	PF	700
(2)	$Na_8V_{24}O_{63}$	PF	580
(3)	$NaVO_3$	PF	626
(4)	$Na_4V_2O_7$	PF	653
(5)	Na_3VO_4	PF	1285

les sels (1), (3) et (5) étant à fusion congruente.

Nous avons préparé le métavanadate et le pyrovanadate selon la méthode de LUCKAS, c'est-à-dire par fusion de mélanges $CO_3Na_2 + V_2O_5$ dans les proportions stoechiométriques. Les dosages du vanadium par les sels de Mohr et du sodium par spectrophotométrie de flamme (l'oxygène étant donné par différence de poids), confirment les préparations.

		% théorique	% trouvé
$NaVO_3$	Na.....	13,35	13,5
	V.....	41,7	41,7
	O.....	39,45	39,8

	% théorique	% trouvé
$\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_{17}$ Na.....	15	14,9
V.....	66,5	66,5
O.....	18,5	18,6

Les analyses radiocristallographiques sont reproduites dans les tableaux XV et XVI. Les spectres ne correspondent pas à ceux de LUKACS mais s'identifient parfaitement à ceux de FOTIEV. Nous pensons que les spectres de LUKACS sont les spectres des sels partiellement hydratés. En effet, les vanadates de sodium sont très hygroscopiques et notamment le métavanadate qui prend rapidement une molécule d'eau. Les raies du spectre du monohydrate $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ correspondent assez bien à celles du métavanadate données par LUKACS.

Ces composés se forment également en solution. Le métavanadate est obtenu par précipitation à l'alcool d'une solution de métavanadate d'ammonium et de soude. Il se forme une huile qui laisse déposer à froid du NaVO_3 hydraté. Le sel anhydre est obtenu par chauffage à 200°C sous oxygène sec. Le pyrovanadate est précipité dans une solution de soude par l'anhydride vanadique. Le produit obtenu est fortement hydraté et doit être séché à la température ordinaire sous air sec puis porté à 300°C pour l'obtention du sel anhydre, un chauffage trop brutal provoquant la fusion aqueuse de l'hydrate.

Pour les études ultérieures sur les sels anhydres, nous avons préféré cette méthode de préparation qui conduit à des composés mieux cristallisés et plus réactifs.

REDUCTION DES METAVANADATE ET PYROVANADATE DE SODIUM.

Dans le cadre d'une étude comparative des vanadates de sodium et de calcium nous avons étudié la stabilité des méta et pyrovanadates de sodium sous hydrogène et éventuellement la formation de composés du vanadium tétra et trivalent. Le dioxyde de vanadium donne avec l'oxyde de sodium deux hypovanadates obtenus par action du nitrure de sodium sur les vanadates ou l'anhydride vanadique :

Na_2VO_3 (Na_2O , VO_2) et $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_5$ (Na_2O , 2VO_2) (26). $\text{Na}_2\text{V}_4\text{O}_9$ (Na_2O , 4VO_2) est obtenu à partir de la solution acide d'un sel de sodium et d'un vanadate (27). Le sesquioxyde V_2O_3 se combine à Na_2O pour former le métavanadite NaVO_2 (28). Intermédiairement entre les vanadates et les hypovanadates, de nombreux travaux concernent les vanadyl-vanadates ($x\text{Na}_2\text{O}$, $y\text{V}_2\text{O}_5$, $z\text{V}_2\text{O}_4$) et les bronzes de sodium de formule $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$ avec $0,13 \leq x \leq 0,31$ et $\text{Na}_x\text{V}_3\text{O}_8$ avec $x \geq 0,9$. Les premiers ont été surtout étudiés en solution, comme les isopolyvanadates ; les seconds sont souvent préparés par fusion de V_2O_5 sur Na_2O .

Ces réactions de réduction des vanadates par l'hydrogène laisse supposer que l'étude suivante de la sulfuration par le sulfure d'hydrogène fournira non pas des dérivés sulfurés du vanadium pentavalent, comme le laissent supposer les travaux déjà effectués mais des thiosels comportant du vanadium à des degrés d'oxydation inférieurs.

SULFURATION DES META ET PYROVANADATES DE SODIUM.

La connaissance des composés sulfurés du vanadium, sulfures et thio-sels, reste encore imprécise. Mais contrairement aux métaux alcalino-terreux, les métaux alcalins entrent dans la composition de nombreux thiovanadates. KRUSS et OHMAIS (29), en 1891, isolent l'orthotétrathiovanadate d'ammonium $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ et le pyrooxyhexathiovanadate d'ammonium $(\text{NH}_4)_4\text{V}_2\text{S}_6\text{O}$. L'action du sulfure de potassium sur le métavanadate de potassium donne naissance au pyrooxyhexathiovanadate de potassium $\text{K}_4\text{V}_2\text{S}_6\text{O}, 3 \text{H}_2\text{O}$; à partir des eaux-mères de la préparation précédente, un produit dont la composition correspond à la formule $\text{K}_8\text{V}_4\text{S}_{12}\text{O}, 3 \text{H}_2\text{O}$ a pu être isolé. En partant du sulfure de sodium, il se formerait suivant les conditions expérimentales, soit l'orthooxytrithiovanadate de sodium $\text{Na}_3\text{VS}_3\text{O}, 5 \text{H}_2\text{O}$ soit l'orthooxymonothiovanadate de sodium $\text{Na}_3\text{VSO}_3, 10 \text{H}_2\text{O}$.

Peu de temps après LOCKE (30) signale deux autres thiovanadates obtenus par voie sèche en faisant agir le sulfure d'hydrogène sur les vanadates fondus. Avec l'orthovanadate la réaction conduit à $\text{Na}_3\text{VS}_3\text{O}$, dans les mêmes conditions $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ donne naissance au pentathiovanadate $\text{Na}_4\text{V}_2\text{S}_5\text{O}_2$. Plus récemment FERNANDES (31) a isolé le métatrithiovanadate d'ammonium hydraté $\text{NH}_4\text{VS}_3, 2 \text{H}_2\text{O}$, le pentathiovanadate d'ammonium $\text{H}(\text{NH}_4)_3\text{V}_2\text{S}_9, 5 \text{H}_2\text{O}$ et deux autres composés instables à l'air $\text{H}_2(\text{NH}_4)_4(\text{VS}_3)_6, 18 \text{H}_2\text{O}$ et $\text{H}_2(\text{NH}_4)_4(\text{VS}_3)_6, 10 \text{H}_2\text{O}$. En 1958 SPACU et GHEORGHIU (32) prouvent l'existence des ions $(\text{VS}_4)^{3-}$ et $(\text{H}_2\text{VS}_3\text{O})^{6-}$ par dissolution de $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$ dans l'eau. En 1960, BUISINE (33) prépare quantitativement le métadithiovanadate de sodium NaVS_2O par sulfuration du métavanadate NaVO_3 . De plus par action du sulfure d'ammonium sur NaVO_3 en solution, il a pu isoler deux thiosels, $\text{H}(\text{NH}_4)_2\text{VS}_3\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_3\text{VS}_4$, ce dernier donnant par décomposition thermique le pentasulfure V_2S_5 (33).

De ces études il ressort que l'action du sulfure d'hydrogène sur les vanadates alcalins solides n'est pas réductrice mais sulfurante. L'étude de la

sulfuration des vanadates de calcium ayant démontré que la réduction par H_2S conduisait au vanadium trivalent, il a semblé utile de repréciser l'existence des thiosels pour les vanadates alcalins.

I. ACTION DE L'HYDROGENE SULFURE SUR LE METAVANADATE DE SODIUM.

Le métavanadate de sodium anhydre est préparé par calcination, comme indiqué auparavant. L'action d' H_2S est d'abord suivie en montée linéaire de température à l'aide d'une thermobalance du type MAC BAIN puis par traitement isotherme en fonction du temps de sulfuration.

1. Etude en montée linéaire de température.

L'étude à la thermobalance est difficile du fait de la mauvaise conductibilité thermique du sulfure d'hydrogène. Le débit de gaz est de l'ordre de un à deux litres par heure.

La figure 19 présente la courbe de sulfuration pour une vitesse de chauffe de $100^\circ C/h$. Le gain de poids commence dès $200^\circ C$: deux paliers sont visibles, le premier AB vers $340^\circ C$, le deuxième CD à partir de $500^\circ C$.

Le gain final est de l'ordre de 28 mg pour 10^{-3} mole de départ. Le dosage donne pour le produit final une formule globale $NaVS_{2,36}$.

	:	% V	:	% Na	:	% S
	:		:		:	
% en masse.....	:	34	:	15,1	:	50,2
	:		:		:	

Les dosages du vanadium et du sodium sont effectués sur le métavanadate le dosage du soufre sur le produit final.

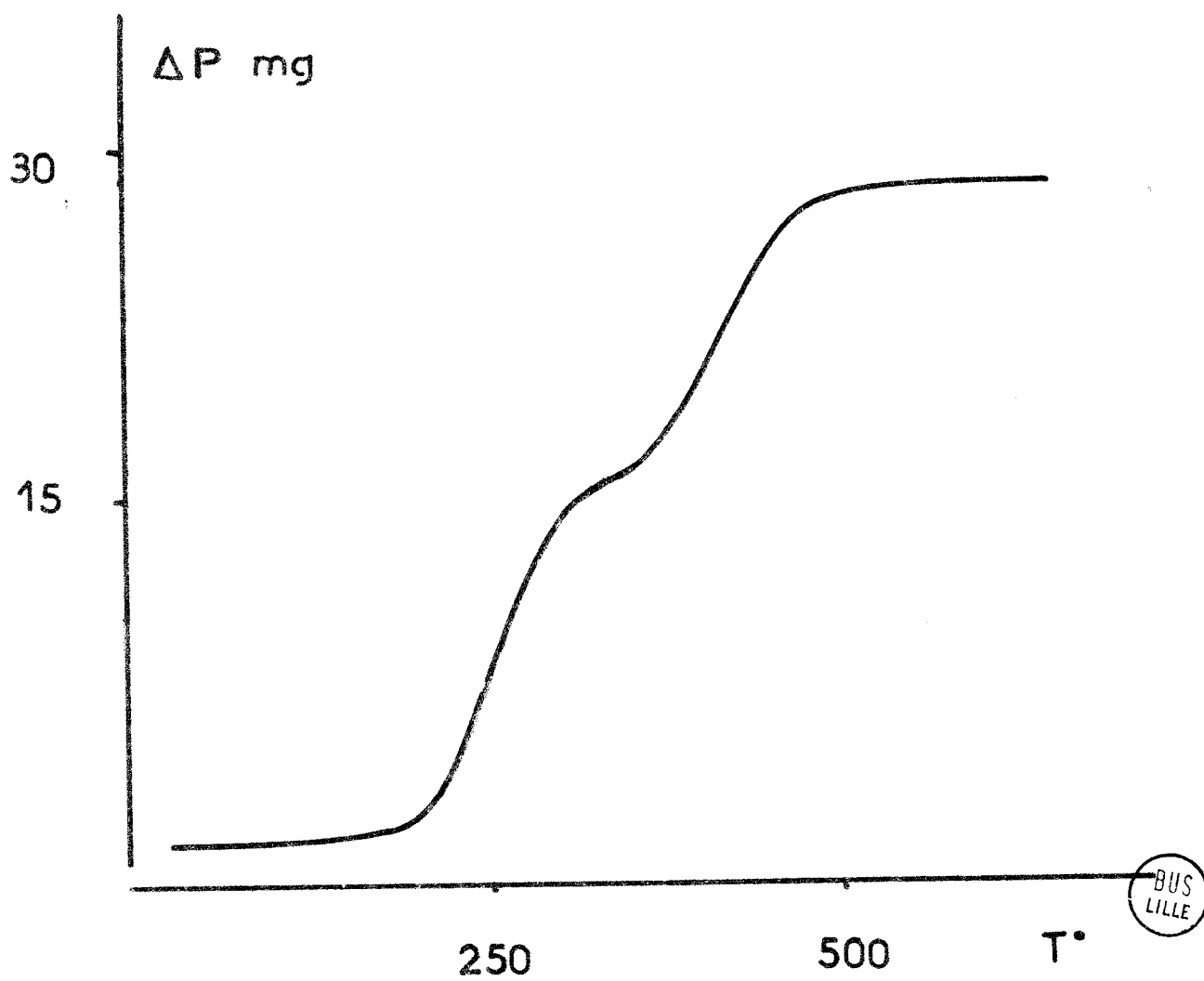


Figure 20. Sulfuration de NaVO_2 .

Le produit obtenu en AB présente sur la courbe un gain d'environ 16 mg. Sa composition est précisée par des études isothermes à basse température, sa formation se situant à 350°C.

2. Traitement isotherme du métavanadate par l'hydrogène sulfuré.

La figure 20 représente la courbe de traitement à température maximum de 450°C, le produit fondant pour des températures supérieures. La réaction est rapide et terminée au bout de 4 heures. Le produit final, traité sous vide à 350°C pour éliminer le soufre présente un gain en masse de 25,5 mg pour 10^{-3} mole de NaVO_3 . Les pourcentages Na, V, S sont indiqués dans le tableau suivant :

	: Na	: V	: S	: Formule
% en masse.....	: 15,5	: 34,5	: 49,7	: $\text{NaVS}_{2,3}$
	:	:	:	:

L'étude radiocristallographique du produit obtenu donne le spectre reproduit dans le tableau XIX les opérations de broyage et application du produit ayant été réalisées en boîte à gant séchée par P_2O_5 . Le produit étant très hygroscopique. Une étude en tubes de LINDEMAN scellés sous H_2S a confirmé les résultats.

L'étude isotherme à basse température a été effectuée à 200°C et 300°C et donne une réaction de sulfuration incomplète due à la réduction partielle du vanadium. Le dosage effectué pour le produit final à 200°C donne une composition $\text{NaVS}_{2,04}^{\text{O}}\text{O}_{0,46}$. A 300°C la composition peut s'écrire $\text{NaVS}_{2,2}^{\text{O}}\text{O}_{0,43}$. Les déterminations par analyse radiocristallographique semblent indiquer que l'on a affaire à un mélange contenant le produit final et un composé intermédiaire de réduction le métavanadate apparaissant encore à 200°C. En fait la réduction et la sulfuration simultanée du vanadate ne permet pas d'isoler un composé intermédiaire bien défini.

La formule globale $\text{NaVS}_{2,3}$ ne nous permet pas de conclure exactement à la nature du produit final, mais l'examen radiocristallographique permet de

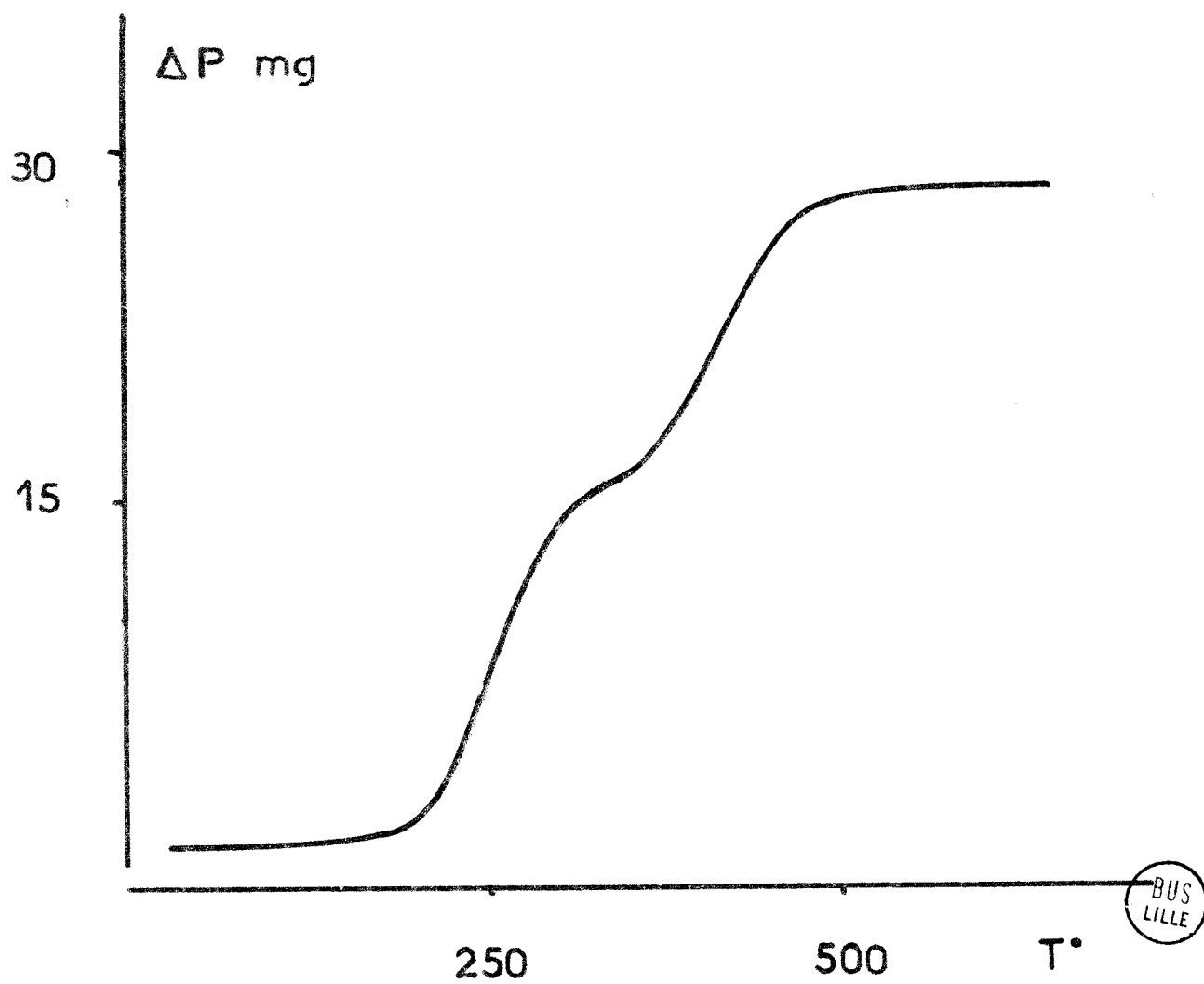


Figure 20. Sulfuration de NaVO_2 .

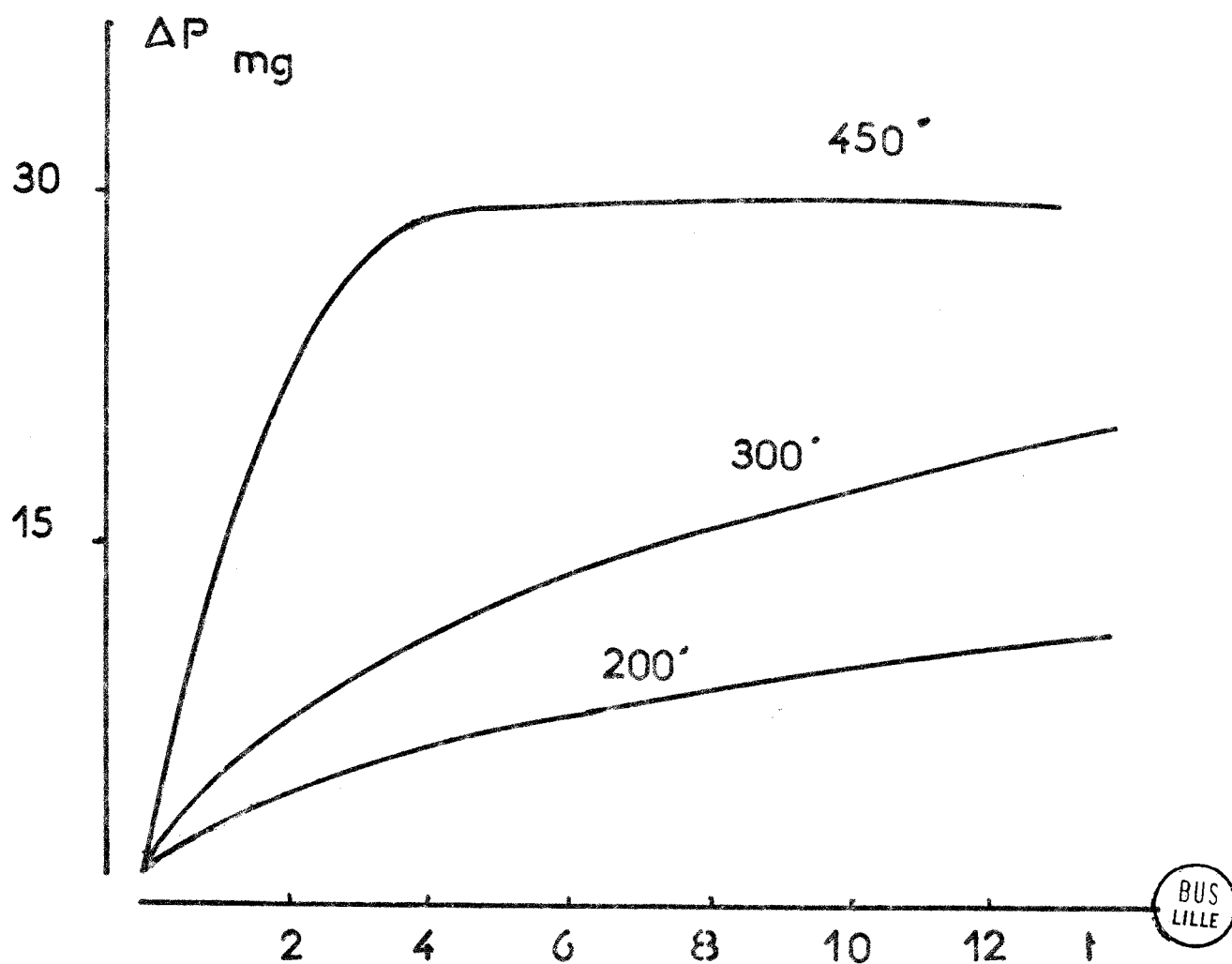


Figure 21. Sulfuration isotherme de NaVO_3 .

spécifier toutefois que l'on n'est pas en présence d'un mélange de sulfures de sodium et de vanadium mais d'une combinaison bien définie. Comme ce produit semble être le terme final de l'action de H_2S il nous a paru logique d'effectuer ensuite la sulfuration du produit final de la réduction par l'hydrogène du métavanadate, le métavanadite $NaVO_2$.

3. Sulfuration du métavanadite $NaVO_2$.

Celui-ci est préparé par réduction du métavanadate $NaVO_3$ à $750^\circ C$ et est chauffé sous sulfure d'hydrogène à $100^\circ C/h$.

La figure 21 représente la courbe de sulfuration, qui est terminée à $550^\circ C$. Le produit désoufré par chauffage à $350^\circ C$ sous vide, correspond à un gain de poids de 33 mg pour 10^{-3} mg de $NaVO_2$; le dosage donne la formule globale : $NaVS_{2,04}$.

	% théorique	% trouvé
V.....	36,9	37
Na.....	16,6	16,6
S.....	46,3	47

L'analyse radiocristallographique donne le même cliché de poudre que celui du produit final de la sulfuration de $NaVO_3$ à $450^\circ C$. Cette expérience montre que le terme final de l'action de H_2S sur le métavanadate est le thiovanadite de formule $NaVS_2$ (Na_2S, V_2S_3). Il faut admettre que H_2S joue un rôle réducteur pour transformer $V_V \longrightarrow V_{III}$ et un rôle sulfurant pour transformer $NaVO_2$ en $NaVS_2$. Le dithiovanadite $NaVS_2$ est de manipulation délicate car très facilement oxydable et hydrolysable, sa décomposition se faisant avec dégagement d' H_2S . Mais il se conserve bien sous air sec. Sa facilité à retenir du soufre en excès expliquerait les écarts à la stoechiométrie souvent observés notamment lors de la sulfuration directe du métavanadate qui donne un sel de composition $NaVS_{2,3}$.

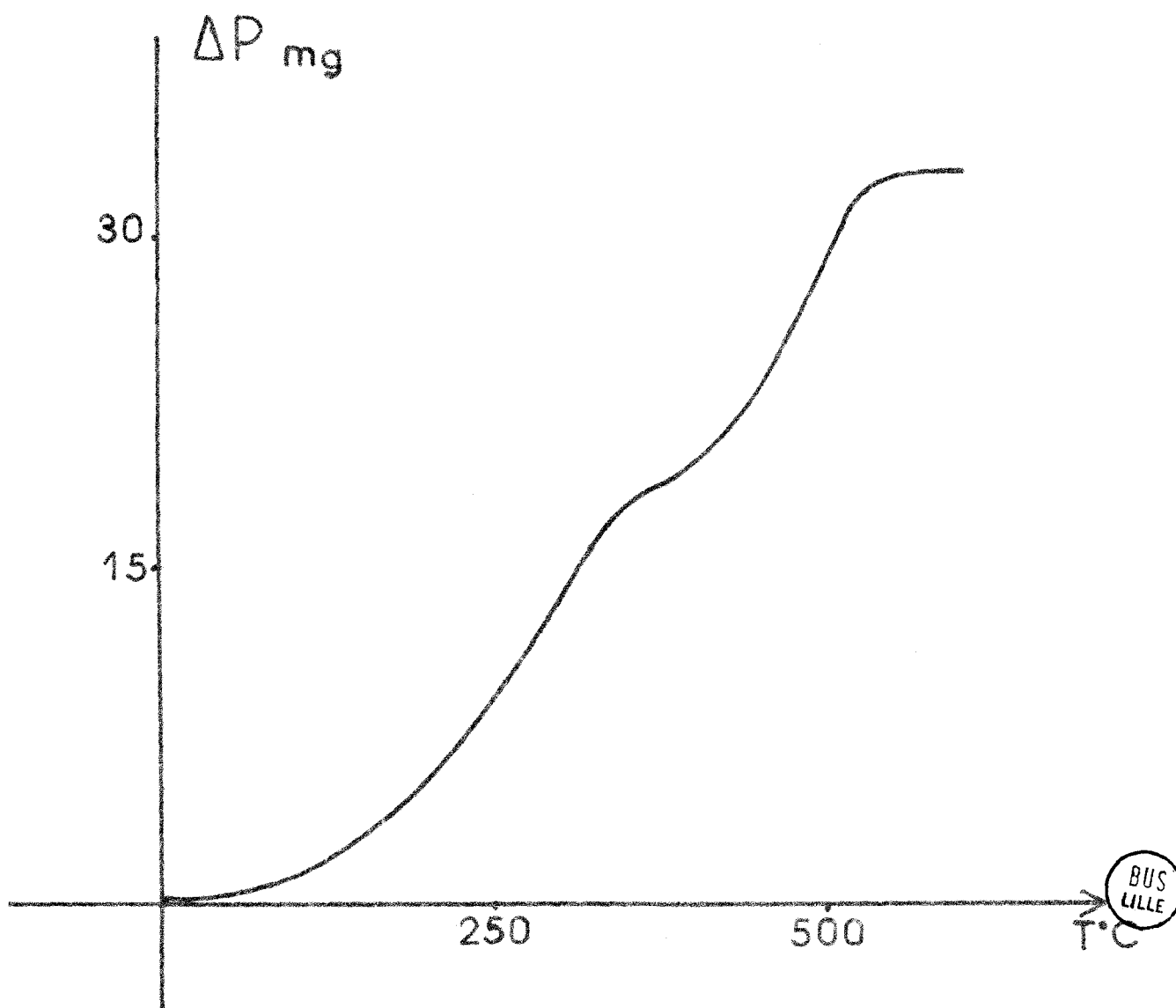


Figure 22. Sulfuration de NaVO_2 .

Comme il fallait s'y attendre si l'on fait agir H_2S sur le produit de réduction partielle du métavanadate ($Na_3V_3O_8$) le produit obtenu est encore $NaVS_2$. La courbe de la figure 22 tracée pour une vitesse de chauffe de $100^\circ C/h$, montre que le métadithiovanadite se forme directement dès $400^\circ C$, comme le confirment les examens radiocristallographique et chimique.

En outre, la courbe de sulfuration de $NaVO_2$ présente un premier palier vers $350-400^\circ C$. Le gain en masse est de l'ordre de 16 à 19 mg par 10^{-3} mole de $NaVO_2$. Le dosage du composé donne en moyenne la formule $NaVOS_{1,1}$.

	:	V	:	Na	:	S	:	O
	:		:		:		:	
% en masse	:	35,5	:	18,1	:	28	:	2,04
	:		:		:		:	

Nous avons essayé d'éliminer le soufre par chauffage du produit à $350^\circ C$ sous vide, mais nous n'avons pu atteindre la formule stoechiométrique, le départ du soufre en excès entraînant toujours une destruction de la molécule. Le cliché de poudre du monothiovanadite est reproduit dans le tableau XX.

II. SULFURATION DU PYROVANADATE DE SODIUM.

Par sulfuration du pyrovanadate à $500^\circ C$, LOCKE a obtenu le pentathiovanadate $Na_4V_2S_5O_2$ dans lequel le vanadium est pentavalent. Or ayant précédemment signalé les propriétés sulfurantes et réductrices de H_2S à cette température il nous a semblé bon de préciser l'existence de ce thiosel.

1. Etude en montée linéaire de température.

La courbe 1 de la figure 23 tracée pour une vitesse de chauffe de $150^\circ C/h$, montre un gain de poids dès la température de $100^\circ C$. Deux paliers sont

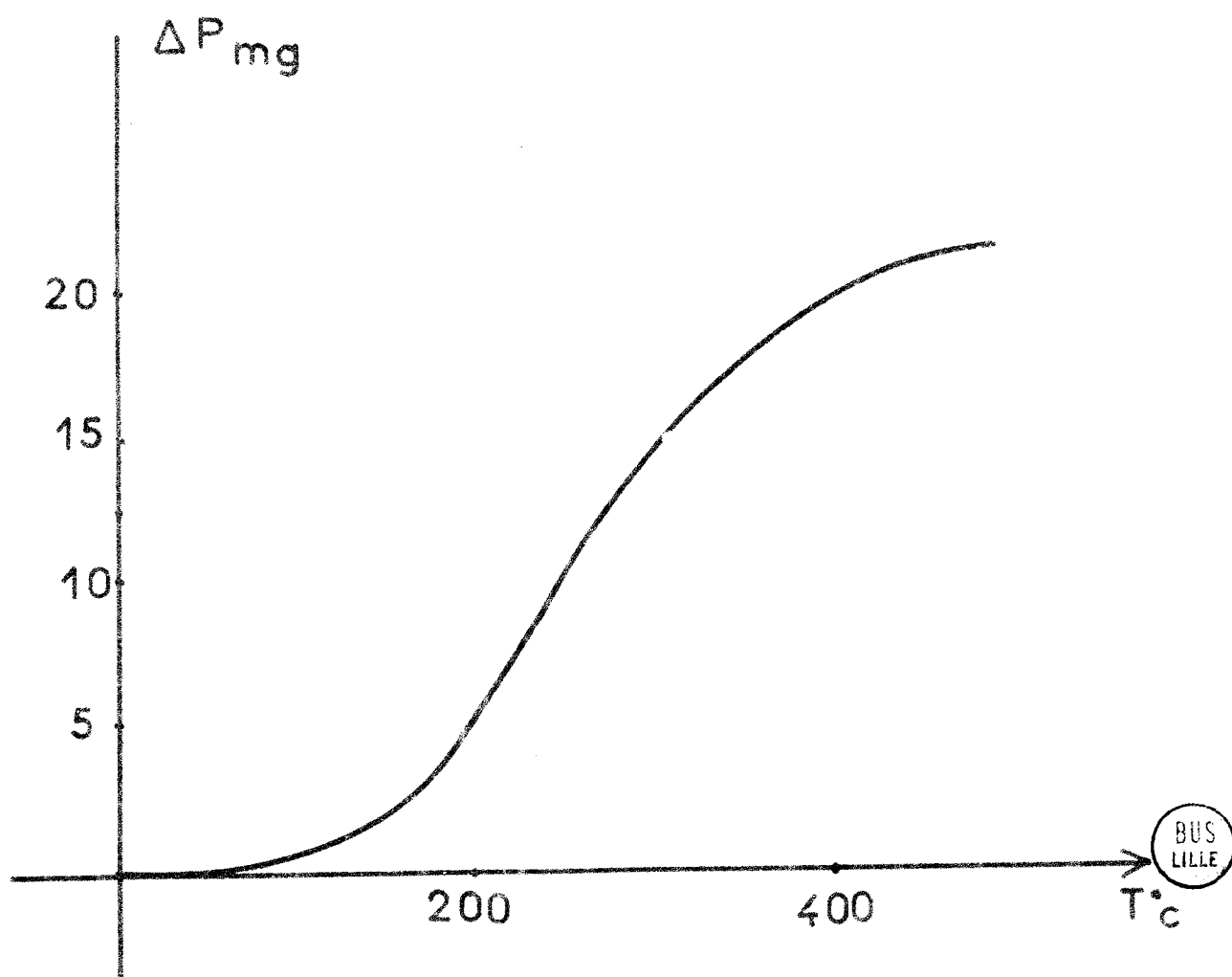


Fig 23. Sulfuration de $\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_8$.

visibles, le premier vers 300°C, le deuxième à partir de 500°C. La seconde sulfuration, environ cinq fois plus importante que la première conduit à un gain de 86 mg par 10^{-3} mole de $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$. La courbe 2 tracée pour une vitesse de chauffe de 90°C/h. redonne les deux stades de la sulfuration, le premier vers 300°C étant plus marqué, mais le gain de poids est du même ordre. L'étude isotherme s'avère nécessaire à une température plus basse que 550°C car le produit présente, à cette température, une fusion partielle.

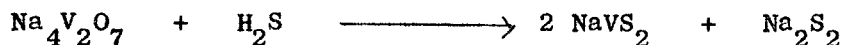
2. Etude isotherme.

La figure 24 présente les trois courbes (1, 2, 3) tracées à 390°C, 315°C et 290°C. La courbe (1) montre un gain de 25,9 % soit 79,5 mg pour 10^{-3} mole de sel de départ. Le produit non fondu, apparaît sous forme d'une poudre rouge-brun et, comme pour le métavanadate, nécessite des précautions pour éviter une hydrolyse avec dégagement d' H_2S . Le dosage du soufre donne un rapport S/V voisin de 3. Les pourcentages respectifs de Na et V sont calculés par dosage du produit initial, l'oxygène est donné par différence.

Le dosage donne :

	Na	V	S	O	
Produit final	24	26,3	49	0	$\text{Na}_4\text{V}_2\text{S}_{5,9}$

L'étude radiocristallographique donne un spectre X dans lequel on retrouve les raies de NaVS_2 signalé lors de l'étude précédente. A côté de cette phase il en existe une autre qui n'a pas été identifiée. Nous avons pensé être en présence d'un sulfure de sodium car nous sommes en excès de sodium dans la réaction d'obtention de NaVS_2 . Le rapport S/V étant voisin de 3, la réduction et la sulfuration du pyrovanadate donneraient la réaction :



Mais nous n'avons pas identifié les raies comme étant celles du disulfure. D'autre part, le fait que du soufre est facilement retenu accroît la difficulté d'une solution nette du problème.

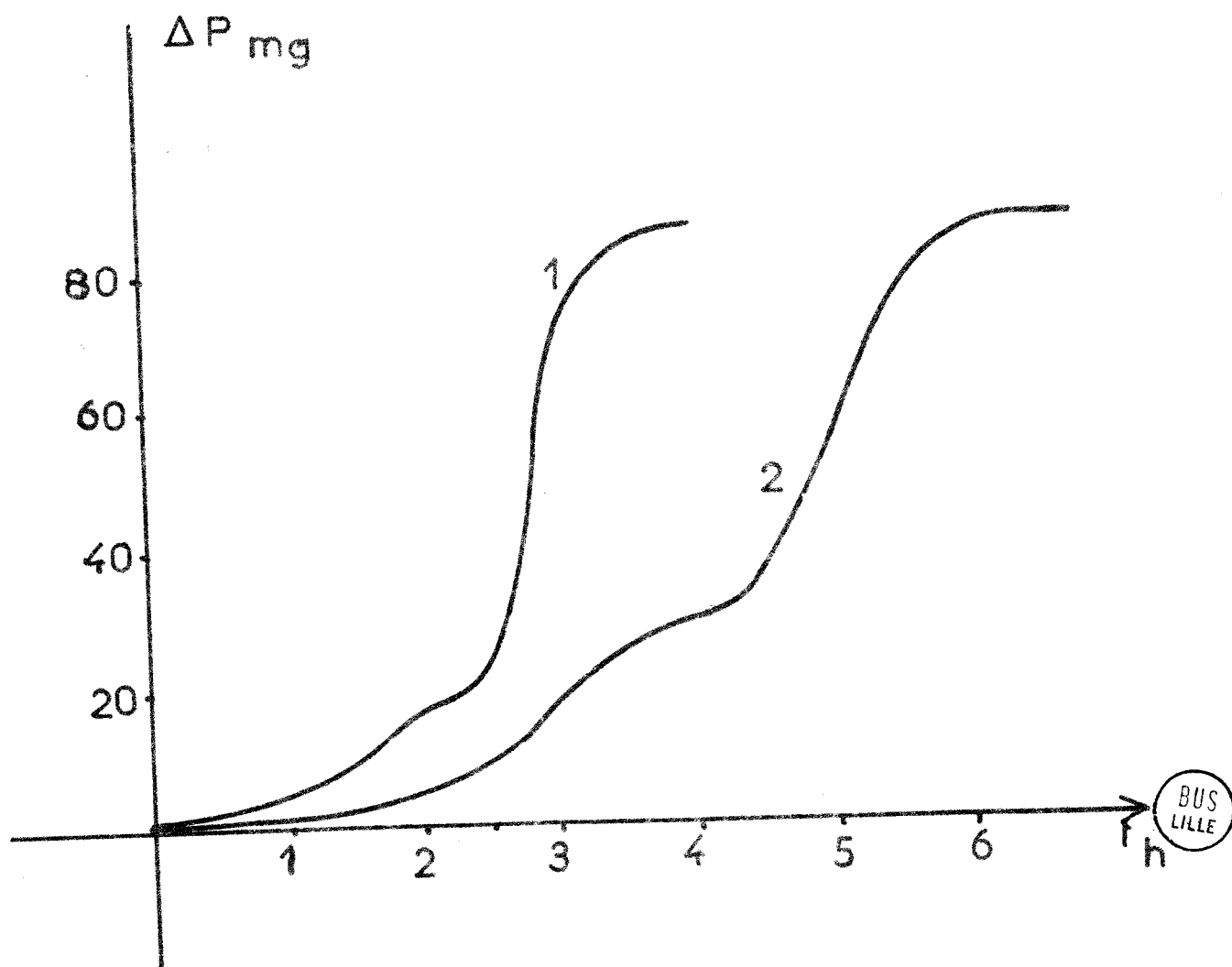


Figure 24. Sulfuration de $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ à 150° et 90°C (2)

Ces résultats sont confirmés par des études statiques à 500°C, 600°C, 700°C (figure 25). La réaction est alors rapide et le produit fondu. Les gains de poids sont de l'ordre de 88 mg pour 10^{-3} mole de produit de départ. Les dosages de soufre donnent un rapport moyen S/V = 3,1 et l'étude radiocristallographique fournit le même spectre.

Les études à basse température montrent que la réaction est lente car les dosages donnent toujours la présence d'oxygène alors que l'examen aux rayons X des produits finaux ne montre la présence que du NaVS_2 et du sulfure de sodium.

Lors de l'étude des systèmes $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_3$ et $\text{Na}_2\text{O} - \text{V}_2\text{O}_3$, nous avons vu qu'il n'existait qu'une seule phase de composition 1 MO / 1 V_2O_3 . De la même façon nous avons effectué une étude du binaire $\text{Na}_2\text{S} - \text{V}_2\text{S}_3$ en tubes de graphite mis sous vide à 600°C pour des mélanges allant de V_2S_3 pur à Na_2S pur. Le V_2S_3 est préparé par action de H_2S à 700°C sur le sesquioxyde V_2O_3 , Na_2S par déshydratation de $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ sous dessiccateur à vide par P_2O_5 puis par chauffage à 700°C sous courant d'hydrogène. Les mélanges sont ensuite effectués en boîte à gants. La phase NaVS_2 est obtenue pour la composition 1 V_2S_3 , 1 Na_2S et apparaît dans les autres mélanges en compagnie soit de Na_2S soit de V_2S_3 , ce qui incite à penser que c'est la seule phase stable du système.

En définitive, les méta et pyrovanadate conduisent au dithiovanadite NaVS_2 . Intermédiairement dans la sulfuration de NaVO_2 , nous avons isolé le composé NaVOS , monothiovanadite de sodium. Mais aucun thiosel du vanadium tétravalent ou pentavalent n'a pu être mis en évidence dans cette action du gaz sulfhydrique dont les propriétés réductrices sont prépondérantes.

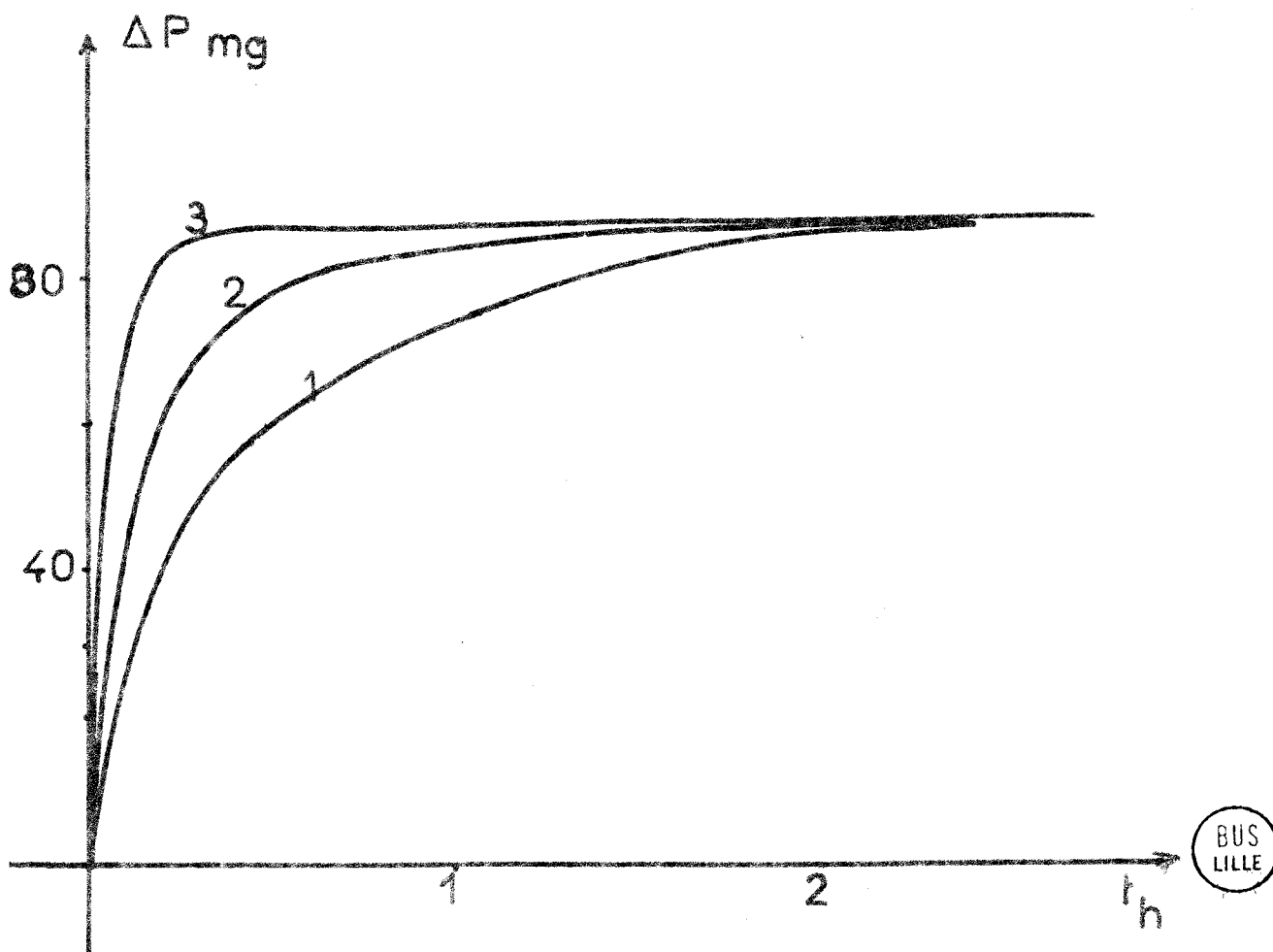


Figure 26. Sulfuration isotherme de $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ à 500, 600 et 700°C.

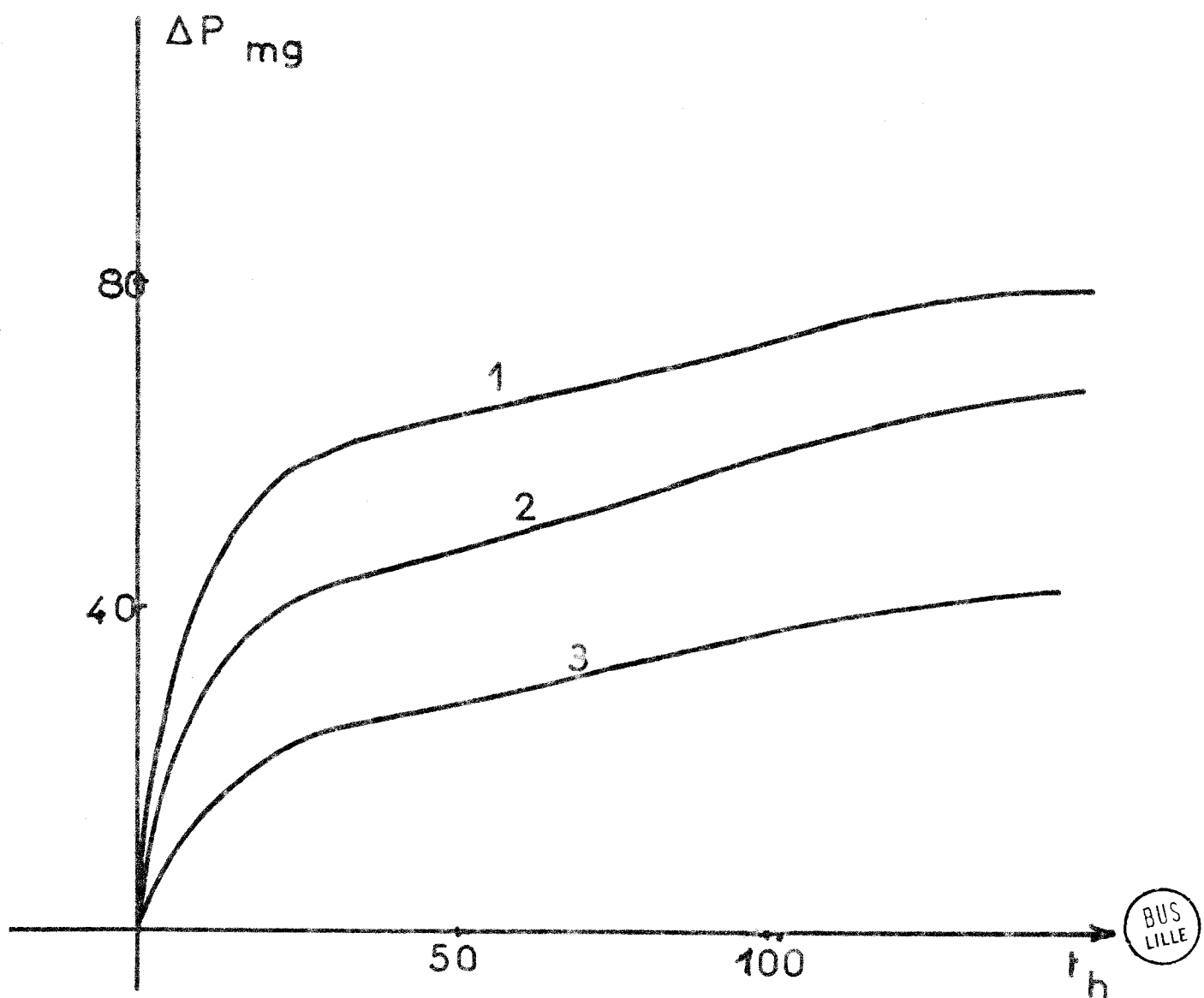


Figure 25 Sulfuration isotherme de $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ à 390, 315 et 290°C.

RESUME ET CONCLUSIONS.

Ce mémoire a été consacré à :

- l'étude des hydrates des vanadates de calcium,
- la réduction des vanadates de calcium et de sodium par l'hydrogène,
- l'action du sulfure d'hydrogène sur ces vanadates.

Les vanadates de calcium sont préparés par action d'une solution concentrée de chlorure de calcium sur une solution de vanadate d'ammonium pour l'obtention du métavanadate ou de sodium pour l'obtention de pyrovanadate. Dans la série du méta, l'étude thermique met en évidence deux hydrates, le tétra et le dihydrate caractérisés par leur spectre de diffraction X. A 30°C la tension de vapeur du tétrahydrate est de 12 mm de Hg et celle du dihydrate pratiquement nulle. La précipitation du métavanadate en solution fortement alcoolique conduit à un sel à 4 molécules d'eau qui n'entre pas dans la série des hydrates mais qui semble être une forme polymorphe de la rossite. Dans la série du pyrovanadate l'hémipentahydrate donne par décomposition thermique le monohydrate vers 200°C, puis le sel anhydre à 300°C à l'exclusion de tout autre hydrate. Ces composés sont caractérisés également par leur spectre de diffraction X. La tension de vapeur de l'hémipentahydrate à 29°C est de 2,1 mm de Hg.

L'étude des vanadates de calcium anhydres a conduit à préciser les systèmes $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_5$, $\text{CaO} - \text{VO}_2$ et $\text{CaO} - \text{V}_2\text{O}_3$. La calcination des mélanges $\text{CaCO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ a permis de confirmer l'existence des trois phases $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$, $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$ et $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$, caractérisés par leur spectre de diffraction X non signalé antérieurement. Pour des mélanges riches en CaO, une phase comportant du vanadium tétra- et pentavalent n'a pu être précisée ni dans cette étude, ni lors de la réduction des pyro et orthovanadate de calcium. Elle ne correspond en outre à aucun des vanadyl-vanadates déjà obtenus. La combinaison de l'oxyde de calcium et du dioxyde de vanadium donne CaV_3O_7 à 600°C, CaV_2O_5 à 800°C et CaVO_3 à 1000°C. L'action de l'oxyde de calcium sur le sesquioxyde V_2O_3 conduit à 600°C à la seule phase

CaV_2O_4 . Ces études en tube scellé ont permis d'expliquer les processus de réduction des vanadates par l'hydrogène : le méta donne l'hypovanadate CaV_3O_7 puis le métavanadite CaV_2O_4 ; le pyro conduit également au métavanadite et permet intermédiairement de préparer à 700°C le CaVO_3 pur, cristallisé dans le système cubique type perovskite.

L'action de l'hydrogène sur les vanadates de sodium se traduit par la formation entre 700 et 960°C du métavanadite NaVO_2 . Si la réduction du métavanadate conduit à NaVO_2 pur, elle fournit à 560°C un composé mixte $\text{V}^{\text{IV}} - \text{V}^{\text{V}}$ qui apparaît comme étant $\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_8$ dû à la combinaison de $3 \text{Na}_2\text{O}$ et de V_6O_{13} .

Les études sous sulfure d'hydrogène différencient les sels de calcium et de sodium. Les premiers ne donnent en effet que des mélanges des deux sulfures CaS et V_2S_3 avec passage par les hypovanadates non isolés dans cette réaction. Les sels de sodium fournissent des thiosels : la sulfuration et la réduction se font de façon simultanée, la réduction débutant à plus basse température que sous hydrogène. Le produit final de la sulfuration des méta et pyrovanadate est le dithiovanadite NaVS_2 rouge brun obtenu à 300°C . Il est obtenu plus facilement par sulfuration du métavanadite NaVO_2 . Dans ce cas-là, le monothiovanadite NaVSO noir apparaît vers 300°C . Ces produits caractérisés par leur spectre de diffraction X, sont des produits fortement hydrolysables, leur décomposition se faisant avec dégagement d' H_2S . L'étude radiocristallographique du produit d'hydrolyse de NaVS_2 permet de retrouver des thiosels déjà signalés mais dont la formule peut prêter à discussion.

Il serait intéressant de poursuivre parallèlement l'étude de NaVS_2 sous oxygène humide et sous oxygène sec : nous savons seulement qu'elle conduit à un sulfate mixte contrairement au cas du calcium par chauffage sous air sec.

4 (mm)	:	d (Å)	:	I/I ₀
	:		:	
22,8	:	7,74	:	f
24,7	:	7,16	:	F
26,9	:	6,56	:	F
29,6	:	5,93	:	mF
34,9	:	5,08	:	f
39,2	:	4,52	:	f
45,7	:	3,88	:	mf
46,6	:	3,81	:	FF
52,5	:	3,39	:	F
54,4	:	3,28	:	mf
59,5	:	3,00	:	FF
60,3	:	2,96	:	mF
62	:	2,88	:	mF
64,5	:	2,77	:	f
69,5	:	2,58	:	f
70,2	:	2,55	:	f
79,0	:	2,28	:	f
84,9	:	2,13	:	ff
87,4	:	2,07	:	f
105,2	:	1,74	:	f
108,5	:	1,69	:	f
	:		:	



TABLEAU I

Métavanadate $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$.

4 (mm)	:	d (Å)	:	I/I ₀
18,7	:	9,42	:	F
36,5	:	4,86	:	FF
39,2	:	4,52	:	FF
50,3	:	3,52	:	F
52,0	:	3,42	:	FF
56,1	:	3,18	:	FF
60,6	:	2,95	:	F
74,0	:	2,43	:	F
79,8	:	2,57	:	f
92,2	:	1,97	:	F
95,1	:	1,91	:	F
97,4	:	1,87	:	F
99,8	:	1,83	:	F
100,8	:	1,81	:	f
107,1	:	1,71	:	f
108,5	:	1,69	:	f
113,4	:	1,62	:	f
116,3	:	1,58	:	f
123,0	:	1,48	:	f
127,4	:	1,46	:	f
133,4	:	1,42	:	f
:	:	:	:	:

BUS
LILLE

TABLEAU II.

Métavanadate $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2$

4 (mm)	:	d (Å)	:	I/I ₀
23,2	:	7,66	:	FF
26,3	:	6,71	:	FF
30,1	:	5,88	:	FF
35,5	:	4,99	:	mF
36,4	:	4,87	:	f
40,4	:	4,39	:	mf
43,3	:	4,10	:	f
46,6	:	3,80	:	mF
53	:	3,36	:	mF
55,9	:	3,19	:	mf
56,9	:	3,13	:	mf
57,9	:	3,08	:	mf
59,2	:	3,01	:	FF
60,1	:	2,97	:	f
60,8	:	2,94	:	f
62	:	2,88	:	f
67,8	:	2,64	:	f
68,6	:	2,61	:	f
71,8	:	2,50	:	mF
79,1	:	2,27	:	f
100,5	:	1,81	:	f
104,8	:	1,74	:	mf

BUS
LILLE

TABLEAU III

Métavanadate $\text{Ca}(\text{VO}_3)_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

4θ (mm)	:	d (Å)	:	I/I_0
21	:	8,42	:	mf
24,5	:	7,21	:	f
27,5	:	6,43	:	FF
40,9	:	4,39	:	mF
42,7	:	4,15	:	mf
49,7	:	3,58	:	mF
51,1	:	3,48	:	F
55,5	:	3,31	:	F
58,4	:	3,05	:	mF
59,1	:	3,02	:	FF
59,4	:	3,00	:	mF
64,6	:	2,77	:	mF
70,2	:	2,55	:	F
72	:	2,49	:	f
78,5	:	2,29	:	f
84,4	:	2,14	:	f
99,6	:	1,83	:	f
102,4	:	1,78	:	mf
103,1	:	1,77	:	f
113,9	:	1,61	:	f



TABLEAU IV

Métavanadate hydraté précipité à l'alcool.

4 θ (mm)	:	d ($\text{\AA}$)	:	I/I ₀
25,6	:	6,42	:	F
29,2	:	6,06	:	F
32,7	:	5,41	:	mF
36,2	:	4,90	:	mf
45	:	3,94	:	mF
47	:	3,78	:	mF
49,1	:	3,62	:	f
51,4	:	3,46	:	mf
53,8	:	3,31	:	F
55,6	:	3,21	:	FF
58,2	:	3,07	:	FF
60,2	:	2,97	:	f
61,4	:	2,91	:	F
64,4	:	2,78	:	f
65,3	:	2,74	:	f
66,8	:	2,68	:	mf
69	:	2,60	:	F
72,4	:	2,48	:	f
90,1	:	2,01	:	ff
91,1	:	1,99	:	f
97	:	1,87	:	mf
104	:	1,78	:	f
109	:	1,63	:	f
113	:	1,63	:	f
114,7	:	1,60	:	f
:	:	:	:	:

BUS
LILLE

TABLEAU V
Pyrovanadate 2 Ca₂V₂O₇, 5 H₂O

4 Θ (mm)	:	d (Å)	:	I/I ₀	4 Θ (mm)	:	d (Å)	:	I/I ₀
25,8	:	6,87	:	ff	78,9	:	2,28	:	f
28,2	:	6,29	:	ff	79,8	:	2,26	:	f
38,7	:	4,59	:	f	81,1	:	2,22	:	F
51,4	:	3,46	:	F	84	:	2,15	:	F
54,1	:	3,30	:	f	91,3	:	1,99	:	f
56	:	3,18	:	f	91,9	:	1,97	:	mF
56,9	:	3,13	:	F	93,4	:	1,94	:	f
57,8	:	3,08	:	FF	94,8	:	1,42	:	f
59,1	:	3,01	:	f	96,6	:	1,88	:	ff
60,3	:	2,96	:	FF	97,3	:	1,87	:	ff
62,3	:	2,87	:	F	101,6	:	1,96	:	f
63,6	:	2,81	:	F	102,4	:	1,78	:	f
74,3	:	2,42	:	f	104,4	:	1,75	:	F
76,5	:	2,35	:	F	105,5	:	1,73	:	f
77,9	:	2,31	:	f	111,7	:	1,64	:	f

TABLEAU VI

Pyrovanadate Ca₂V₂O₇.

4θ (mm)	:	d (Å)	:	I/I_0
	:		:	
25,33	:	6,99	:	F
29,5	:	5,99	:	f
37,5	:	4,72	:	f
41,9	:	4,23	:	f
50,9	:	3,50	:	FF
53,1	:	3,35	:	FF
58,2	:	3,07	:	f
59,9	:	2,98	:	FF
64,6	:	2,71	:	f
68,1	:	2,62	:	mf
74,6	:	2,41	:	f
77,6	:	2,33	:	f
80,2	:	2,24	:	f
91,7	:	1,98	:	f
95,7	:	1,90	:	mf
105	:	1,74	:	f
111	:	1,67	:	ff
	:		:	



TABLEAU VII

Pyrovanadate $\text{Ca}_2\text{V}_2\text{O}_7$, 1 H_2O .

4θ (mm)	:	d (Å)	:	I/I_0
	:		:	
30,9	:	5,73	:	f
36,5	:	4,85	:	f
42,8	:	4,15	:	mF
49,1	:	3,62	:	f
52,5	:	3,4	:	f
60,7	:	2,94	:	F
64,0	:	2,79	:	FF
70,9	:	2,53	:	FFF
73,4	:	2,44	:	F
76,6	:	2,35	:	FF
78,2	:	2,30	:	ff
79,7	:	2,26	:	mF
82,6	:	2,18	:	ff
85,0	:	2,12	:	f
88,0	:	2,06	:	F
88,7	:	2,04	:	ff
91,5	:	1,93	:	ff
97,0	:	1,87	:	ff
101,6	:	1,79	:	mF
114,5	:	1,61	:	F
118,5	:	1,56	:	ff
123,6	:	1,45	:	ff
	:		:	

TABLEAU VIII

Orthovanadate $\text{Ca}_3(\text{VO}_4)_2$



4 θ (mm)	:	d ($\text{\AA}$)	:	I/I ₀
	:		:	
38,7	:	4,58	:	f
51,5	:	3,47	:	f
60,9	:	2,93	:	f
67,7	:	2,65	:	FF
71,8	:	2,5	:	FF
81,5	:	2,21	:	F
86,2	:	2,1	:	mF
93,7	:	1,94	:	f
100,2	:	1,82	:	F
102	:	1,79	:	ff
105,7	:	1,73	:	ff
124	:	1,49	:	F
	:		:	



TABLEAU IX

Métavanadite CaV_2O_4

(Identique au cliché de RUDORFF)

4θ (mm)	:	d (Å)	:	I/I_0
	:		:	
34,0	:	5,21	:	FF
48,6	:	3,67	:	ff
51,0	:	3,49	:	F
59,4	:	3,01	:	FF
62,5	:	2,86	:	mF
68,5	:	2,62	:	mF
70,0	:	2,56	:	ff
71,7	:	2,50	:	f
77,7	:	2,32	:	ff
98,9	:	1,84	:	mF
100,5	:	1,81	:	f
105,5	:	1,73	:	f
112,0	:	1,64	:	f
116,7	:	1,58	:	ff
117,7	:	1,57	:	ff
	:		:	



TABLEAU X

Hypovanadate CaV_3O_7 .

(identique au cliché de CaV_3O_7 de DEDUIT).

4θ (mm)	:	d (Å)	:	I/I_0
	:		:	
36,7	:	4,83	:	FF
48,6	:	3,67	:	F
52,5	:	3,39	:	f
59,7	:	2,99	:	ff
60,4	:	2,96	:	FF
62,3	:	2,87	:	FF
66,0	:	2,71	:	mF
69,5	:	2,58	:	FF
76,1	:	2,36	:	f
96,5	:	1,88	:	F
97,5	:	1,87	:	F
102,5	:	1,78	:	F
109,5	:	1,67	:	F
112,9	:	1,63	:	mF
115,2	:	1,60	:	f
118,0	:	1,56	:	mF
121,8	:	1,52	:	mF
	:		:	



TABLEAU XI

Hypovanadate CaV_2O_5

CaVO_3 , 710°			:	CaVO_3 cubique, type perovskite (RUDORFF)		
d (Å)	:	I/I ₀	:	d (Å)	:	h k l
3,773	:	F	:	3,76	:	1 0 0
2,267	:	FF	:	2,655	:	1 1 0
2,178	:	f	:	2,17	:	1 1 1
1,885	:	FF	:	1,88	:	2 0 0
1,691	:	mF	:	1,685	:	2 1 0
1,539	:	F	:	1,539	:	2 1 1
1,332	:	F	:	1,339	:	2 2 0
a = 3,77 Å ± 1				a = 3,76 Å ± 1		



TABLEAU XII

Hypovanadate CaVO_3 .

4θ (mm)	:	d (Å)	:	I/I_0
	:		:	
20,9	:	8,5	:	f
44,6	:	3,98	:	mF
49,1	:	3,62	:	F
51,4	:	3,46	:	F
56,0	:	3,19	:	f
61,7	:	2,89	:	FF
63,4	:	2,82	:	FF
63,7	:	2,81	:	FF
66,8	:	2,68	:	F
76,9	:	2,34	:	f
90,9	:	1,99	:	mF
100,5	:	1,81	:	f
105,6	:	1,73	:	f
	:		:	

BUS
TITLE

TABLEAU XIII

Vanadyl-vanadate, n CaO, m V_2O_5 , p V_2O_4 .

4θ (mm)	:	d (Å)	:	I/I_0
	:		:	
33,9	:	5,2	:	FF
35,4	:	5 (raie de X)	:	F
48,7	:	3,65	:	f
51,0	:	3,49	:	F
59,9	:	2,98	:	FF
60,5	:	2,95 (raie de X)	:	FF
64,6	:	2,77	:	mF
68,4	:	2,62	:	mF
70,0	:	2,56	:	mF
77,6	:	2,32 (raie de X)	:	f
79,7	:	2,26	:	ff
85,2	:	2,12	:	ff
87,9	:	2,06	:	f
94,6	:	1,82	:	ff
98,4	:	1,85	:	ff
99,6	:	1,83	:	F
103,1	:	1,72	:	f
112,8	:	1,63	:	f
118,3	:	1,56	:	f
119,2	:	1,55	:	f
	:		:	

BUS
LILLE

TABLEAU XIV

Produit de réduction à 580°C, mélange $\text{CaV}_3\text{O}_7 + \text{X}$.

4θ (mm)	:	d (Å)	:	I/I_0	4θ (mm)	:	d (Å)	:	I/I_0
	:		:			:		:	
36,0	:	4,92	:	mF	25,2	:	7,02	:	f
38,1	:	4,65	:	f	35,7	:	4,96	:	FF
50,0	:	3,56	:	FF	50,8	:	3,5	:	mF
52,4	:	3,4	:	ff	55,7	:	3,2	:	f
55,4	:	3,22	:	FF	59,5	:	3,0	:	F
57,4	:	3,11	:	mF	61,0	:	2,90	:	ff
63,5	:	2,82	:	ff	67,3	:	2,7	:	f
64,9	:	2,76	:	F	71,5	:	2,5	:	f
67,8	:	2,64	:	mF	79,3	:	2,3	:	f
83,7	:	2,16	:	f	93,6	:	1,94	:	f
87,2	:	2,07	:	ff	96,4	:	1,86	:	f
93,2	:	1,95	:	ff	100,7	:	1,81	:	F
103,0	:	1,77	:	mF	104,4	:	1,75	:	f
105,4	:	1,74	:	f	107,8	:	1,7	:	mF
124,1	:	1,49	:	f		:		:	
128,7	:	1,45	:	ff		:		:	
165,2	:	1,17	:	f		:		:	
	:		:			:		:	

Métavanadate NaVO_3 anhydre

Métavanadate $\text{NaVO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$

TABLEAU XV.

BUS
LILLE

4 θ (mm)	:	d ($\text{\AA}$)	:	I/I ₀
26,40	:	6,7	:	f
36,15	:	4,9	:	F
38,80	:	4,57	:	ff
43,55	:	4,08	:	FF
46,50	:	3,82	:	mF
49,40	:	3,6	:	mF
53,15	:	3,35	:	ff
59,75	:	2,99	:	mF
61,80	:	2,89	:	ff
62,05	:	2,88	:	F
62,80	:	2,85	:	mF
66,00	:	2,71	:	FF
67,00	:	2,67	:	FF
88,85	:	2,04	:	mF
102,10	:	1,79	:	f
104,50	:	1,75	:	ff
106,00	:	1,73	:	ff
114,00	:	1,61	:	mF



TABLEAU XVI

Pyrovanadate Na₄V₂O₇.

4 θ (mm)	:	d ($\text{\AA}$)	:	I/I ₀
	:		:	
32,0	:	5,53	:	F
33,5	:	5,29	:	FF
41,5	:	4,28	:	f
67,4	:	2,66	:	F
70,7	:	2,54	:	mF
73,6	:	2,44	:	F
83,5	:	2,16	:	FF
107,3	:	1,71	:	f
116,8	:	1,58	:	F
124,7	:	1,49	:	FF
138,1	:	1,36	:	f
145,6	:	1,3	:	mF
155,5	:	1,28	:	mF
	:		:	

TABLEAU XVII

Métavanadite NaVO_2 .

(identique au cliché de RUDORFF)

4θ (mm)	:	d (Å)	:	I/I_0
	:		:	
25,9	:	6,83	:	f
35,5	:	4,99	:	FF
36,8	:	4,82	:	f
46,1	:	3,86	:	FF
59,4	:	3,0	:	ff
60,4	:	2,97	:	F
62,7	:	2,85	:	FF
65,7	:	2,72	:	F
68,5	:	2,62	:	f
87,5	:	2,07	:	ff
94,0	:	1,93	:	mF
99,3	:	1,83	:	f
105,2	:	1,74	:	f
112,0	:	1,64	:	mF
120,0	:	1,54	:	f
123,5	:	1,5	:	f
	:		:	



TABLEAU XVIII

Hypovanadate $\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_8$.

4θ (mm)	:	d (Å)	:	I/I_0
	:		:	
20,7	:	8,54	:	mF
25,5	:	6,94	:	FF
41,8	:	4,25	:	ff
64,9	:	2,76	:	F
67,9	:	2,64	:	f
72,0	:	2,49	:	f
76,7	:	2,34	:	FF
87,6	:	2,06	:	mF
94,6	:	1,92	:	f
105,0	:	1,74	:	ff
108,7	:	1,69	:	f
111,3	:	1,65	:	mF
114,8	:	1,6	:	ff
139,0	:	1,35	:	f
	:		:	

BUS
LILLE

TABLEAU XIX

Dithiométavanadite NaVS_2 .

4θ (mm)	:	d (Å)	:	I/I_0
	:		:	
32,2	:	5,5	:	FF
35,2	:	5,03	:	mF
37,9	:	4,68	:	f
52,0	:	3,42	:	f
53,6	:	3,32	:	f
59,4	:	3,0	:	mF
59,8	:	2,98	:	f
61,7	:	2,9	:	f
62,8	:	2,85	:	f
63,8	:	2,8	:	mF
64,8	:	2,76	:	mF
65,5	:	2,73	:	mF
66,6	:	2,69	:	f
71,1	:	2,52	:	ff
91,1	:	1,99	:	ff
112,2	:	1,64	:	f
131,5	:	1,42	:	mF
	:		:	

BUS
LIVE

TABLEAU XX

Monothiométavanadite NaVOS.

BIBLIOGRAPHIE

I - OUVRAGES GENERAUX CONSULTES.

- (1) CHARLOT, Analyse quantitative
- (2) PASCAL, Tome XII, Chimie Minérale, Vanadium.
- (3) BELIAMY, Infared Spectra.
- (4) GMELIN, n° 48 Vanadium.
- (5) Non stoechiometric compounds.

II - REFERENCES.

- (1) TUDO, TRIDOT, C.R. 257, 3602, 1963.
- (2) TUDO, TRIDOT, C.R. 260, 3410, 1965, 259, 1138, 1964.
- (3) Mme LEMAN et G. TRIDOT, C.R. 260, 3410, 1965.
- (4) NOLF, Thèse Docteur Ingénieur, Lille, 1966.
- (5) TUDO, Thèse Docteur Université, Lille 1959.
- (6) LEROY, Thèse Docteur ès-Sciences, Lille 1966.
- (8) HESS et FORSHAG, Am. Min., 11, 66, 1926.
- (9) BARNES et QURASHI, Am. Min., 31, 407, 1952.
- (10) SCHERRER, Z. Anorg. Chem., 16, 304, 1898.
- (11) BERZELIUS, Lehrbuch der Chemie, Dresde, 3, 1845.
- (12) NORBIAD, Bull. Soc. Chim. (2), 23, 64, 1875.
- (13) HESS et SCHALLER, J. Washington Acad., 4, 576, 1914.
- (14) ROSCOE
- (15) DITTE, C.R. 104, 902, 106, 1069, 1705, 1844, 1887.
- (16) CARRIERE et GUITER, C.R., 204, 1339, 1937.
- (17) FREDERICKSON et HANSEN.
- (18) MOZOROV, Metallurg., 13 (12), 24, 1938.
- (19) BAUER, Z. Anorg. Chem., 340, 1965.
- (20) DEDUIT, Thèse Doctorat ès-Sciences, Lille, 1964.
- (21) BERTAUT, C.R., 241, 757, 1955.
- (22) RUDORFF, Z. Anorg. Chem., 285, 287, 1956.
- (23) TUDO, Thèse Doctorat ès-Sciences, Lille, 1964.
- (24) LUCKAS, Acad. Rep. Pop. Rom., 2171, 192, 13, 1962.
- (25) FOTIEV, Zh. Prikl. Khim., 38, (4), 801, 6, 1965.

- (26) RUDORFF, Z. Naturf., 9 b, 614, 615, 1954.
- (27) KRUSS et OHMAIS, Ber. 23,2547,1890.
- (30) LOCKE, Ann. Chem. Journal, 373, 20, 1898.
- (31) FERNANDES, Atti. Accad. Lince., 409, 9, 1928.
- (32) SPACU et GHEORGHIU, Acad. Rep. Pop. Rom., 619, 61, 1958.
- (33) BUISINE, Thèse Docteur Ingénieur, Lille, 1960.

