N° d'ordre 78

50376

1967

27

50376 1967 27

# THESE

PRÉSENTÉE

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

POUR OBTENIR LE TITRE DE

## DOCTEUR 3<sup>ème</sup> CYCLE

Mention Chimie Structurale

PAR

Bernard AMPE

Licencié ès sciences



CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME BINAIRE TUNGSTENE - OXYGENE

ET DES SYSTEMES TERNAIRES FORMES AVEC LE VANADIUM OU L'URANIUM.

soutenue le 19 décembre 1967 devant la Commission d'examen.

MM. G. TRIDOT F. MARION J.M. LEROY J.E. DUBOIS

Président Examinateurs Membre Invité



#### UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES.

#### DOYENS HONORAIRES.

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

#### PROFESSEURS HONORAIRES.

MM. ARNOULT, BEGHIN, BROCHARD, CAU, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, DEHEUVELS, DEHORNE, DOLLE, FLEURY, P. GERMAIN, KAMPE DE FERIET, LAMOTTE, LELONG, KOURGANOFF, Mme LELONG, MM. MAZET, A. MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

#### PROFESSEURS.

М.	BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique.
Μ.	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
M.	BECART Maurice	Physique
Μ.	BLOCH Vincent	Psychophysiologie
Μ.	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
M.	BOUGHON Pierre	Mathématiques
М.	BOURIQUET Robert	Botanique
М.	CELET Paul	Géologie Générale
М.	CONSTANT Eugène	Radioélectricité
Μ.	CORSIN Pierre	Paléobotanique
М.	DECUYPER Marcel	Mathématiques
М.	DEDECKER Paul	Mathématiques
М.	DEFRETIN René	Laboratoire Biologie Maritime de WIMEREUX.
M.	DEHORS Roger	Physique Industrielle
Μ.	DELATTRE Charles	Géologie Générale
Μ.	DELEAU Paul	Géologie et Minéralogie
Μ.	DELHAYE Michel	Chimie Physique et Minérale ler Cycle.
Μ.	DESCOMBES Roger	Mathématiques
Μ.	DURCHON Maurice	Zoologia
Μ.	FOURET René	Physique
M.	GABILLARD Robert	Radioélectricité
M.	GLACET Charles	Chimie Organique
Μ.	GONTIER Gérard	Mécanique des fluides
Μ.	HEIM DE BALSAC Henri	Zoologie
Μ.	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
М.	HOCQUETTE Maurice	Botanique
Μ.	LEBEGUE André	Botanique C.S.U. AMIENS
Mme	LEBEGUE Georgette	Physique C.S.U. AMIENS
Μ.	LEBRUN André	Radioélectricité
Mlle	LENOBLE Jacqueline	Physique
М.	LIEBAERT Robert	I.U.T.
M.	LINDER Robert	Botanique

Μ. LUCQUIN Michel Μ. MARION Ernest Μ. MARTINOT-LAGARDE André Mlle MARQUET Simone MENESSIER Guy Μ. MONTARIOL Frédéric M Μ. MONTREUIL Jean Μ. MORIAMEZ Michel Μ. MOUVIER Gérard PARREAU Michel M PEREZ Jean-Pierre Μ. M PHAM MAU QUAN POUZET Pierre Μ. PROUVOST Jean M. SAVARD Jean Μ. Μ. SCHILTZ René SCHALLER François Μ. Mme SCHWARTZ Marie-Hélène TILLIEU Jacques Μ. TRIDOT Gabriel Μ. Μ. VAZART Bernard Μ. VIVIER Emile WATERLOT Gérard Μ. WERTHEIMER Raymond Μ.

Chimie Physique - Département de Chimie Chimie C.S.U. AMIENS Mécanique des Fluides Mathématiques Géologie C.S.U. AMIENS Chimie Minérale Appliquée Chimie Biologique Physique Chimie SAINT-QUENTIN Mathématiques Physique Mathématiques Calcul Numérique Géologie et Minéralogie Chimie Générale Physique Zoologie Mathématiques Physique Théorique Chimie Minérale Appliquée - E.N.S.C.L. Botanique AMIENS Zoologie C.S.U. AMIENS Géologie et Minéralogie Physique Générale.

#### MAITRES DE CONFERENCES.

Μ. ATTELA Marc BELLET Jean Μ. BENABOU Jean Μ. BILLARD Jean Μ. Μ. BOILLET Pierre BUI TRONG LIEU Μ. Μ. CHERRUAULT Yves CHEVALIER Alfred M DERCOURT Jean-Michel Μ. DEVRAINNE Pierre Μ. Mme DIXMIER Suzanne Mme DRAN Raymonde GOUDMAND Pierre Μ. GUILBAULT Pierre Μ. GUILLAUME Jean Μ. Μ. HANGAN (associé) HENRY Lucien Μ. HERZ Jean-Claude Μ. HEYMAN Michel Μ. HUARD DE LA MARRE Pierre M. JOLY Robert Μ. LABLACHE-COMBIER Alain Μ. LACOSTE Louis Μ. LAMBERT Gérard M Μ. LANDAIS Jean Μ. LEHMANN Daniel

Mathématiques Appliquées Physique Mathématiques Physique Physique Mathématiques Mathématiques Mathématiques C.S.U. AMIENS Géologie et Minéralogie Chimie Minérale Mathématiques AMIENS Chimie Appliquée et de la Houille Chimie Physique Département de Biologie et Physiologie Animale Botanique Mathématiques Physique AMIENS Calcul Numérique Physique C.S.U. AMIENS Calcul Numérique Zoologie C.S.U. AMIENS Chimie Générale Botanique Physique SAINT-QUENTIN Chimie Organique Mathématiques

Mme LEHMANN Josiane
M. LOUCHEUX Claude
M. MAES Serge
M. METTETAL Christian
M. MONTEL Marc
M. NGUYEN PHONG CHAU
M. PANET Marius
M. PARSY Fernand
M. SAADA Georges
M. SEGARD Emile
M. TUDO Joseph
M. VAILLANT Jean
M. VIDAL Pierre
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Mathématiques Chimie Physique Zoologie AMIENS Physique C.S.U. VALENCIENNES Mathématiques SAINT-QUENTIN Electromécanique Mathématiques AMIENS Physique Chimie Biologique Chimie Biologique Chimie Minérale Appliquée C.S.U. AMIENS Mathématiques Physique Industrielle Mathématiques.

## 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 ma respectueuse gratitude.

# A MES PARENTS

A MA FEMME

Témoignage d'affection.

Ce travail a été effectué aux laboratoires de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences et de Méthodologie et Mesures Physiques de l'E.N.S.C.L., 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 ses Laboratoires 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 F. MARION, Directeur du C.S.U. d'Amiens a bien voulu faire partie de notre Jury. Nous lui exprimons nos profonds remerciements.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur J.M. LEROY, Chargé de cours à la Faculté des Sciences, Directeur des Etudes de l'E.N.S.C.L. pour toute sa bienveillante et sa constante attention qui nous ont permis de réaliser ce travail.

Monsieur J.E. DUBOIS, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, Directeur de la Direction des Recherches et Moyens d'Essais, nous a fait l'insigne honneur de participer au Jury de cette thèse. Nous le prions de croire à nos sentiments de déférente gratitude et nous le remercions pour l'aide en matériel apportée par la D.R.M.E. Le Colonel DUFFET s'est particulièrement intéressé à notre travail nous lui adressons nos respectueux sentiments.

J'exprime enfin ma sympathie à tous mes camarades et au personnel du Laboratoire pour leur aide amicale.

Des études effectuées au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille, s'intéressent à l'action du sulfure d'hydrogène sur les composés minéraux : il s'agit de réactions, soit de substitution partielle ou totale de l'oxygène par le soufre (1 à 4), soit de réduction à basse température avec formation de composés thermiquement fragiles (5), soit simultanément de réduction et de sulfuration.(6).

La connaissance des systèmes W - 0, W - V - 0, W - U - 0 est devenue un problème d'actualité en raison des applications catalytiques éventuelles. Il apparaît, en effet, très important d'examiner au préalable les phénomènes du point de vue de la connaissance des phases et de leurs structures afin d'apporter une contribution à l'explication des effets constatés en catalyse.

La première partie de ce mémoire est relative à l'étude de l'action du sulfure d'hydrogène sur le trioxyde de tungstène. Les résultats sont très différents de ceux obtenus avec d'autres oxydes supérieurs (5) car le caractère réducteur à basse température du sulfure d'hydrogène est peu marqué vis-à-vis du tungstène VI.

Ces informations ont permis d'aborder l'étude du système W - V - 0pour lequel nous avons plus particulièrement orienté notre travail vers la réduction des composés mixtes tungstène - vanadium aux degrés d'oxydation supérieurs. La présence de phases nouvelles lors des réactions nous a conduit à envisager leur synthèse en tubes scellés.

Par comparaison, il nous a semblé intéressant d'examiner le système W - U - O pour lequel aucune étude systématique n'est signalée. L'action du sulfure d'hydrogène sur les composés supérieurs conduit directement à un mélange d'oxydes et de sulfures. Nous avons alors envisagé les diverses possibilités d'interaction des oxydes d'uranium et de tungstène en nous limitant toutefois aux degrés d'oxydation IV et VI du tungstène et IV, V et VI de l'uranium. - 2 -

Les résultats et les conclusions de nos expériences sont rassemblés dans les chapitres suivants :

CHAPITRE I : Techniques expérimentales et méthodes analytiques.

- CHAPITRE II : Le système W O - Action du sulfure d'hydrogène sur WO<sub>3</sub>.
  - Action de l'hydrogène naissant sur WO<sub>2</sub>.

- Etude et propriétés des phases.

- CHAPITRE III : Le système W V O.
  - Réduction par le sulfure d'hydrogène, étude cristallographique des phases isolées.
  - Réduction par l'hydrogène : mise en évidence de deux nouvelles phases.

CHAPITRE IV : Le système W - U - O à divers degrés d'oxydation.

$- U_{VI} - W_{VI}$	soit le système	$00_3 - 00_3$
- U <sub>VI</sub> - W <sub>IV</sub>	soit le système	$\text{UO}_3$ - $\text{WO}_2$
- U <sub>IV</sub> - W <sub>VI</sub>	soit le système	$uo_2 - wo_3$
- U <sub>IV</sub> - W <sub>IV</sub>	soit le système	$UO_2 - WO_2$
$-(U_{1V} + U_{V1}) - W_{V1}$	soit le système	$(UO_2 + UO_3) - WO_3$

#### Laboratoires de :

Méthodologie et Mesures PhysiquesChimie Minérale AppliquéeEcole Nationale Supérieure de Chimie deFaculté des SciencesLille.Lille.

#### - CHAPITRE I -

# TECHNIQUES EXPERIMENTALES

# ЕТ

# METHODES ANALYTIQUES

#### TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Les réactions étant du type solide-solide ou solide-gaz, les techniques générales employées sont la thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle et les mesures magnétiques. L'analyse chimique permet de déterminer la composition des phases dont la nature est identifiée par diffraction X.

#### I - LA THERMOGRAVIMETRIE.

Cette technique est bien connue : on mesure les variations de poids de la substance à analyser en fonction du temps ou de la température de l'échantillon.

Il est nécessaire d'utiliser de faibles épaisseurs de produit finement broyé. La forme du creuset, l'allure du chauffage et la vitesse de renouvellement de l'atmosphère gazeuse au contact de l'échantillon doivent être soigneusement contrôlées.

Les types d'appareils utilisés pour cette étude sont :

- La thermobalance A.D.A.M.E.L. à enregistrement graphique pour l'étude des oxydations et des réductions.

- La thermobalance à ressort, type MAC BAIN, pour les réactions sous sulfure d'hydrogène.

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

Le maximum de sensibilité obtenu est de 2 mg. par cm. Les vitesses de chauffe varient entre 60 et 150°/h. Le contact du couple thermoélectrique avec le fond du creuset de silice contenant la substance, assure une bonne connaissance de la température de l'échantillon.

#### 2. Thermobalance à ressort.

Elle permet d'opérer sous atmosphère corrosive. On remplace dans le type MAC BAIN la spirale par un ressort en acier inoxydable. Un dispositif optique permet l'enregistrement des variations du poids en fonction du temps à l'aide d'un suiveur de spot SEFRAM (7). Un four A.D.A.M.E.L. assure une montée linéaire en température.

L'inconvénient majeur de cette thermobalance est l'oscillation du ressort, ce qui se traduit par une imprécision sur la courbe de variation de poids. Il faut noter un dépôt de soufre sur le ressort et sur les tiges de suspension, ce qui nécessite une correction au moyen d'une courbe "à blanc".

#### II - L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

Les propriétés thermiques de la substance à analyser sont comparées à celles du composé inerte qui est de l'alumine calcinée à 1300°C. En prenant un rapport des masses en raison inverse de celui des chaleurs spécifiques, on évite une dérive de la ligne de base.

Le premier essai est effectué avec une vitesse de chauffe rapide (600 à 900°/h). La variation de  $\Delta$ T est alors brutale et se traduit par un pic. Pour préciser la température du phénomène une vitesse de chauffe plus lente est utilisée.

La cellule de mesure réalisée entièrement au laboratoire est constituée de couples en fils A.T.E. - B.T.E.  $5/10^{\circ}$  des aciéries d'Imphy.

La régulation du four est assurée par un couple Pt - Pt rhodié, qui fournit sa tension à un régulateur ELNIK, type Rez, en liaison avec un asservisseur électronique du type R F 4. La vitesse de chauffe est assurée par un programmateur.

Les courbes  $\Delta$  T et T en fonction du temps sont obtenues directement par deux enregistreurs à méthodes de compensation.

- 5 -

#### III - ETUDES STATIQUES.

Les études statiques permettent de travailler sur de grandes quantités de produits. La figure 1 représente le schéma de l'appareil. Suivant la position des robinets  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ; on peut effectuer :

- Une purge de l'appareil. Le vide est contrôlé par un manomètre à mercure.
- L'établissement du courant gazeux dans le tube.
- Le refroidissement rapide du tube laboratoire par son retrait du four.

La réduction est étudiée à température constante, par pesées successives en fonction du temps de chauffage.

#### IV - PURIFICATION DES GAZ.

Le sulfure d'hydrogène est séché par passage à travers une colonne de sulfure d'aluminium. L'hydrogène et l'oxygène sont déshydratés par passage sur du chlorure de calcium et de l'anhydride phosphorique. L'hydrogène est désoxygéné sur cuivre activé chauffé vers 180°C.

V - ETUDE AUX RAYONS X.

Le générateur de rayons X est un Kristalloflex 4 Siémens avec anticathode de cuivre. Les diagrammes de produits, finement broyés au mortier d'agate, sont obtenus à l'aide d'une chambre NONIUS, le monochromateur isolant la raie K  $\propto_1$  du cuivre (  $\lambda = 1,5406$  Å). L'échantillon est placé sur une plaquette entre deux bandes de ruban adhésif.

- 6 -



#### VI - MESURES MAGNETIQUES.

L'appareil consiste en un électro-aimant BEAUDOUIN 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 <u>+</u> 0,05 mg permet une mesure de la force exercée par le champ magnétique sur la substance. La méthode expérimentale utilisée est celle de FARADAY.

#### VII - SPECTROGRAPHIE INFRA-ROUGE.

L'appareil est un spectrographe à réseaux BECKMAN I.R. 8 à double faisceau. L'échantillon est mélangé à KBr de qualité spectroscopique puis pressé à 250 kg/cm<sup>2</sup>. L'épaisseur de la pastille est toujours inférieure à 1 mm. Cette méthode du pastillage s'est avérée préférable à la mise en suspension dans les huiles.

#### VIII - RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE.

Nous remercions bien vivement la Compagnie VARIAN pour les diverses études de R.M.N. qu'elle a bien voulu effectuer sur nos composés.

# METHODES ANALYTIQUES.

#### DOSAGE DU TUNGSTENE.

Le tungstène est dosé par oxydation de l'échantillon en anhydride tungstique. On opère à la température de 700°C pour obtenir un oxyde stoechiométrique (8 et 9).

#### DOSAGE DU SOUFRE.

#### - par le sulfate de baryum.

Le soufre est oxydé à l'état de sulfate par le mélange brome acide nitrique fumant. On chasse l'excès de brome par chauffage et l'on déplace l'acide nitrique par l'acide chlorhydrique. L'évaporation est conduite presque à sec. On précipite le sulfate par une solution à 5 % de chlorure de baryum. Le précipité est abandonné une dizaine d'heures à 30 - 40°C pour laisser grossir les grains.

Le précipité, filtré et lavé à l'eau bouillante est calciné vers 700°C.

#### - par le rhodizonate de sodium.

Le rhodizonate de sodium en présence d'ions  $Ba^{2+}$  donne un précipité rouge en milieu neutre ou peu acide. La précipitation du sulfate de baryum par le chlorure de baryum se fait en milieu hydro-alcoolique. La fin de précipitation est indiquée par une coloration rouge due à l'excès d'ions  $Ba^{2+}$ .

 réactif : mélange intime de 20 g de chlorure d'ammonium à 0,1 g de rhodizonate de sodium.

- solution de chlorure de baryum à 1 %.

- nitrate d'argent : 2 %.

- 9 -

Mode opératoire : Neutraliser la solution juste à décoloration par la phénolphtaléine. Amener à 25 ml, ajouter un volume égal d'alcool et 0,1 g de réactif et laisser dissoudre. Titrer par BaCl<sub>2</sub> en agitant énergiquement. Ajouter 2 à 3 ml AgNO<sub>3</sub> et titrer jusqu'à apparition de la couleur rose rendue visible par adsorption du composé rouge sur le chlorure d'argent formé.

Cette méthode est sensible mais s'est révélée peu précise.

### CHAPITRE II

LE SYSTEME : W-O

LE SYSTEME TUNGSTENE - OXYGENE.

Le système tungstène - oxygène a fait l'objet de nombreuses études ces dernières années. En 1943 deux phases étaient connues :  $WO_3$  jaune et  $WO_2$  brun.

L'existence d'un seul oxyde entre WO<sub>3</sub> et WO<sub>2</sub> fut ensuite admise : WHOLER (10 et 11) proposait  $W_2O_5$ , VAN LIEMPT (12), TARJAN (13) et FLASCH (14):  $W_4O_{11}$ , SCHENCK et RABES (15)  $W_3O_8$ .

En 1944 HAGG et MAGNELI (16) identifient par cristallographie deux nouvelles phases  $WO_{2,90}$  annoncée par GLEMSER et SAUER (8) en 1943 et  $WO_{2,72}$ . Ils suggèrent l'existence d'une série de formule  $W_{x}O_{3x-2}$ , x ayant les valeurs 20 et 18 pour ces deux oxydes.

En 1951 GLEMSER et NAUMANN (17) préparent trois composés caractérisés par leur spectre X, qu'ils formulent :  $H_{0,1}W_3 - H_{0,33}W_3 - H_{0,5}W_3$  ou  $W_{2,95}$ , 0,05  $H_2O - W_{2,82}$ , 0,17  $H_2O - W_{2,72}$ , 0,25  $H_2O$ .

En 1965 ACKERMANN et GEBERT (9) mettent en évidence par diffraction X WO<sub>2.98</sub> et deux formes basse et haute température de l'oxyde WO<sub>2.96</sub>.

Récemment P. GADO (18), reprenant l'étude de WO<sub>2,96</sub>, définit une nouvelle phase WO<sub>2,95</sub>. Il classe ces deux oxydes dans la série de MAGNELI  $W_x O_{3x-2}$ , soit  $W_{50} O_{148}$  et  $W_{40} O_{118}$ .

De tous ces travaux il ressort deux faits essentiels :

- dans le domaine étroit  $WO_{3,00} - WO_{2,90}$  on connaît actuellement trois oxydes bien définié :  $WO_{2,98}$ ,  $WO_{2,96}^{\circ}$  et  $WO_{2,95}^{\circ}$ .

- F. MARION et coll. (19 et 20) ainsi que G. PERACHON (21) préparent les oxydes  $WO_{2,90}$ ,  $WO_{2,72}$  et  $WO_2$  par action du mélange hydrogène - vapeur d'eau sur  $WO_3$ , L. Cl.DUFOUR (22) les obtient par réduction à l'hydrogène.

Les autres phases sont obtenues à partir des mélanges  $W_{\alpha} - WO_3$ ou  $WO_3$  + oxydes inférieurs par synthèse sous vide poussé ( $10^{-6}$  mm de mercure) à des températures comprises entre 1000 et 1300°C (9 et 18).

Nous nous sommes denc propesés d'étudier la réduction de WO<sub>3</sub> par le sulfure d'hydrogène. Un travail préliminaire, au moyen d'une chambre de diffraction X à haute température, a permis de suivre l'évolution de la structure de WO<sub>3</sub> afin de posséder des éléments de comparaison avec les spectres X obtenus au cours des expériences ultérieures.

# ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE A HAUTE TEMPERATURE DE LA PHASE WO.

La structure de WO<sub>3</sub> étant très proche du type idéal ReO<sub>3</sub>, de nombreux chercheurs l'ont étudiée et elle fut longtemps controversée. On l'a décrite comme orthorhombique, monoclinique et même triclinique. Une étude approfondie de MAGNELI (23), d'ailleurs confirmée par ANDERSSON (24), indique une maille monoclinique de paramètres :

$$8 = 3,835$$
 Å  $7 = 60^{\circ}$ 

pour la température de 25°C.

D'autres travaux portent sur la variation de l'arrangement des atomes dans la maille de WO<sub>3</sub> en fonction de la température.

En 1951 WYAERT et FOEX (25) montrent par mesures dilatométriques que WO<sub>3</sub> prend la structure orthorhombique vers 300°C. L'existence de cette transformation réversible est confirmée par diffraction X à haute température par J.A. PERRI et BANKS (26) qui remarquent que WO<sub>3</sub> devient quadratique vers 730°C. Les travaux de KEHL (27) donnent la structure complète de cette phase tétragonale. Les phases suivantes ont été identifiées (28) :



On observe donc une augmentation de la symétrie de la maille en fonction de la température. Nous avons vérifié le passage par les formes orthorhombique et quadratique. Les paramètres trouvés à 800°C sont sensiblement identiques à ceux proposés par KEHL (27) :

 $a = 5,25 \stackrel{\circ}{A} \qquad b = 3,91 \stackrel{\circ}{A}$ 

# ACTION DU SULFURE D'HYDROGENE SUR L'OXYDE WO, PULVERULENT A BASSE TEMPERATURE.

Les essais sont effectués à température constante.

L'anhydride tungstique utilisé est celui du commerce à 99,9 %.

On opère par pesées discontinues en fonction du temps de passage du sulfure d'hydrogène sur l'échantillon. Les résultats sont rassemblés dans le tableau N° I.

#### - 15 -

#### TABLEAU N° I.

T (en °C)	Masse de WO <sub>3</sub> (en mg)	Temps de passage de H <sub>2</sub> S (en heure)	Phases aux rayons X
	50	10	wo <sub>3</sub> + H <sub>0,1</sub> wo <sub>3</sub>
80	50	20	<sup>H</sup> O, 1 <sup>WO</sup> 3
80	400	20	$WO_3 + H_{0,1}WO_3$
		40	<sup>H</sup> O, 1 <sup>WO</sup> 3
	50	5	WO <sub>3</sub> + H <sub>0,1</sub> WO <sub>3</sub>
200		10	<sup>H</sup> O, 1 <sup>WO</sup> 3
200	400	10	$WO_3 + H_{0,1}WO_3$
		20	<sup>H</sup> O,1 <sup>WO</sup> 3

Pour des températures comprises entre 60 et 240°C, le sulfure d'hydrogène réagit avec l'anhydride tungstique pour donner un composé bleuvert très foncé dont le spectre X est pratiquement identique à celui attribué par KEHL (27) à la phase quadratique de WO<sub>3</sub>, et à celui de GLEMSER et NAUMANN (17) pour le composé de formule  $H_{0,1}WO_3$  ou  $WO_{2,95}$ , 0,05  $H_2O$ .

La présence de soufre dans le composé est vérifiée par oxydation en ions sulfates et précipitation au sulfate de baryum. Le faible pourcentage de soufre absorbé (1 à 2 %) rend imprécis le dosage du fait de la formation d'anhydride tungstique pulvérulent et difficilement filtrable.

Le lavage au sulfure de carbone, dans un soxhlet, ne permet pas d'éliminer complètement ce soufre absorbé.

- 16 -

ETUDE DE CETTE PHASE PREPAREE SOUS H2S.

Par mesures précises, à l'aide d'une balance CAHN, des gains de poids sous sulfure d'hydrogène et des pertes de poids par oxydation du composé, nous avons déterminé une formule globale :  $WO_3$ , 0,05 S. Vu la marge d'erreur il était donc possible d'envisager les composés suivants :

Le spectre Infra-rouge de WO $_3$  présente deux bandes d'absorption à 750 et 810 cm<sup>-1</sup> (courbe 1 de la figure n° 2).

Ces deux bandes se retrouvent un peu atténuées dans le spectre des composés obtenus par l'action du sulfure d'hydrogène sur WO $_3$  (courbe 2 de la figure n° 2).



Les absorptions caractéristiques des groupements S H ou de la molécule H<sub>2</sub>S n'apparaissent pas. Cependant étant donné le faible pourcentage de soufre (1 %) ces bandes peuvent demeurer invisibles dans les conditions opératoires envisagées. Nous ne pouvons donc opter pour l'une des formes écrites ci-dessus.

Les études de R.M.N. effectuées sur ce composé par la Compagnie VARIAN ne justifient pas les deux premières écritures. Nous pensons donc qu'il s'agit de la phase  $H_{0,1}W_{0,3}$  ayant absorbé au cours de la réaction du soufre inexpugnable au sulfure de carbone. Il nous semble impossible d'obtenir cette phase pure et nous l'expliquerons au cours de l'étude de ses propriétés chimiques.

Le sulfure d'hydrogène serait décomposé en hydrogène naissant et soufre qui s'absorbe sur le composé formé au cours de la réaction. Cette décomposition à basse température du sulfure d'hydrogène s'explique par l'action catalytique de certains oxydes de métaux de transition.

# SPECTRE DE DIFFRACTION X ET STRUCTURE DE HO, 1 WO3.

Les clichés de poudre sont obtenus à l'aide d'une chambre NONIUS équipée d'un monochromateur à lame de quartz courbe qui isole la raie  $K_{\bowtie_1}$  du cuivre.

Les distances interréticulaires sont mesurées directement sur le cliché par comparaison avec celles de l'aluminium pris comme élément de référence. Une table nous donne les valeurs correspondantes de d.

Les intensités des raies ont été calculées à l'aide de diffractogrammes obtenus au microdensitomètre.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau N° II.

Le cliché de poudre étant simple on a pu déterminer le système. La maille est quadratique avec comme paramètres :

> $a = 5,207 \text{ Å} \pm 0,002 \text{ Å}$  $c = 3,869 \text{ Å} \pm 0,002 \text{ Å}$

- 18 -

GLEMSER (17) avait donné pour sa phase une symétrie orthorhombique de paramètres :

a = 7,247 Å  $\pm$  0,006 Å b = 7,502 Å  $\pm$  0,006 Å c = 3,804 Å  $\pm$  0,006 Å

Comme l'indique le tableau N° III, nos résultats sont en bonne concordance avec ceux obtenus pour la forme quadratique de WO<sub>3</sub> et pour les bronzes de tungstène du type M<sub>x</sub> WO<sub>3</sub>.

Tableau N° III

	a	с	c/a
<sup>H</sup> 0,1 <sup>WO</sup> 3	5,207	3,869	0,743
770°C (KEHL)	5,250	3,915	0,745
WO <sub>3</sub> 735°C (UEDA)	5,26	3,88	0,737
Li <sub>x</sub> WO <sub>3</sub> x <b>∢</b> 3 (MAGNELI)	5,14	3,80	0,739
Na <sub>O,1</sub> WO <sub>3</sub> (MAGNELI)	5,248	3,895	0,742

Nous avons envisagé la détermination du groupe spatial. Il existe une seule condition d'extinction pour les réflexions h k 0 : h + k = 2 n. La maille est donc primitive et les groupes spatiaux possibles sont, d'après les Tables Internationales : P 4/ mmm ou P 4/n

Tableau N° II.

θ	d	d (Kehl) WO <sub>3</sub> 770°C	1/d <sup>2</sup> mesuré	1/d <sup>2</sup> calculé	hkl	I/I <sub>o</sub>
11,47	3,87	3,90	0,0668	0,0668	001	50
12,05	3,68	3,70	0,0738	0,0738	110	100
14,35	3,10	3,16	0,1041	0,1037	101	40
16,77	2,66	2,70	0,1413	0,1406	111	75
17,70	2,60	2,63	0,1475	0,1475	200	55
20,85	2,16	2,18	0,2135	0,2143	201	40
22,70	1,985	2,01	0,2512	0,2512	2 1 1	25
23,47	1,993	1,95	0,2676	0,2672	002	15
24,72	1,841	1,86	0,2951	0,2951	220	30
25,01	1,812	1,84	0,3046	0,3041	102	20
26,72	1,712	1,73	0,3413	0,3410	1 1 2	20
27,60	1,662	1,68	0,3620	0,3618	221	30
27,90	1,645	1,66	0,3695	0,3688	310	40
29,07	1,584	1,60	0,3986	0,3987	301	10
29,72	1,553	1,57	0,4146	0,4147	202	15
30,55	1,515	1,53	0,4357	0,4356	311	40
31,17	1,488	1,50	0,4517	0,4516	212	30
34,67	1,353	1,37	0,5464	0,5462	321	10
35,30	1,332	1,35	0,5637	0,5622	2 2 2	10
36,25	1,302	1,32	0,5900	0,5901	400	15
36,65	1,290	1,30	0,6010	0,6012	003	10
37,95	1,252	1,26	0,6382	0,6381	103	25

Diagramme de diffraction X de  $H_{0,1}W_3$ 

# ACTION MODEREE DE L'HYDROGENE NAISSANT SUR L'OXYDE WO, PULVERULENT.

L'action modérée de l'hydrogène naissant sur l'anhydride tungstique a été entreprise à température ambiante. La réaction effectuée par addition d'acide chlorhydrique dilué à un mélange WO<sub>3</sub> - poudre de zinc, conduit à la formation d'un composé bleu dont le spectre X est identique à celui de la phase H<sub>0.1</sub>WO<sub>3</sub> préparée par action du sulfure d'hydrogène sur WO<sub>3</sub>.

A l'air, l'apparition rapide de points jaunes prouve une oxydation facile en  $WO_3$ . Le produit bleu est donc conservé en tube scellé sous vide et analysé sous atmosphère inerte.

Ces résultats sont en accord avec les travaux de GLEMSER et NAUMANN (17) sur lesquels nous reviendrons dans la partie suivante.

# PROPRIETES CHIMIQUES DE LA PHASE HO, 1 WO3.

#### Dismutation.

Il nous a semblé préférable d'effectuer cette étude sur la phase  $H_{0,1}^{WO}$  obtenue par action de l'hydrogène naissant sur le trioxyde de tungstène. En effet le soufre absorbé, dans le cas de la préparation en atmosphère d'hydrogène sulfuré, réagit à haute température sur les oxydes de tungstène avec formation du sulfure WS<sub>2</sub> ce qui modifie le rapport tungstène / oxygène.

La phase  $H_{0,1}W_{3}$  est stable sous vide jusqu'à 500°C. Entre 500 et 1100°C  $H_{0,1}W_{3}$  se dismute en  $W_{2,90}$ ,  $W_{3}$  et  $H_{2}O$  vapeur. Pour des températures supérieures à 1200°C il y a formation de cristaux en forme d'aiguilles bleu-noir, leur spectre de diffraction X est identique à celui attribué par ACKERMANN et GEBERT (9) à  $W_{2,96}$  phase  $\beta$ . Les réactions peuvent être représentées par le schéma ci-dessous :

 $\begin{array}{c} 2 \quad H_{0,1} WO_{3} \end{array} \xrightarrow{T > 500^{\circ}C} WO_{3} + WO_{2,90} \\ + \quad 0,1 \quad H_{2}O \text{ vapeur} \end{array} \xrightarrow{T > 1200^{\circ}C} 2 WO_{2,96} \xrightarrow{+} x \text{ phase } /3 \\ + \quad 0,1 \quad H_{2}O \text{ vapeur} \end{array}$ 

#### Oxydation.

Pour  $H_{0,1}^{WO}$  obtenu par action du sulfure d'hydrogène, l'oxydation en WO<sub>3</sub> est lente, elle est décelable aux rayons X après huit jours d'exposition à l'atmosphère ambiante.

L'oxydation à température croissante de  $80^{\circ}$ /h donne entre 220 et 240°C l'oxyde WO<sub>3</sub>. Il est nécessaire de prolonger le chauffage jusque 700°C pour obtenir le trioxyde stoechiométrique.

#### Réduction.

- par l'hydrogène.

La figure n° 3 représente la courbe obtenue pour une vitesse de chauffe de 80°/h. La réaction débute vers 100°C par une élimination progressive du soufre absorbé. Le palier BC entre 250 et 320°C correspond à la formation de l'oxyde WO<sub>2,90</sub> caractérisé par son spectre X.

Cependant la purification de la phase H<sub>0,1</sub><sup>WO</sup> ne peut être entreprise par cette méthode car le départ du soufre s'opère simultanément avec la réduction de H<sub>0.1</sub><sup>WO</sup> en oxyde inférieur WO<sub>2.90</sub>.

La réaction se poursuit jusqu'au terme final qui est le tungstène métallique par l'intermédiaire,vers 400°C, de l'oxyde WO<sub>2,72</sub> (palier DE). Ces résultats sont en bon accord avec les travaux antérieurs (21) qui signalent le passage direct de WO<sub>2,72</sub> en tungstène sans formation intermédiaire de la phase WO<sub>2</sub> dans les conditions opératoires.

### - par le sulfure d'hydrogène.

Pour des températures supérieures à 250°C le sulfure d'hydrogène réagit sur la phase  $H_{0,1}^{WO_3}$  pour aboutir, sans intermédiaire visible à un composé noir que les analyses chimiques et cristallographiques identifient à la phase WS<sub>2</sub>. La réduction est complète dès 330°C et s'effectue rapidement. Il faut noter que dans ce domaine de températures relativement peu élevées ce sont des sulfures plus riches en soufre que WS<sub>2</sub> stoechiométrique qui se forment.





Le sulfure d'hydrogène réagit à la fois comme réducteur, abaissement au degré d'oxydation pour le tungstène, et comme sulfurant.

- par l'hydrogène naissant.

L'action de l'hydrogène naissant sur la phase  $H_{0,1}^{WO}$  conduit à un composé bleu foncé déjà signalé par GLEMSER et NAUMANN (17) comme étant un bronze de formule  $H_{0,33}^{WO}$ . Il semble que ce produit soit le même que celui obtenu par EBERT et FLASCH (14) qui lui attribuaient la formule  $W_4^{O}_{10}^{(OH)}_2$ .

En prolongeant la réduction nous n'avons pas obtenu le composé H<sub>0,5</sub> WO que GLEMSER avait décrit comme terme final et idéal puisque de maille cubique et de paramètre a = 3,755 Å.

Le tableau n° IV rassemble les diverses données du spectre X de  $H_{0,33}^{WO}$  3.

Le tableau n° V permet la comparaison des résultats de GLEMSER et d'EBERT et FLASCH avec les nôtres.

Tableau N V.	

	a en Å	c en Å	
GLEMSER	3,751	3,796	a/c = 0,988
EBERT et FLASCH	3,79	3,74	c/a = 0,98(6)
<sup>н</sup> о,33 <sup>WO</sup> 3	3,777	3,730	c/a = 0,987.

Le cliché de poudre de  $H_{0,33}^{WO_3}$ s'indexe facilement dans le système quadratique de paramètres :

a = 3,777 Å 
$$\stackrel{+}{=}$$
 0,002 Å  
c = 3,730 Å  $\stackrel{+}{=}$  0,002 Å

- 23 -

- 24 -

Quelques raies sont faiblement dédoublées, surtout les deux premières, ce qui permet d'expliquer l'inversion des valeurs des paramètres a et c données par GLEMSER (17).

Aucune condition d'extinction n'existe pour les différentes réflexions. Les groupes spatiaux possibles d'après les Tables Internationales sont :

P 4, P 4, P 4/m, P 422, P 4mm, P 42m, P 4m2, P 4/mmm.

En résumé de ce chapitre, l'action du sulfure d'hydrogène et de l'hydrogène naissant sur le trioxyde de tungstène a donné des résultats très différents de ceux obtenus pas les réducteurs classiques que sont l'hydrogène, l'oxyde de carbone ou le mélange hydrogène - vapeur d'eau. Il ne s'agit pas de réduction avec passage par les oxydes tels que  $WO_{2,90}$ ,  $WO_{2,72}$ ou  $WO_2$ , mais d'insertion d'hydrogène naissant avec formation d'une phase type bronze de tungstène.

La similitude entre l'action de la température, du sulfure d'hydrogène, de l'hydrogène naissant et de certains métaux comme le lithium et le sodium, sur le trioxyde de tungstène est certaine. En effet le réseau de  $WO_3$  semble se garder et tendre vers une structure de plus en plus simple du type  $ReO_2$  (tableau N° VI). Tableau N° IV.

	1	_	2	2	1	<u> </u>
		d	1/d	1/d		
	α	Glemser	mesuré	calculé	hkl	
11,77	3,774	3.79	0,0702	0,0701	100	100
11,92	3,727		0,0719	0,0719	001	70
16,75	2,672	2.69	0,1399	0,1402	110	70
16,87	2,653	-,	0,1420	0,1419	101	80
20,76	2,172	2,19	0,2118	0,2121	1 1 1	50
24,07	1,888	1,91	0,2805	0,2804	200	40
24,37	1,866	1,87	0,2871	0,2872	002	25
27,16	1,687	1.69	0.3513	0,3505	210	65
	,	_,	-,	0,3522	201	00
27,40	1,673	1,68	0,3570	0,3573	102	45
30,04	1,538	1.55	0,4223	0,4223	211	40
30,24	1,529	_,	0,4275	0,4274	112	25
35,22	1,335	1.34	0,5608	0,5608	220	15
35,46	1,327	,	0,5675	0,5676	202	25
37,71	1,259	1.26	0,6309	0,6309	300	30
37,78	1,257		0,6327	0,6327	221	25

Diagramme de diffraction X de  $H_{0,33}W_{3}$ .





- 26 -

# - CHAPITRE III-

# LE SYSTEME : W-V-O

Le système W - V - O a été peu étudié contrairement au système Mo - V - O (29 à 32). Si la phase MoV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> est connue, par contre WV<sub>2</sub>O<sub>8</sub> semble ne pas exister. FREUNDLICH (33) constatant cette non réactivité entre le mélange stoechiométrique WO<sub>3</sub> - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, s'intéressa aux compositions présentant un déficit en.oxygène du type WV<sub>2</sub>O<sub>8-x</sub> (O  $\leq x \leq 2$ ) comme il l'avait fait pour le système Mo - V - O (32). Il isola deux phases, l'une quadratique (I) et l'autre monoclinique (II) dont l'existence est fonction de x et de la température de formation suivant le schéma ci-dessous.

Aucune étude de la réduction de ces phases n'ayant été entreprise, nous sommes partis d'une composition fixe  $WV_2O_{7,5}$  préparée suivant la méthode préconisée par FREUNDLICH :

$$xW + (3-x)WO_3 + 3V_2O_5 \longrightarrow 3WV_2O_{8-x}$$

x = 0,5  $0,5 W + 2,5 WO_3 + 3 V_2O_5 \xrightarrow{750 \circ C}$  phase quadratique I 900 \circ C phase monoclinique II
### REDUCTION PAR LE SULFURE D'HYDROGENE.

A température constante nous notons, par pesées discontinues, les variations de poids de l'échantillon sous atmosphère de sulfure d'hydrogène. La courbe de la figure n° 4 représente les gains de poids maximums pour diverses températures. Dès 100°C la courbe s'infléchit, le dosage au sulfate de baryum permet de déterminer le pourcentage de soufre, la perte d'oxygène est calculée par différence. L'analyse radiocristallographique révèle la présence du sulfure de tungstène WS<sub>2</sub> dès 390°C. Les sulfures V<sub>2</sub>S<sub>3</sub> et V<sub>3</sub>S<sub>4</sub> apparaissent respectivement vers 550 et 680°C.

Les dosages confirment un net excès de soufre par rapport aux phases identifiées par diffraction X. Le tableau n° VII rassemble les diverses analyses chimiques.

T (en °C)	Phases (Rayons X)	Gain théorique %	Gain réel %	Excès S %
600	$WS_2 + V_2S_3$	9,85	14,2	4,35
650	$WS_2 + V_2S_3$	9,85	14,4	4,55
700	$ws_2 + v_2s_3 + v_3s_4$		14,0	
760	$ws_2 + v_3s_4$	8,70	12,8	4,10

### Tableau N° VII

La figure n° 5 schématise la stabilité de ces phases en présence de sulfure d'hydrogène.

Il faut également noter que de 100 à  $450^{\circ}$ C les clichés R X de poudre présentent une variation régulière des distances interréticulaires d de la phase I. Le tableau n° VIII rassemble les résultats des variations des paramètres a et c en fonction de la température. Les courbes des figures n° 6 et 7 représentent respectivement les variations des paramètres a et c

- 29 -

- 30 -

# Tableau $\dot{N}^{\circ}$ VIII

## Raie 440

T (en °C)	4 O	d	d <sup>2</sup>	$a^2 = 32 d^2$	а
20	51,6 52,0	34,4 34,2	11,88 11,69	380,25 374,27	19,50 19,34
230 340 400 430 455	51,85 51,25 51,15 51,05 50,95	34,33 34,73 34,8 34,8 34,8 34,93	11,785 12,061 12,110 12,152 12,201	377,12 385,95 387,52 388,86 390,43	19,42 19,64 19,68 19,72 19,76

Raie OO2

T (en °C)	4 Θ	d	d <sup>2</sup>	$c^2 = 4 d^2$	С
20	97,7	1,86	3,47	13,88	3,70
	98,6	1,84	3,38	13,52	3,677
230	98,2	1,85	3,42	13,68	3,699
340	97,1	1,87	3,49	13,96	3,735
400	96,7	1,88	3,52	14,08	3,752
430	96,4	1,88	3,55	14,21	3,770
455	96,3	1,88	3,56	14,26	3,775



.







Figure n° 7 - Variation du paramètre c de la maille de  $WV_2O_7, 5$ .



Variation du paramètre c en fonction de a de la phase  $WV_2O_{7,5}$  (I)

.

en fonction de la température. Cette augmentation des paramètres a et c peut être interprétée : soit comme le résultat de l'insertion de soufre excédentaire, soit comme une perte d'oxygène ; cette hypothèse sera envisagée lors de la réduction par l'hydrogène. La phase II moins riche en oxygène qui apparaît faiblement vers 400°C semble prouver qu'il s'agit d'une perte d'oxygène.



Variation de la maille de  $WS_2$  au cours de la sulfuration de  $WV_2O_{7,5}$  (I).

Le disulfure de tungstène  $WS_2$ , préparé par le mélange W + 2 S porté à 1000°C sous vide est bien cristallisé, de couleur métallique, et possède une maille hexagonale de paramètres :

a = 3, 154 Å, c = 12,362 Å référence A.S.T.M.  $n^{\circ} 8 - 237$ .

- 34 -

Quand on prépare  $WS_2$  par action du sulfure d'hydrogène sur le trioxyde de tungstène, son degré de cristallisation et sa couleur sont variables suivant la température de formation. Dans ces conditions le rapport W/S peut être supérieur à 1/2.

Au cours de la sulfuration de  $WV_2O_{7,5}$ , l'analyse des clichés RX de poudre révèle une variation importante des distances interréticulaires de  $WS_2$  alors que d reste constant pour les sulfures de vanadium.

Nous avons choisi trois raies parmi les plus intenses du spectre de WS<sub>2</sub> : les raies OO2, 110 et 112. Elles sont comparées à celles obtenues pour un WS<sub>2</sub> stoechiométrique préparé par action de H<sub>2</sub>S sur WO<sub>3</sub> vers 800°C et à celles relevées dans le fichier A.S.T.M.

Les paramètres a et c de la maille sont calculés à l'aide de la relation :

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} + \frac{1^2}{c^2}$$

on montre ainsi que :

$$1/d^{2}_{110} = \frac{4}{a} \qquad 1/d^{2}_{002} = \frac{4}{c} \qquad 1/d^{2}_{112} = \frac{4}{a} + \frac{4}{c^{2}}$$
  
Soit :  $1/d^{2}_{110} + 1/d^{2}_{002} = 1/d^{2}_{112}$ 

Le tableau IX permet de vérifier sur la raie 112 les résultats des mesures effectuées sur les raies 002 et 110 .

L'augmentation du paramètre a et la diminution du paramètre c semblent indiquer que l'insertion de soufre se fait de préférence dans les hexagones que dans les plans situés entre deux couches successives.

- 36 -

# Tableau N $^{\circ}$ IX

Raie OO2			R	aie 110	)	
Phases	4 <b>0</b>	d	c = 2 d	4 <b>θ</b>	d	a = 2 d
WS <sub>2</sub> obtenu par H <sub>2</sub> S sur WO <sub>3</sub> (800°C)	28,4	6,23	12,46	117,4	1,57	3,14
WS <sub>2</sub> A.S.T.M.	28,6	6,18	12,36	116,8	1,57 (8)	3,15 (6)
495°C ₩S	29,25	6,051	12,102	116,1	1,58	3,17
610°C	29,6	5,98	11,96	116,0	1,58	3,17

Raie 112

Phases	4 θ	d	1/d <sup>2</sup> 112	$1/d^{2}_{110} + 1/d^{2}_{002}$
WS obtenu par HS sur WO $_3$ (800°C)	121,5	1,523	0,431	0,431
WS <sub>2</sub> A.S.T.M.	121,0	1,529	0,428	0,427
495 °C	120,5	1,534	0,425	0,425
<sup>wS</sup> 2 610°C	120,8	1,531	0,426	0,428

#### REDUCTION PAR L'HYDROGENE.

- La figure n° 8 représente la courbe de réduction de la phase  $WV_2O_{7,5}$  (I) par l'hydrogène pour une vitesse de chauffe de 50°/h. La complexité de l'évolution du système implique l'étude successive des diverses parties de cette courbe.

- <u>Partie AB</u> : Dès 400°C WV<sub>2</sub>O<sub>7,5</sub> évolue par perte d'oxygène jusque la composition WV<sub>2</sub>O<sub>6,1</sub>. L'examen des clichés X révèle, comme dans le cas de la réduction par le sulfure d'hydrogène, une augmentation des paramètres a et c correspondant à la diminution d'oxygène dans le réseau.

- <u>Partie BC</u> : Vers 620°C l'analyse cristallographique révèle la présence d'une nouvelle phase, l'analyse chimique l'identifie à WV  $_{2}^{0}$ 6-x. Cette phase est pure aux rayons X jusqu'à la composition WV  $_{2}^{0}$ 5 (tableau n° X).

Ce composé WV<sub>2</sub>O<sub>6-x</sub> n'a pu être obtenu par des mélanges en proportions convenables des oxydes de tungstène et de vanadium : ceci s'explique par la faible réactivité de ces oxydes qui se combinent seulement à partir de 800°C, température bien supérieure à la limite de stabilité thermique de WV<sub>2</sub>O<sub>6-x</sub>. La phase WV<sub>2</sub>O<sub>6-x</sub> portée en tube scellé sous vide à des températures supérieures à 800°C donne la solution solide WO<sub>2</sub> dans V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Il faut remarquer dès à présent que la réduction de cette solution solide est très différente de celle de WV<sub>2</sub>O<sub>6-x</sub> car il n'y a pas dans le premier cas de passage par un composé intermédiaire mais transformation directe en V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et W<sub>A</sub>. Ceci est logique si on compare les domaines de température de réduction de la solution solide et de la phase WV<sub>2</sub>O<sub>6-x</sub>. Cette dernière préparée à plus basse température est beaucoup plus réactive.

- <u>Partie CD</u>: Vers 680°C pour une composition globale WV<sub>2</sub>O<sub>4,9</sub> l'analyse cristallographique révèle la présence des phases V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et W<sub>C</sub> mais dans les clichés apparaissent un certain nombre de raies intenses qu'il nous a été impossible d'attribuer à des composés connus des systèmes W - O, V - O ou W - V - O (tableau n° XI). Cette nouvelle phase, que nous appelons A, reste décelable aux rayons X jusqu'à la composition globale WV<sub>2</sub>O<sub>3,7</sub> mais elle est toujours souillée à la fois de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de W<sub>C</sub> ce qui rend son

- 38 -

Tableau N° X.

θ	d	I/I o
12,95	3,44	T.f.
14,48	3,31	F.
18,02	2,49	F.
19,72	2,28	m.
21,02	2,19	f.
22,12	2,04	T.f.
24,27	1,949	T.f.
26,89	1,703	F.
27,7	1,65	T.f.
31,4	1,48	T.f.
		•

Diagramme de diffraction X de  $WV_2O_6$ -×

Tableau N° XI.

θ	d	I/I <sub>o</sub>
19,22	2,34	m.F.
22,00	2 , 06	F.
32,41	1,437	m.F.
38,82	1,228	f.
40,71	1,181	f.

Diagramme de diffraction X de la phase A.



analyse chimique impossible. Nous avons envisagé la synthèse en tube scellé sous vide de ce composé A par divers mélanges d'oxydes de tungstène et de vanadium. Comme pour WV<sub>2</sub>O<sub>6-x</sub> nos expériences ont échoué car la température minimale de réaction entre les oxydes de tungstène et de vanadium est supérieure au domaine de stabilité de cette phase A qui est compris entre 680 et 750°C.

- Partie DE : Pour des températures supérieures à 750°C seules les phases  $V_2O_3$  et  $W_a$  sont stables sous hydrogène.

Le schéma ci-dessous permet de situer lors de la réduction les différentes phases obtenues en fonction de la composition en oxygène.



- CHAPITRE IV -

÷ 2.,

LE SYSTEME W-U-O

ŝ,

:

Nous avons transposé notre étude de la réduction par l'hydrogène ou le sulfure d'hydrogène du système W - O au système ternaire W - U - O. Seules des études en solution avaient été signalées (34 à 36) avant les travaux de KOVBA et TRUNOV (37 à 39) qui isolent par réaction à l'état solide les phases :  $UO_2WO_4$ ,  $U(WO_4)_2$ ,  $U_2WO_8$  et les composés non stoechiométriques du type  $U_{x}WO_3$ ,  $UWO_{5+x}$ .

Le nombre restreint de publications nous a incité à examiner, au préalable, les différents systèmes à divers degrés d'oxydation et en particulier ceux concernant les valences 4 et 6 des éléments tungstène et uranium. Cette étude a été entreprise pour la température de 1000°C suivant le plan ci-dessous :

### PREPARATION DES MELANGES.

L'oxyde WO<sub>3</sub> est le produit R.P. du commerce. WO<sub>2</sub> est obtenu du mélange 2 WO<sub>3</sub> + W porté à 900°C en tube de silice scellé sous vide. En traitant une solution de nitrate d'uranyle par  $H_2O_2$  à 10 %, il se forme du peruranate d'uranyle qui porté vers 400°C sous oxygène puis sous vide donne UO<sub>3</sub> amorphe (40). Par chauffage à 450°C de UO<sub>3</sub> amorphe dans les conditions

données par WHEELER, DELL et WAIT (45) on aboutit à UO $_3 \propto$ . Le dioxyde d'uranium est obtenu par réduction à l'hydrogène de UO $_3 \propto$  vers 1000°C.

Les mélanges des différents oxydes d'uranium et de tungstène sont définis par le rapport :

> x = nombre de moles d'oxyde d'uranium nombre de moles d'(oxyde d'uranium + oxyde de tungstène)

Les différents constituants sont pesés et broyés au mortier d'agate pour obtenir un mélange intime. Les mélanges sont introduits dans des tubes de silice qui sont scellés sous vide puis portés à la température désirée. Après traitement thermique le contenu de chaque tube est analysé par diffraction X. Nous commençons l'étude générale du diagramme en faisant varier x de 0,1 en 0,1, puis nous précisons la composition des différentes phases par des variations très petites de x.

SYSTEME  $UO_3 - WO_3$ .

Lors de l'étude du système UO<sub>3</sub> - WO<sub>3</sub> à 900°C, KOVBA (37 ) avait mis en évidence une seule phase : le tungstate d'uranyle monoclinique UO<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>.

Nous avons constaté, à quelques exceptions près, une attaque importante de la silice par les différents mélanges UO<sub>3</sub> - WO<sub>3</sub>. Ces oxydes étant au degré maximum d'oxydation + 6 il nous a paru préférable d'opérer à l'air dans des capsules de platine.

- 43 -

Les rayons X indiquent la formation préférentielle de UO<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, mais pour les valeurs de x voisines de 0,25 nous avons identifié une nouvelle phase UW<sub>3</sub>O<sub>12</sub>. Pour les valeurs de x supérieures à 0,5 le trioxyde d'uranium en excès se transforme en U<sub>3</sub>O<sub>2</sub>.

# ETUDE DE LA PHASE UW 3012.

Pour la valeur 0,25 du rapport :  $\frac{UO_3}{UO_3 + WO_3}$  la diffraction X révèle l'existence d'une phase nouvelle que l'analyse chimique identifie à  $UW_3O_{12}$ . Le tableau n° XII rassemble les données du spectre X de ce composé. Cette phase a également été identifiée lors de l'oxydation du tungstate uraneux que nous verrons ultérieurement. Le spectre I.R. de ce composé met en évidence les bandes caractéristiques des groupements  $WO_4^{--}$  et  $UO_2^{++}$  et il serait alors possible d'attribuer à ce composé la formule du tritungstate d'uranyle  $UO_2W_3O_{10}$ .

# Réduction par l'hydrogène.

La courbe de la figure n° 9 représente la variation de masse de  $UO_2 W_3 O_{10}$  au cours de la réduction sous hydrogène. La réaction s'effectue sans intermédiaire stable entre 580 et 700°C, et aboutit aux phases  $UO_{2+x}$  et W  $\propto$ 

# LE TUNGSTATE D'URANYLE : UO2W04.

Les données cristallographiques reportées pour  $UO_2WO_4$  sont quelque peu contradictoires. DUNN (41) propose une structure cubique avec pour paramètre : a = 10,70 Å. Les études de JUENKE et BARTRAM (42) indiquent une symétrie monoclinique d'un type identique à celle trouvée par KOVBA. Pour notre part nous n'avons jamais aperçu la phase cubique signalée par DUNN.

Tableau N° XII.

	θ	d	I/I o	θ	đ	I/I o
·····	4,60	9,55	T.f.	18,10	2 , 48	m.F.
	6,12	7,22	f.	18,31	2,45	F.
	6,51	6,79	f.	19,50	2,31	f.
	6,87	6,43	f.	19,69	2,29	f.
	7,29	6,07	f.	20,77	2,17	f.
	8,34	5,31	m.F.	23,29	1,948	m.F.
	8,65	5,11	f.	24,44	1,844	m.F.
	10,84	4,09	m.F.	25,15	1,812	m.F.
	11,05	4,02	f.	27,50	1,668	m.F.
	11,40	3,90	F.	27,69	1,657	m.F.
	13,87	3,21	m.F.	27,96	1,642	m.F.
	14,12	3,16	m.F.	28,69	1,506	m.
	14,32	3,11	f.	29,21	1,578	m.F.
	14,72	3,03	f.	30,58	1,514	f.
	15,99	2,80	f.	31,24	1,485	m.
	16,27	2,75	f.	31,80	1,462	m.F.
	16,90	2,65	f.	35,12	1,338	m.
	17,04	2,63	f.	35,50	1,326	m.
					ł	

Diagramme de diffraction X de  $UO_2W_3O_{10}$ .

- 46 -

## Préparations.

- Le mélange UO<sub>3</sub> - WO<sub>3</sub> est chauffé vers 1000°C en tube de silice sous vide durant 24 heures. Le diagramme de rayons X met en évidence UO<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> monoclinique isostructural de UO<sub>2</sub>MOO<sub>4</sub> et UO<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>.

- Nous préconisons une méthode de préparation par précipitation. Une solution de tungstate de sodium versée lentement dans une solution d'un sel d'uranyle à 20°C abandonne un précipité abondant et gélatineux. Le précipité est lavé et séché à l'étuve vers 120°C.

La courbe d'analyse thermique différentielle de ce précipité amorphe présente un pic exothermique vers  $545^{\circ}$ C. Ce phénomène correspond au passage direct à UO<sub>0</sub>WO<sub>4</sub> monoclinique identifié par diffraction X.

### Réduction par le sulfure d'hydrogène.

Nous avons opéré par pesées discontinues. Dès  $160^{\circ}$ C l'analyse aux rayons X indique la formation de dioxyde d'uranium. Le sulfure WS<sub>2</sub> n'apparaît seulement par radiocristallographie qu'à 450°C car il est amorphe à basse température.

La réaction s'effectue sans variation de poids notable, elle peut s'écrire :

 $UO_2WO_4 + 2 H_2S \longrightarrow UO_2 + WS_2 + 2 H_2O$  vapeur.

Le sulfure d'hydrogène agit donc comme réducteur pour l'uranium et comme réducteur et sulfurant pour le tungstène.

### Réduction par l'hydrogène.

La réaction débute vers  $580^{\circ}$ C comme l'indique la courbe thermopondérale (figure n° 10) tracée pour une vitesse de chauffe de  $50^{\circ}/h$ .

L'analyse radiocristallographique du produit correspondant au premier palier entre 630 et 650°C révèle uniquement la présence de la phase  $UO_{2+x}$ . La composition vérifiée par analyse chimique et sensiblement représentée par UWO<sub>4</sub> montre que le tungstène se trouve donc sous forme de WO<sub>2</sub>



Figure n° 10 - Réduction de  $UO_2WO_4$  par l'hydrogène.

•

amorphe. En portant le produit de ce premier palier en tube de silice sous vide à  $1000^{\circ}$ C on obtient UO<sub>2+x</sub> et WO<sub>2</sub> cristallisés.

Dans les conditions expérimentales le dioxyde de tungstène formé se réduit et la réaction atteint le stade final :  $UO_2 + W_{\alpha}$  vers 770°C comme l'indique le second palier de la courbe d'A.T.G.

SYSTEME UO<sub>3</sub> -  $WO_2$ .

Aucune attaque de la silice par les mélanges des oxydes  $UO_3$  et  $WO_2$ n'étant décelée, l'étude a été effectuée en tubes de silice scellés sous vide.

Pour les valeurs du rapport  $x = \frac{UO_3}{UO_3 + WO_2}$  inférieures à 0,4 l'analyse cristallographique révèle la présence des phases  $UO_{2+x}$ ,  $WO_2$  et  $U(WO_4)_2$ . Pour x supérieur à 0,4 apparaît la phase  $U_2WO_8$ , pure aux rayons X pour la valeur 0,66. Ce composé a été préparé par KOVBA (39) en portant le mélange  $UO_2 + UO_2WO_4$  en tube scellé sous vide à 900°C.

Pour un rapport des oxydes compris entre 0,66 et 1 les spectres X caractérisent les phases  $U_2WO_8$  et  $U_3O_8$ .

Lorsque l'on remplace dans le système U<sup>VI</sup> - W<sup>IV</sup> l'oxyde WO<sub>2</sub> par un mélange W<sub>X</sub> - WO<sub>3</sub> tel que le rapport W/O reste égal à 1/2 les produits finaux de la réaction sont les mêmes. A savoir : U(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, UO<sub>2+x</sub> et WO<sub>2</sub> lorsque la valeur de x reste inférieure à 0,4. Cependant la réaction s'effectue avec apparition d'un composé intermédiaire du type U<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>, phase bronze que nous étudierons en détail dans le système UO<sub>2</sub> - WO<sub>3</sub>.

# ETUDE DE LA PHASE U2WO8.

#### Réduction par l'hydrogène.

La courbe thermogravimétrique (figure n° 11) présente vers 650°C un premier palier de composition globale  $U_2WO_6$ . L'analyse aux rayons X nous révèle la présence de dioxyde d'uranium. Il semble que le tungstène soit alors sous forme de  $WO_2$  amorphe, comme nous l'avons déjà rencontré lors de la réduction de  $UO_2WO_4$  par l'hydrogène. En effet si l'on porte le produit de ce palier en tube scellé sous vide vers 900°C, on obtient  $UO_{2+x}$  et  $WO_2$ cristallisés.

Le dernier stade de la réduction, indiqué sur la courbe thermogravimétrique par le second palier, aboutit vers 800°C au tungstène alpha et au dioxyde d'uranium.

### Oxydation.

L'oxydation suivie par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle s'opère en une seule étape comme l'indique la courbe de la figure n° 12. Il y a éclatement de la molécule avec passage au degré d'oxydation + 6 de l'uranium.

La réaction peut s'écrire :

 $3 U_2 WO_3 + O_2 \longrightarrow 3 UO_2 WO_4 + U_3 O_8$ 

La courbe thermopondérale confirme ce gain de poids entre 690 et 780°C. Dans ce domaine de température l'analyse thermique différentielle révèle un phénomène exothermique correspondant à cette oxydation.









SYSTEME UO 
$$_2$$
 - WO  $_3$ 

KOVBA (39) avait isolé une seule phase dans ce système : le tungstate uraneux  $U(WO_4)_2$ .

Nous n'avons pas constaté d'attaque de la silice par le mélange des oxydes UO<sub>2</sub> et WO<sub>3</sub> donc l'étude a été effectuée en tubes de silice scellés sous vide.

## ETUDE GENERALE DU SYSTEME A 1000°C.

A la température de 1000°C, il apparaît bien une seule phase : U(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> et cela dès la valeur 0,1 du rapport  $x = \frac{UO_2}{UO_2 + WO_3}$ .

Des anomalies dans la reproductivité des résultats, nous ont fait diriger nos recherches dans un autre sens.

Pour un même mélange  $UO_2 - 2 WO_3$ , soit x = 0,33, nous avons alors fait varier la température et la durée du traitement thermique.

# EVOLUTION DU SYSTEME UO2-2 WO2 EN FONCTION DU TRAITEMENT THERMIQUE.

La température minimale de réaction est d'environ 800°C. Après plusieurs essais, 900°C a été adoptée comme température moyenne pour suivre l'évolution du système. Un même mélange, fractionné en plusieurs parties portées en tubes scellés sous vide, est chauffé à 900°C. Chaque tube est retiré du four 24 heures après le précédent. L'analyse aux rayons X révèle une évolution assez complexe étant donné le nombre de phases intermédiaires. Sont ainsi identifiées :

- une phase nouvelle que nous appellerons phase B dans la suite de notre exposé.
- une phase quadratique devenant progressivement cubique en fonction du temps.
- la phase UO 2+x
- la phase U(WO)2.

UO <sub>2+x</sub> WO <sub>3</sub>	UO <sub>2+x</sub> phase quadratique phase B	UO <sub>2+x</sub> phase cubique phase B	$UO_{2+x}$ phase cubique $U(WO_{4})_{2}$	U(WO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>
0	2	4	6	10 temps
			20 E	(en j.)

Le paramètre de la phase cubique étant proche de 3,8 Å nous avons pensé qu'il s'agissait d'un bronze de tungstène du type  $U_{x}WO_{3}$ , passant de la forme quadratique à la forme cubique. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons envisagé la préparation de ces bronzes.

# Préparation de composés du type U<sub>x</sub>WO<sub>3</sub>.

La méthode utilise le tungstène comme réducteur. Elle est semblable à celle préconisée pour la préparation des bronzes du type Na WO<sub>3</sub>.

ou  $2 \times W + 3 \times U(WO_{4})_{2} + (3 - 8 \times)WO_{3} \xrightarrow{1100^{\circ}C} 3 U_{x}WO_{3}$   $2 \times W + 3 \times UO_{2} + (3 - 2 \times)WO_{3} \xrightarrow{1100^{\circ}C} 3 U_{x}WO_{3}$  Les valeurs données à x sont respectivement 0,50 - 0,20 - 0,10 - 0,05 - 0,03 et 0,005.

Seule la valeur x = 0,10 nous a donné un bronze considéré comme pur après analyse aux rayons X. Sa couleur est brun rougeâtre, son paramètre calculé : a = 3,795 Å.

Il nous a été possible de mesurer les valeurs limites du paramètre a mais la phase "bronze" est rarement seule donc la valeur de x ne peut être donnée avec certitude.

Limites observées : 3,78 Å 🕹 a 🗲 3,81 Å

Ces valeurs sont en bon accord avec celles attribuées par KOVBA (38) à deux bronzes :

 $U_{1/8}WO_3$  :  $a = 3,813 \text{ Å} \pm 0,001 \text{ Å}$  $U_{1/12}WO_3$  :  $a = 3,804 \text{ Å} \pm 0,001 \text{ Å}$ 

Les bronzes quadratiques dont nous soupçonnons l'existence n'ont pu être isolés par cette méthode.

# Etude d'interprétation de l'évolution du mélange $UO_2 - 2 WO_3$ .

- La composition de la phase B, de spectre X original,n'a pu être déterminée dans ce cas vu son mélange avec les différents oxydes. Nous avons analysé cette phase  $UW_2O_{8,5}$  dans l'étude de l'oxydation du tungstate uraneux que nous verrons ultérieurement.

- La transformation de la phase quadratique en phase cubique peut s'expliquer par la théorie des bronzes. Le passage d'un bronze de tungstène  $M_{x}WO_{3}$  quadratique à un bronze cubique s'accompagne en général d'une augmentation du nombre d'atomes métalliques M dans le réseau de WO<sub>2</sub>. Tableau n° XIII.

- 53 -

- 54 -

# Tableau N° XIII.

М	x Forme quadratique	x Forme cubique
Li	0,1	0,37
Na	0,1	0,36 à 0,93
Cd	0,02 à 0,12	0,12

- Nous pensons que des quantités de plus en plus grandes d'uranium entrent dans le réseau de WO<sub>3</sub> et ainsi le bronze d'uranium passe du système quadratique au système cubique. La phase U(WO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> étant la plus stable thermiquement elle se forme progressivement au détriment de la phase UW<sub>2</sub>O<sub>8,5</sub> en présence de UO<sub>2+x</sub> et du bronze cubique.

# LE TUNGSTATE URANEUX : $U(WO_A)_2$ .

### Réduction par l'hydrogène,

Sous hydrogène la stabilité du tungstate uraneux est comparable à celle du tungstate d'uranyle. La réaction débute vers  $580^{\circ}$ C : figure n° 13. La réduction conduit directement à  $800^{\circ}$ C au stade final UO<sub>2</sub> + 2 W<sub>X</sub> . Le mélange UO<sub>2</sub> + 2 WO<sub>2</sub> n'apparaît pas comme intermédiaire stable dans la réaction.

## Oxydation.

L'oxydation est étudiée par thermogravimétrie et analyse thermique différentielle, les opérations étant conduites dans des conditions identiques.

La figure n° 14 représente les courbes obtenues pour une vitesse de chauffe de  $100^{\circ}/h$ .



La réaction débute vers 560°C par un gain de poids qui se poursuit comme l'indique la partie BC de la courbe thermopondérale, jusqu'au palier CD entre 650 et 720°C. Ce gain de poids est néanmoins très faible, à peine supérieur à 1 %. Pour obtenir une meilleure précision nous avons opéré sur une plus grande quantité de produit obtenue en opérant dans un four à 590°C durant 24 heures.

gain : 1,09 % soit 0,5 oxygène.

Cette oxydation est marquée sur la courbe d'A.T.D. par un effet exothermique important vers 620°C.

L'analyse radiocristallographique indique pour ce composé un spectre X identique à celui de la phase appelée A lors de l'étude de l'évolution du système  $UO_2 - 2 WO_3$  en fonction du temps.

Le tableau N° XIV rassemble les distances interréticulaires et les intensités relatives des raies du cliché DEBYE-SCHERRER de U  $^{0}_{28.5}$ .

θ	d	I/I <sub>o</sub>	θ	d	1/1 <sub>o</sub>
3,60	12,2	m.f.	14,06	3,17	m.F.
6,17	7,16	f.	14,40	3,09	m.F.
7,15	6,18	m.f.	16,70	2,68	М.
8,97	4,93	m.f.	16,80	2,66	М.
9,47	4,67	m.f.	17,59	2,55	m.f.
10,70	4,14	m.f.	17,99	2, 49	М.
10,96	4,05	F.	18,25	2,47	М.
12,44	3,57	m.F.	21,09	2,14	f.
12,59	3,53	m.F.	21,91	2,06	f.
12,96	3,43	f.	22,37	2,02	m.f.
13,14	3,38	f.	22,95	1,975	f.
13,56	3,28	m.F.	23,91	1,900	m.Î.

TABLEAU N° XIV.

Diagramme de diffraction X de U W 208,5

- 56 -

# ETUDE DE LA PHASE DE COMPOSITION UW 208,5

#### Détermination de la valence de l'uranium par magnétochimie.

Pour tenter d'expliquer ce gain d'un demi-oxygène par mole de  $U(WO_4)_2$ , nous avons entrepris une étude magnétochimique du composé obtenu par oxydation du tungstate uraneux vers 570°C.

L'analyse chimique indique une formule globale  $UW_{28,5}$  mais elle ne permet pas de savoir s'il s'agit d'uranium pentavalent ou d'un mélange d'uranium tétravalent et hexavalent (5).

En doublant la formule on peut l'écrire :  $U_2 W_4 O_{17}$ .

soit:  $U_2 O_5 - 4 W O_3$ 

ou  $(UO_2 - UO_3) - 4 WO_3$ 

Les mesures magnétiques ont permis d'apporter une réponse à ce problème. Le tableau n° XV rassemble les résultats.

Tableau N° XV

T en <sup>o</sup> K	$\chi_{g}^{10^{6}}$ (C.G.S.)	X <sub>M</sub> 10 <sup>6</sup>	$\chi_{M}$ 10 <sup>6</sup> cor. dia.	$1/\chi_{M}$ cor. dia.
77	4,14	3072	3227	310
1 95	2,42	1797	1951	512
296	1,71	1269	1423	703
370	1,55	1156	1311	763
456	1,29	957	1112	899
613	0,99	739	894	1118

La figure n° 15 représente, en fonction de la température absolue, les variations de l'inverse de la susceptibilité magnétique par ion uranium, corrigée du diamagnétisme des ions. La loi de Curie-Weiss est vérifiée, et l'on détermine pour T = O la constante  $\Theta = 150 \stackrel{+}{-} 5^{\circ}$ K.

5.0



Figure n° 15 -  $UW_2O_{8,5}$  : mesures magnétiques.

-

Le moment magnétique efficace calculé est :

$$\gamma$$
 eff. = 2,839  $\sqrt{\chi}$  M (T +  $\Theta$ ) = 2,20 ± 0,05  $\gamma$  par ion uranium.

Le tungstène  $W_{VI}$  est diamagnétique. Le moment magnétique théorique par ion uranium du mélange  $U_{IV} + U_{VI}$  calculé par LEROY (5) est de 2,16 $\mu_B$ . Pour l'ion  $U_V$  le moment est de 1,73  $\mu_B$  pour la configuration 6 d<sup>1</sup> de l'électron célibataire. Il s'agit donc d'un mélange  $U_{IV} + U_{VI}$  ce qui est très logique vu le domaine de température dans lequel la phase est obtenue, les composés d'uranium V se dismutant très facilement en fonction de la température.

L'oxydation du tungstate uraneux se poursuit en un deuxième stade comme l'indique le palier EF de la courbe thermopondérale. La composition globale vers  $810^{\circ}$ C est alors UW<sub>2</sub>O<sub>9</sub>.

L'analyse aux rayons X révèle la présence de 2 phases :  $UO_2WO_4$  et  $UO_2W_3O_{10}$ 

En résumé l'oxydation du tungstate uraneux s'effectue en deux stades : IV 620°C \_\_IV \_\_VI

		$2 U^{1}$		U	÷	U
UIV	÷	$\mathbf{U}^{\mathbf{VI}}$	750°C		2	$\mathbf{u}^{\texttt{VI}}$

Les degrés d'oxydation étant vérifiés par magnétochimie, les réactions peuvent s'écrire :

$$2 \ U(WO_4)_2 + 1/2 \ O_2 \qquad \underbrace{620^{\circ}C}_{2 \ UW_2O_8,5} 2 \ UW_2O_8,5 \qquad \underbrace{1/2 \ O_2}_{2 \ UW_2O_8,5} + 1/2 \ O_2 \qquad \underbrace{750^{\circ}C}_{2 \ UO_2WO_4} + UO_2W_3O_{10}$$

- 59 -

- 60 -

Pour des températures inférieures à  $1200^{\circ}$ C aucune phase nouvelle n'a pu être mise en évidence dans le système UO<sub>2</sub> - WO<sub>2</sub> quelle que soit la composition des mélanges. Ceci est en concordance avec les travaux de KOVBA, TRUNOV (37) et de SMITH et coll. (44). Il semble même qu'il n'existe pas de solution solide entre ces deux oxydes.

# SYSTEME $(UO_2 + UO_3) - WO_3$

La phase  $U_2WO_8$  préparée par KOVBA (39) par le mélange  $UO_2 + UO_2WO_4$  porté sous vide à 900°C apparaît dès les plus faibles valeurs de x. Elle est pure aux rayons X pour la valeur x = 0,5, ensuite l'excès d'oxydes  $(UO_3 - UO_2)$  se transforme en  $U_3O_8$  et  $U_4O_9$ .

L'étude de la phase  ${\rm U_2WO_8}$  a été effectuée dans le système  ${\rm UO_3}$  -  ${\rm WO_2}.$ 

# RESUME ET CONCLUSION



Le présent travail est relatif à l'étude des systèmes W - O, W - V - O et W - U - O dont la connaissance s'est avérée un problème d'actualité en raison des applications catalytiques éventuelles.

#### SUR LE SYSTEME W - O.

Dans un premier temps le sulfure d'hydrogène réagit sur WO<sub>3</sub> pour donner un composé du type "bronze de tungstène" :  $H_{0,1}WO_3$ . Le spectre X de  $H_{0,1}WO_3$  peut être indexé dans un système quadratique de paramètres : a = 5,207 Å, c = 3,869 Å. Les caractères réducteur et sulfurant du sulfure d'hydrogène se manifestent à température relativement élevée : (330°C) avec formation du sulfure WS<sub>0</sub>.

L'action de l'hydrogène naissant sur le trioxyde de tungstène est tout d'abord comparable à celle de  $H_2S$ : obtention de la phase  $H_{0,1}WO_3$ , mais la réaction se poursuit jusqu'au composé  $H_{0,33}WO_3$ . Nous avons indexé le spectre X de  $H_{0,33}WO_3$  dans un système quadratique de paramètres : a = 3,777 Å, c = 3,730 Å.

### SUR LE SYSTEME W - V - O.

Dans une première étape la réduction du composé  $WV_2O_{7,5}$  par le sulfure d'hydrogène ou par l'hydrogène est similaire. Les paramètres a et c de cette phase augmentent notablement en fonction de la température de réduction. Ces variations de paramètres résultent d'une perte d'oxygène dans le réseau et ce jusqu'à la composition  $WV_2O_6$ .

Pour des températures supérieures à 370°C, le caractère sulfurant d'H<sub>2</sub>S conduit aux sulfures WS<sub>2</sub> et  $V_2S_3$  puis WS<sub>2</sub> et  $V_3S_4$ .

La variation sélective des paramètres a et c de WS s'explique par l'excès de soufre constaté lors des analyses.

- 62 -

Sous hydrogène, entre les compositions  $WV_2O_6$  et  $WV_2O_5$ , nous avons caractérisé une nouvelle phase :  $WV_2O_{6-x}$  qu'il nous a été impossible de préparer par chauffage en tubes scellés des mélanges oxyde de tungstène - oxyde de vanadium.

Au cours de cette réduction par l'hydrogène nous avons identifié par analyse cristallographique une deuxième phase nouvelle entre les compositions WV<sub>2</sub>O<sub>4,9</sub> et WV<sub>2</sub>O<sub>3,7</sub>. Ce composé étant toujours souillé de V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et de W<sub> $\alpha$ </sub> . Il n'a pas été possible de lui attribuer une formule exacte. La réduction de cette phase vers 750°C conduit à V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et W<sub> $\alpha$ </sub> .

### SUR LE SYSTEME W - U - O.

L'étude a été effectuée en partant de mélanges en toutes proportions d'oxydes de tungstène et d'uranium aux degrés d'oxydation + 4 et + 6 à la température de  $1000^{\circ}$ C.

Dans le système UO<sub>3</sub> - WO<sub>3</sub> nous avons isolé et caractérisé par diffraction X le tritungstate d'uranyle UO<sub>2</sub>W<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, non encore signalé à notre connaissance. La réduction par l'hydrogène de cette nouvelle phase conduit directement au mélange UO<sub>2+x</sub> - W<sub> $\alpha$ </sub>.

L'action du sulfure d'hydrogène sur le tungstate d'uranyle  $UO_2WO_4$  conduit à  $UO_2$  et  $WS_2$ . La réduction de  $UO_2WO_4$  par l'hydrogène aboutit à  $UO_{2+x}$  et  $W_{cx}$  avec passage intermédiaire par les oxydes  $UO_{2+x}$  et  $WO_2$  amorphe.

Nous avons préparé l**e** phase  $U_2WO_8$  à partir des oxydes  $UO_3 - WO_2$ ou  $(UO_2 - UO_3) - WO_3$ . La réduction de cette phase par l'hydrogène est semblable à celle du tungstate d'uranyle à savoir: passage par les oxydes  $UO_{2+x}$ et  $WO_2$  avant le stade final  $UO_{2+x} - W_{\alpha}$ . L'oxydation de  $U_2WO_8$  conduit vers 700°C à  $UO_2WO_4$  et  $U_3O_8$ .
Le terme final de l'interaction des oxydes  $UO_2$  et  $WO_3$  est toujours le tungstate uraneux  $U(WO_4)_2$ . Cependant nous avons montré une évolution du système en fonction du temps avec passage intermédiaire par des bronzes du type  $U_xWO_3$  phase quadratique puis phase cubique. La réduction sous hydrogène de  $U(WO_4)_2$  conduit directement vers  $800^{\circ}C$  aux phases  $UO_{2+x}$  et  $W_{\infty}$ . Le dernier stade de l'oxydation du tungstate uraneux conduit à la formation du tritungstate et du tungstate d'uranyle. Cependant cette action de l'oxygène sur  $U(WO_4)_2$  nous a permis de préparer intermédiairement un composé nouveau :  $UW_2O_{8,5}$ . Les mesures magnétochimiques ont permis de vérifier que l'uranium se trouve dans cette phase sous forme d'un mélange  $U^{IV} - U^{VI}$ .

EN CONCLUSION, le présent travail concerne la préparation de deux phases du type bronze : H\_WO<sub>3</sub>.

Par réduction à l'hydrogène de WV<sub>2</sub>O<sub>7,5</sub> nous avons caractérisé deux phases nouvelles dans les domaines de composition  $WV_2O_6 - WV_2O_5$  et  $WV_2O_4.9 - WV_2O_3.7$ .

L'étude du système W - U - O nous a permis d'isoler le tritungstate d'uranyle  $UO_2W_3O_1$  et le composé  $UW_2O_5$  non encore signalés.



## BIBLIOGRAPHIE

- J.C. BERNARD, Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille, 1960
   J.C. BERNARD et G. TRIDOT, C.R., 249, 1959, p. 1520.
- A. BUISINE, Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille, 1960.
   A. BUISINE et G. TRIDOT, C.R., 248, 1959, p. 558.
   A. BUISINE et G. TRIDOT, C.R., 251, 1960, p. 2720.
- J. TUDO, Thèse de Docteur Université, Lille, 1959.
   J. TUDO et G. TRIDOT, Bull. Soc. Chim. Fr., 225, 1960, p. 1231.
- 4. P. TRIBODET, Thèse de Docteur-Ingénieur, Lille, 1963.
- J.M. LEROY, Thèse de Docteur ès-Sciences, Lille, 1966.
   J.M. LEROY et G. TRIDOT, Bull. Soc. Chim. Fr., 6, 1964, p. 1178.
   J.M. LEROY et G. TRIDOT, C.R., 262, 1966, p. 114.
   J.M. LEROY et G. TRIDOT, C.R., 262, 1966, p. 1376.
- 6. J. TUDO, Thèse de Docteur ès-Sciences, Lille, 1964.
  J. TUDO et G. TRIDOT, C.R., 257, 1963, p. 3602.
  J. TUDO et G. TRIDOT, C.R., 258, 1964, p. 6437.
  J. TUDO et G. TRIDOT, C.R., 259, 1964, p. 1138.
- 7. P. BARRET, Bull. Soc. Chim. Fr., 3, 1958, p. 376.
- 8. GLEMSER et SAUER, Z. anorg. allgem. Chemie, 252, 1943, p. 144.
- 9. ACKERMANN et GEBERT, J. am. chem. Soc., 5, 1, 1966, p. 136.
- 10. WOHLER et PRAGER, Z. Ele ktrochem., 23, 1917, p. 199.
- 11. WOHLER et BALZ, Z. Elektrochem., 27, 1921, p. 145.
- 12. VAN LIEMPT, Z. anorg. allgem. Chemie, 120, 1922, p. 267

et 126, 1923, p. 183.

13. E. TARJAN, Naturwissenschaften, 19, 1931, p. 166.

14. H. FLASCH et EBERT, Z. anorg. allgem. Chemie, 217, 1934, p. 95.
15. SCHENCK et RABES, Z. anorg. allgem. Chemie, 259, 1949, p. 201.
16. HAGG et MAGNELI, Arkiv. Kemi. Min. Geol., 19 A, 2, 1944, 1.

et 24 A, 2, 1946, 11.

- 17. GLEMSER et NAUMANN, Z. anorg. allgem. Chemie, 265, 1951, p. 288.
- 18. P. GADO, Acta cryst., 16, 13, 1963, p. 182.

P. GADO, Acta chimica, 46, 2, 1965, p. 165.

- 19. Mme CHOAIN et F. MARION, Bull. Soc. Chim. Fr., 2, 1961, p. 197. et 3, 1961, p. 439.
- 20. Mme CHOAIN et F. MARION, C.R., 252, 1961, p. 3258.
- 21. G. PERACHON, Thèse de Docteur ès-Sciences, Lyon, 1965.
- 22. L. Cl. DUFOUR, Thèse de Docteur ès-Sciences, Dijon, 1965.
- 23. MAGNELI, Acta. chem. scand., 3, 1949, p. 88.
- 24. ANDERSSON, Acta. chem. scand., 7, 1953, p. 154.
- 25. WYAERT et FOEX, C.R., 232, 1951, p. 2459.
- 26. J.A. PERRI, E. BANKS et B. POST, Acta. cryst., 9, 1956, p. 475.
- 27. KEHL et coll., J. appl. Phys., 23, 1952, p. 212.
- 28. J.M. LEROY, D. THOMAS, J. TUDO. et G. TRIDOT, Chim. anal., 49, 8,1967, p.4
- 29. MAGNELI et BLOMBERG, Acta chem. scand., 5, 1951, p. 581.et 585.
- 30. STRUPPLER, Thèse de Docteur ès-Sciences, Paris, 1965.
- 31. G. TRIDOT, J. TUDO, Mme G. LEMAN, M. NOLF, C.R., 260, 1965, p. 3410.
- 32. FREUNDLICH et PAILLERET, C.R., 261, 1965, p. 153.
- 33. FREUNDLICH, C.R., 260, 1965, p. 3077.
- 34. J.J. BERZELIUS, Pogg. Ann., 6, 1826, p. 384.
- 35. J. LEFORT, C.R., 87, 1878, p. 749.
- 36. J. LEFORT, Ann. Chim. Phys., 5, 15, 1878, p. 321.
- 37. L.M. KOVBA, V.K. TRUNOV et I. SPITSYN, Dokl. Akad. Nauk, URSS, 141, 1, 1961, p. 114.
- 38. L.M. KOVBA, V.K. TRUNOV., Dokl. Akad. Nauk, URSS, 147, 3, 1962, p. 622.
- 39. O.N. ROZANOVA, V.K. TRUNOV, L.M. KOVBA, Dokl. Akad. Nauk., URSS, 2, 2, 1966, p. 273.
- 40. G. TRIDOT, Thèse de Docteur ès-Sciences, Paris, 1954.
- 41. DUNN, ORNL, 2092, 1956, p. 36.
- 42. E.F. JUENKE, S.F. BARTRAM, Acta, cryst., 17, 5, 1964, p. 618.
- 43. CHARLES, COLLINS, Rapport AD 633 669.
- 44. SMITH, KIZER, SPEIDEL, KELLER, Rapport B.M.I. 1755, 1966.
- 45. WHEELER, DELL, WAIT, J. inorg. nucl. Chem., 25, 11, 1964, p. 1829.

Vu et approuvé Lille, le Le Doyen de la Faculté des Sciences de Lille. Pour le Doyen empêché

L'Assesseur.

J. HEUBEL

Vu et permis d'imprimer

Lille, le

Le Recteur de l'Académie de Lille.

G. DEBEYRE.

