

0326  
1967  
31

N° d'ordre I53

50376  
1967  
31

# THESES

PRÉSENTÉES

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

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Jacques NICOLE

Licencié ès sciences

---

### PREMIÈRE THÈSE

Contribution à l'étude des uranivanadates:  
précipitation, stabilité et filiation.

---

### DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le <sup>14</sup> juin 1967 devant la Commission d'examen

MM. PEREZ,

Président

HEUBEL

TRIDOT

} Examineurs

CHARLOT

HURE

} Membres Invités



UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES :

MM. PRUVOST, LEFEBVRE, PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES :

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

---

DOYEN :

Monsieur TILLIEU, Professeur de Physique.

ASSESSEURS :

MM. DURCHON, Professeur de Zoologie  
HEUBEL Professeur de Chimie Minérale

PROFESSEURS :

MM. BACCHUS	Astronomie, Calcul Numérique.
BECART	Physique.
BERKER	Mécanique des Fluides;
BLOCH	Psychophysiologie.
BONNEMAN-BEMIA	Chimie et Physico-chimie industrielle.
BONTE	Géologie appliquée.
BOUGHON	Mathématiques.
BOUISSET	Physiologie animale.
BOURIQUET	Botanique.
CELET	Géologie.
CORSIN	Paléobotanique.
DECUYPER	Mathématiques.
DEDEKER	Professeur associé de Mathématiques.
DEFRETIN	Biologie Marine.
DEHORS	Physique industrielle.

MM.	DEIATTRE	Géologie
	DELEAU	Géologie
	DELHAYE	Chimie Minérale
	DESCOMBES	Calcul différentiel et intégral
	FOURET	Physique
	GABILLIARD	Radio-électricité et électronique.
	GIACET	Chimie
	GONTIER	Mécanique des fluides.
	HEIM DE BALZAC	Zoologie.
	HOCQUETTE	Botanique Générale et Appliquée
	LEBEGUE	Botanique (Amiens)
Mme	LEBEGUE	Physique (Amiens)
	LEBRUN	Radio-électricité et électronique
Mlle	LENOBLE	Physique
MM.	LIEBAERT	Radio-électricité.
	LINDER	Botanique
	LUCQUIN	Chimie Minérale.
	MARION	Chimie (Amiens)
Mlle	MARQUET	Mathématiques
MM.	MARTINOT-LAGARDE	Mécanique des Fluides.
	MENESSIER	Géologie (Amiens)
	MONTARIOL	Chimie Minérale Appliquée
	MONTREUIL	Chimie Biologie
	MORIAMEZ	Physique
	PARREAU	Mathématiques
	PEREZ	Physique Expérimentale
	PHAM MAU QUAN	Mécanique rationnelle et expérimentale
	POUZET	Calcul Numérique
	PROUVOST	Géologie
	SAVARD	Chimie Générale
	SCHALLER	Zoologie
	SCHILTZ	Physique
Mme	SCHWARTZ	Analyse supérieure
MM.	TRIDOT	Chimie
	VIVIER	Biologie Animale
	WATERLOT	Géologie et Minéralogie.
	WERTHEIMER	Physique

#### MAITRES DE CONFERENCES.

MM.	ATTEIA	Mathématiques.
	BEAUFILS	Chimie Générale
	BELLET	Physique
	BLANCHARD	Chimie Organique
	BUILLET	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CHASTRETTE	Chimie Générale (Amiens)
	CHERRUAULT	Mathématiques
	COMBET	Mathématiques
	CONSTANT	Radioélectricité et électronique.

MM.	DERCOURT	Géologie et minéralogie
	DEVRAINNE	Chimie Minérale
Mme	DRAN	Chimie Appliquée
MM.	GOUDMAND	Chimie Physique
	GUILLAUME	Botanique
	HENRY	Physique (Amiens)
	HERZ	Calcul Numérique
	HUARD DE LA MARRE	Calcul Numérique
	JOLY	Zoologie (Amiens)
	IACOSTE	Botanique
	LAMBERT	Physique (Saint Quentin)
	MAES	Physique
	METTETAL	Zoologie (Amiens)
	MOUVIER	Chimie (Saint Quentin)
	NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques (Saint Quentin)
	PANET	Electromécanique.
	PARSY	Mathématiques (Amiens)
	RAUZY	Mathématiques
	SAADA	Physique
	SEGARD	Chimie Biologique
	TUDO	Chimie (Amiens)
	VAILLANT	Mathématiques
	VAZART	Botanique (Amiens)
	VIDAL	Physique industrielle

---

SECRETARE, ATTACHE PRINCIPAL :

M. LEGROS

--:--:--

A MON MAITRE

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille

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

A MES PARENTS

A MA FEMME

A MES ENFANTS

Témoignage d'affection.

Ce présent travail a été effectué au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur G. TRIDOT, Directeur de l'E.N.S.C.L.

Nous sommes infiniment reconnaissant à notre Maître de nous avoir accueilli dans son Laboratoire et de nous avoir sans cesse aidé par ses conseils et ses encouragements. Nous lui exprimons notre immense gratitude et l'assurons de nos sentiments respectueux et dévoués.

Monsieur le Professeur PEREZ nous a fait l'honneur de présider notre Jury de thèse. Nous lui présentons nos remerciements et le prions de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur HEUELL d'avoir accepté de faire partie de notre Jury. Nous lui présentons nos remerciements et l'assurons de nos sentiments respectueusement dévoués.

Monsieur le Professeur G. CHARLOT, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, nous a fait l'insigne honneur d'accepter de participer au Jury de cette thèse. Avec notre reconnaissance et notre admiration pour l'enseignement qu'il dispense et les livres qu'il publie, nous le prions de croire à nos sentiments de déférente gratitude.

Nous adressons nos respectueux remerciements à Monsieur J. HURE, Chef des Services de Chimie au Commissariat à l'Energie Atomique pour nous avoir indiqué le sujet et aidé par ses précieux conseils et pour avoir bien voulu se joindre aux membres de notre Jury.

Nous sommes très reconnaissant à Mademoiselle J. BOMMEIAER pour l'aide qu'elle nous a apportée dans la réalisation de ces recherches.

Nous remercions le Commissariat à l'Energie Atomique et plus particulièrement Monsieur le Directeur de l'I.N.S.T.N., de nous avoir attribué une allocation de boursier thèse durant ces recherches.

Mademoiselle OLIVIER et Madame LEMAN ont effectué l'impression de ce mémoire avec une réelle diligence et beaucoup de minutie. Nous tenons à les remercier. ,

Tous nos camarades et le personnel du Laboratoire trouveront ici mention du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

Constituant un groupe très important parmi les minerais secondaires de l'uranium, les composés contenant simultanément cet élément et le vanadium ont été étudiés de 2 manières :

- soit par interaction des oxydes à hautes températures
- soit par action mutuelle des différents ions vanadiques et de l'ion uranyle en solution aqueuse.

Les vanadates d'uranyle sont signalés pour la première fois en 1831 par BERZELIUS (1), CARNOT (2) précipite un sel de composition  $(\text{NH}_4)_2, 2 \text{UO}_3, \text{V}_2\text{O}_5, \text{H}_2\text{O}$  à partir de solutions d'anhydride vanadique dans l'ammoniaque et de nitrate d'uranyle en présence d'acétate d'ammonium.

KARGIN (3), étudiant l'action des solutions colloïdales des acides uraniques et vanadiques, a obtenu divers composés de formule :  $(\text{UO}_3, 2 \text{V}_2\text{O}_5)$   $(\text{UO}_3, \text{V}_2\text{O}_5)$  ;  $3 \text{UO}_3 (\text{UO}_3, 2 \text{V}_2\text{O}_5)$  possédant des propriétés acides. Par addition de sels bivalents, il se forme des composés du type  $n \text{RO}, m \text{UO}_3 (\text{UO}_3, 2 \text{V}_2\text{O}_5)$  et  $n \text{RO}, m (2 \text{UO}_3, \text{V}_2\text{O}_5)$  ; R représentant le cation bivalent.

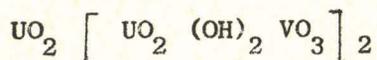
Plus récemment un regain d'intérêt s'est manifesté pour ces composés et deux études sont à signaler.

Par spectrophotométrie U. V. et analyses chimiques, en solution très diluée ( $10^{-5}$  à  $10^{-4}$  atg/l), MORATCHEVSKY et BELIAYEVA (4) montrent l'existence d'un anion complexe  $[\text{UO}_2(\text{OH})_2 \text{VO}_3]^-$  assez peu soluble puisque précipitant déjà pour une concentration de  $5.10^{-5}$  at.g/l.

Différents composés sont obtenus suivant les proportions initiales des réactifs :

- en excès d'ions métavanadiques, il se forme :  $\text{H} [\text{UO}_2 \text{OH} (\text{VO}_3)_2]$  et  $\text{H} [\text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3]$  de rapport U/V égaux à 1/2 et 1/3.

- en excès d'ions uranyles, il s'agit d'un composé :



L'addition de cations étrangers ( $\text{Ba}^{++}$ ,  $\text{Mg}^{++}$ ,  $\text{UO}_2^{++}$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) permet l'obtention des sels uranivanadiques de ces cations. La solubilité des uranivanadates d'ammonium et leur domaine de stabilité sont étudiés en fonction du pH.

Par conductimétrie, potentiométrie et analyses chimiques, GULIA et NEMKOVA (5), pour des concentrations voisines de  $10^{-2}$  at.g/l, étudient l'action mutuelle des ions uranyles et des métavanadates :  $\text{NH}_4\text{VO}_3$ ,  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{KVO}_3$ . L'addition d'ions uranyles à des ions métavanadiques provoque une précipitation immédiate et conduit à l'obtention de composés de rapports U/V égaux à 1/4, 1/3 et 1/2, certains contenant un cation alcalin : par exemple  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $2 \text{UO}_3$ ,  $3 \text{V}_2\text{O}_5$ ,  $3 \text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$ ,  $3 \text{H}_2\text{O}$ . La réaction inverse (addition de  $\text{VO}_3^-$  à  $\text{UO}_2^{++}$ ) se traduit par une libération d'ions  $\text{H}^+$  et une précipitation d'orthovanadate difficilement soluble :  $\text{UO}_2\text{HVO}_4$ . D'autre part ces mêmes auteurs étudient les conditions de précipitation de l'uranium par des solutions de métavanadates en présence de sels de divers métaux.

Par mélange d'hydroxyde d'uranyle et de  $\text{V}_2\text{O}_5$  en solution aqueuse, à l'ébullition pendant 85 à 100 heures, KOLBA, SIROTKINA et VAN SI HUA (6) obtiennent différents composés de rapports U/V = 1/1, 2/3, 1/2, et 1/3. ZOLOTAVIN, ASKEROV, BEZRUKOV, PROKOPCHUCK (7) étudient l'action des vanadates sur les ions basiques de l'uranium et les ions uranyles. Ils observent la formation de différents sels :  $(\text{UO}_2)_3\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ,  $\text{U}_2\text{O}_5\text{V}_{10}\text{O}_{28}$ ,  $(\text{UO}_2)_3(\text{VO}_4)_2$ ,  $\text{K UO}_2\text{VO}_4$ ,  $(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_7$  et  $\text{U}_3\text{O}_8(\text{VO}_3)_2$ .

Les travaux précédents sont limités généralement à l'interaction des ions uranyles et métavanadiques, cette étude se propose de contrôler et d'étendre nos connaissances sur la formation des composés uranivanadiques en solution aqueuse.

Nos recherches portent sur les composés obtenus, d'une part, par action des ions uranyles sur les divers ions vanadiques parfaitement connus (orthovanadiques  $\text{VO}_4^{3-}$ , pyrovanadiques  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ , métavanadiques  $\text{VO}_3^-$  et décavanadiques  $\text{V}_{10}\text{O}_{28}\text{H}^{5-}$ ) et sur l'anhydride vanadique, d'autre part sur l'étude de la précipitation de composés uranivanadiques, par action des bases alcalines ou alcalino-terreuses, sur des solutions acides contenant simultanément l'uranium et le vanadium.

Les réactions sont suivies de façon systématique par conductimétrie et potentiométrie, l'analyse chimique permet de dresser le bilan des éléments U, V, et Na en solution ou dans les phases solides et de contrôler ainsi les résultats obtenus par les 2 méthodes physico-chimiques. En effet, les courbes potentiométriques et conductimétriques sont insuffisantes pour définir de façon précise l'ensemble des phénomènes, un point singulier sur ces courbes ne correspond pas toujours à la fin ou au début d'une réaction et inversement une évolution du précipité ne se traduit pas obligatoirement par un accident sur ces courbes.

Ce mémoire comprend 5 parties :

- I - Technique opératoire. Méthodes analytiques.
- II - Interaction des ions uranyles et vanadiques.
- III - Action des bases alcalines ou alcalino terreuses sur les solutions acides contenant simultanément l'uranium et le vanadium.
- IV - Etude des composés uranivanadiques identifiés.
- V - Résumé et conclusion.



TECHNIQUE OPERATOIRE

ET

METHODES ANALYTIQUES



### TECHNIQUE OPERATOIRE.

Les précipitations se font dans un vase de titration Métrohm dont le couvercle, muni de 5 ouvertures rodées, permet l'introduction des électrodes de pHmétrie, des électrodes de conductimétrie, d'une burette et d'un thermomètre. Ce vase plonge dans une jaquette thermostatique, maintenue à la température désirée par une circulation d'eau.

Les mesures de pH s'effectuent avec un pH mètre Radiometer, type 22 donnant une précision de 0,05 unité de pH. Deux jeux d'électrodes permettent de travailler dans un domaine de température allant de 0 à 30° et dans un domaine de 30° à 100°.

Les résistances se mesurent avec un conductimètre de précision W B R, constitué par un pont de Wheatstone dans lequel le fil du pont est enroulé sur un tambour et réglé à l'aide d'un curseur rotatif. Un générateur 1000 Hz délivre une tension de 4 V pour l'alimentation du pont de mesure. Un amplificateur logarithmique sert à indiquer l'équilibrage du zéro du pont de mesure alternatif. Le domaine de mesure s'étend de 1 à  $10^6 \Omega$ , la précision est de l'ordre de 0,2 %.

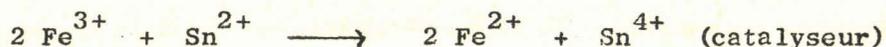
### METHODES ANALYTIQUES.

Le principe du dosage volumétrique des éléments U et V présents simultanément consiste en 2 réductions séparées : l'une portant sur les 2 éléments et l'autre sélective.

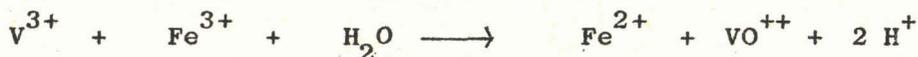
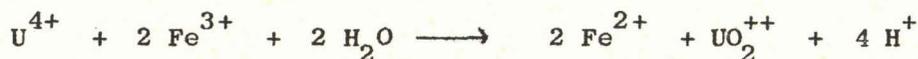
Les méthodes générales utilisent comme réducteurs les métaux (Pb, Zn, Ag...) ou des amalgames mais elles sont toujours longues ou donnent des réductions ne s'arrêtant pas à un degré d'oxydation déterminé, aussi avons-

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

La réduction de  $\text{UO}_2^{++}$  en  $\text{U}^{4+}$  par le chlorure stanneux (8) n'est quantitative qu'en présence d'acide phosphorique et de traces d'ions ferriques (9) qui catalysent la réaction à la température de  $95^\circ$  en milieu HCl 6N.



Après destruction du chlorure stanneux en excès par le chlorure mercurique, le sel ferrique, ajouté en excès, oxyde l'uranium et le vanadium.



Le bichromate de potassium, en présence de diphénylamine-sulfonate de baryum, comme indicateur, détermine la quantité de sel ferreux libéré par l'oxydation de l'uranium et du vanadium respectivement aux degrés 6 et 4. La réoxydation de l'indicateur est très lente avec le bichromate tandis qu'elle est rapide en présence de sels ferriques. On déduit de cette quantité les ions ferreux formés lors de la réduction catalytique.

Les ions ferreux réduisent quantitativement et sélectivement en milieu sulfurique et phosphorique, les ions vanadiques  $\text{VO}_2^+$  en ions vanadyles  $\text{VO}^{++}$  et permettent de déduire la quantité de vanadium : le diphénylamine sulfonate de baryum restant l'indicateur de fin de réaction (10).

Cette méthode présente l'avantage d'être très rapide (environ 15 minutes) et par conséquent permet des dosages en série, en évitant des pertes car toutes les opérations se font dans le même récipient.

Le sodium est dosé classiquement par spectrophotométrie de flamme.



INTERACTION DES IONS

URANYLES ET VANADIQUES



INTRODUCTION.

Avant d'étudier l'action des ions uranyles sur les solutions d'anhydride vanadique et de vanadates sodiques, il semble opportun de rappeler les divers résultats obtenus relatifs au comportement de  $V_2O_5$  et des vanadates en solution.

1°) La solubilité de  $V_2O_5$  dans l'eau est assez faible. Les résultats donnés dans la littérature sont discordants mais nous ne pouvons obtenir que des solutions contenant environ  $5 \cdot 10^{-3}$  atg/l de vanadium ; pour obtenir des concentrations plus élevées, nous préconisons 2 méthodes : l'acidification des vanadates et la dissolution de  $V_2O_5$  dans l'eau oxygénée.

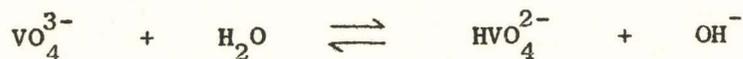
D'autre part, en solution, l'anhydride vanadique peut devenir colloïdal, suivant le mode d'obtention, 2 formules sont proposées :

$(V_2O_5, H_2O) HVO_3$  et  $HVO_3 (V_2O_5, 1/3 M, H_2O) MVO_3$  où M représente un métal alcalin.

2°) L'anhydride vanadique est amphotère, en milieu très acide, il fournit le cation  $VO_2^+$  ; avec les bases, se forment des vanadates divers. Ces vanadates sont rapportés à l'existence d'acides vanadiques correspondant à divers degrés d'hydratation de  $V_2O_5$ .

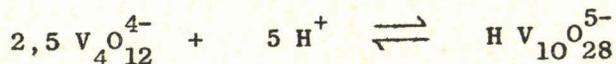
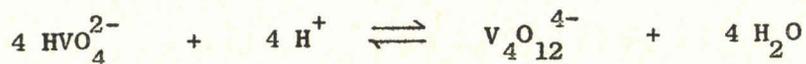
Résumons brièvement les résultats obtenus lors de l'acidification des orthovanadates (16, 20, 21, 22).

- hydrolyse



avec





Une certaine analogie s'est établie entre les vanadates, les phosphates et les arsénates. Divers travaux consacrés à l'étude de l'action des sels d'uranyle sur les orthophosphates et les arsénates sont à signaler (11 à 15). Différents composés du type  $\text{XO}_4\text{UO}_2\text{M}$  sont obtenus, X représentant P ou As et M un cation monovalent alcalin, alcalino-terreux,  $\text{UO}_2^{++}$  ou  $\text{H}^+$ .

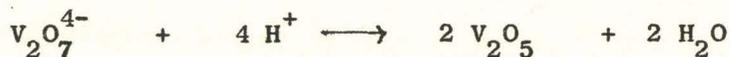
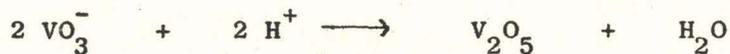
## CHAPITRE I

### INTERACTION DES IONS URANYLES ET DE L'ANHYDRIDE VANADIQUE.

Pour cette étude, nous avons choisi comme sels d'uranyle, le perchlorate d'uranyle, sel d'acide fort et ne donnant aucun complexe en solution et l'acétate d'uranyle, sel d'acide faible.

Les solutions d'anhydride vanadique s'obtiennent de 3 façons :

- dissolution de  $V_2O_5$  dans l'eau.
- par acidification de solution de métavanadate ou de pyrovana-  
date de sodium (16) avec l'acide perchlorique suivant les réactions :



Cette méthode permet l'obtention de solutions relativement concentrées en  $V_2O_5$  mais présente l'inconvénient d'apporter, à côté de l'anhydride vanadique, du perchlorate de sodium en quantité variable suivant le vanadate de départ.

- par dissolution dans l'eau oxygénée (17) d'anhydride vanadique, préparé par calcination de métavanadate purifié. Cette réaction conduit à la formation de composés peroxydés qu'une élévation de température détruit

en donnant une solution ou une précipitation de  $V_2O_5$  suivant la concentration. Il est à noter que cette méthode qui, en milieu très acide, provoque la réduction du vanadium  $V^{5+}$  en  $V^{4+}$ , ne donne dans le cas présent qu'une réduction très faible. (moins de 1 %)

#### A) ADDITION D'IONS URANYLES A UNE SOLUTION D'ANHYDRIDE VANADIQUE.

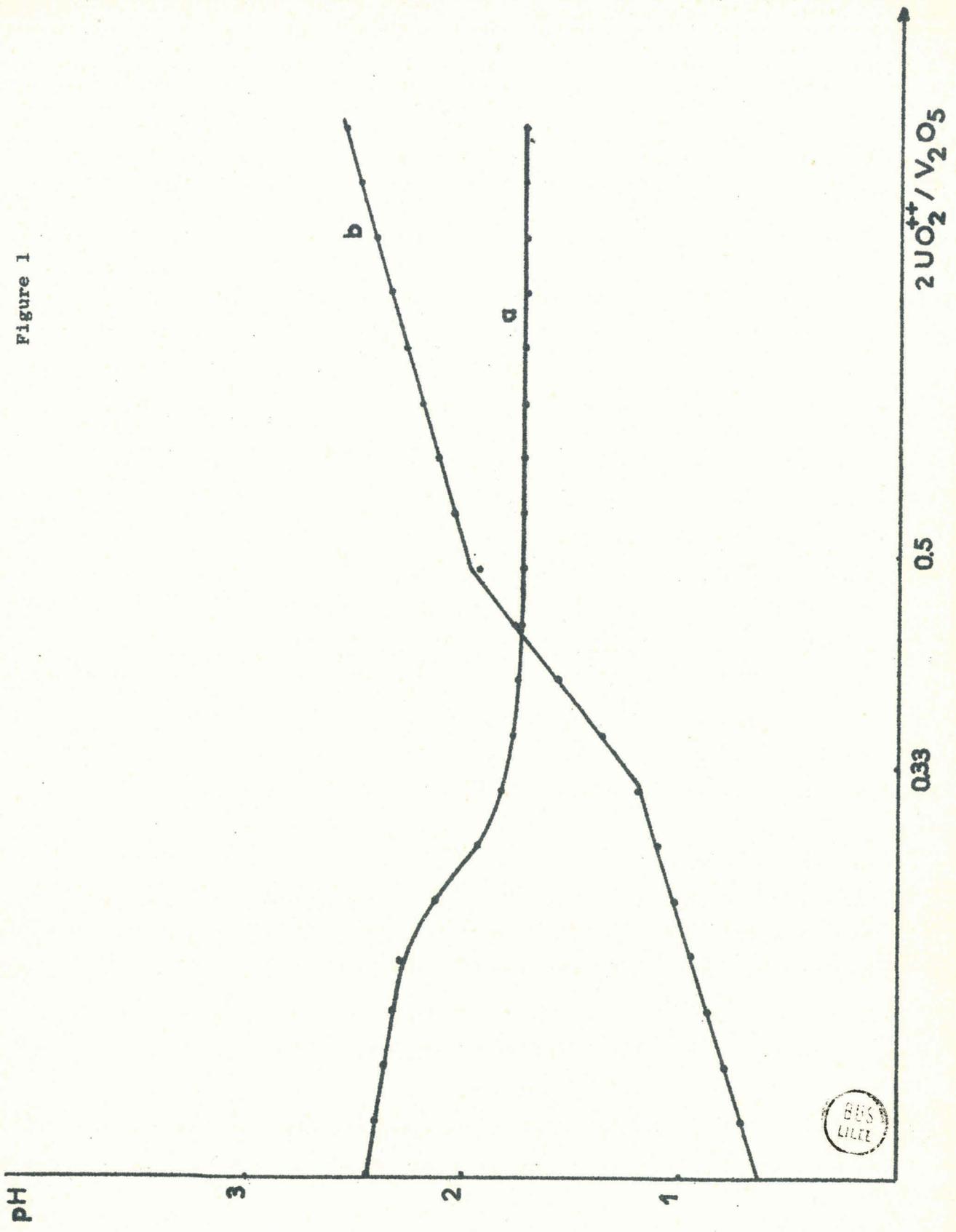
Les essais, à la température de  $25^\circ$ , montrent que l'interaction est très lente ; afin d'augmenter la vitesse de réaction, les expériences sont effectuées à la température de  $60^\circ C$ . A cette température, les méthodes physico-chimiques utilisées pour suivre la réaction et principalement la conductimétrie, nécessitent la connaissance exacte des volumes de réactifs. Pour éviter toute évaporation, les solutions sont recouvertes d'une couche d'huile de paraffine. La figure (1) représente les courbes de pH (a) et de conductimétrie (b).

La courbe (a) indique un pH constamment décroissant, lors de l'addition d'ions uranyles, jusqu'au rapport des réactifs  $2 UO_2^{++} / V_2O_5 = 1/2$  puis se stabilise. Un léger point d'inflexion se manifeste pour le rapport  $2 UO_2^{++} / V_2O_5 = 1/3$ . La courbe (b) est constituée de 3 branches avec deux cassures nettes pour les rapports  $2 UO_2^{++} / V_2O_5 = 1/3$  et  $1/2$ . Il apparaît immédiatement un précipité colloïdal, qui ne commence à décanter qu'après le rapport  $2 UO_2^{++} / V_2O_5 = 1/2$ . De teinte orangée jusqu'à  $2 UO_2^{++} / V_2O_5 = 1/3$ , ce précipité vire au jaune orangé pour des rapports supérieurs.

La réaction est également suivie par analyse chimique, en dressant les bilans des éléments U et V se trouvant dans la phase précipitée  $U_p$  et  $V_p$  et dans la solution  $U_f$  et  $V_f$ .

Le précipité ne décanter pas avant des rapports supérieurs à  $1/2$ , la filtration et la centrifugation ne donnent pas de résultats satisfaisants.

Figure 1





Pour obtenir une séparation nette des 2 phases, nous ajoutons une solution de perchlorate de sodium en quantité telle que la concentration finale soit N. Le précipité floccule très rapidement, permettant la filtration.

La figure (2) montre le bilan des éléments uranium et vanadium dans les 2 phases au cours de l'avancement de la réaction.

Le vanadium est presque totalement précipité pour le rapport  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/3$  ; le vanadium restant en solution représente environ 5 % du vanadium initialement introduit. La précipitation est quantitative dès que le rapport des réactifs est supérieur à  $1/2$ .

La courbe  $U_f$ , relative à l'uranium restant en solution, indique que l'uranium introduit se retrouve dans la phase précipitée jusqu'au rapport  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/3$ . Pour des rapports supérieurs, l'uranium ajouté se partage entre la solution et la phase précipitée.

La courbe  $U_p$ , relative à l'uranium présent dans la phase précipitée est constituée de 2 droites qui se coupent pour  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/2$ . Elle met en évidence la constance du rapport U/V dans le précipité.

L'analyse chimique confirme donc les résultats obtenus par conductimétrie et pHmétrie ; l'action des ions uranyles sur une solution de  $\text{V}_2\text{O}_5$  se traduit par la précipitation de 2 composés successifs de rapports U/V égaux à  $1/3$  et  $1/2$ , ce dernier ne se formant pas quantitativement pour ce rapport.

#### Interprétation :

L'examen des courbes de conductimétrie et principalement de pH révèle que d'une part la conductance de la solution est croissante, d'autre part, le pH diminue. Cette dernière remarque implique nécessairement l'apparition d'ions  $\text{H}^+$  dans la solution.

Afin de vérifier la présence d'ions  $\text{H}^+$  libérés lors de la réaction nous avons effectué le titrage en retour, par conductimétrie, avec de la soude respectivement pour les rapports :  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/3$  et  $1/1$ .

Pour le rapport 1/3 (fig. 3), la conductance diminue jusqu'à  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 3$ , après ce rapport, elle croît.

Pour le rapport 1/1; la cassure se manifeste pour le rapport  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 1$  (fig. 4). Pour ce même rapport, après filtration, le dosage en retour sur la solution indique approximativement le même rapport  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 1$ .

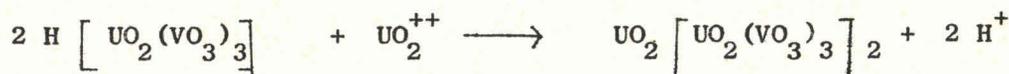
Par contre, pour  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/3$ , après addition de perchlorate de sodium et filtration, nous avons observé sur la solution une variation du rapport  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++}$  entre 2 et 3 suivant la durée existant entre le moment d'addition de  $\text{NaClO}_4$  et la filtration. Le rapport est d'autant plus proche de 3 que la durée est plus grande. Les derniers titrages sont évidemment faits par volumétrie avec l'héliantine. La variation du rapport  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++}$  implique un caractère acide du composé de rapport  $\text{U/V} = 1/3$ .

L'action des ions uranyles sur la solution de  $\text{V}_2\text{O}_5$  peut se traduire par les 2 réactions successives suivantes :

- pour le rapport  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/3$



et pour  $\text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/2$



Soit au total la réaction :



Le composé de rapport  $\text{U/V} = 1/3$  :  $\text{H} \left[ \text{UO}_2(\text{VO}_3)_3 \right]$  est un acide n'ayant qu'une seule acidité ; suivant l'hypothèse adoptée par MORATCHEVSKY

Figure 2

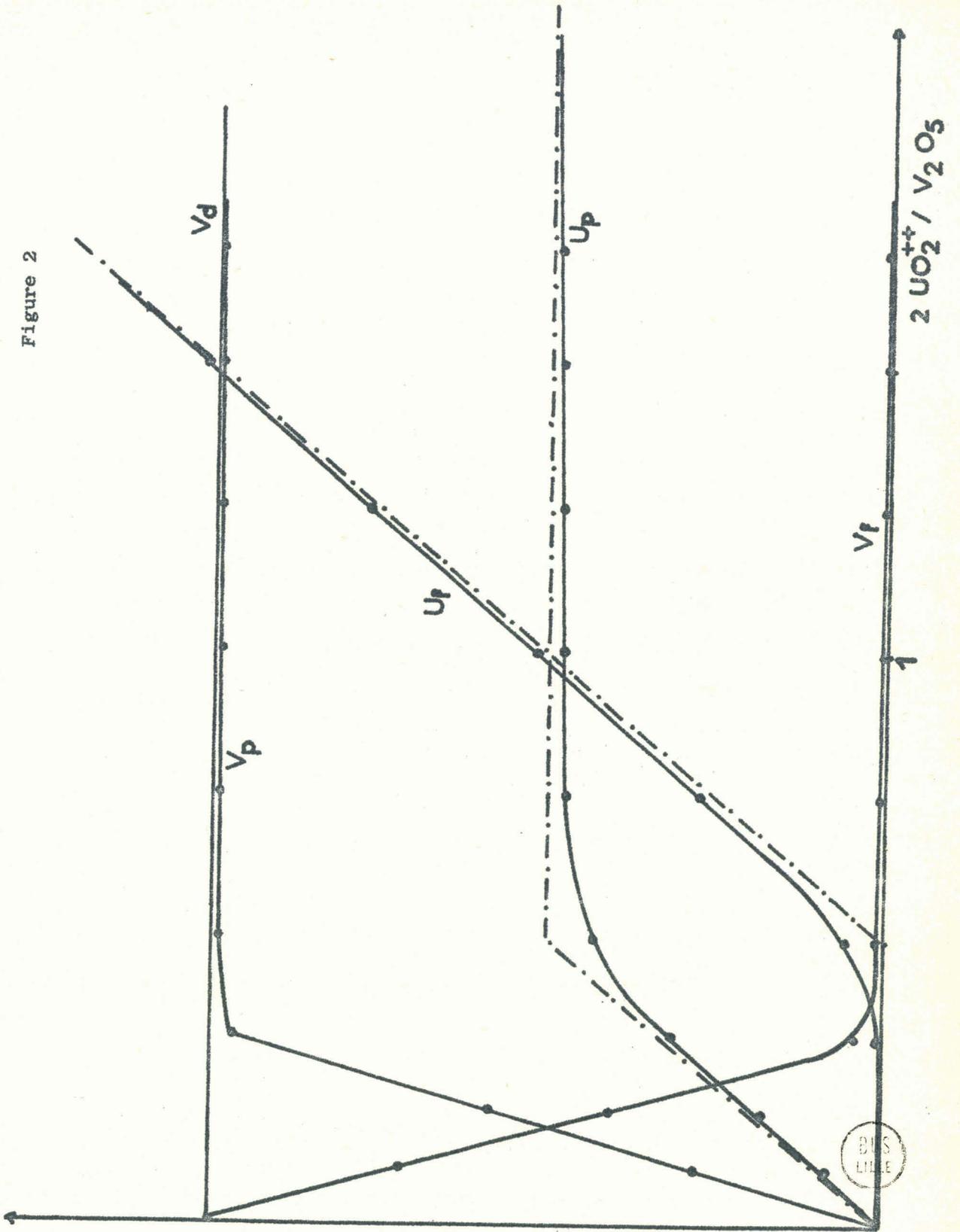




Figure 3

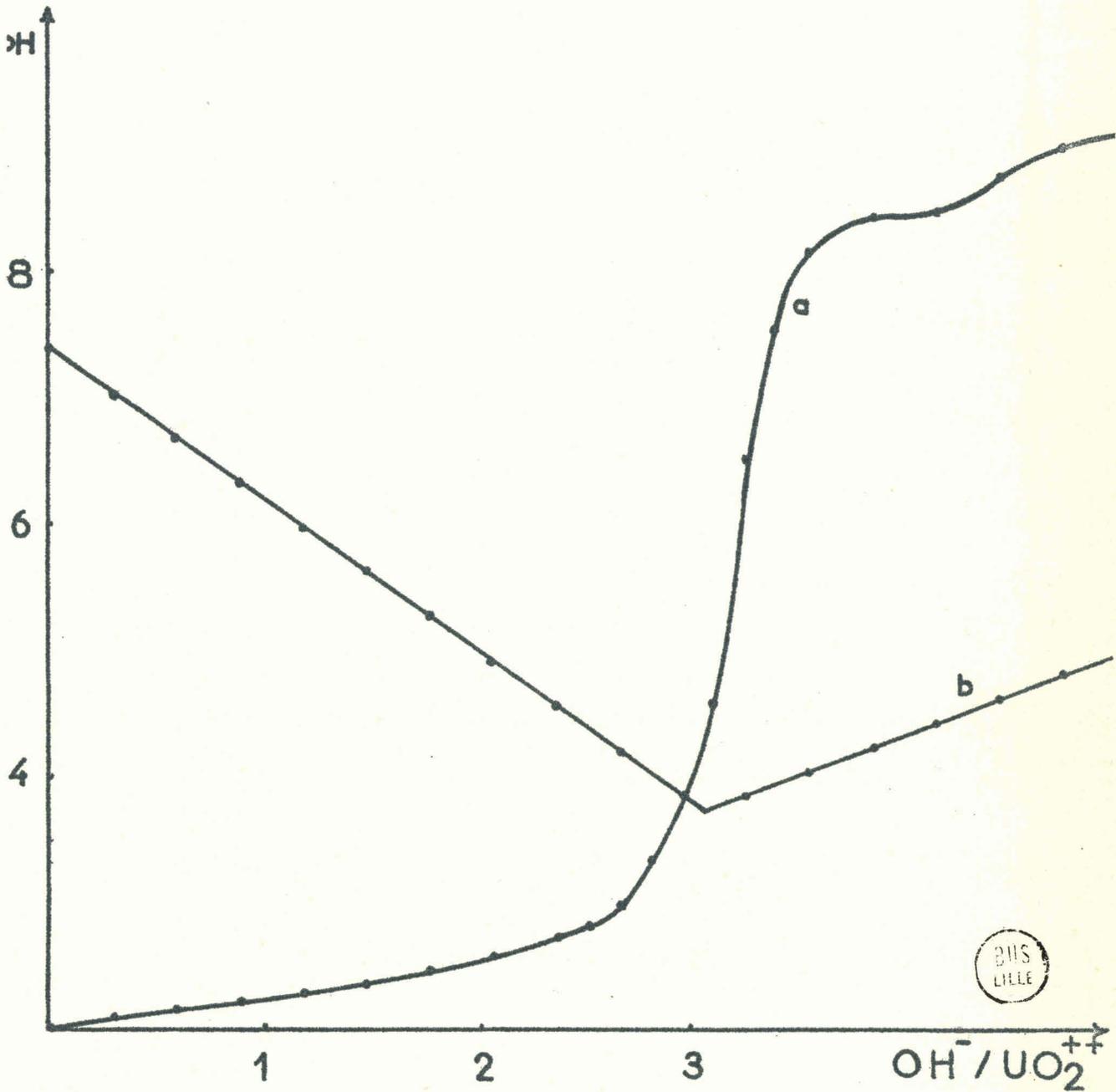
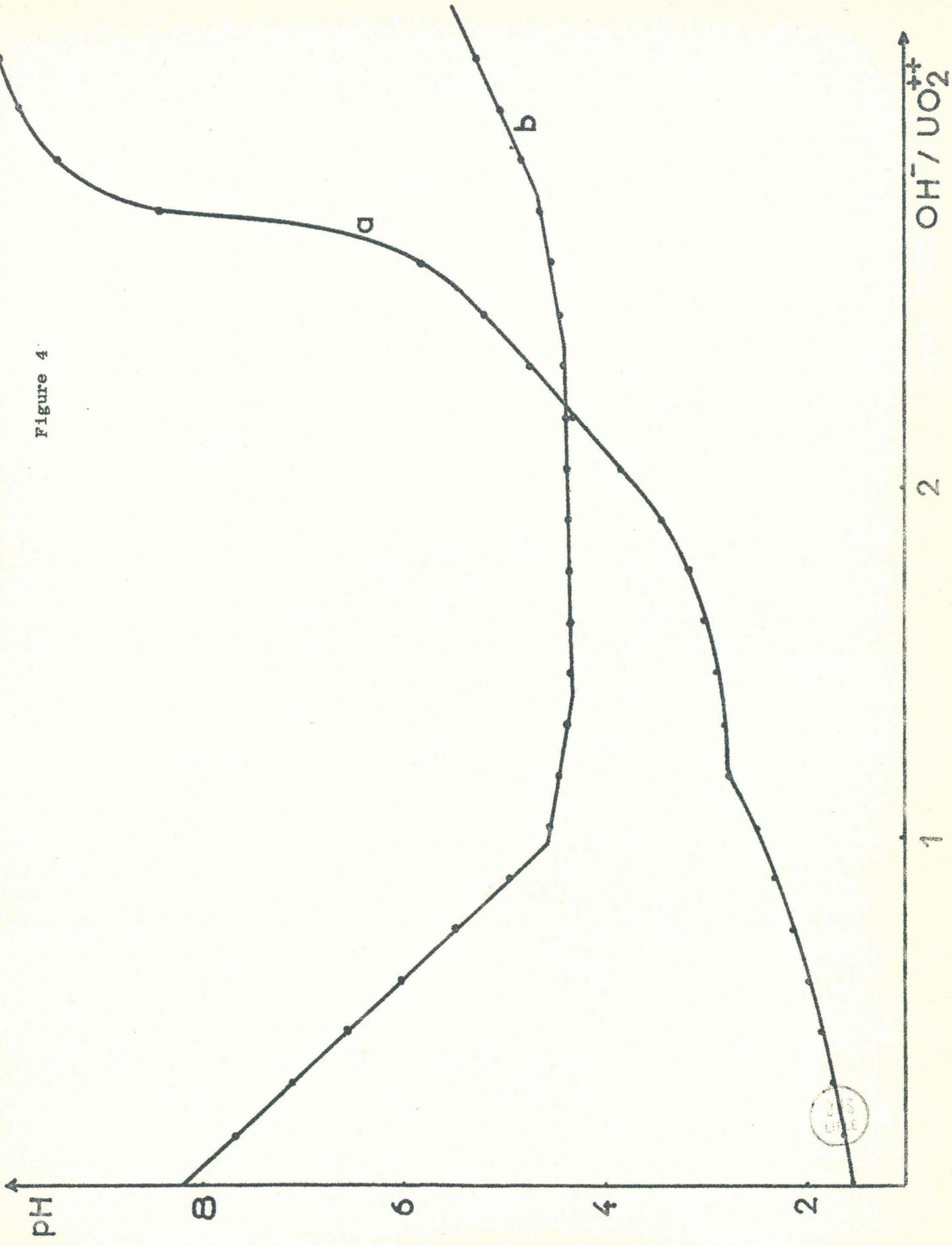




Figure 4





et BELYAEVA (4) nous le nommons acide uranitrímétavanadique. Le composé de rapport U/V = 1/2 est le sel d'uranyle de cet acide  $UO_2 \left[ UO_2 (VO_3)_3 \right]_2$  il est plus insoluble que l'acide correspondant.

B) ADDITION DE SOLUTION D'ANHYDRIDE VANADIQUE AUX SOLUTIONS DE PERCHLORATE D'URANYLE.

Les solutions d'anhydride vanadique utilisées sont obtenues par acidification de solutions de pyrovanadate de sodium, cette méthode permet d'atteindre des concentrations suffisantes.

A 100 cc de solution de perchlorate d'uranyle de concentration  $4.8 \cdot 10^{-3}$  atg/l en U, nous ajoutons régulièrement, toutes les 30 minutes, 0,5 cc de solution de  $V_2O_5$  de concentration  $7,95 \cdot 10^{-2}$  atg/l, à la température de 60°C.

Dès l'addition de  $V_2O_5$ , il se forme un précipité de teinte jaune pâle qui décante très facilement. Pour des additions supplémentaires de  $V_2O_5$ , sa teinte passe au jaune orangé puis à l'orangé. La figure 5 représente la courbe de pH (a) et la courbe de conductibilité (b).

La courbe de conductance est composée de 6 branches que limitent 5 cassures. La conductance croît d'abord très rapidement, devient constante et ensuite augmente très lentement puis plus rapidement jusqu'au rapport des réactifs  $V_2O_5 / 2 UO_2^{++} = 2$ . Cette partie de courbe passe d'ailleurs par le point de départ. Une dernière cassure se manifeste enfin pour les proportions de réactifs  $V_2O_5 / 2 UO_2^{++} = 3$ .

La figure 6 représente les variations des éléments U et V dans la phase précipitée  $U_p$  et  $V_p$  et la solution  $U_f$  et  $V_f$  en fonction du rapport  $V_2O_5 / 2 UO_2^{++}$ .

Les courbes relatives à  $V_f$  et  $V_p$  montrent que tout l'anhydride ajouté se trouve dans le précipité sauf pour des proportions de réactifs

$V_2O_5 / 2 UO_2^{++}$  supérieures à 2, où le vanadium apparaît en solution en très faible quantité (3 % pour  $V_2O_5 / 2 UO_2^{++} = 3$ ).

La courbe  $U_p$  (uranium précipité) indique qu'au début des additions de  $V_2O_5$ , le composé obtenu possède un rapport  $U/V = 1$  tant que  $V_2O_5 / 2 UO_2^{++}$  est inférieur à 0,05. Entre  $V_2O_5 / 2 UO_2^{++} = 0,05$  et  $V_2O_5 / 2 UO_2^{++} = 0,1$ , la courbe marque un palier, ce qui révèle une dégradation du composé initial, puis la variation de  $U_p$  est presque linéaire, la droite coupant l'axe des abscisses au rapport  $V_2O_5 / 2 UO_2^{++} = 2$ . Toutefois, l'uranium n'est pas intégralement précipité pour ce rapport ; sa variation est lente jusqu'à  $V_2O_5 / 2 UO_2^{++} = 3$  où une faible fraction reste en solution.

Des additions ultérieures de  $V_2O_5$  ne donnent que le dernier composé de rapport  $U/V = 1/3$  ou un mélange de ce composé et de  $V_2O_5$  suivant la concentration.

L'analyse chimique ne permet que l'identification de 2 composés de rapport  $U/V = 1/2$  et  $1/3$ , le composé initial semblant constitué pourtant par un mélange. En abaissant la concentration à  $10^{-4}$  at.g/l en U, nous avons observé la variation des différentes cassures de la courbe de conductimétrie et principalement des premières : à cette concentration, la précipitation n'est pas immédiate mais n'intervient qu'après l'addition d'une certaine quantité de  $V_2O_5$ .

Des analyses effectuées pour des concentrations voisines de  $10^{-3}$  at.g/l en U, montrent, tout au moins au début des additions de  $V_2O_5$ , la formation d'un composé, de teinte jaune pâle, contenant U et V dans le rapport 3/2.

L'action de  $V_2O_5$  sur les ions uranyles se traduit par la formation d'un composé de rapport  $U/V = 3/2$  qui se détruit d'autant plus facilement que la concentration initiale en ions uranyles est plus élevée en donnant le composé  $U/V = 1/2$  qui évolue vers le composé  $U/V = 1/3$  par substitution de  $UO_2^{++}$  par  $H^+$ .

Figure 5

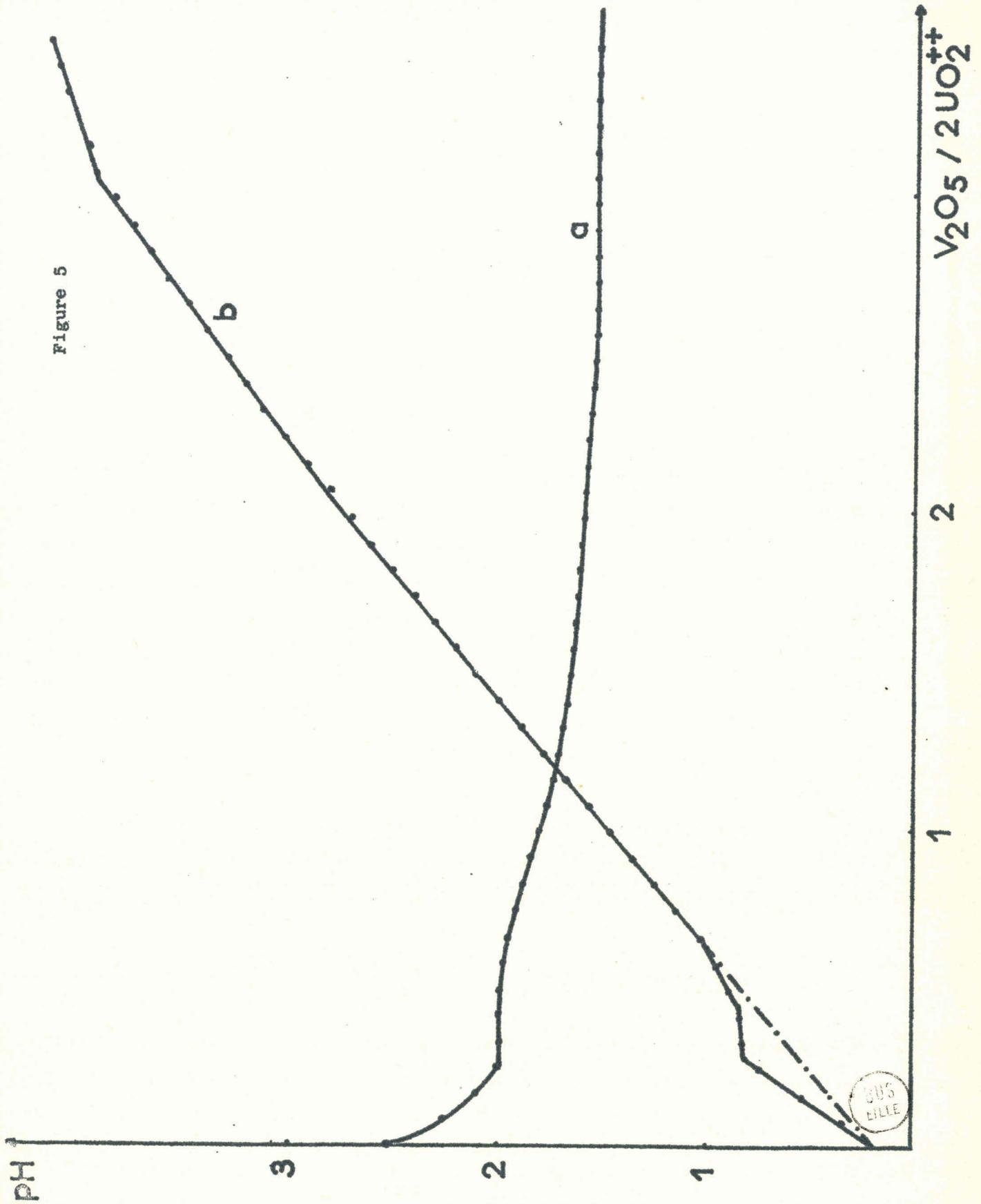
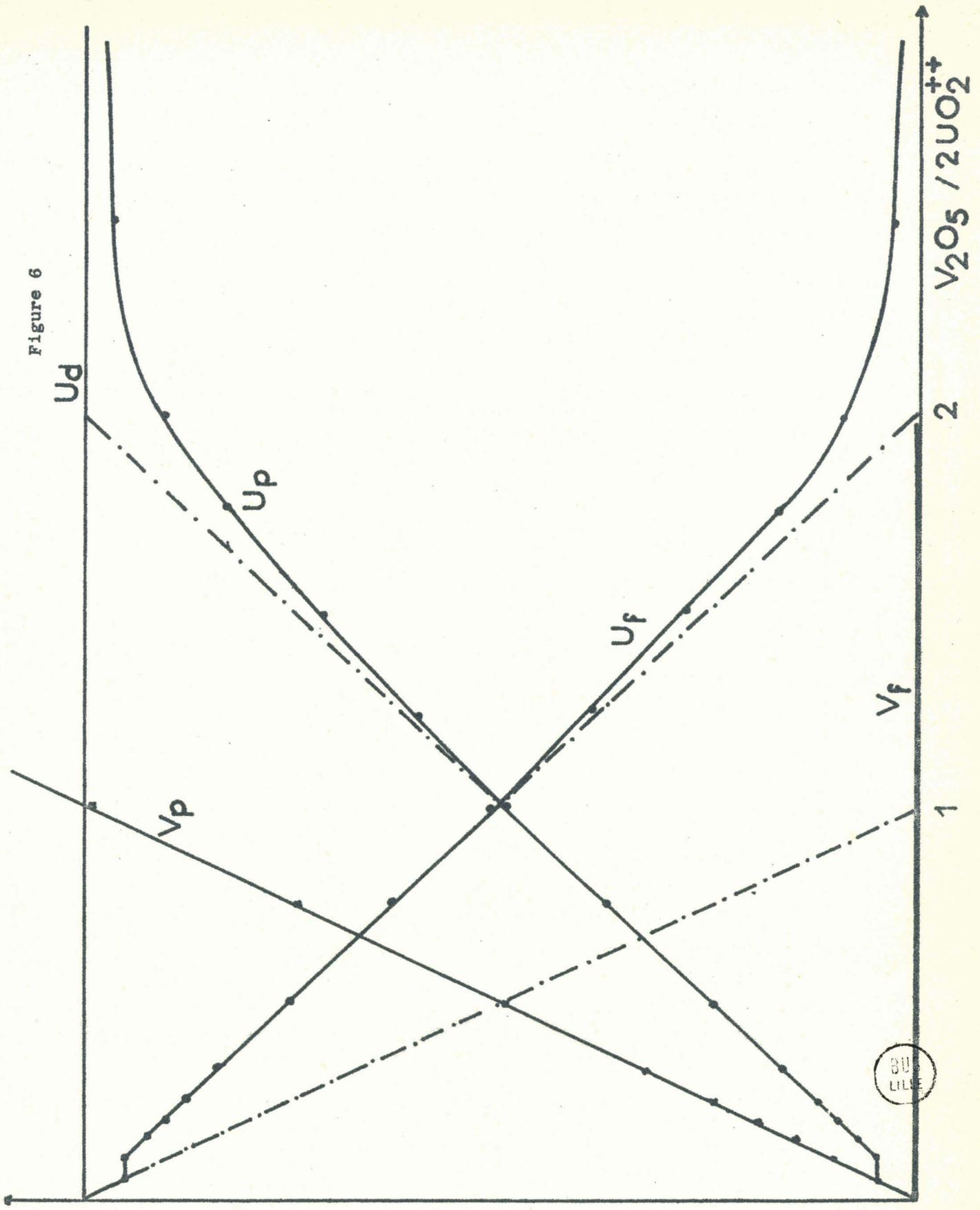


Figure 6



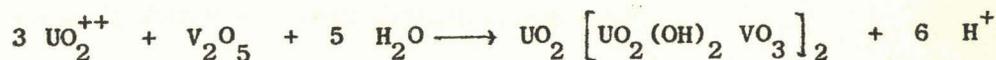
Interprétation.

D'abord, très rapidement croissante, la conductance marque un palier, ensuite croît très sensiblement puis plus nettement. En même temps, le pH diminue fortement, marque aussi un palier et décroît lentement.

Cet ensemble de phénomènes implique nécessairement une libération d'ions  $H^+$ , en grande quantité au début des additions de  $V_2O_5$ , suivie d'une disparition probablement partielle de ces ions  $H^+$  elle même suivie d'une nouvelle formation.

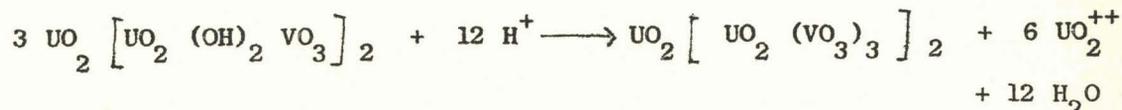
Trois réactions successives ont donc lieu. Ces faits sont confirmés par l'analyse chimique qui suit fidèlement les phénomènes physico-chimiques. Les composés  $U/V = 1/2$  et  $U/V = 1/3$  sont semblables à ceux précédemment décrits, leur formation entraîne la libération d'ions  $H^+$ . Les réactions peuvent donc se traduire par les mêmes équations. Il faut toutefois signaler que, dans ce cas, le mode d'obtention de la solution de  $V_2O_5$  (acidification de  $V_2O_7^{4-}$ ) conduit non pas à l'acide  $H [UO_2 (VO_3)_3]$  mais en grande partie au sel de sodium :  $Na [UO_2 (VO_3)_3]$ . Nous avons vérifié que l'addition de solution de  $V_2O_5$  exempte de sel de sodium conduisait bien à l'acide.

La formation du composé  $U/V = 3/2$ :  $UO_2 [UO_2 (OH)_2 VO_3]_2$  peut se traduire par l'équation suivante :

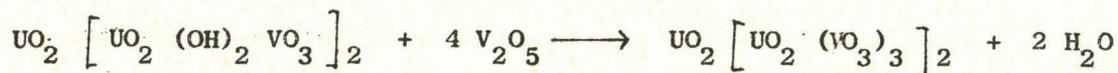


L'étude du système acétate d'uranyle-anhydride vanadique confirme la libération de six ions  $H^+$ .

Quant à sa dégradation, elle se fait uniquement sous l'action des ions  $H^+$  libérés, suivant la réaction :



Bien qu'il soit possible d'envisager également la transformation du composé U/V = 3/2 en composé U/V = 1/2 par action de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.



Par contre, l'étude du système acétate d'uranyle - anhydride vanadique montre que cette transformation ne peut se faire directement mais nécessite d'abord le passage par l'acide H  $\left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]$  avant l'acide H  $\left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$ .

C) EVOLUTION DES COMPOSES URANIVANADIQUES OBTENUS EN FONCTION DU pH :

ETUDE STRUCTURALE.

1°). L'interaction des ions uranyles et de l'anhydride vanadique se traduit par la formation de 2 composés  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_2 \right]_2$  et H  $\left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$  avec, en grand excès d'ions uranyles et par addition de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, précipitation d'un composé  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]_2$ . Nous avons étudié l'évolution des composés en fonction du pH par addition de soude, d'une part à des mélanges  $\text{UO}_2^{++} - \text{V}_2\text{O}_5$  de rapport  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5$  connus, d'autre part aux composés formés.

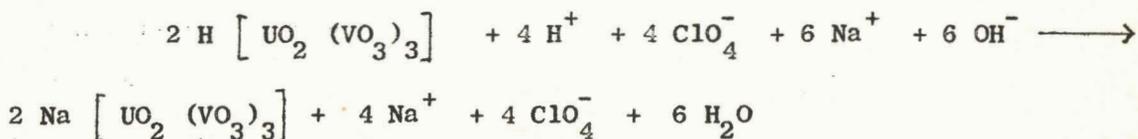
a)  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/3$ .

Nous avons montré que la formation de ce composé se traduit par l'équation suivante :

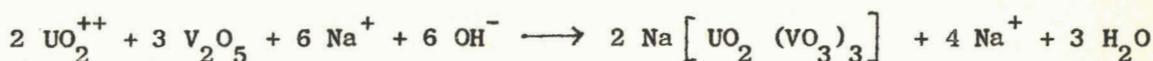


L'addition de soude consiste essentiellement, dans la première étape, en la neutralisation des ions H<sup>+</sup> libérés et de l'acide uranivanadique (figure 3) sans qu'il soit possible de distinguer les 2 neutralisations

successives. La réaction est terminée pour le rapport  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 3$ .



ou

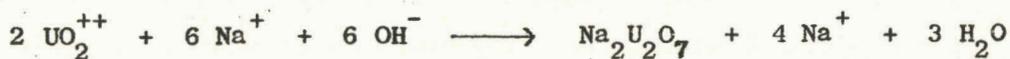


L'addition immédiate de soude au mélange  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/3$  conduit au même résultat mais plus lentement.

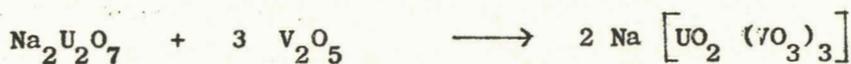
Cette première réaction permet d'émettre les hypothèses suivantes

Lors de l'addition de soude aux mélanges  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/3$  nous pouvons envisager diverses répartitions de la soude sur les réactifs :

- sur les ions uranyles uniquement, il y a formation de diuranate.



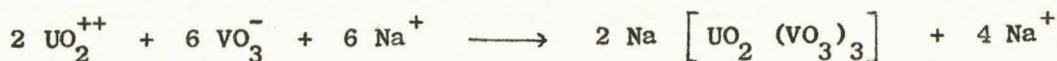
sur lequel réagit l'anhydride vanadique.



- sur l'anhydride vanadique seulement, se forment les ions méta-vanadiques.



suivie de la réaction :



Ces deux hypothèses sont effectivement vérifiées et traitées dans les chapitres correspondants à ces diverses réactions.

- il est également possible de répartir la soude sur les 2 réactifs avec formation d'ions décavanadiques et d'ions basiques de l'uranium.

Des additions ultérieures de soude révèlent une évolution du composé uranivanadique formé avec passage de vanadium en solution.

Dès que le rapport  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 3$  est atteint, commence la dégradation de  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$  mais la réaction est très lente à la température ordinaire. Le pH évolue en fonction du temps par suite de la disparition progressive de la soude. Contrairement à la neutralisation, l'addition de soude aux mélanges conduit plus rapidement à l'équilibre que l'action de la soude sur le composé formé ; quoiqu'il en soit, nous avons suivi la réaction à la température de  $80^\circ$  pour une durée de contact de 15 jours pour des rapports  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++}$  allant jusqu'à 7.

La figure 7 montre les bilans analytiques établis pour l'action de la soude sur le composé (courbe 1) et sur les mélanges (courbe 2).

Les 2 courbes sont décalées, montrant des vitesses de réaction différentes. D'autre part, la courbe de pH, obtenu point par point pour le composé est représentée sur la même figure.

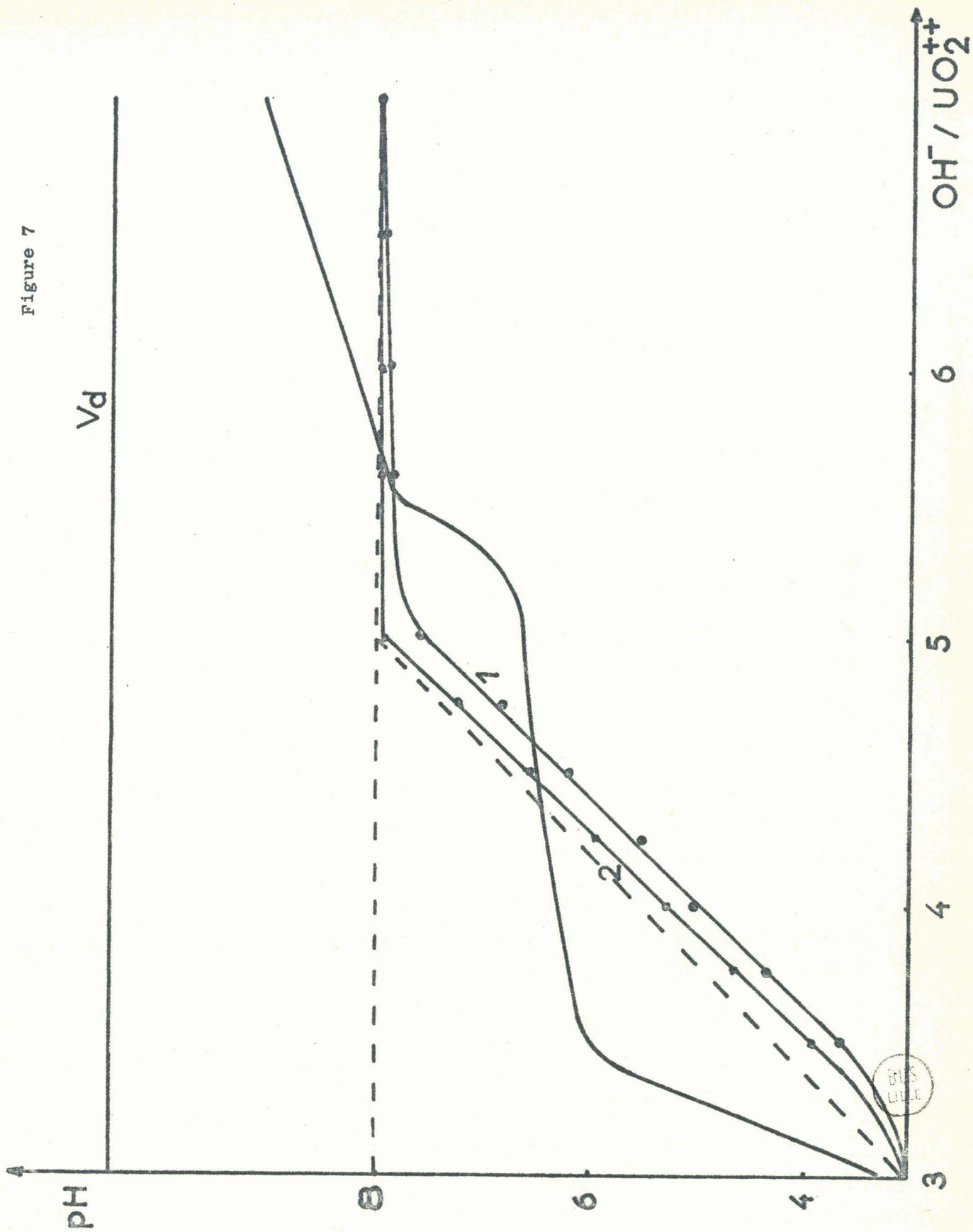
D'abord croissant, le pH se stabilise vers pH 6,2 - 6,4 avant d'amorcer une remontée vers pH 7,85. Il augmente ensuite lentement jusqu'au rapport  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 7$ .

L'analyse montre 2 réactions successives :

- Une première, qui se termine pour le rapport  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 5$ , caractérise l'évolution du composé.

- La seconde qui prend fin pour  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 7$  est due à la dégradation des ions vanadiques.

Figure 7



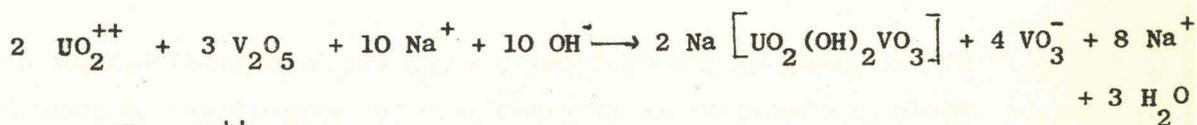
L'évolution du composé  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$  dont la teinte orangée passe successivement au jaune-vert puis au jaune, se traduit par un passage en solution de 2 atomes de vanadium sur les 3 que contient le composé. Vu le pH obtenu, il ne peut s'agir que d'ions métavanadiques.

Les courbes d'analyse indiquent que la quantité de vanadium en solution ne varie pas entre les rapports  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 5$  et 7 : cela signifie que la soude ajoutée ne réagit pas avec le composé obtenu mais avec les ions métavanadiques libérés pour conduire aux ions pyrovanadiques qui ne réagissent pas non plus avec le composé.

Cet ensemble de réactions successives peut se traduire par les équations suivantes :



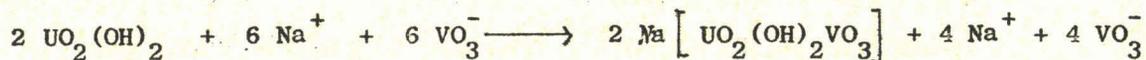
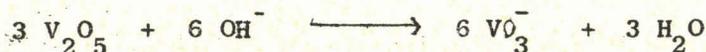
au total, pour  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 5$ .



pour  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 7$

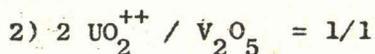


En répartissant la soude entre les ions uranyles et l'anhydride vanadique, nous obtenons pour  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 5$

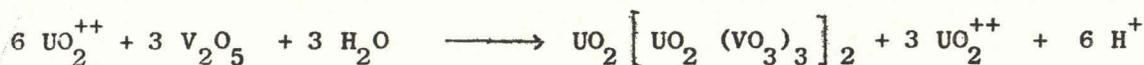


Cette réaction est traitée dans le chapitre relatif aux composés uranivana-  
diques.

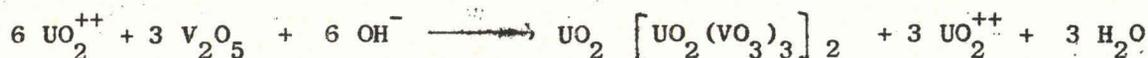
Pour des rapports  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++}$  supérieure à 7, l'évolution est iden-  
tique à celle du mélange  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/1$  que nous allons étudier mainte-  
nant.



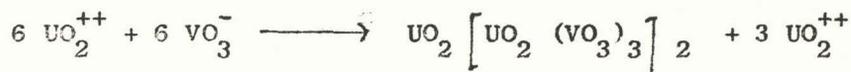
Rappelons que dans ce cas, l'interaction des ions  $\text{UO}_2^{++}$  et de  $\text{V}_2\text{O}_5$   
se traduit par :



Le 1er stade de l'action de la soude est la neutralisation des ions  $\text{H}^+$  li-  
bérés, neutralisation terminée pour les proportions de réactifs  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 1/1$   
(fig. 4).



Si l'action de la soude porte sur l'anhydride vanadique, les ions métavanadi-  
ques formés réagissent sur les ions uranyles :



Pour des rapports  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++}$  supérieurs à 1, l'action de la soude peut porter soit uniquement sur les ions uranyles restant en solution, puis sur les composés ou bien, du fait même de l'augmentation de pH, simultanément sur le composé initial et sur les ions uranyles. La courbe de conductance (fig. 4), pour des proportions de réactifs  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++}$  supérieurs à 1, indique d'abord une décroissance lente de la conductibilité suivie d'une très légère croissance, croissance qui va s'accroissant au fur et à mesure des additions de soude.

Le pH croît lentement puis amorce une remontée régulière suivie d'une brusque augmentation pour tendre finalement vers pH 10.50.

Mais la réaction étant lente à la température ordinaire, nous avons effectué tous les essais à la température de 80° pour une durée de contact de 15 jours.

Le bilan analytique indique la disparition progressive des ions uranyles qui sont totalement précipités pour  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 3$ . (fig. 8).

Par ailleurs, nous n'observons aucune apparition de vanadium en solution jusqu'à ce même rapport. Pour des rapports  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++}$  supérieurs à 3, l'uranium se trouve toujours dans la phase précipitée mais le vanadium réapparaît en solution, la quantité apparue tendant rapidement vers une limite.

L'addition de soude, après le rapport  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 1$  ne provoque pas seulement la précipitation d'hydroxyde d'uranyle mais fait évoluer en même temps le composé  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]_2$ . La disparition des ions uranyles, au profit de  $\text{UO}_2 (\text{OH})_2$  serait terminée pour  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 2$  s'il s'agissait seulement de la précipitation de  $\text{UO}_2 (\text{OH})_2$ .

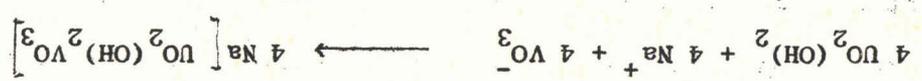
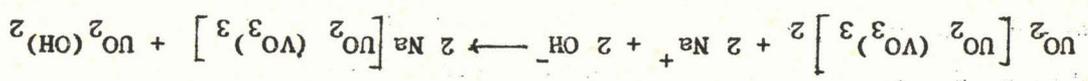
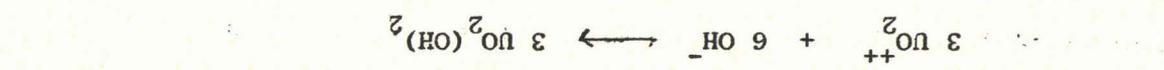
Le composé  $UO_2 [UO_2(VO_3)_3]_2$  évolue de la même façon que  $Na [UO_2(VO_3)_3]$  après s'être probablement transformé en ce composé suivant la réaction :

$$UO_2 [UO_2(VO_3)_3]_2 + 2 Na^+ + 2 OH^- \longrightarrow 2 Na [UO_2(VO_3)_3] + UO_2(OH)_2$$

La dégradation se faisant avec libération d'ions vanadiques, ceux-ci vont réagir soit avec l'hydroxyde d'uranyle qui précipite, et ce, d'autant plus facilement qu'il est formé au sein de la solution, soit avec les ions basiques de l'uranium.

Pour  $OH^- / UO_2^{++} = 3$ , le composé obtenu contient U, V, Na dans le rapport U / V / Na = 1 / 1 / 1.

Cet ensemble de réactions successives peut se traduire de la façon suivante :



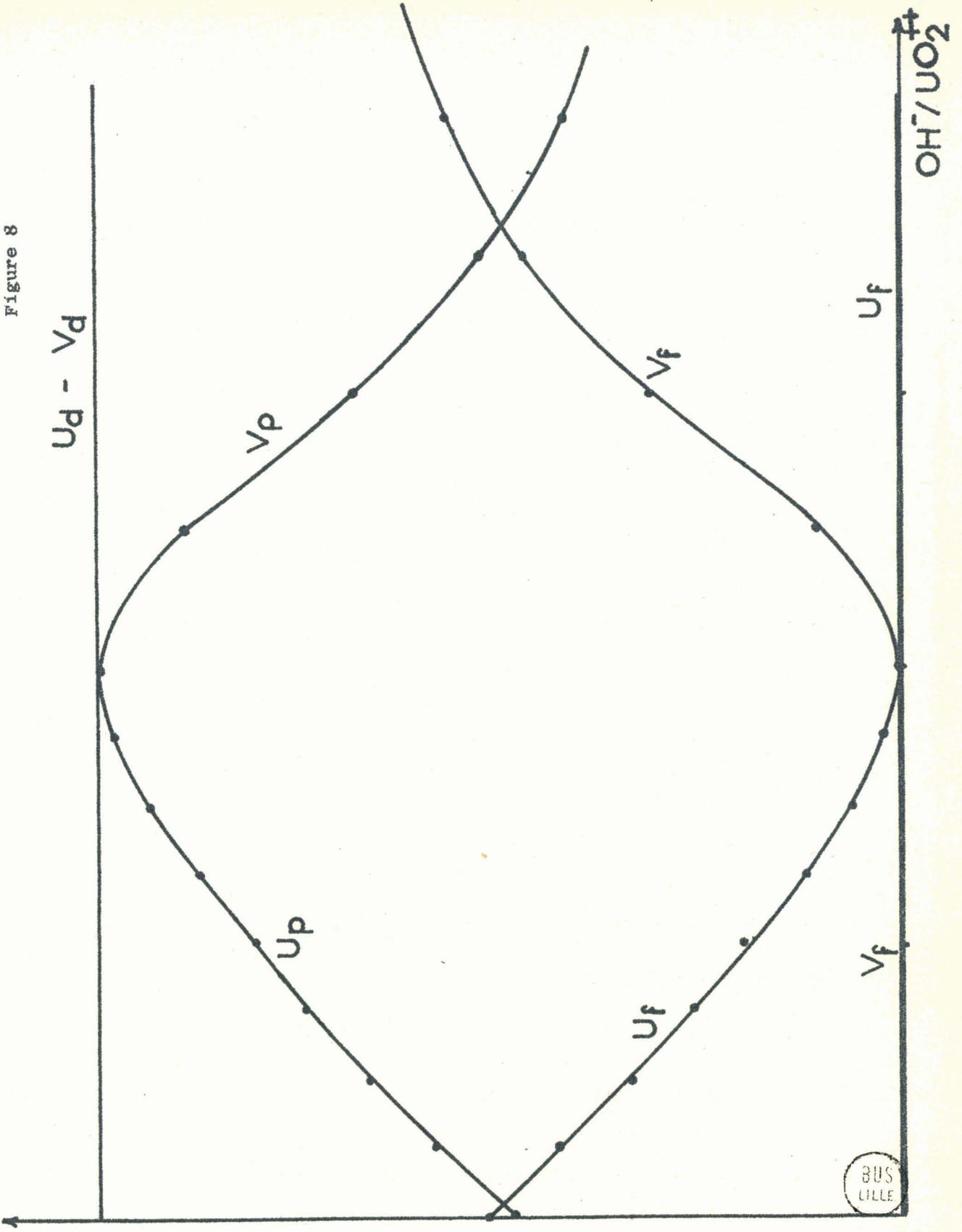
soit pour l'équation générale.

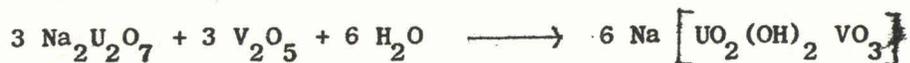


En supposant diverses répartitions de la soude sur les réactifs, nous obtenons :

- sur les ions uranyles uniquement, formation de diuranate sur lequel réagit l'anhydride vanadique.

Figure 8

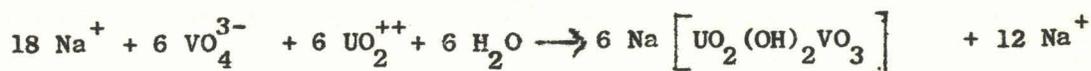




- sur l'anhydride vanadique seulement, formation des ions orthovanadiques :



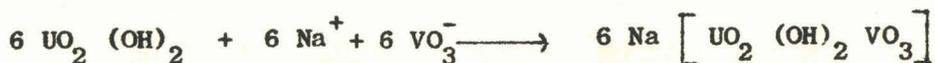
qui réagissent avec les ions uranyles.



- sur les 2 réactifs : formation d'hydroxyde d'uranyle et d'ions métavanadiques :



qui réagissent entre eux :



Toutes ces réactions conduisent aux résultats escomptés et sont traitées en détail aux chapitres correspondants. Pour des rapports  $\text{OH}^-/\text{UO}_2^{++}$  supérieurs à 3, le composé  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2(\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]$  se détruit avec passage de vanadium en solution et formation de diuranate.

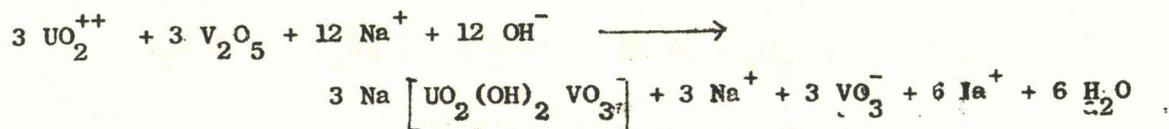
La transformation n'est jamais quantitative, même en très grand excès de soude et ce quelles que soient la température et la durée de contact.



Les mélanges de rapport  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/2$  se comportent exactement comme les mélanges  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/1$ , des ions uranyle, restant en solution du fait de la formation non quantitative du composé

$\text{UO}_2 [\text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3]_2$  par action des ions uranyles sur l'anhydride vanadique.

La réaction globale est la suivante :

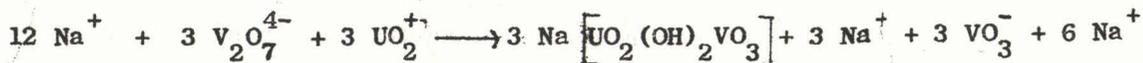
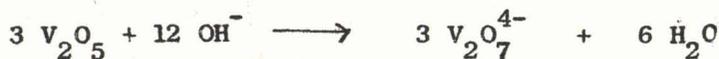


En décomposant la répartition de soude sur les réactifs nous aboutissons à 2 cas :

- sur les 2 réactifs, formation d'hydroxyde d'uranyle et d'ions métavanadiques qui réagissent entre eux.



- sur  $\text{V}_2\text{O}_5$  uniquement, obtention d'ions pyrovanadiques sur lesquels réagissent les ions uranyles.



Des résultats semblables s'obtiennent avec  $\text{NH}_4\text{OH}$  et  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Deux différences se manifestent :

- dans le cas de  $\text{NH}_4\text{OH}$ , du fait qu'il s'agit d'une base faible, le composé  $\text{NH}_4 [\text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3]$  n'est que très partiellement détruit.

- dans le cas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  le vanadium libéré reprécipite par formation de pyrovanadate de calcium insoluble.

En résumé, l'évolution des composés, obtenus par interaction des ions uranyles et d'anhydride vanadique, en fonction du pH, conduit d'abord, quelque soit le rapport  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5$  initial à la formation du composé  $\text{Na} [\text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3]$  qui se détruit en partie pour des additions ultérieures de soude.

Cette évolution permet de prévoir quelques réactions qui seront étudiées en détail dans les chapitres suivants.

2°) Nous avons, jusqu'à présent, attribué aux composés obtenus, une formule de type complexe. CANNERI et PESTELLI (18) furent les premiers à considérer les composés uranivanadiques comme dérivant d'un acide complexe  $\text{H} [\text{U}(\text{VO}_3)_3]$  MORATCHEVSKY et BELYAEVA (4) ont repris la forme complexe en considérant l'uranium hexavalent sous forme hydroxyde  $\text{UO}_2 (\text{OH})_2$  au lieu de la phase trioxyde d'uranium  $\text{UO}_3$ .

Par ailleurs, sans doute par analogie avec les orthophosphates et les orthoarséniates, NEMKOVA et GULIA (5) considèrent les composés uranivanadiques sous la forme orthovanadique  $\text{M UO}_2 \text{VO}_4$ . C'est aussi sous cet aspect que sont donnés les minerais vanadifères.

Quoiqu'il en soit, le problème est le suivant : quelle est la forme ionique sous laquelle existe l'anhydride vanadique en solution diluée,  $\text{VO}_3^-$  ou  $\text{VO}_4^{3-}$ .

Examinons ces 2 hypothèses.

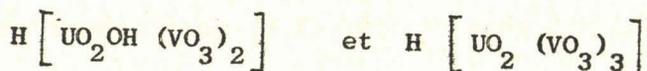
a) Outre la présence de  $\text{VO}_3^-$  en solution diluée, MORATCHEVSKY et BELYAEVA admettent l'uranium sous forme hydroxyde par hydrolyse de  $\text{UO}_2^{++}$



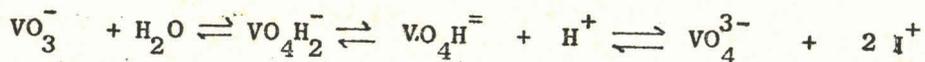
qui réagit avec l'acide métavanadique



Deux autres acides existent par substitution progressive des hydroxyles :



b) Au contraire, selon GULIA et NEMKOVA, les ions métavanadiques s'hydrolysent pour conduire aux ions orthovanadiques.



qui donnent avec  $\text{UO}_2^{++}$ , l'acide  $\text{H UO}_2 \text{VO}_4$

Dans les 2 cas, la formation de l'acide  $\text{H UO}_2 \text{VO}_4$  ou  $\text{H} \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]$  se traduit par la libération de 2  $\text{H}^+$

La spectrophotométrie I R doit pouvoir révéler la présence de  $\text{VO}_3^-$  ou de  $\text{VO}_4^{3-}$  ; de plus, selon la seconde hypothèse, permettre de déceler le cation  $\text{UO}_2^{++}$ , car il s'agit de sels doubles (24)

FREDERICKSON et HAUSEN (19) ont étudié les divers ions vanadiques par spectrophotométrie I.R. Leurs résultats s'accordent à démontrer la non existence de bandes spécifiques aux méta, pyro et orthovanadates.

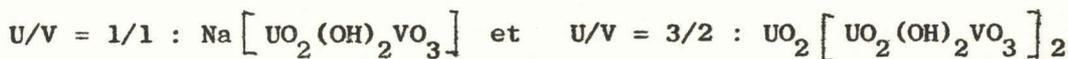
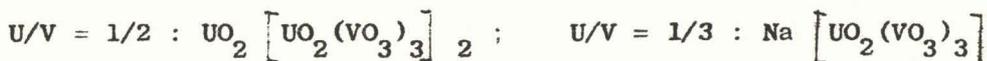
Les bandes les plus importantes se trouvent situées pour  $\text{VO}_3^-$  entre  $971 \text{ cm}^{-1}$  et  $820 \text{ cm}^{-1}$ , pour  $\text{VO}_4^{3-}$  entre  $910 \text{ cm}^{-1}$  et  $50 \text{ cm}^{-1}$ .

KOLBA et VAN SI FUA (6) ont déterminé les absorptions de quelques composés uranivanadiques obtenus par interaction de  $\text{V}_2\text{O}_5$  et de  $\text{UO}_2 (\text{OH})_2$ . Ils classent les composés en 2 catégories :

- ceux des rapports U/V = 1/2 et 1/3, présentent les bandes 906, 961, 999 et  $1010 \text{ cm}^{-1}$ .

- ceux des rapports U/V = 1/1 et 2/3, les bandes 710, 777, 832, 863 et 947  $\text{cm}^{-1}$ .

Nous avons entrepris la même étude sur certains des composés obtenus par action des sels d'uranyle et des vanadates, composés de rapport



Bien qu'obtenus de façon différente, les composés se classent en 2 groupes comme ceux de KOLBA.

- les uranivanadates dérivant de  $\text{H} \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]$  ont des bandes à 705, 780, 835, 862 et 948  $\text{cm}^{-1}$ .

- les uranivanadates dérivant de  $\text{H} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$ , présentent les bandes 910, 1020 et 1110  $\text{cm}^{-1}$  avec pour le sel  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]_2$  la bande 965  $\text{cm}^{-1}$ .

Les dérivés de l'acide uranitrímétavanadique ne présentent pas la bande caractéristique de  $\text{UO}_2^{++}$ , ce sont donc des complexes uranivanadiques.

Les composés du groupe  $\text{H} \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]$  présentent des bandes assez importantes dans les basses fréquences exactement comme les orthovanadates. Sous condition d'attribuer la bande 947  $\text{cm}^{-1}$  à  $\text{UO}_2^{++}$ , nous pourrions formuler ces uranivanadates sous la forme  $\text{M UO}_2 \text{VO}_4$ . Il est à remarquer que dans le cas du composé U/V = 3/2 où la présence de  $\text{UO}_2^{++}$  est certaine, aucune bande n'est apparue le caractérisant.

Toutefois, il faut se garder de prendre position sur la seule étude de infra-rouge, la structure du composé ayant pu varier lors de la déshydratation sur  $\text{P}_2\text{O}_5$ . C'est pourquoi nous conserverons la formule complexe pour tous les composés en solution. Il est probable qu'à l'état solide, la structure est plus simple et que s'obtiennent les formes métavanadiques, pyro et orthovanadiques par perte d'eau.

D) INTERACTION DES SOLUTIONS D'ACÉTATE D'URANYLE ET D'ANHYDRIDE VANADIQUE.

Nous avons vu que l'interaction des ions uranyles et de l'anhydride vanadique se traduit essentiellement par une formation de l'anion  $[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]^-$ , par l'intermédiaire de l'anion  $[\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{VO}_3]^-$  qui précipite sous forme de sel d'uranyle, ce composé étant d'autant plus stable que le milieu est plus dilué, c'est-à-dire de pH plus élevé.

Avec l'acétate d'uranyle, sel d'acide faible, il est probable que certaines réactions seront quantitatives.

1) Addition d'ions uranyles aux solutions d'anhydride vanadique.

A 100 cc d'une solution d'anhydride vanadique de concentration  $5 \cdot 10^{-3}$  at.g./l de V, nous ajoutons une solution d'acétate d'uranyle ( $7 \cdot 10^{-2}$  at.g./l U), la température étant de 60°C.

L'addition d'acétate d'uranyle ne provoque pas de précipitation immédiate, celle-ci intervenant 5 à 6 minutes après mélange. Il s'agit d'un précipité colloïdal, jaune au début des additions de  $\text{UO}_2^{++}$ , sa teinte vire à l'orangé puis successivement au jaune vert, au jaune clair, puis au jaune pâle.

La conductance décroît rapidement jusqu'au rapport des réactifs  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/3$  puis plus lentement jusqu'à  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/2$  (fig. 9). Après ce rapport, elle augmente très faiblement tant que la proportion des réactifs  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5$  est inférieure à  $3/2$ , ensuite elle croît plus rapidement. Les composés commencent à décanter aussitôt après le rapport  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 0,66$ .

Les bilans analytiques sont représentés par la figure 10.

Du fait de la formation d'un précipité colloïdal, la filtration et la centrifugation ne donnent aucun résultat. Afin de faciliter la séparation

Figure 9

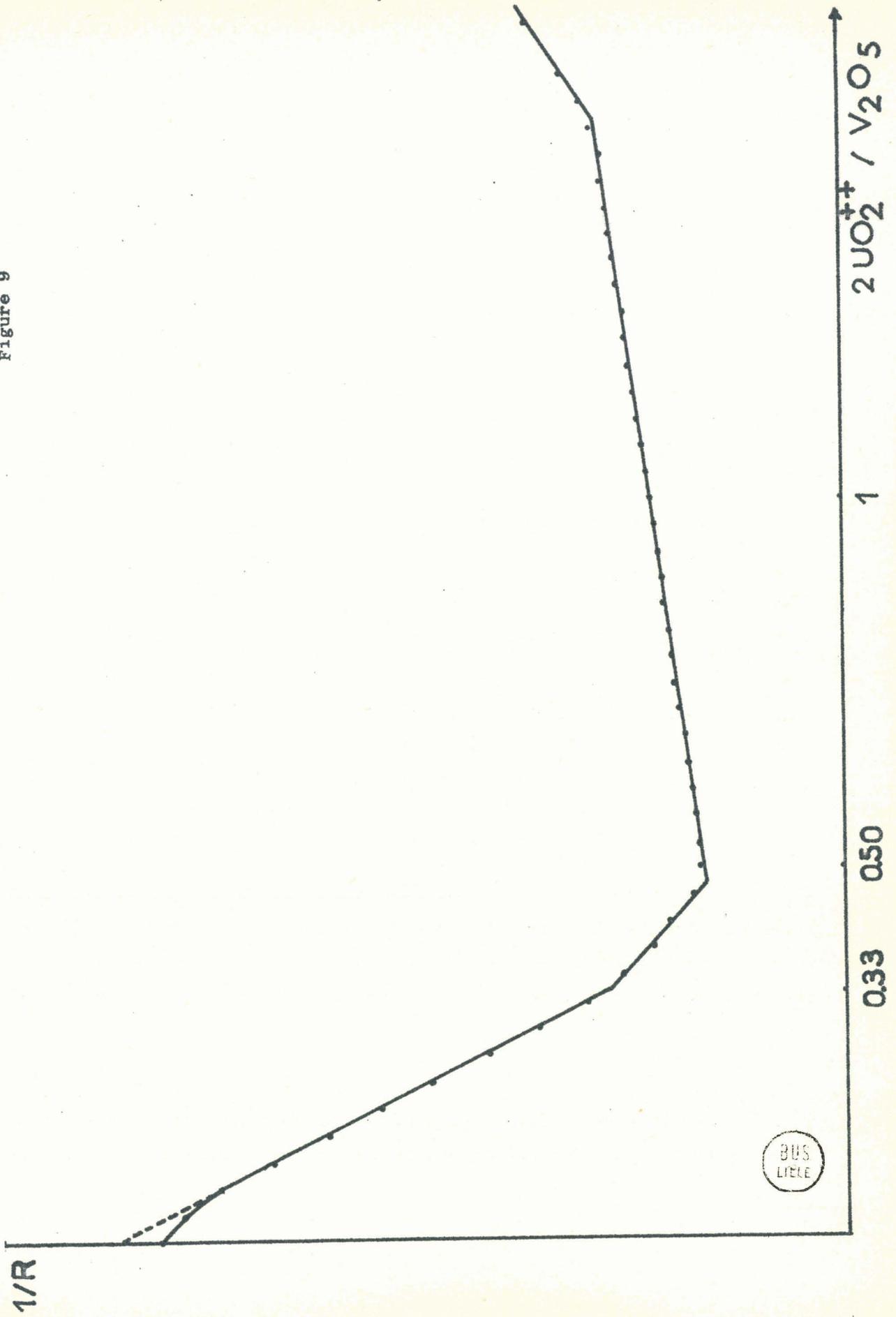
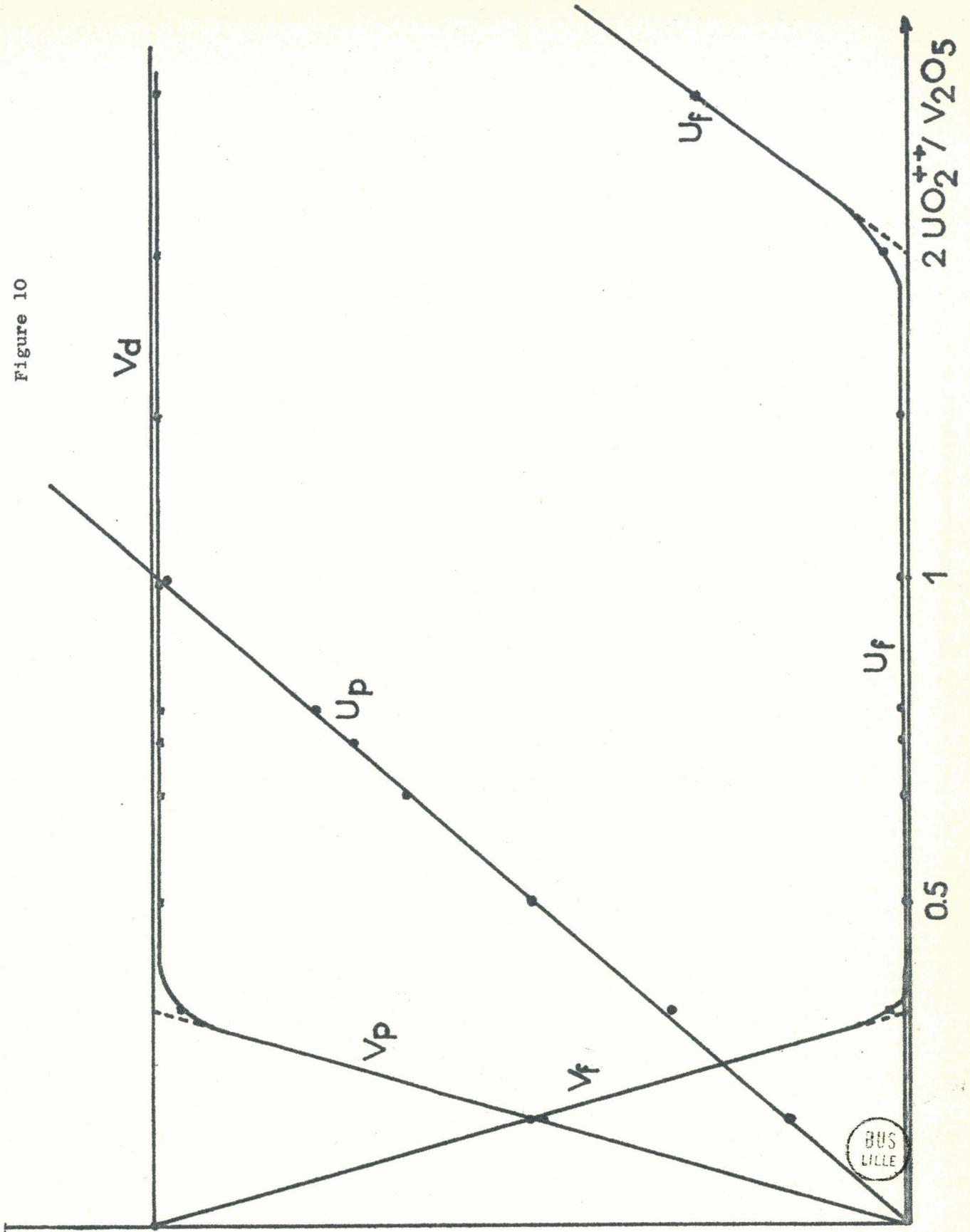


Figure 10



des 2 phases, tout au moins jusqu'à  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 0,66$  nous ajoutons une solution de perchlorate de sodium, addition suivie de filtration immédiate.

L'examen des courbes permet de tirer les conclusions suivantes :

a) Presque tout l'uranium se trouve dans la phase précipitée : moins de 2,5 % restent en solution. Les ions uranyles ne réapparaissent dans la solution que pour des rapports  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5$  supérieurs à 3/2.

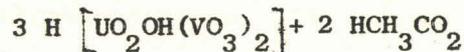
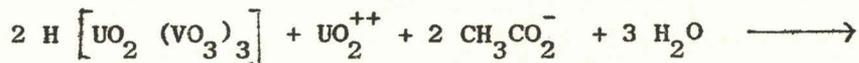
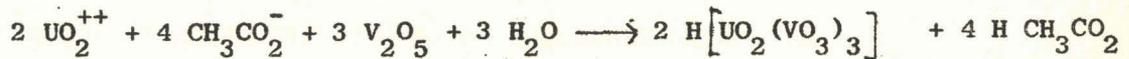
b) le vanadium est totalement précipité dès que  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/3$ , il ne réapparaît jamais pour des rapports supérieurs.

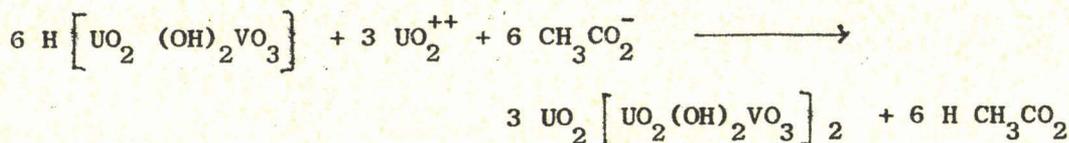
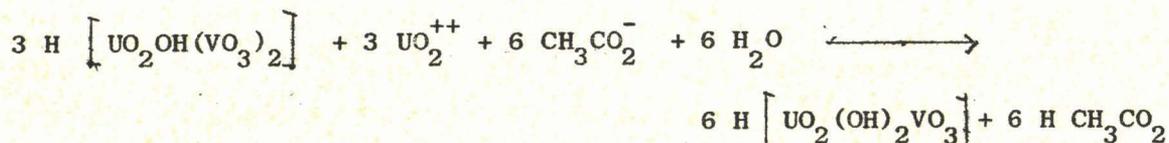
c) l'addition d'acétate d'uranyle à une solution de  $\text{V}_2\text{O}_5$  provoque la formation successive de 4 composés de rapports U/V = 1/3, 1/2, 1/1 et 3/2.

d) Cette formation successive est une décondensation. Compte tenu de l'évolution des teintes des divers composés, l'acétate d'uranyle joue un rôle similaire à celui des bases ; en d'autres termes, l'action de l'acétate d'uranyle se traduit d'abord par une destruction du composé initial avec passage de vanadium en solution qui se recombine avec l'uranium.

e) les diverses réactions sont lentes, surtout si l'addition se fait après formation d'un des composés. L'évolution des mélanges de rapports donnés est plus rapide.

L'ensemble des phénomènes peut se traduire par les équations suivantes :



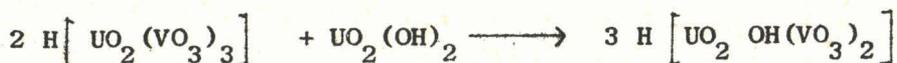


En réalité, ces équations ne représentent que des étapes de formation mais il est vraisemblable que le mécanisme est le suivant :

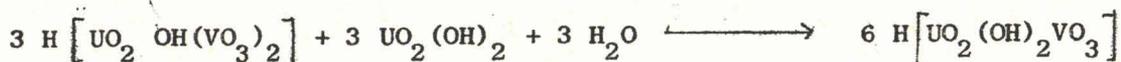
- hydrolyse de l'acétate d'uranyle :



- réaction de l'hydroxyde sur le composé initial :



suivie de :



Il est probable que le composé obtenu juste après addition d'acétate d'uranyle est l'acide  $\text{H} \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{ VO}_3 \right]$  qui, se trouvant en présence de  $\text{V}_2\text{O}_5$  se transforme en  $\text{H} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$ .

f) nous avons vérifié la présence d'acide acétique en solution par titrage par l'ammoniaque pour les rapports  $2 \text{ UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/1$  et  $3/2$  (fig. 11 et 12).

Figure 11

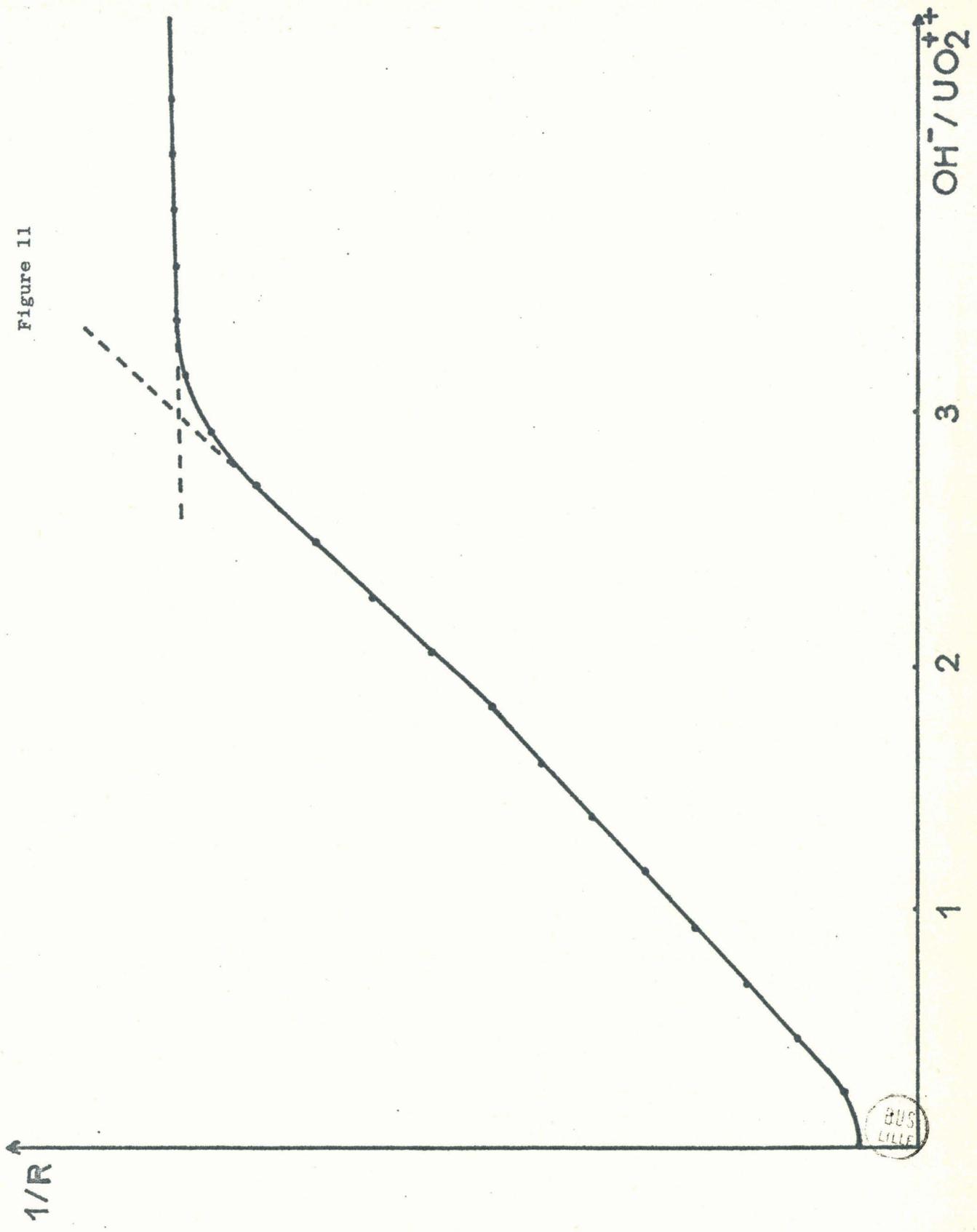
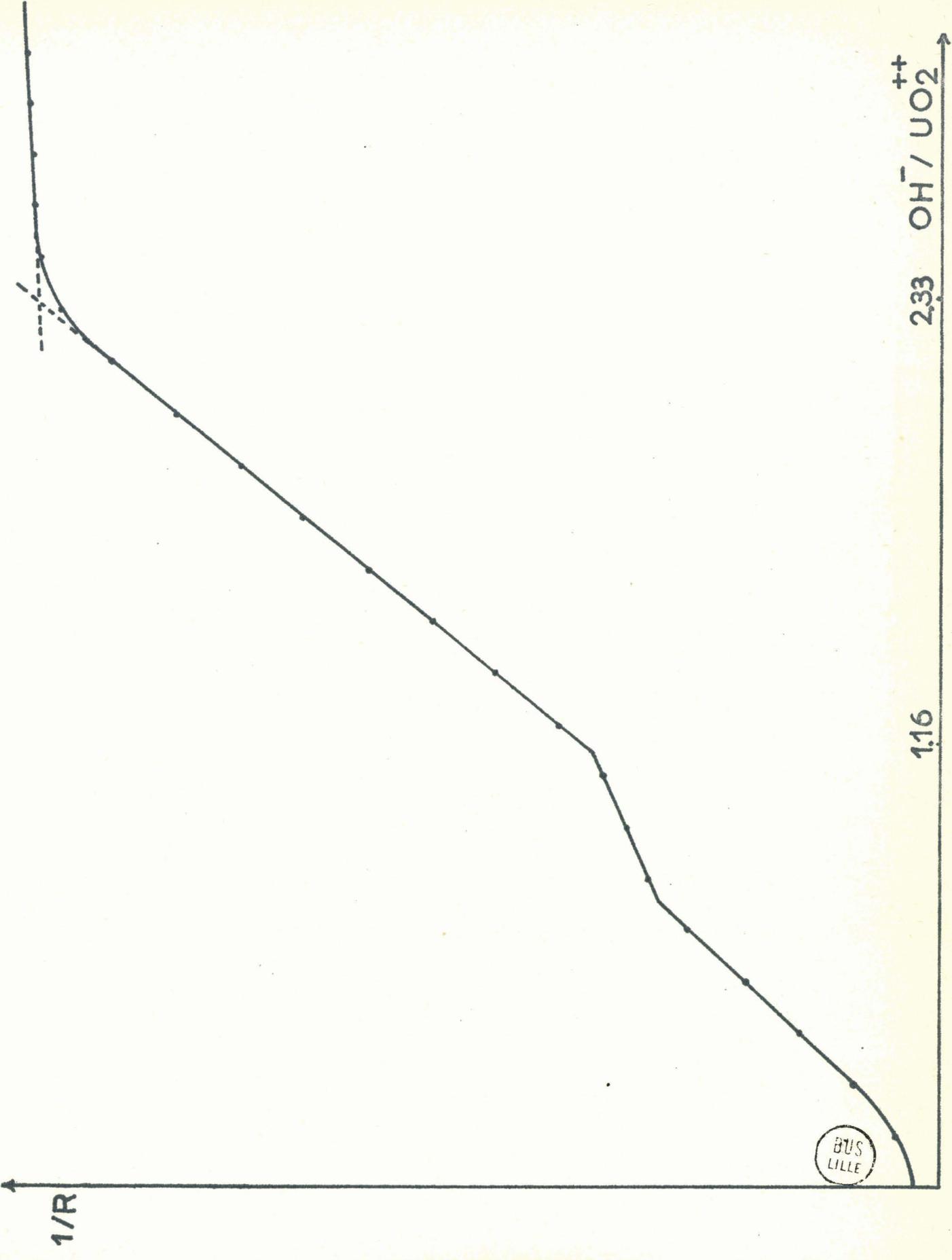
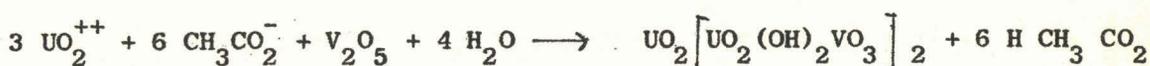


Figure 12



Pour  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/1$  le rapport  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++}$  déterminé par conductimétrie est égal à 3, ce qui correspond bien à un composé possédant une acidité.

Pour  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 3/2$ ,  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 2$ , ce qui vérifie l'équation.



g) La figure 13 représente l'évolution des composés ci-dessus de rapports U/V = 1/3, 1/2 et 1/1 en fonction du pH, par addition de soude.

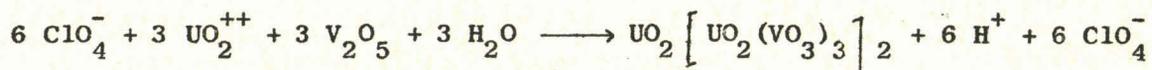
La courbe 1 relative au composé  $\text{H} \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]$  (rapport U/V = 1/1) montre bien la neutralisation de l'acide acétique formé et de l'acide uranivanadique. Cette neutralisation est terminée vers pH 7.85.

Les courbes 2 et 3 relatives aux composés  $\text{H} \left[ \text{UO}_2 (\text{OH}) (\text{VO}_3)_2 \right]$  et  $\text{H} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$  (de rapports U/V respectifs de 1/2 et 1/3) sont semblables mais il est évident qu'il y a évolution et neutralisation simultanées. Le phénomène s'explique aisément en examinant le pH des solutions contenant les acides uranivanadiques. Tous trois existent dans un intervalle de pH restreint.

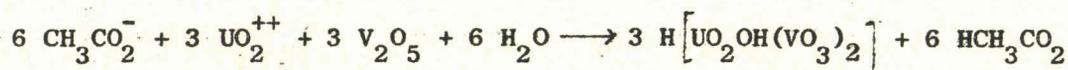
Par ailleurs, nous avons vu que les composés dérivant de  $\text{H} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$  se détruisent dès pH 3,30. Les composés U/V = 1/2 et 1/3, obtenus par interaction de  $\text{V}_2\text{O}_5$  et de sels d'uranyle (perchlorate ou acétate) l'évolution est la même, les rapports  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++}$  respectifs sont 4 et 5 pour aboutir à  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]$ .

h) Le composé de rapport U/V = 1/2 obtenu dans la réaction acétate d'uranyle  $\text{V}_2\text{O}_5$  est formulé  $\text{H} \left[ \text{UO}_2 (\text{OH}) (\text{VO}_3)_2 \right]$ , celui obtenu dans la réaction perchlorate d'uranyle- $\text{V}_2\text{O}_5$  s'écrit  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]_2$ . L'un est un acide, l'autre un sel d'uranyle. Il est vraisemblable qu'il s'agit de 2 composés différents, bien qu'ainsi que nous venons de le dire, l'évolution

vers  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]$  nécessite le même rapport  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 4$ . Seule, la neutralisation des acides libérés ( $\text{HClO}_4 - \text{HCH}_3\text{CO}_2$ ) et de l'acidité du composé acide nécessite des quantités de soude différentes :



pour laquelle  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 2$ .



pour laquelle  $\text{OH}^- / \text{UO}_2^{++} = 3$ .

Mais l'évolution de l'acide uranidimétavanadique  $\text{H} \left[ \text{UO}_2 (\text{OH}) (\text{VO}_3)_2 \right]$  a lieu en même temps que sa neutralisation.

L'hypothèse du mélange  $\text{H} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$  et  $\text{H} \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]$  n'est pas non plus à exclure.

## 2) Addition de solutions d'anhydride vanadique aux solutions d'acétate d'uranyle.

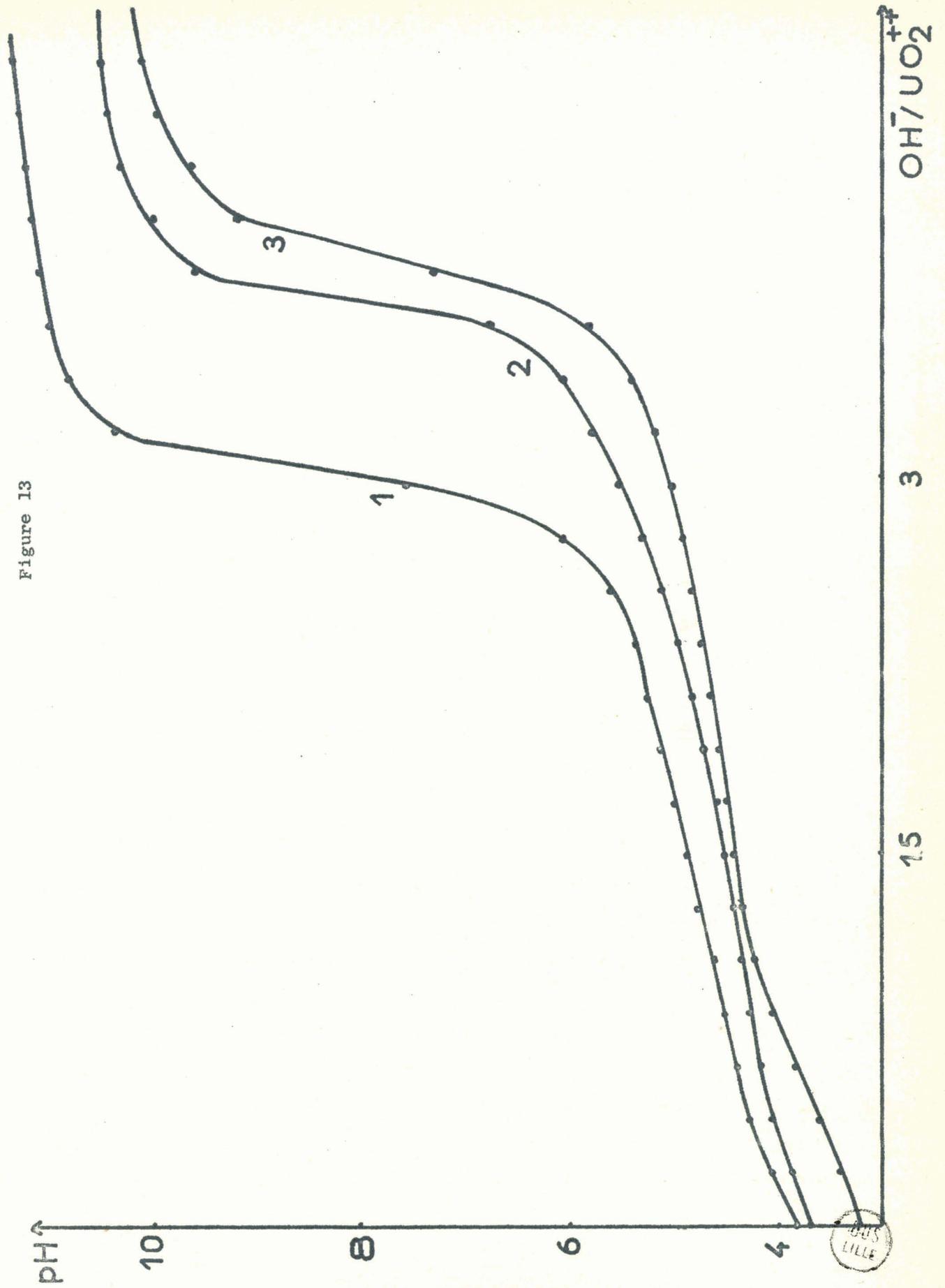
Les solutions d'anhydride vanadique utilisées s'obtiennent par acidification du pyrovanadate de sodium par l'acide perchlorique.

La figure 14 reproduit les courbes de pH et de conductibilité en fonction du rapport des réactifs  $\text{V}_2\text{O}_5 / 2 \text{UO}_2^{++}$ .

Lentement décroissant, au début des additions de solution de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , le pH diminue brusquement quand la proportion des réactifs  $\text{V}_2\text{O}_5 / 2 \text{UO}_2^{++}$  atteint 2/3. Par la suite, la variation est faible et ne devient sensible qu'après  $\text{V}_2\text{O}_5 / 2 \text{UO}_2^{++} = 3$ .

La conductance croît constamment, la courbe est constituée de 4 branches limitées par 3 cassures pour  $\text{V}_2\text{O}_5 / 2 \text{UO}_2^{++} = 2/3, 1/2$  et 3. Le fait que la conductance croît est dû à la présence des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{ClO}_4^-$  provenant

Figure 13



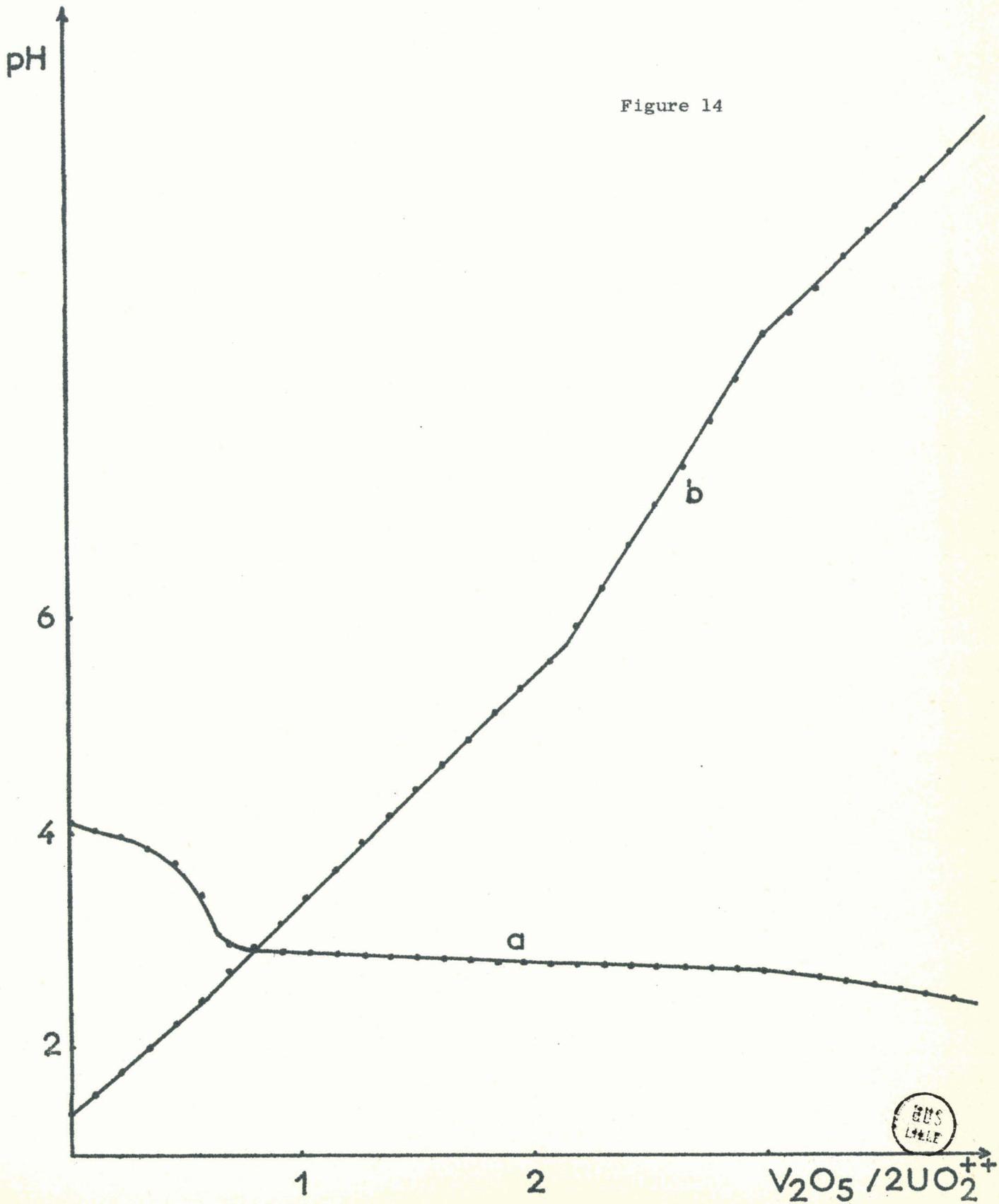


Figure 14



de l'acidification du pyrovanadate.

Le bilan analytique est donné par la figure 15. L'examen des courbes révèle que le vanadium ajouté se retrouve dans la phase précipitée jusqu'au rapport  $V_2O_5 / UO_2^{++} = 3$ . Après ce rapport, précipitent généralement un mélange d'uranivanadate et de  $V_2O_5$ . Quant à l'uranium, il précipite presque intégralement quand la proportion des réactifs  $V_2O_5 / UO_2^{++}$  atteint la valeur 2/3.

La teinte du précipité initial, jaune pâle au début des additions de solution de  $V_2O_5$ , devient jaune puis orangée au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Jusqu'à  $V_2O_5 / 2 UO_2^{++} = 3/2$ , le précipité obtenu décante très facilement ; il n'en est plus de même après ce rapport, le composé étant colloïdal. En effet, les précipitations s'effectuent par addition de solution de  $V_2O_5$  dissous d'abord dans l'eau oxygénée donc en l'absence de tout sel de sodium.

La réaction d'addition d'anhydride vanadique en solution à des solutions d'acétate d'uranyle conduit à des résultats identiques à ceux obtenus par addition inverse des réactifs. Mais plusieurs remarques s'imposent

a) en solution concentrée ( $10^{-2}$  at.g/l en  $UO_2^{++}$ ) le composé obtenu initialement contient toujours U et V dans le rapport 3/2 mais une partie de vanadium reste en solution. La quantité de vanadium en solution croît d'abord puis diminue pour s'annuler quand  $V_2O_5 / 2 UO_2^{++} = 2/3$ .

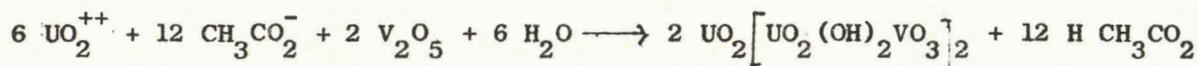
Pour des rapports  $V_2O_5 / 2 UO_2^{++}$  inférieurs à 1/10 la précipitation n'intervient pas. Toutefois, par dilution le précipité apparaît. Il faut rattacher ce phénomène à la formation de complexes entre les ions uranyles et l'acide acétique, la dilution entraînant la destruction de ces complexes. Des faits identiques se produisent par addition de métavanadate de sodium aux solutions d'ions uranyles en présence de sulfate de sodium.

b) lors de l'addition de solutions de  $V_2O_5$  en présence de perchlorate de sodium, les précipités ne sont plus colloïdaux, ce qui implique une substitution partielle de  $H^+$  par  $Na^+$  avec libération de  $H^+$  en solution. La présence de  $H^+$  peut modifier considérablement l'équilibre sauf pour  $V_2O_5 / 2 UO_2^{++} = 3$ .

Nous avons effectivement constaté que la présence de  $NaClO_4$  ajouté au départ, ne permettait pas d'obtenir la précipitation totale de l'uranium pour les rapports  $V_2O_5 / 2 UO_2^{++} = 1/1$  et  $1/2$ .

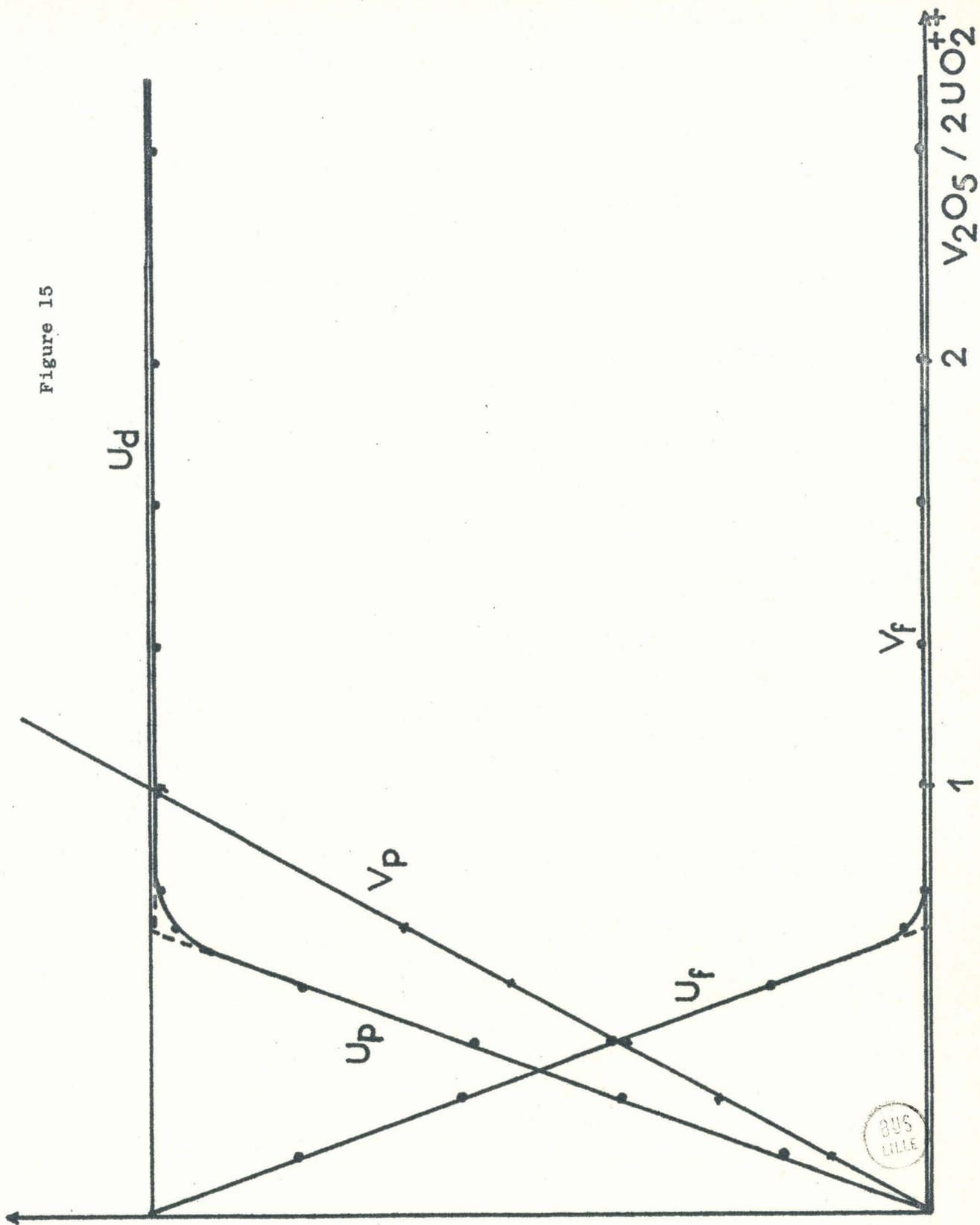
c) la présence d'acétate de sodium perturbe au contraire la formation du composé  $H [UO_2 (VO_3)_3]$ , une partie du vanadium reste en solution : cela s'explique par le pH des solutions (acide acétique, acétate de sodium), pH supérieur à celui nécessaire à la formation de  $H [UO_2 (VO_3)_3]$

La réaction d'addition de solutions de  $V_2O_5$  aux solutions d'acétate d'uranyle permet d'obtenir les mêmes composés que lors de l'addition inverse. Elle se traduit par les mêmes équations.



Les 2 dernières réactions montrent que l'obtention des composés s'effectue par substitution des hydroxydes par  $VO_3^-$ . Il est vraisemblable qu'il s'agit d'équilibres très faciles à déplacer.

Figure 15

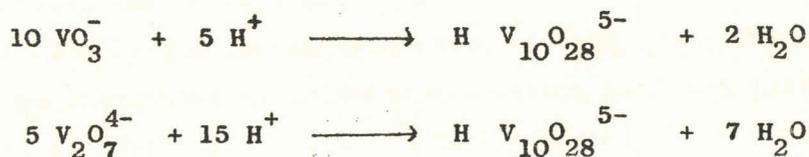


## CHAPITRE 2

### INTERACTION DES IONS URANYLES ET DES IONS DECAVANADIQUES.

Les ions vanadiques, entre pH 3 et 7, sont décacondensés d'après les travaux récents de SOUCHAY et CHAUVÉAU (16). Trois ions existent :  $V_{10}O_{28}H_2^{4-}$ ,  $V_{10}O_{28}H^{5-}$  et  $V_{10}O_{28}^{6-}$ . Généralement, seul l'ion  $V_{10}O_{28}H^{5-}$  se rencontre pour les concentrations utilisées. Nous utiliserons donc le décavanadate pentasodique (autrefois hexavanadate trisodique) pour faire la transition entre l'anhydride vanadique et le métavanadate de sodium.

Les solutions de décavanadate pentasodique s'obtiennent par acidification soit de solution de métavanadate de sodium soit de pyrovanadate de sodium par l'acide perchlorique.



#### A) ADDITION D'IONS URANYLES AUX SOLUTIONS DE DECAVANADATE PENTASODIQUE.

Pour des raisons identiques au chapitre précédent, les essais s'effectuent à la température de 60°.

A 100 cc d'une solution de décavanadate pentasodique, de concentration  $8,87 \cdot 10^{-2}$  at.g V/l, nous ajoutons une solution de perchlorate d'uranyle de concentration  $1,61 \cdot 10^{-1}$  at.g U/l.

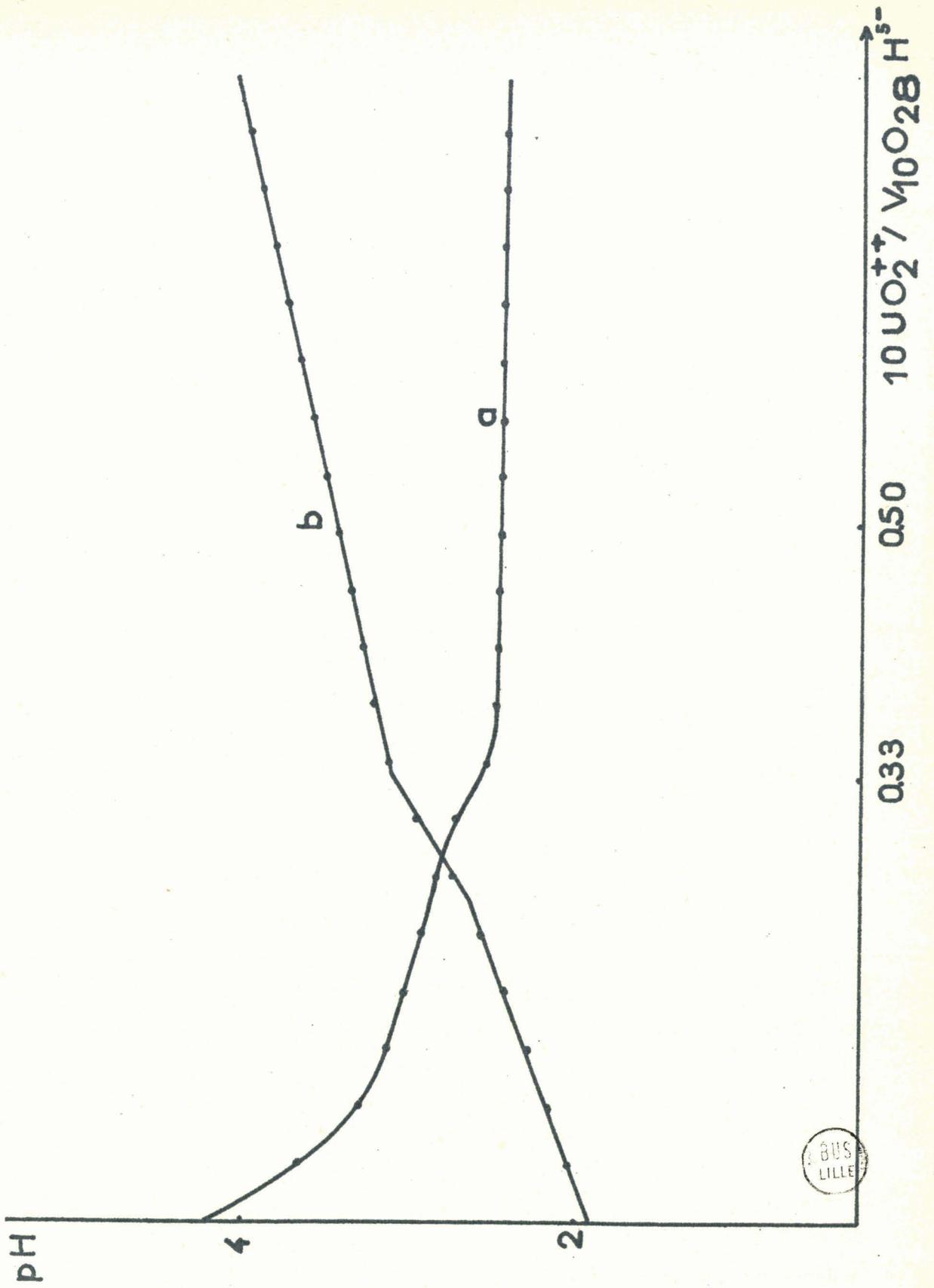
Les premières additions d'ions uranyles provoquent la formation d'un précipité colloïdal qui s'accroît au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. La précipitation n'intervient que pour des rapports  $10 \text{ UO}_2^{++} / \text{V}_{10} \text{O}_{28} \text{H}^-$  supérieurs à 1/3. Comme précédemment, le précipité de teinte jaune au début des additions de  $\text{UO}_2^{++}$ , vire à l'orangé puis au jaune orangé. Le pH de la solution (courbe a figure 16) décroît constamment, un point d'inflexion se manifestant pour le rapport des réactifs égal à 1/3. Après ce rapport, le pH ne diminue que très faiblement.

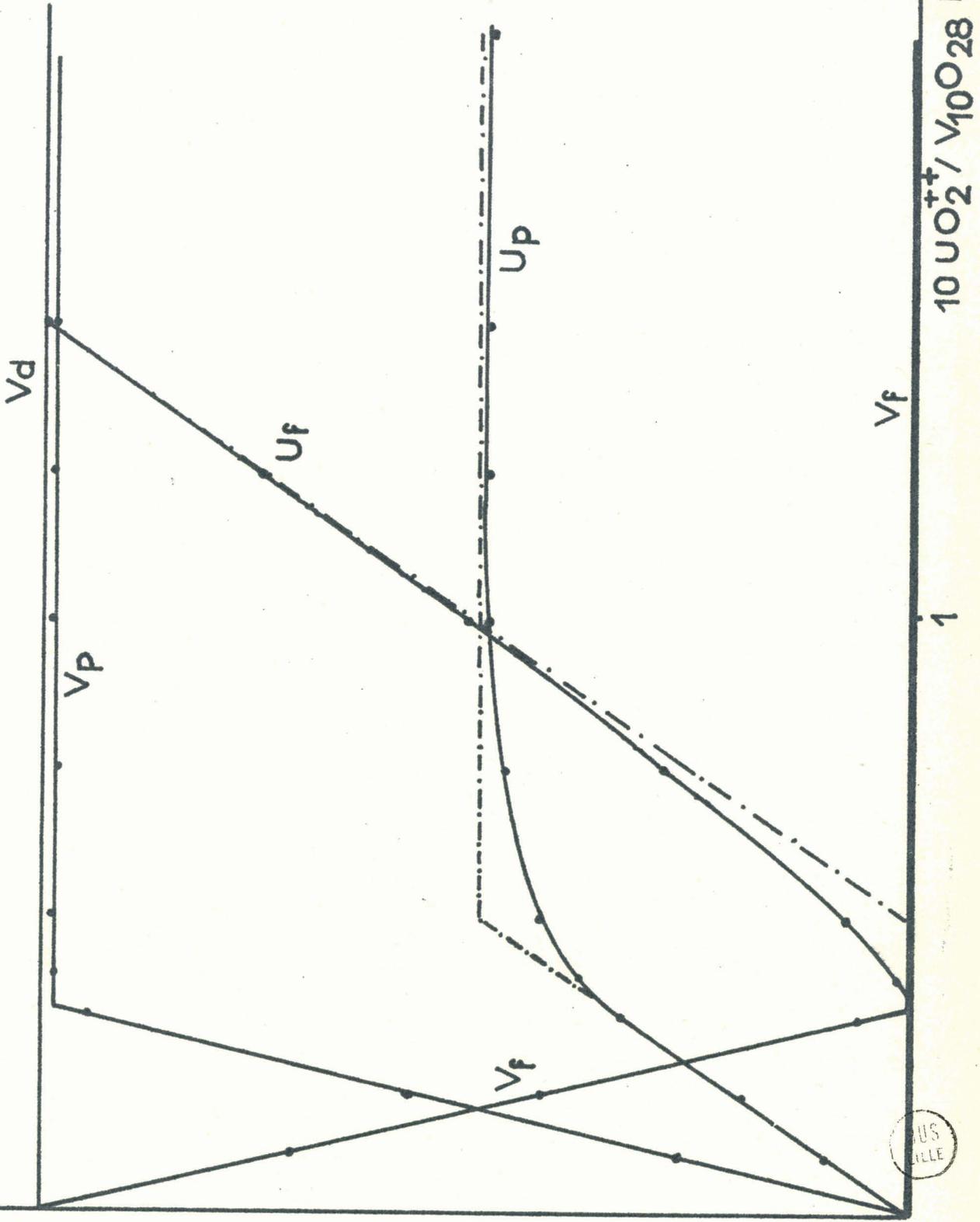
La courbe b de conductance (fig 16) montre 2 cassures pour les rapports  $10 \text{ UO}_2^{++} / \text{V}_{10} \text{O}_{28} \text{H}^{5-}$  voisins de 1/4 et 1/3.

Le bilan analytique est représenté par les courbes de la figure 17.

Les courbes  $V_p$  et  $V_f$  relatives au vanadium révèlent que celui-ci se trouve presque intégralement dans la phase précipitée quand le rapport  $10 \text{ UO}_2^{++} / \text{V}_{10} \text{O}_{28} \text{H}^{5-}$  atteint la valeur 0,33. Un très faible pourcentage (1 à 2 %) reste en solution.

Les courbes  $U_p$  et  $U_f$  relatives à l'uranium montrent que tous les ions uranyles ajoutés réagissent avec les ions vanadiques jusqu'au rapport 0,33. Pour des rapports supérieurs, une partie seulement des ions uranyles passe dans la phase précipitée. A partir de  $10 \text{ UO}_2 / \text{V}_{10} \text{O}_{28} \text{H}^{5-} = 1$ , tous les ions uranyles introduits se retrouvent en solution. Quant à la teneur en sodium du précipité, elle croît jusqu'au rapport 1/3 mais demeure très faible, le rapport Na/V n'excède jamais 0,25. Par la suite, elle diminue constamment. Comme au chapitre précédent, le fait que le précipité obtenu au début des additions de  $\text{UO}_2^{++}$  reste colloïdal jusqu'au rapport des réactifs égal à 0,33 et qu'il décante pour des rapports supérieurs, nous incite à croire qu'il s'agit de l'acide uranitrímétavanadique, dans lequel toutefois les ions  $\text{Na}^+$  se substituent en partie à  $\text{H}^+$ . En excès d'ions uranyles, le sel d'uranyle de cet acide précipite. D'autre part, l'examen des

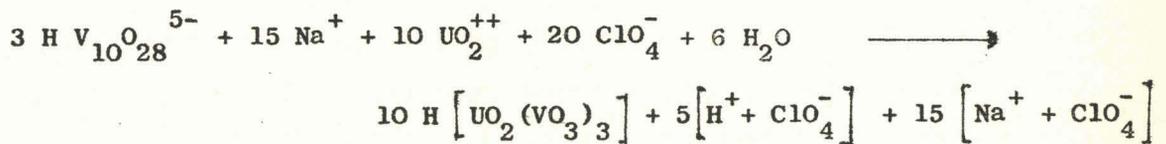




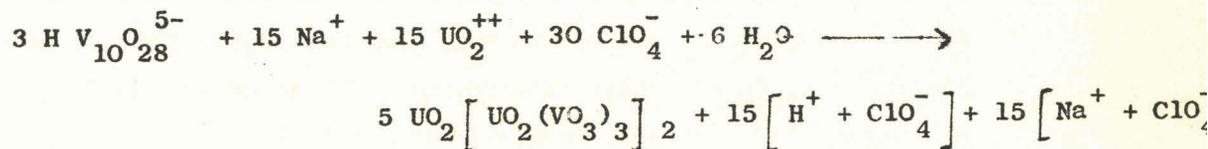
courbes de pH et de conductibilité montre que l'une décroît tandis que l'autre croît. Il est logique d'envisager une formation d'ions  $H^+$  libres en solution. La détermination de la quantité de  $H^+$  se fait par conductimétrie pour 2 rapports  $10 UO_2^{++} / V_{10}O_{28}H^5 = 1/3$  et  $1/1$ . Pour les 2 cas, nous déterminons la quantité totale d'ions  $H^+$  c'est-à-dire l'acidité du composé et celle de la solution, pour le rapport  $1/1$ , l'acidité de la solution est titrée après élimination du précipité par filtration (fig. 18, courbes 1 et 2).

Dans tous les cas le rapport  $H^+/V$  est égal à 0,5 ce qui implique, en premier lieu, que le composé  $1/2$  ne possède pas d'acidité.

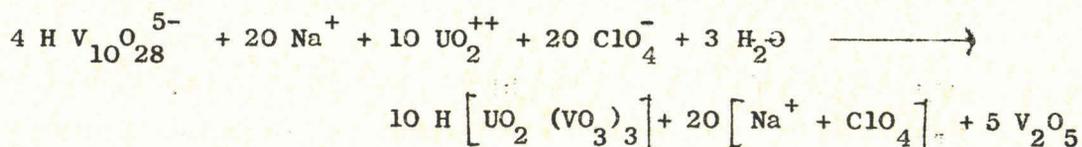
L'action des ions uranyles sur les solutions de décavanadate pentasodique conduit à la formation de 2 composés de rapports  $U/V = 1/3$  et  $1/2$  : l'acide uranitrimétavanadique dans lequel les ions  $Na^+$  se substituent à  $H^+$  et l'uranitrimétavanadate d'uranyle. Elle peut se traduire par les équations suivantes :



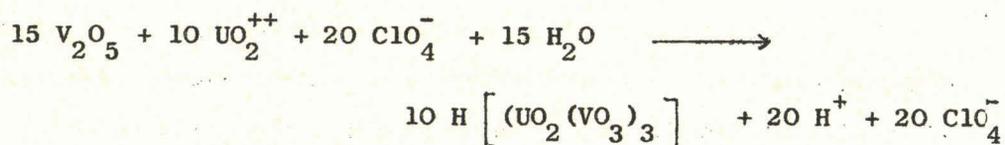
avec :



La cassure de la courbe de conductance pour le rapport  $10 UO_2^{++} / V_{10}O_{28}H^5 = 1/4$  s'explique par le fait qu'à partir de ce rapport, apparaissent en solution les ions  $H^+$  par suite de la réaction de  $UO_2^{++}$  sur  $V_2O_5$ .



La formation de sel de sodium de l'acide uranivanadique et libération de  $\text{H}^+$  conduirait à l'apparition d'une cassure sur la courbe de conductance pour le rapport 0,16 mais compte tenu des résultats du chapitre précédent il est impossible d'obtenir la seule formation du sel de sodium en l'absence de fortes quantités de perchlorate de sodium. En effet, la réaction entre  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{UO}_2^{++}$  pour le rapport 0,33 s'écrit :

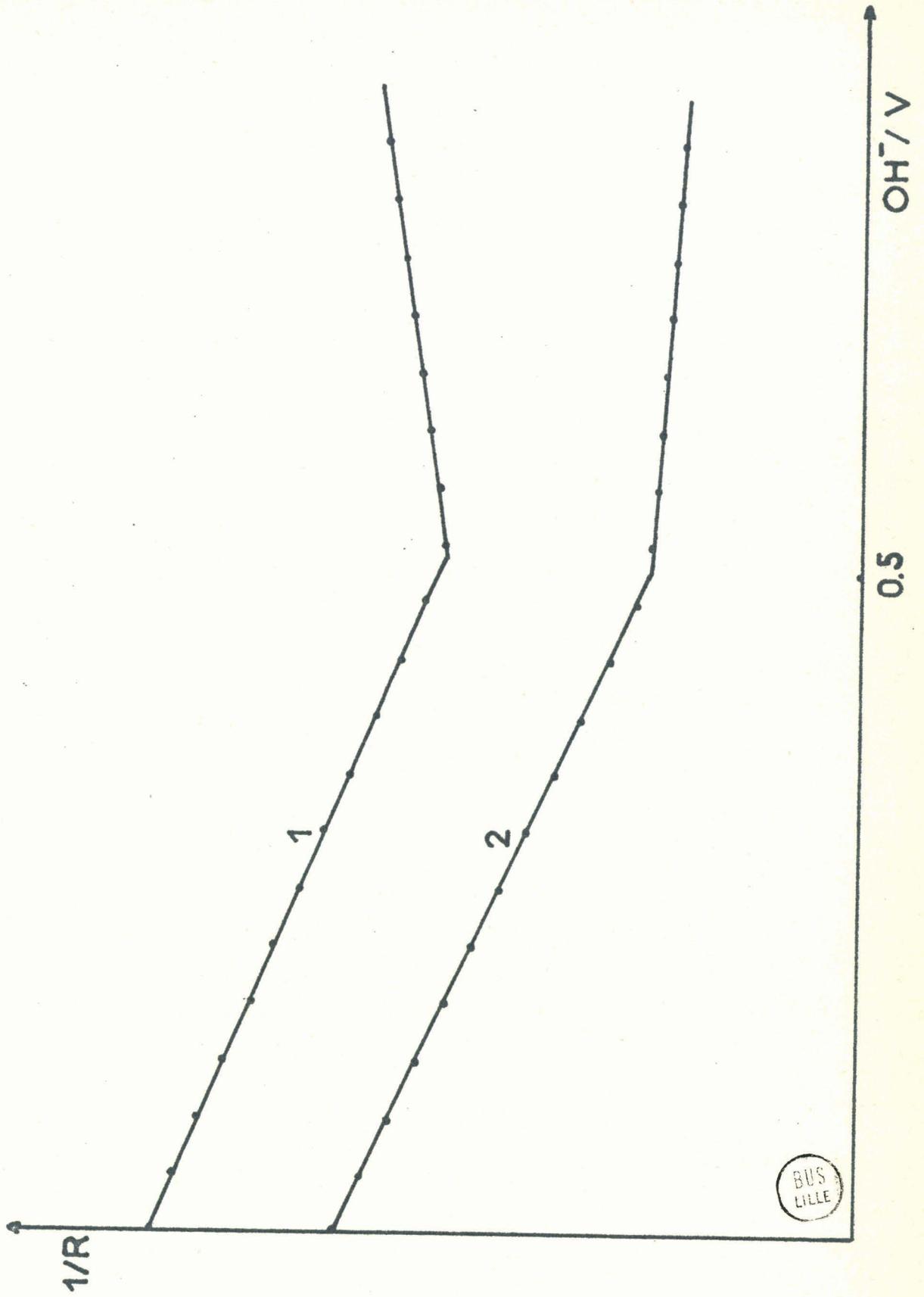


Considérant le décavanadate pentasodique sous la forme :  $(5 \text{ V}_2\text{O}_5, 5 \text{ NaOH})$  le résultat final revient à une neutralisation partielle des 2 acides.

Enfin, tout au début des additions d'ions uranyles à la solution de décavanadate pentasodique, nous avons signalé la teinte jaune du composé formé. L'analyse confirme que le rapport U/V du précipité est supérieur à 1/3 ; ces 2 faits s'expliquent facilement lors de l'examen de la courbe de pH et à la lumière des résultats du chapitre précédent.

L'anion uranitrimétavanadique existe jusqu'à pH 3,30, à pH supérieur, il se détruit avec passage de vanadium en solution. La courbe de pH de la figure 16 montre que tant que les proportions de réactifs  $10 \text{ UO}_2^{++} / \text{V}_{10} \text{O}_{28} \text{H}^{5-}$  sont inférieures à 0,1 le pH est supérieur à 3,30, par conséquent les composés formés contiennent U et V dans des rapports supérieurs à 1/3.

Figure 18



BUS  
LILLE

B) ADDITION D'IONS DECAVANADIQUES A LA SOLUTION D'IONS URANYLES.

A 100 cc d'une solution de perchlorate d'uranyle de concentration  $4,83 \cdot 10^{-3}$  at.g U/l, nous ajoutons régulièrement toutes les 15 minutes, 0,5 cc d'une solution de décavanadate pentasodique de concentration  $8,87 \cdot 10^{-2}$  at.g V/l.

Les premières additions de décavanadate provoquent la formation d'un précipité de teinte jaune pâle, qui décante très facilement. Au fur et à mesure des additions de réactif, la teinte vire au jaune orangé puis à l'orangé. Le pH (figure 19 courbe a) décroît rapidement au début des additions de décavanadate puis se stabilise jusqu'au rapport des réactifs  $V_{10}O_{28}H^{5-} / 10 UO_2^{++} = 1$ . Pour des rapports supérieurs, il diminue très lentement avec une légère inflexion au voisinage du rapport 3. Après ce rapport, il augmente graduellement.

La courbe des conductances est formée de 5 branches que délimitent 4 cassures. La première partie de très forte pente, correspond à l'abaissement de pH. La pente devient ensuite nulle ; elle croît de nouveau légèrement puis rapidement. Il est à noter qu'après le rapport  $V_{10}O_{28}H^5 / 10 UO_2^{++} = 1$  la courbe de conductance passe par le point de départ. Ce phénomène est semblable à celui du chapitre précédent et se manifeste aussi sur les courbes que nous avons obtenues à la température de  $25^\circ$ . Nous avons vérifié l'influence de la concentration ; de toutes les cassures obtenues, seule subsiste celle pour le rapport 3/1. Toutes les autres varient avec la concentration.

Les variations des éléments U, V, Na dans la phase précipitée et la solution en fonction de  $V_{10}O_{28}H^{5-} / 10 UO_2^{++}$  sont représentées par les courbes de la figure (20).

Ces courbes traduisent assez fidèlement les résultats obtenus par les méthodes physico-chimiques.

Le vanadium ajouté se retrouve intégralement précipité sauf au voisinage du rapport 3 où 1 à 2 % restent en solution. Des additions ultérieures de décavanadate, compte tenu de la concentration, conduisent à une précipitation simultanée de  $V_2O_5$  et de composé uranivanadique.

La courbe  $U_p$  relative à l'uranium précipité indique que le composé de teinte jaune pâle, contient des éléments U et V dans le rapport 3/2 au début des additions de décavanadate. La courbe  $U_p$  présente un étroit palier indiquant que la quantité d'ions uranyles en solution reste constante, ce qui traduit une destruction du composé initialement formé. Ensuite la concentration des ions uranyles décroît rapidement : le précipité possède alors un rapport U/V = 1/2 mais qui diminue lentement jusqu'au rapport des réactifs  $V_{10}O_{28}H^5 / 10 UO_2^{++} = 3$  pour atteindre la valeur 0,33. Le composé contenant U et V dans les proportions 1/2 ne se forme pas quantitativement pour 5  $UO_2^{++}$  par  $V_{10}O_{28}H^{5-}$ . Le fait s'explique aisément à l'examen de la courbe relative au sodium contenu dans le précipité.

Comme pour le premier chapitre, l'examen des courbes de pH et de conductance révèle une libération d'ions  $H^+$  lors de la formation du composé  $UO_2 [UO_2(OH)_2VO_3]_2$ . Celui-ci se détruisant en  $UO_2 [UO_2(VO_3)_3]_2$  avec disparition d'ions  $H^+$  formés précédemment, les courbes marquent un palier. Ensuite tout se passe comme si ce seul composé se formait, expliquant ainsi le passage de la courbe de conductance par le point de départ. Sa formation ne se traduit pas par une cassure ou une inflexion sur les courbes obtenues, seule l'analyse permet de le déceler.

Des additions ultérieures de  $V_{10}O_{28}H^{5-}$  ne provoquent qu'une évolution de l'uranitrimétavanadate d'uranyle en un mélange d'uranimétavanadate de sodium et d'acide uranitrimétavanadique par substitution de  $UO_2^{++}$  par  $Na^+$  ou  $H^+$ . Cet ensemble de réactions successives peut se traduire comme au premier chapitre par les équations suivantes :

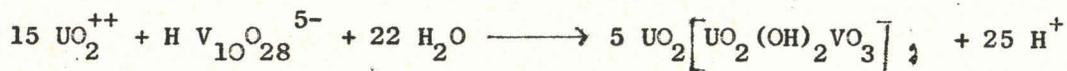
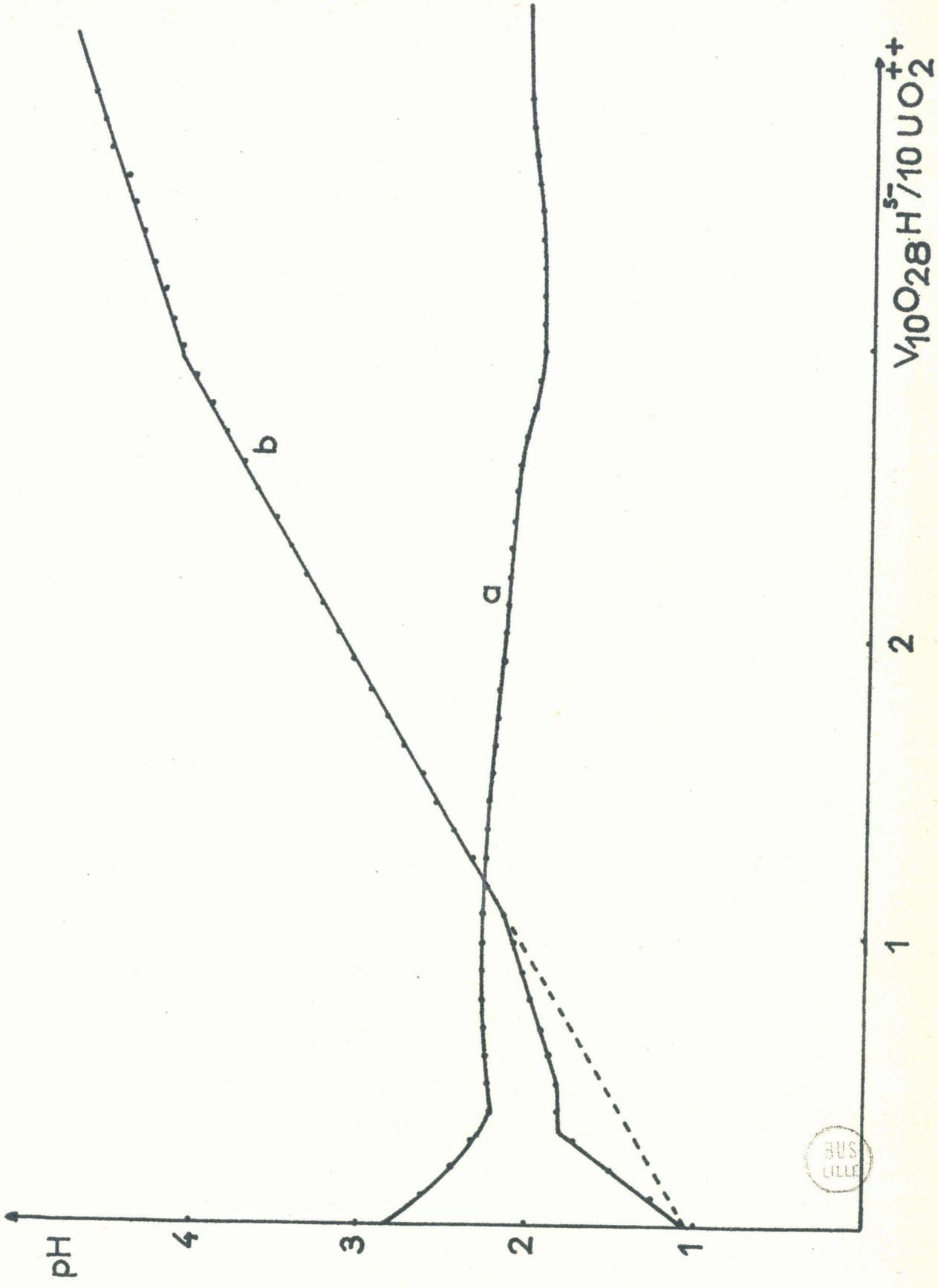
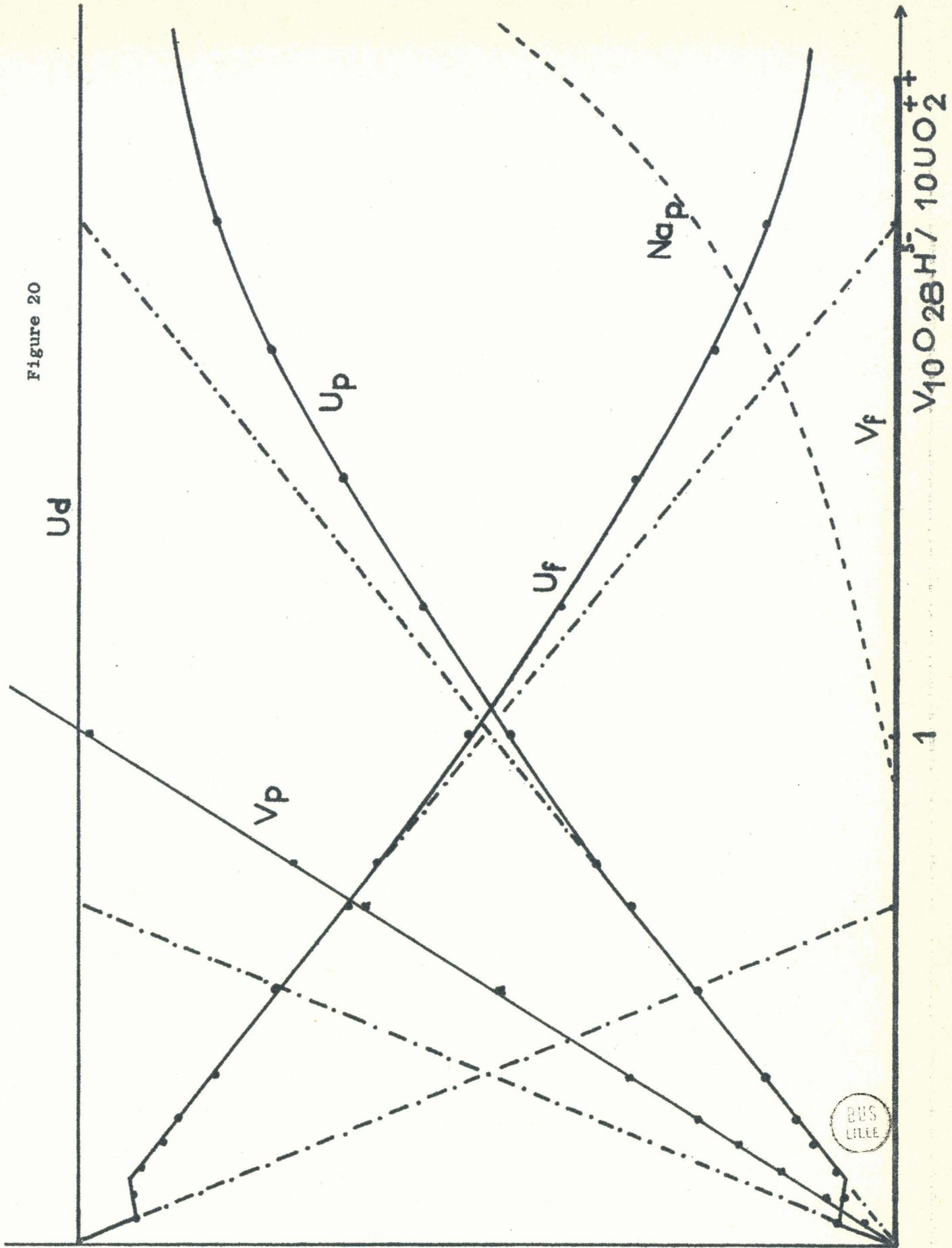


FIGURE 10



UNIVERSITY OF CALIFORNIA

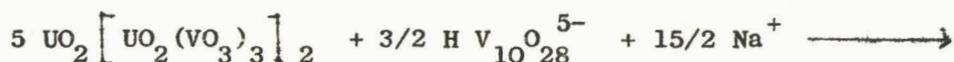
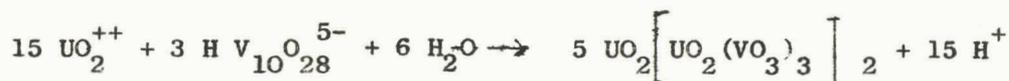
Figure 20



avec



au total



En résumé l'interaction des ions uranyles et décavanadiques conduit à la formation d'un seul anion uranitrimétavanadique  $\left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]^-$  qui se trouve précipité sous forme d'acide, de sel de sodium et de sel d'uranyle. Toutefois, en milieu riche en ions uranyles, l'uranimétavanadate d'uranyle  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]_2$  se forme mais est détruit rapidement en uranitrimétavanadate d'uranyle  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]_2$  sous l'action des ions  $\text{H}^+$  libérés lors de sa formation.



### CHAPITRE 3

#### COMPOSES URANIVANADIQUES OBTENUS A PARTIR DE SOLUTIONS

#### DE METAVANADATE DE SODIUM ET DE PERCHLORATE D'URANYLE.

##### A) ADDITION D'IONS URANYLES A LA SOLUTION DE METAVANADATE DE SODIUM.

A 100 cc d'une solution de métavanadate de sodium, de concentration  $10^{-2}$  at. g/l, nous ajoutons régulièrement, toutes les 15 minutes, 0,25 cc de perchlorate d'uranyle,  $5,38 \cdot 10^{-2}$  at.g/l d'U, l'opération est réalisée à la température de  $60^{\circ}$ .

Les premières additions de solution de perchlorate d'uranyle ne provoquent pas la formation de précipité mais celle d'un louche qui s'accroît au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. Les courbes de la figure 21 représentent les variations de pH (a) et de conductibilité (b), la courbe c donne les variations du pH à force ionique constante (milieu NaCl N/4).

Le pH du mélange (courbe a) diminue immédiatement dès la première addition de perchlorate d'uranyle puis varie lentement jusqu'à ce que le rapport  $UO_2^{++} / VO_3^{-}$  atteigne la valeur 0,25. En ce point, le pH remonte notablement en même temps que la précipitation devient importante, ce phénomène évoluant au cours du temps, ensuite il s'abaisse rapidement puis tend vers 2,95 pour  $UO_2^{++} / VO_3^{-} = 1/2$ . La courbe c manifeste les mêmes phénomènes à l'exception de la remontée du pH.

D'autre part, la courbe de conductibilité (b) montre 2 cassures pour les rapports  $UO_2^{++} / VO_3^- = 1/3$  et  $UO_2^{++} / VO_3^- = 1/2$  mais aucun point singulier n'apparaît pour  $UO_2^{++} / VO_3^- = 1/4$

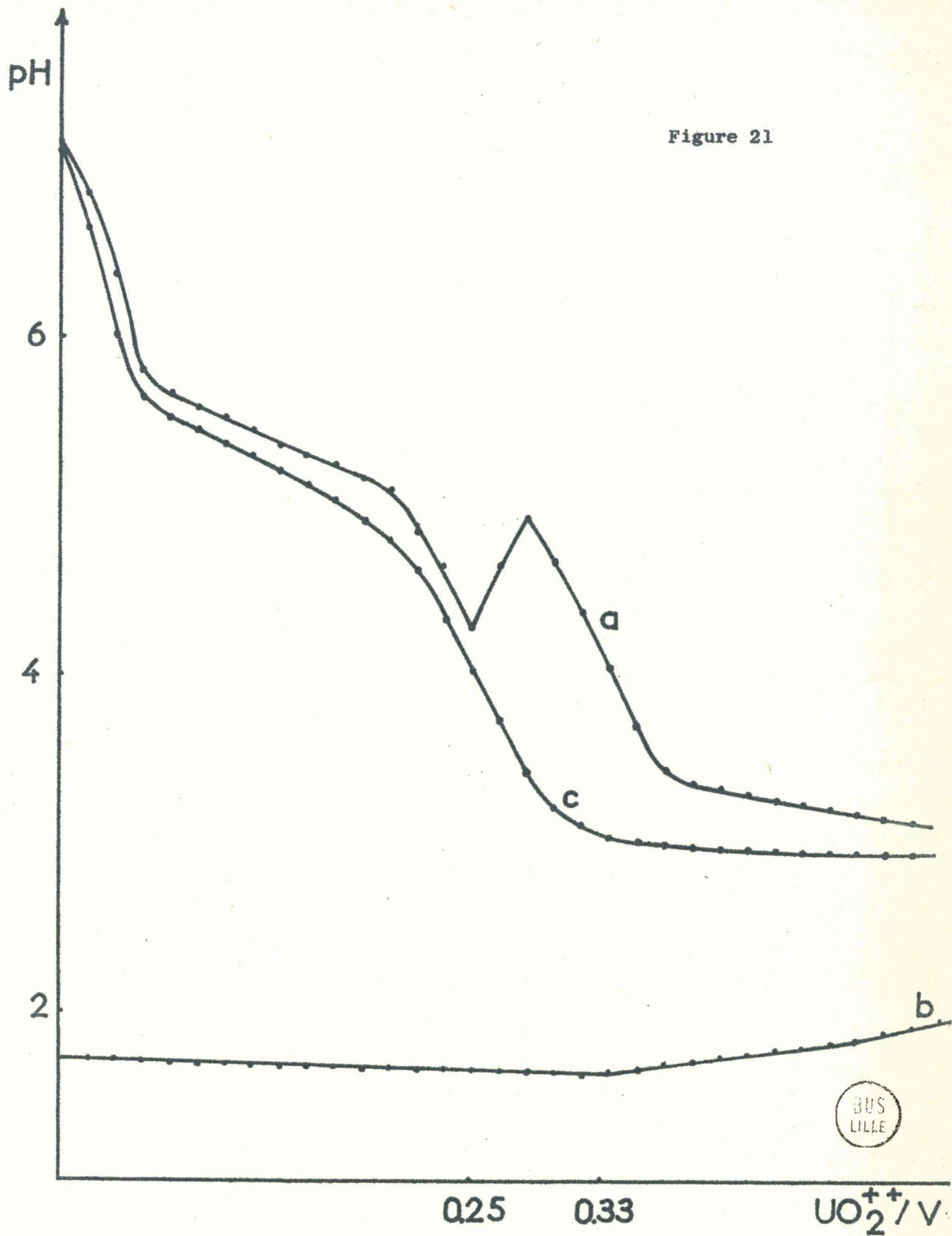
La réaction est suivie également par analyse chimique en dressant le bilan des différents éléments U, V, Na se trouvant d'une part dans la phase précipitée, d'autre part, dans la solution. Les précipitations sont faites à 100°, les précipités restent 12 heures au contact de la solution avant séparation par centrifugation, les analyses ne débutent qu'à partir du rapport,  $UO_2^{++} / VO_3^- = 1/3$  du fait de l'impossibilité de séparer les 2 phases avant ce rapport, sans addition préalable de sels neutres ( $NaCl$ ,  $Na_2SO_4$ ,  $NaClO_4$ ) La figure (22) représente les variations des éléments U, V, Na dans la phase précipitée et dans la solution en fonction du rapport  $UO_2^{++} / VO_3^-$ . Elle montre qu'entre les rapports  $UO_2^{++} / VO_3^- = 1/3$  et  $1/2$ , les ions uranyles ajoutés se retrouvent dans la phase précipitée. Toutefois, les points représentatifs de l'uranium en solution et dans le précipité pour  $UO_2^{++} / VO_3^- = 1/3$  sont légèrement en dehors des courbes. Il semble qu'après le rapport  $UO_2^{++} / VO_3^- = 1/2$  la réaction soit terminée, les ions uranyles restant en solution.

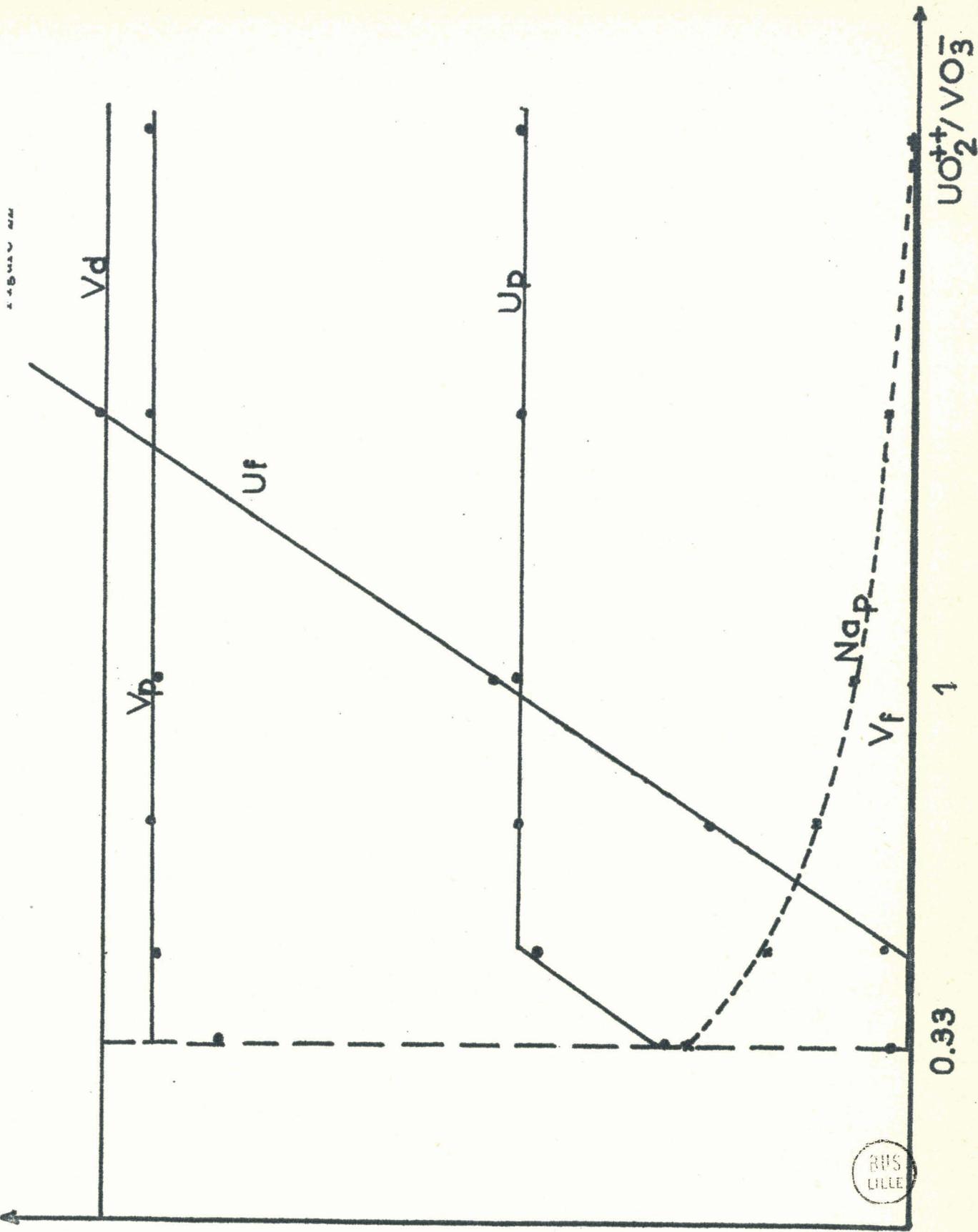
L'analyse chimique confirme donc les résultats obtenus par conductimétrie. L'addition d'ions uranyles aux ions métavanadiques provoque la formation de deux composés uranivanadiques insolubles de rapports respectifs U / V / Na égaux à 1/3/1 et 1/2/0, la teneur en Na du second composé diminue très rapidement en excès d'ions uranyles ceci semble dû à la lenteur de la substitution du sodium par les ions uranyles.

Afin de compléter cette étude, les mélanges sont préparés, avec addition préalable de sels neutres ( $NaCl$  ou  $NaClO_4$ ) de concentration 2 N, à différentes températures (25°, 55°, 100°) et ce pour des durées de contact variables.

a) Pour une température de 55° et 3 jours de contact l'uranium mis en jeu se trouve réparti dans les 2 phases, plus de la moitié restant en

Figure 21





solution (fig.23). Mais l'analyse du précipité montre qu'il contient U et V dans un rapport voisin de 1/3 jusqu'à des proportions de réactifs

$UO_2^{++}/VO_3^- = 1/3$ , sauf au début des additions d'ions uranyles ( $UO_2^{++}/VO_3^- \leq 1/10$ )

La figure (23) montre par ailleurs la précipitation massive de l'uranium et du vanadium dès que le rapport  $UO_2^{++}/VO_3^- = 1/4$  est atteint.

b) Prenant le mélange de rapport initial  $UO_2^{++}/VO_3^- = 1/4$  comme point de départ, en raison du saut de pH observé sur la courbe a de la figure(21) nous avons analysé les précipités obtenus à 25° et 100°. A 25°, pour une agitation de 12 heures, le rapport U/V dans le précipité est voisin de 0,66. A 100°, suivant la durée de contact (2 heures à 4 jours) le rapport U/V se rapproche de 1/3 mais l'uranium n'est totalement utilisé qu'au bout de 4 jours.

Du point de vue qualitatif, il est intéressant de noter l'évolution du précipité : de teinte jaune au départ, il passe par l'orangé pour aboutir après 4 jours à une couleur jaune vert.

Il est certain que les précipités obtenus dès l'addition de  $UO_2^{++}$  ne sont pas en équilibre, le point caractéristique des courbes de pH  $UO_2^{++}/VO_3^- = 1/4$  s'observant aussi bien à la température ordinaire qu'à 100°.

c) Dans un chapitre consacré aux composés uranivanadiques, nous montrerons que la réaction n'est pas terminée après le rapport  $UO_2^{++}/VO_3^- = 1/2$ . Des additions ultérieures d'ions uranyles provoquent la formation d'un composé de rapport U/V nettement supérieur à 1/2 mais l'évolution est très lente, même à température élevée, sans doute à cause de la concentration relativement grande en vanadium ( $1.6 \cdot 10^{-2}$  at.g/l). Le terme final de cette réaction doit être le composé  $UO_2 [UO_2(OH)_2VO_3]_2$  de rapport U/V = 3/2 que nous obtenons dans la réaction d'addition d'ions métavanadiques aux ions uranyles

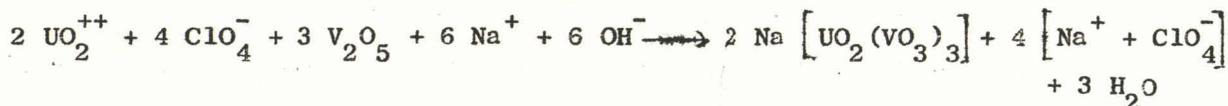
Compte tenu des résultats précédents, les courbes pHmétriques et conductimétriques et des bilans analytiques, les phénomènes peuvent s'interpréter aisément.

L'action des ions uranyles sur les solutions de  $\text{NaVO}_3$  conduit à la formation de 2 composés  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$  et  $\text{UO}_2[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]_2$  de rapports respectifs 1/3 et 1/2, action qui peut se traduire par les équations suivantes.

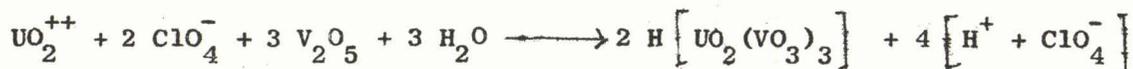


En réalité, ce dernier composé se forme surtout en présence d'ions uranyles en excès, la substitution de  $\text{Na}^+$  par  $\text{UO}_2^{++}$  étant assez lente comme le montre la courbe relative au sodium (figure 23).

Si nous considérons le métavanadate de sodium sous la forme ( $\text{V}_2\text{O}_5, 2 \text{NaOH}$ ), la réaction pour le rapport 1/3 s'écrit.



c'est-à-dire la neutralisation de l'acidité totale obtenue lors de la réaction :

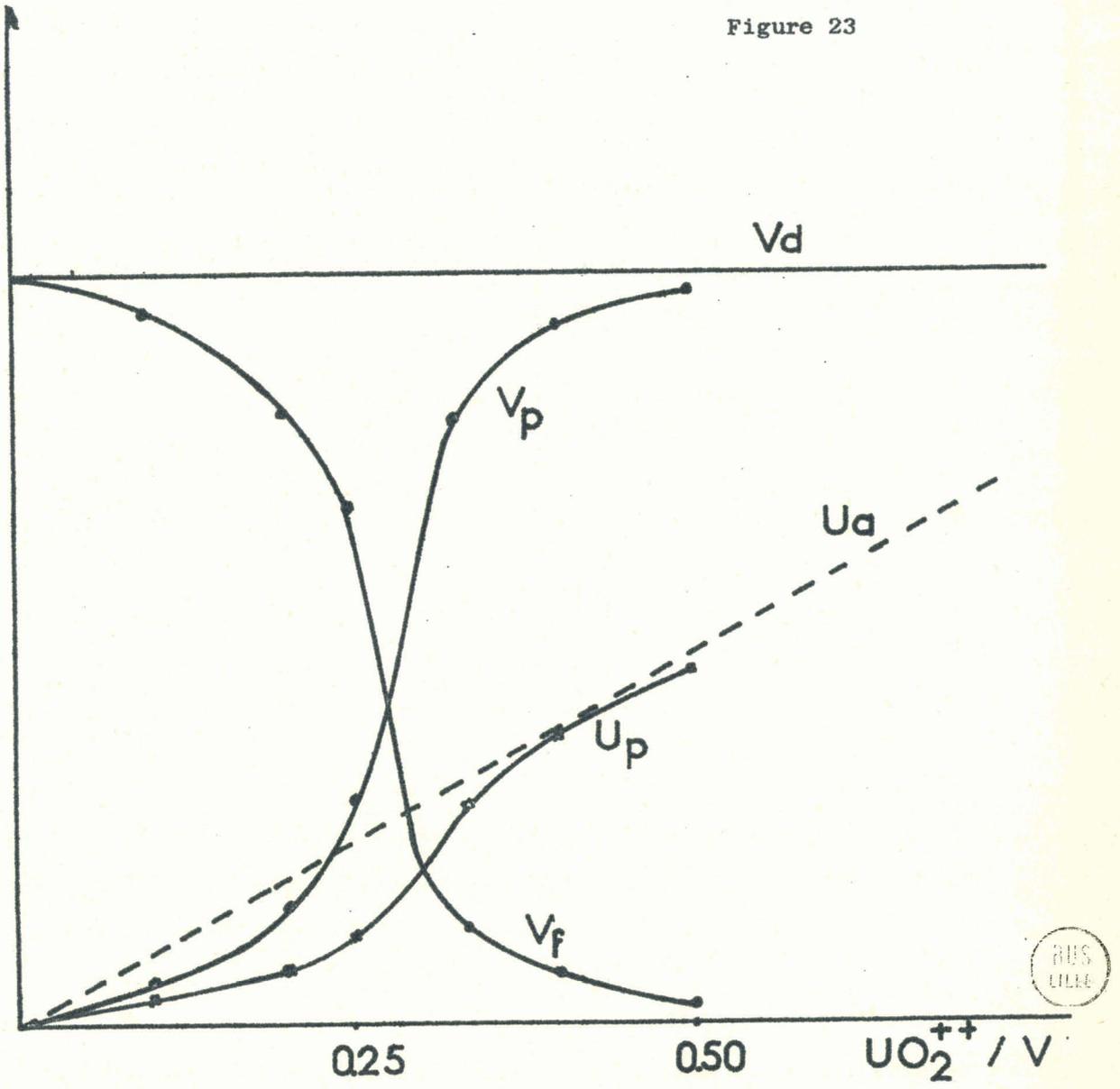


Le métavanadate est donc un cas particulier de la réaction générale.

En milieu excédentaire en ions uranyles, il y a d'abord substitution de  $\text{Na}^+$  par  $\text{UO}_2^{++}$  puis décondensation partielle qui doit aboutir au composé de rapport  $\text{U/V} = 3/2$  que nous avons rencontré dans les réactions inverses.

En milieu riche en métavanadate de sodium, compte tenu de sa relative basicité et du domaine d'existence de l'anion uranitrимétavanadique  $[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]^-$ , le métavanadate de sodium détruit partiellement cet anion en anion moins riche en vanadium comme le montrent les résultats analytiques.

Figure 23



RLS  
LILL

L'action des ions uranyles sur le métavanadate de sodium se traduit d'abord par la formation partielle de l'anion  $[\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{VO}_3]^-$  qui, soumis à l'action des divers ions polyvanadiques, se transforme finalement en ions  $[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]^-$  qui précipite sous forme de sel de sodium puis de sel d'uranyle.

B) ADDITION D'IONS METAVANADIQUES A UNE SOLUTION D'IONS URANYLES.

L'addition de  $\text{NaVO}_3$  de concentration  $1,278 \cdot 10^{-1}$  at.g/l en U est étudiée à la température de  $60^\circ$ .

Dès le début des additions de  $\text{NaVO}_3$ , apparaît un précipité de teinte jaune pâle qui décante aisément. Il augmente avec les quantités de métavanadate en même temps que sa teinte s'accroît pour atteindre d'abord le jaune orangé puis l'orangé.

La courbe de pH (fig 24 a) indique une décroissance rapide du pH jusqu'au rapport des réactifs  $\text{VO}_3^-/\text{UO}_2^{++} = 0,43$  puis sa stabilisation vers pH 2,7, ensuite le pH amorce une remontée assez lente qui devient importante pour le rapport  $\text{VO}_3^-/\text{UO}_2^{++} = 3$ .

La courbe de conductance (fig 24 b) manifeste 2 cassures pour ces mêmes rapports. Afin de préciser les phénomènes de départ nous avons repris cette réaction pour des milieux riches en ions uranyles, la concentration en  $\text{UO}_2^{++}$  étant  $1,5 \cdot 10^{-2}$  at.g/l, à la température de  $21^\circ$  (fig 25).

La courbe de pH montre 2 diminutions successives pour des additions de  $\text{NaVO}_3$  correspondant aux rapports  $\text{VO}_3^-/\text{UO}_2^{++} = 0,17$  et  $0,42$ . Pour ce dernier rapport, la diminution de pH est d'environ 0,7 unités. Après ce rapport, le pH remonte très lentement.

La courbe de conductibilité manifeste 2 cassures pour ces mêmes rapports 0,17 et 0,42.

Des courbes semblables tracées à différentes concentrations indiquent que la diminution de pH dure d'autant plus longtemps que les concentrations sont plus faibles.

Les variations des divers éléments U, V, Na dans les 2 phases en fonction du rapport  $\text{VO}_3^-/\text{UO}_2^{++}$  sont représentées sur la figure 26.

Au début et jusqu'au rapport  $\text{VO}_3^-/\text{UO}_2^{++} = 0,17$ , le composé obtenu contient U et V dans le rapport 3/2 à l'exclusion de tout autre élément. Après ce rapport 0,17, la courbe U relative à l'uranium précipité montre la décomposition du composé  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]_2$  et sa transformation en composé  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]_2$ .

Des additions ultérieures de  $\text{NaVO}_3$  font évoluer le précipité vers le composé de rapport U/V/Na = 1/3/1 quand la proportion des réactifs atteint la valeur 3. En réalité, le dernier composé est excédentaire en uranium, sa formation étant lente à la température de précipitation (25°). La courbe rapport U/V du précipité en fonction des proportions de réactifs  $\text{VO}_3^-/\text{UO}_2^{++}$  (fig 27) révèle qu'après 0,17, le rapport U/V du précipité décroît brutalement puis lentement pour atteindre la valeur 0,33 quand  $\text{VO}_3^-/\text{UO}_2^{++} = 3$ .

Pour maintenir la force ionique constante, le perchlorate d'uranyle est additionné de divers sels de sodium ( $\text{NaClO}_4$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et mélange  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ ) en quantité telle que la concentration en sel soit N/2. Les courbes potentiométriques ont des allures différentes mais quel que soit le sel ajouté il se produit un abaissement de pH dès le début des additions de  $\text{VO}_3\text{Na}$ . Pourtant 2 cas se présentent.

- en présence de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  et du mélange  $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{NaCl}$ , la précipitation n'a pas lieu immédiatement. Elle intervient quand  $\text{VO}_3^-/\text{UO}_2^{++}$  est voisin de 1.
- la présence de  $\text{NaCl}$  ou de  $\text{NaClO}_4$  n'empêche pas la précipitation.

Le bilan analytique établi en présence de  $\text{NaClO}_4$  est donné par les courbes de la figure 28.

Aucun changement n'intervient au début des additions de  $\text{NaVO}_3$ , le composé obtenu contient toujours U et V dans le rapport 3/2 jusqu'à  $\text{VO}_3^-/\text{UO}_2^{++} = 0,17$ . Par la suite le rapport U/V diminue très rapidement et atteint la valeur 0,33 pour l'addition de 2  $\text{VO}_3^-$  à 1  $\text{UO}_2^{++}$ . La présence d'ions

Figure 24

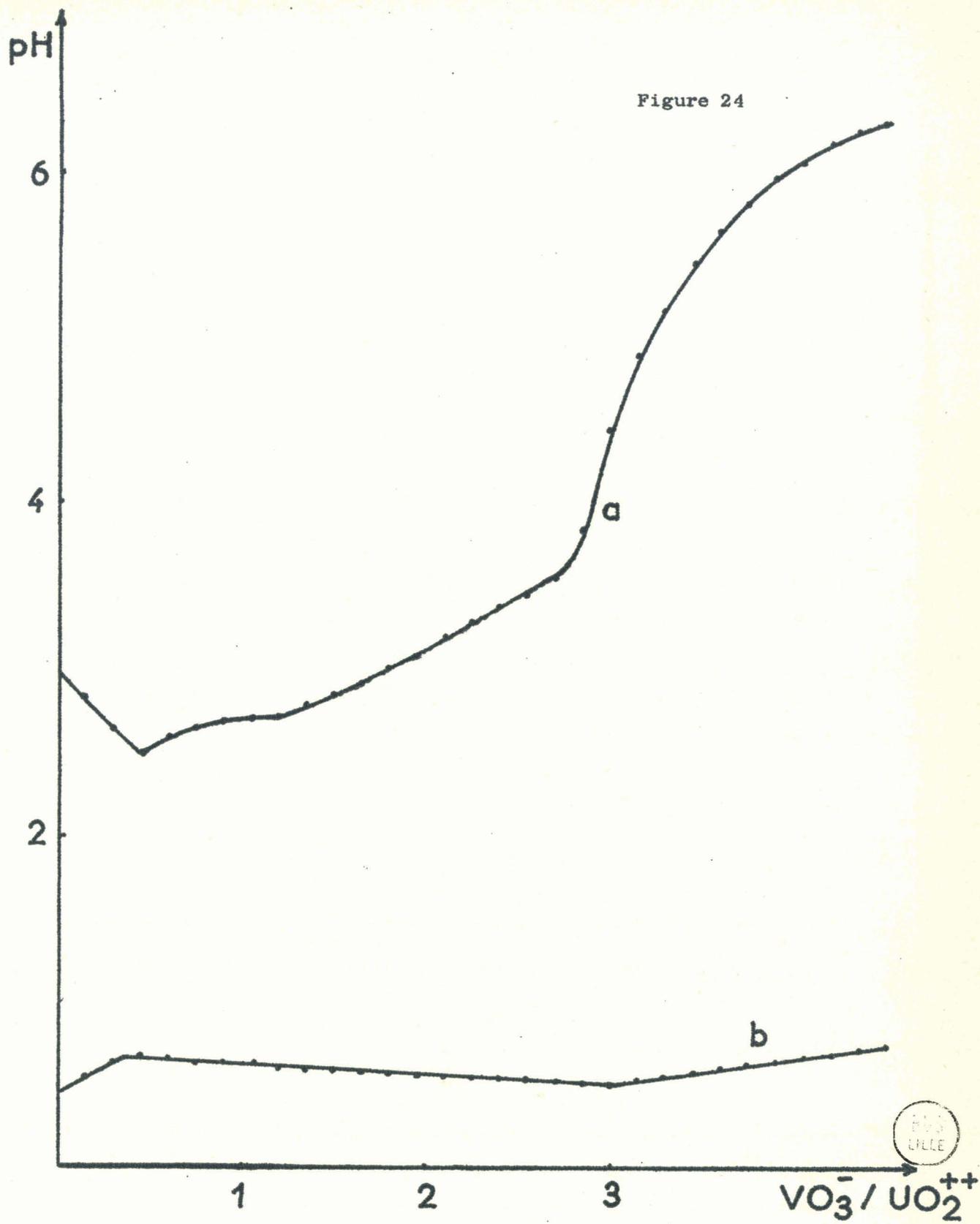


Figure 25

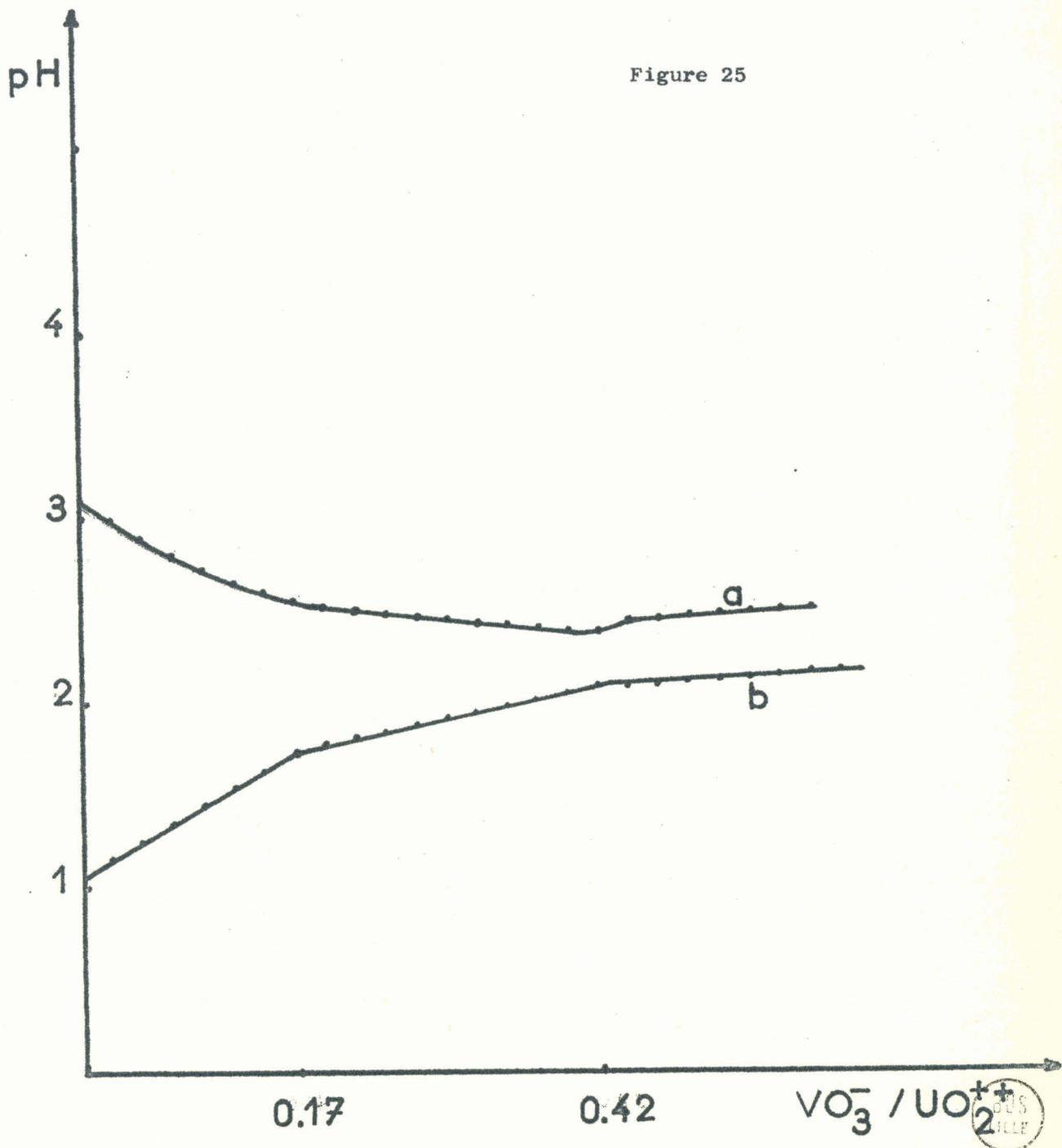


Figure 26

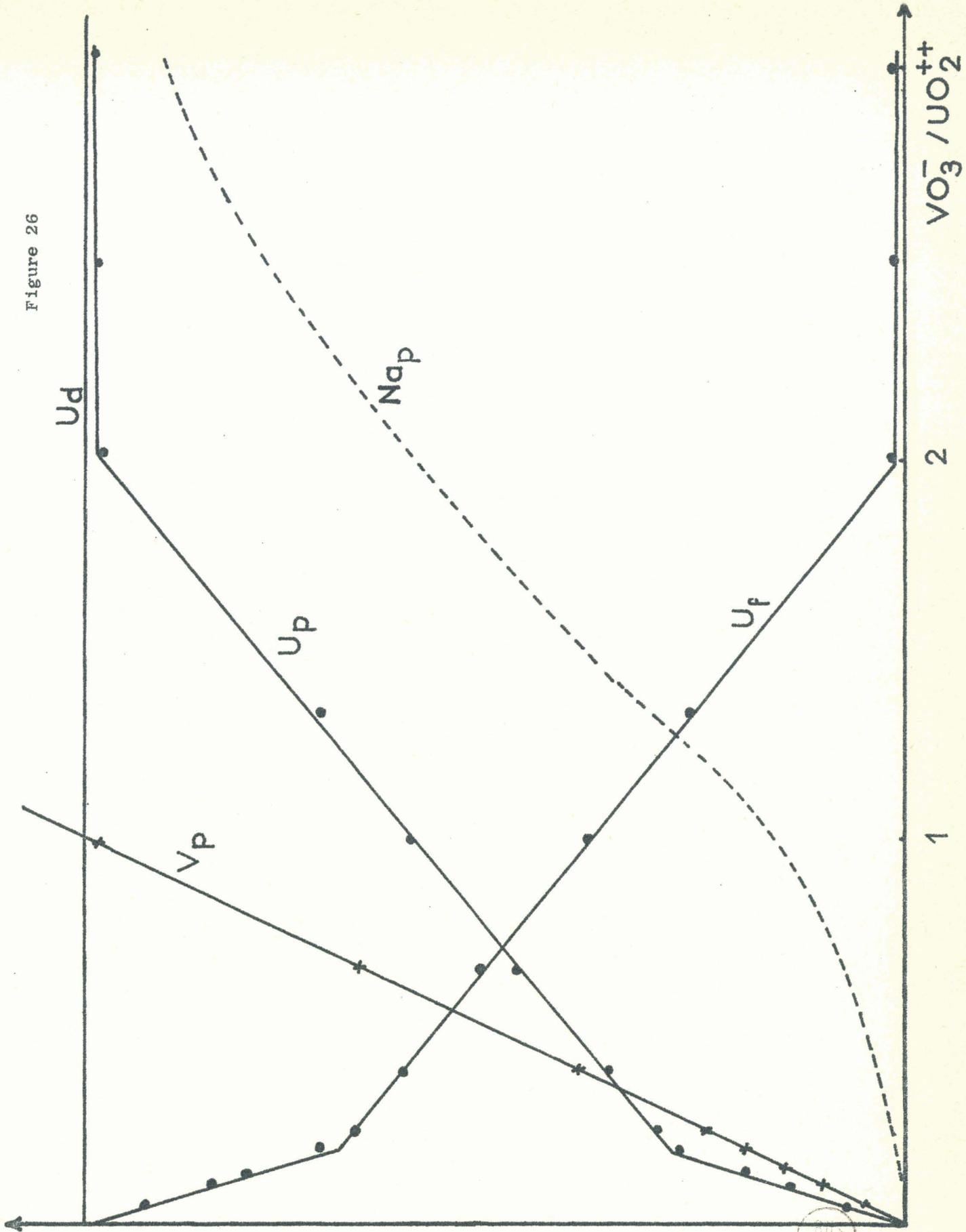
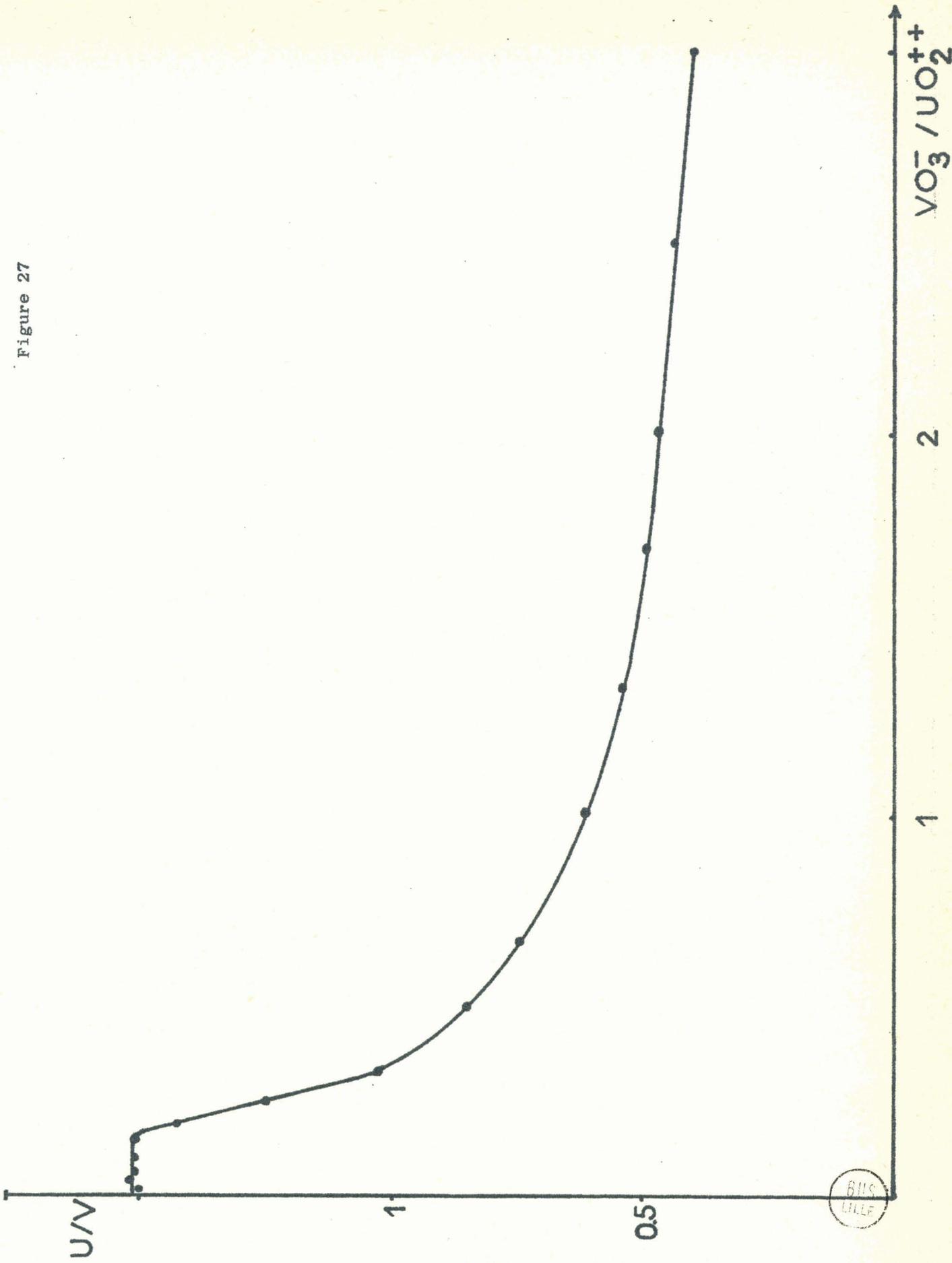
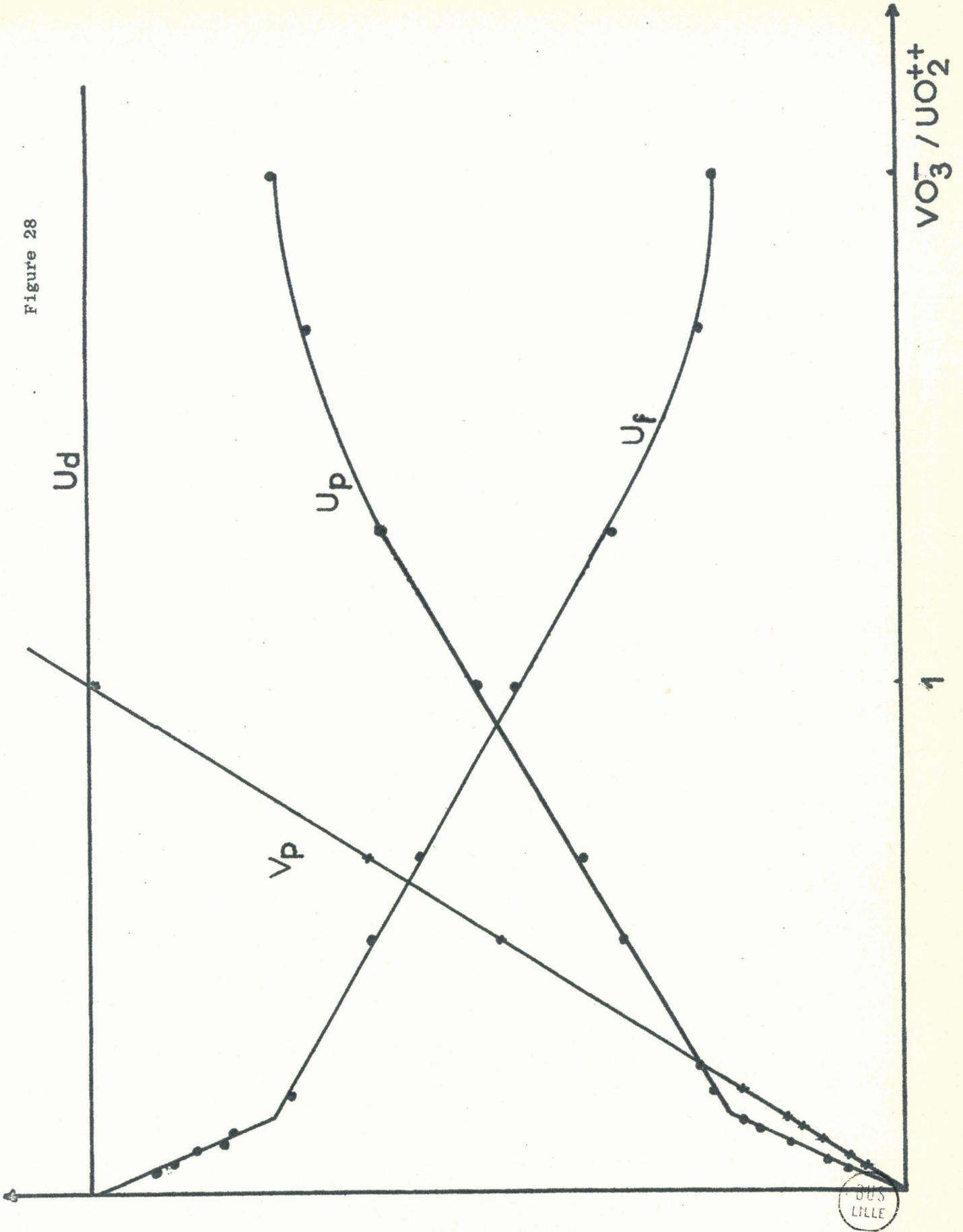


Figure 27



BILLS  
LILLE

Figure 28

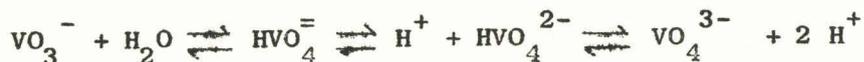


Na<sup>+</sup> en grande quantité transforme le composé  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]_2$  en composé  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$ .

L'addition de  $\text{NaVO}_3$  à une solution de perchlorate d'uranyle conduit à la formation de 3 composés uranivanadiques de rapports respectifs U/V : 3/2, 1/2, 1/3 :  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]_2$ ,  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]_2$ ,  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$

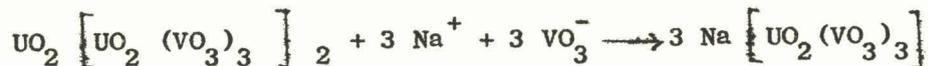
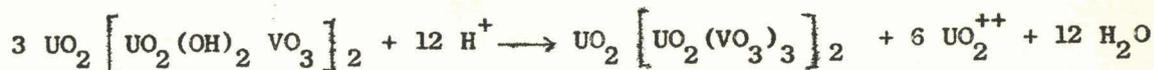
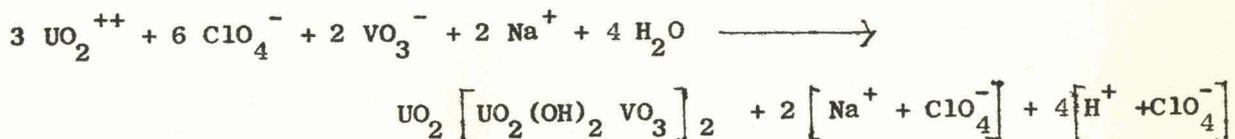
La formation du composé 3/2 n'est jamais quantitative aux concentrations utilisées ; ce composé se détruit en composé 1/2 qui, lui-même, se transforme en composé 1/3 par substitution de  $\text{UO}_2^{++}$  par  $\text{Na}^+$ .

Au début des additions, le métavanadate ajouté se trouve très dilué et divers travaux (20 - 21. -22) montrent qu'à côté des ions  $\text{VO}_3^-$  plus ou moins condensés, existent aussi les ions  $\text{H}_2\text{VO}_4^-$  qui peuvent participer aux équilibres suivants :



Comme nous l'avons montré, la destruction du composé 3/2 en composé 1/2 se fait sous l'action des ions  $\text{H}^+$  et non des réactifs ajoutés. Mais dans ce cas, l'action des ions  $\text{H}^+$  est moins rapide du fait même qu'une partie de ceux-ci servent à la réaction secondaire de destruction des ions métavanadiques ajoutés.

Cet ensemble de réactions peut se traduire par les équations suivantes :





C H A P I T R E 4

INTERACTION DES IONS URANYLES ET DES IONS PYROVANADIQUES.

A) ADDITION D'IONS URANYLES A UNE SOLUTION DE PYROVANADATE DE SODIUM.

A une solution de pyrovanadate de sodium, de concentration  $2,64 \cdot 10^{-2}$  at.g/l de V, nous ajoutons régulièrement toutes les 20 minutes 0,5 cc d'une solution de perchlorate d'uranyle, de concentration  $1,6 \cdot 10^{-1}$  at. g/l en U, la température étant de  $60^{\circ}\text{C}$ . Le pH de la solution (courbe a, figure 29) varie lentement et régulièrement jusqu'à ce que le rapport des réactifs  $\text{UO}_2^{++}/\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  soit égal à 1/1, après quoi il s'abaisse très rapidement jusqu'à 5 pour le rapport  $\text{UO}_2^{++}/\text{V}_2\text{O}_7^{4-} = 4/3$ . Le pH tend finalement vers 2,6 après une nouvelle chute assez brusque.

La courbe (b) de conductance présente 2 cassures très nettes pour ces mêmes rapports.

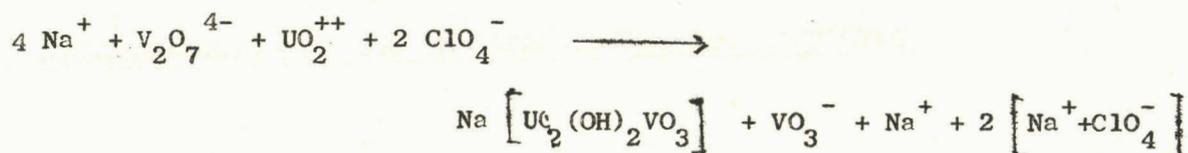
Il semble donc que la réaction se fasse en 2 stades :

- 1er stade pour les rapports  $\text{UO}_2^{++}/\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  compris entre 0 - 1.
- 2ème stade pour les rapports  $\text{UO}_2^{++}/\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  supérieurs à 1.

Nous avons étudié séparément ces 2 stades de la réaction.

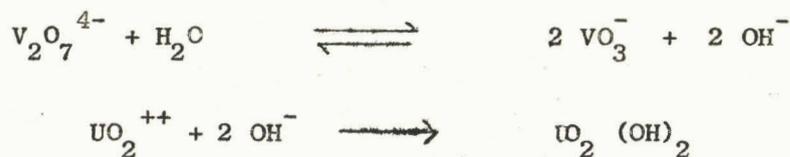
La figure (30) représente les variations des éléments U, V, Na dans la phase précipitée et la solution en fonction du rapport des réactifs  $\text{UO}_2^{++}/\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$ . La réaction est simple, un seul et unique composé se forme, contenant U et V dans le rapport  $\text{U}/\text{V} = 1/1$  et en outre du sodium dans le rapport  $\text{Na}/\text{V} = 1/1$ .

Pour les proportions  $UO_2^{++}/V_2O_7^{4-} = 1/1$ , le vanadium est réparti également entre la phase précipitée et la solution. Vu le pH de la solution, les ions vanadiques existant en solution sont les ions métavanadiques, le phénomène global peut se traduire par l'équation suivante :

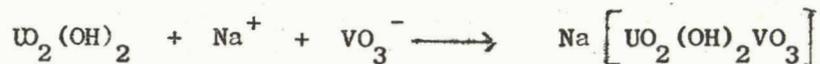


La réaction peut s'expliquer de 2 façons :

- d'une part, hydrolyse du pyrovanadate provoquée par les ions uranyles qui se transforment à leur tour en hydroxyde :

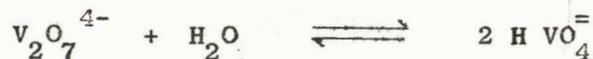


suivie de la réaction



Nous montrerons dans l'étude des composés uranivanadiques que le métavanadate de sodium réagit sur l'hydroxyde d'uranyle d'autant plus facilement que celui-ci est fraîchement préparé et comme dans le cas présent, il se trouve formé in vitro simultanément avec le métavanadate, la réaction est très rapide.

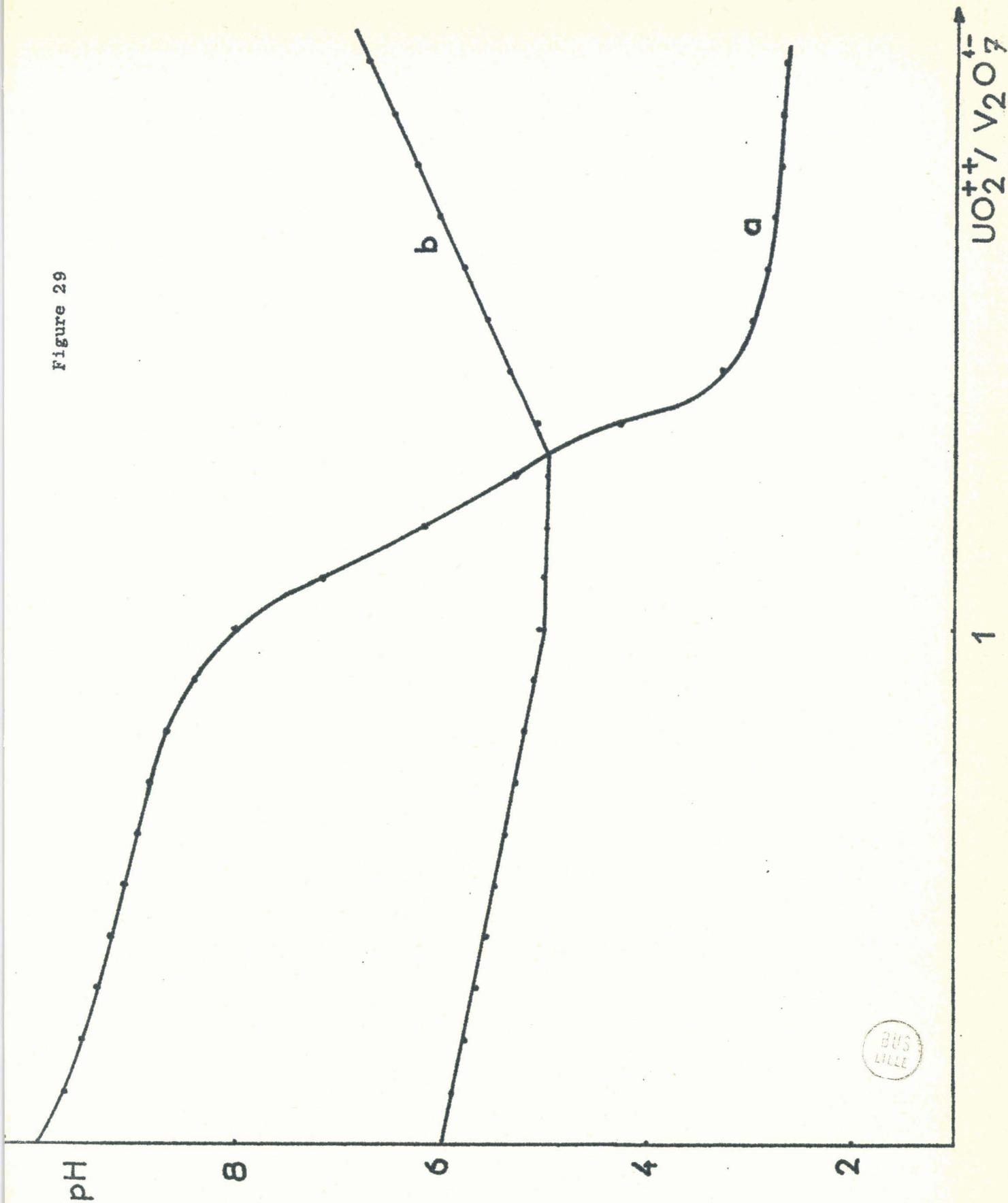
- d'autre part, les ions pyrovanadiques existent sous 2 formes en équilibre :



C'est alors la forme monomère qui réagit avec les ions uranyles

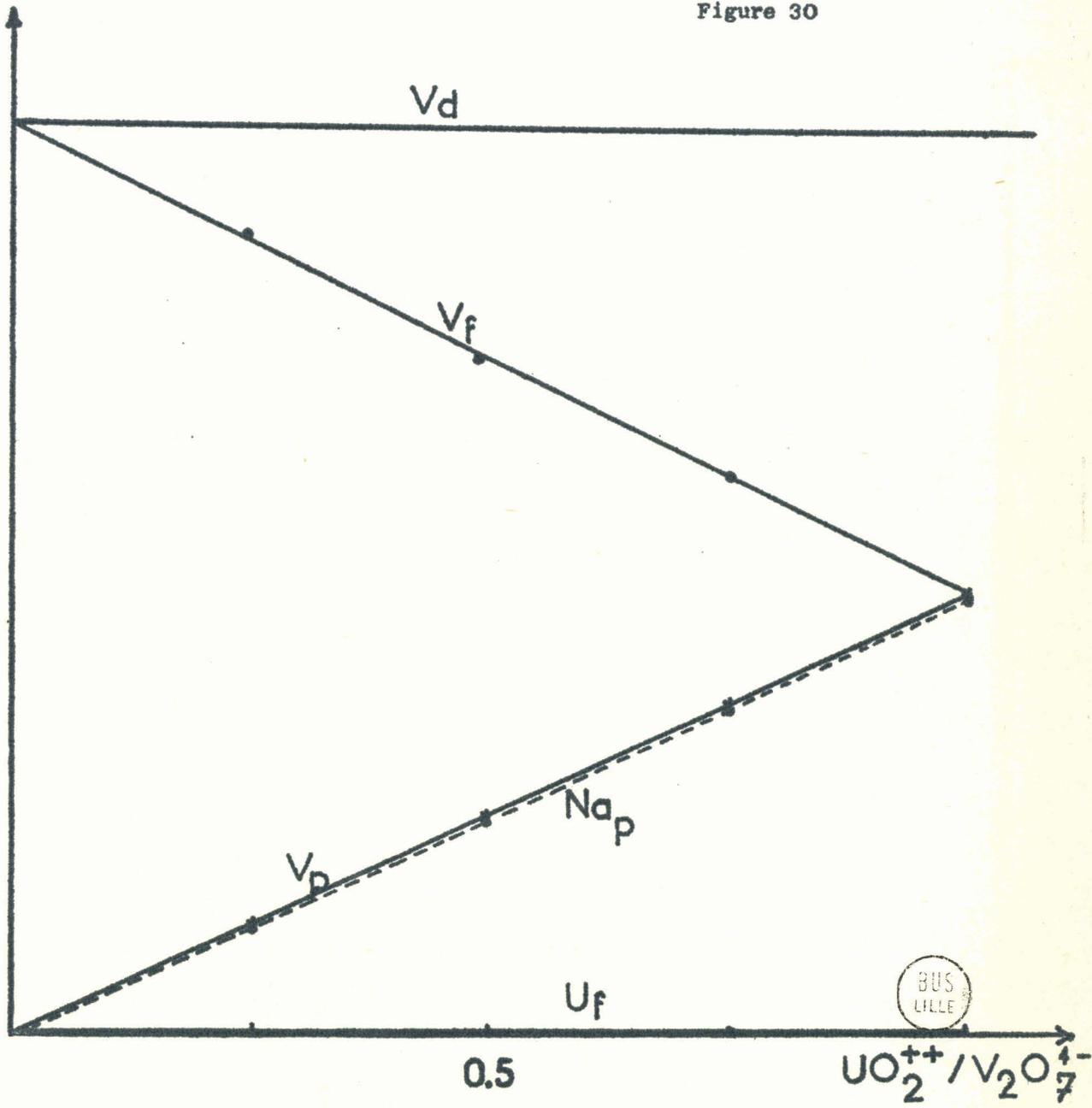


Figure 29



BUS  
LILLE

Figure 30



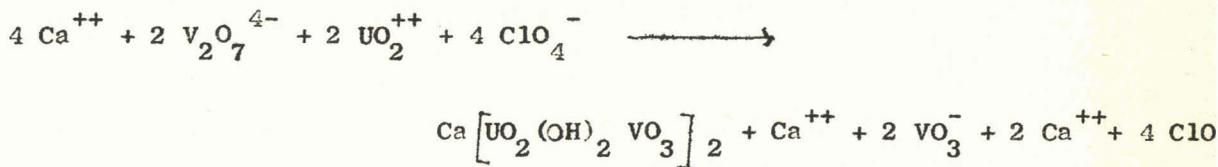
La forme acide ne pouvant exister au pH obtenu, c'est le sel de sodium qui se forme et  $H^+$  réagit sur  $VO_4H^-$  restant.



Les deux hypothèses sont valables et rien ne permet de conclure au déroulement de la réaction suivant l'une ou l'autre.

Nous avons vérifié la réaction en utilisant le pyrovanadate de calcium qui précipite par addition de sel de calcium à une solution de pyrovanadate de sodium.

La réaction s'effectue de la même manière, le composé obtenu contient U et V dans le rapport 1/1 mais le rapport Ca/V est égal à 1/2.



Le 2ème stade de la réaction est beaucoup plus complexe pour 3 raisons évidentes :

- les ions uranyles peuvent participer à 2 réactions : d'une part, avec les ions métavanadiques formés lors du premier stade, d'autre part avec le composé formé c'est-à-dire substitution de  $Na^+$  par  $UO_2^{++}$ .
- l'addition des ions uranyles, abaissant le pH, dégrade les ions métavanadiques qui vont réagir sur le composé uranivanadique initialement formé.

Les 3 réactions se font avec des vitesses différentes et pratiquement la substitution de  $Na^+$  par les ions uranyles sera très faible par rapport aux 2 autres réactions.

Les précipitations sont effectuées à 25° et 55°, les résultats sont semblables dans leur ensemble, la réaction étant plus rapide à 55°. La figure (31) représente les bilans analytiques à la température de 55° pour des proportions de réactifs allant de 1 à 4.

Les courbes obtenues semblent montrer 2 phénomènes simultanés au début des additions d'ions uranyles. Une très faible partie de l'uranium passe dans le précipité, le reste demeure en solution. Parallèlement, une partie importante de vanadium passe dans la phase précipitée. Ceci peut s'interpréter de la manière suivante : les ions uranyles dégradent les ions métavanadiques en ions décavanadiques qui réagissent sur le composé uranivandique formé lors du 1er stade pour donner le composé uranitrimétavanadique  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$  ; de même l'uranium passant dans le précipité forme ce dernier composé. Par la suite, l'uranium précipite et la réaction est terminée pour le rapport  $\text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_7^{4-} = 1.5$ .

Comme il n'existe pas suffisamment de vanadium pour transformer tout le composé initial en composé  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$ , nous obtenons un mélange de 2 composés  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]$  et  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$  qui vont évoluer lentement vers les sels d'uranyle correspondants par additions ultérieures de  $\text{UO}_2^{++}$ .

L'analyse chimique nous a permis de vérifier que 2 réactions existaient l'une après l'autre, d'abord dégradation du composé formé lors du premier stade puis réaction entre les ions polyvanadiques et uranyles conduisant finalement à l'obtention d'un mélange de 2 composés.

#### B) ADDITION D'IONS PYROVANADIQUES A UNE SOLUTION DE PERCHLORATE D'URANYLE.

La figure 32 représente les courbes pH métrique et conductimétrique relatives à l'addition de pyrovanadate de sodium à une solution d'ions uranyles. Comme précédemment, le pH décroît dès l'addition de pyrovanadate et ce jusqu'à un rapport des réactifs  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-} / \text{UO}_2^{++}$  voisin de 0,3 puis se stabilise vers 2,70 pour croître rapidement pour une proportion de réactants de 0,75 et tendre ensuite vers un pH de 9,75. La courbe de conductances présente 2 changements de pente pour ces mêmes rapports.

Figure 31

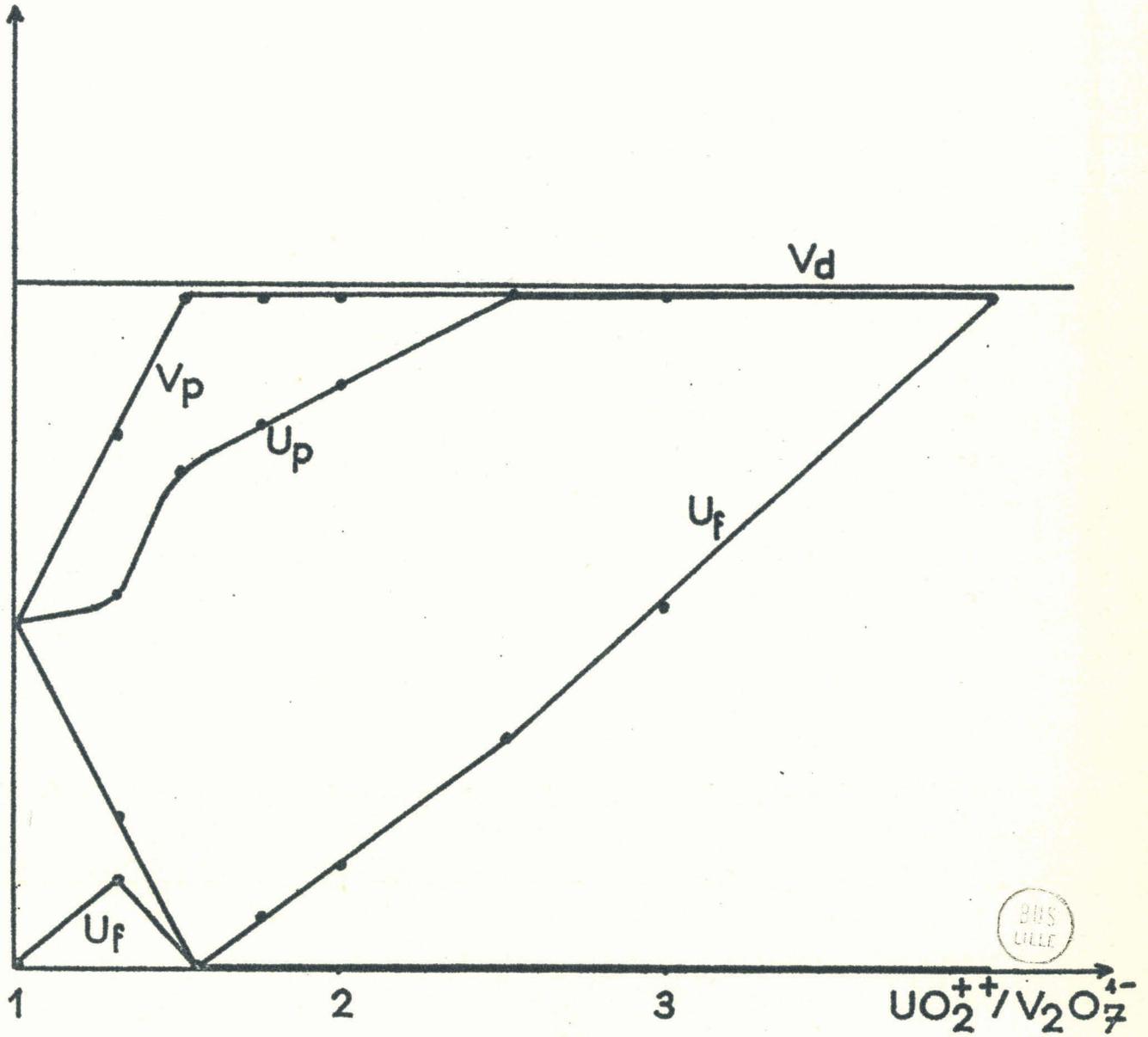
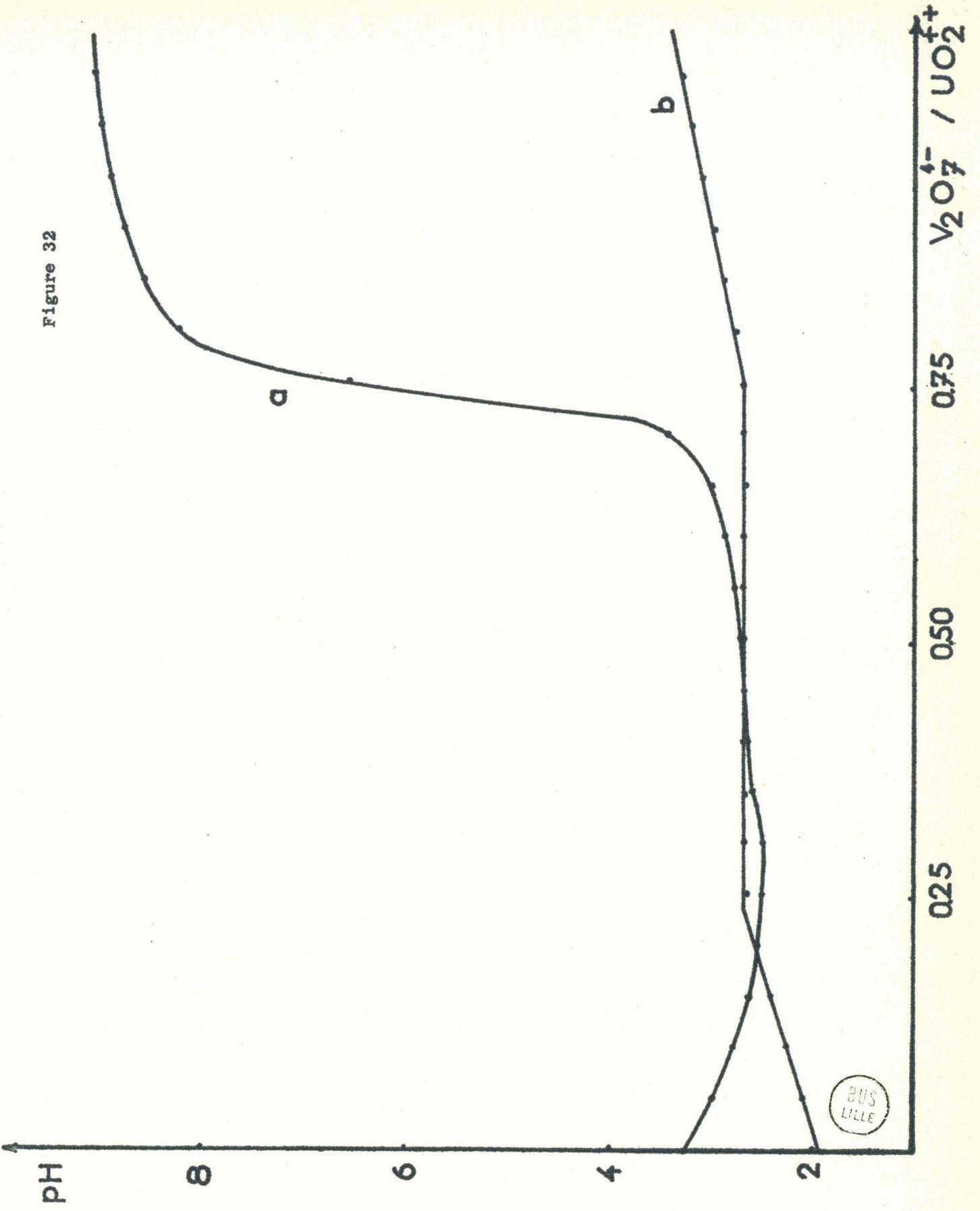


Figure 32



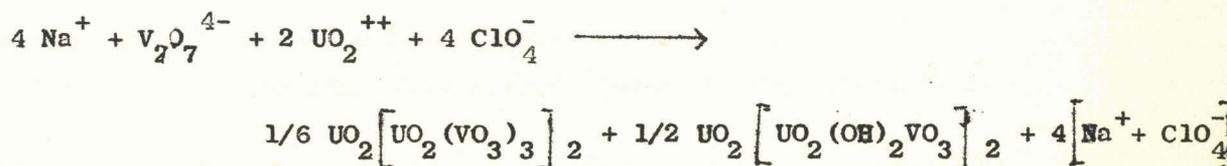
Les courbes (figure 33) du bilan analytique présente de fortes analogies par rapport à la réaction du métavanadate.

Au début des additions de pyrovanadate, se forme le composé  $UO_2 \left[ UO_2(OH)_2 VO_3 \right]_2$  de rapport U/V = 3/2 jusqu'aux proportions  $V_2O_7^{4-} / UO_2^{++} = 0,085$ . Après quoi, le rapport U/V du précipité diminue mais plus lentement que dans tous les cas précédents.

La formation du composé de rapport U/V = 3/2 entraîne la libération d'ions  $H^+$  mais la quantité est inférieure à celles trouvée jusqu'alors



A partir de ce moment, apparaît le composé  $UO_2 \left[ UO_2(VO_3)_3 \right]_2$  qui fait baisser le rapport global U/V du précipité. Mais cette formation est plus lente du fait que se libère une plus faible quantité d'ions  $H^+$ . Il est à noter que le prolongement de la droite  $U_p$  coupe l'axe des abscisses au rapport  $V_2O_7^{4-} / UO_2^{++} = 1/2$ . Pour ce rapport, le vanadium serait également réparti entre le composé 3/2 et le composé 1/2 ce que traduit l'équation suivante :



En réalité, les sels d'uranyle ne se forment pas quantitativement car les ions  $Na^+$  se substituent à eux, ce qui explique le changement de pente de la droite  $U_p$ .

Tout l'uranium et tout le vanadium sont précipités pour un rapport voisin de 0,25. Pour des rapports supérieurs, une partie du vanadium repasse en solution mais il existe aussi un peu d'uranium en solution, phénomène identique à celui signalé lors de l'addition de  $UO_2^{++}$  à la solution de pyrovanadate. Pour le rapport  $V_2O_7^{4-} / UO_2^{++} = 1$ , l'uranium se retrouve

intégralement dans la phase précipitée tandis que le vanadium se trouve également réparti dans les 2 phases. Nous retrouvons là le composé de rapport  $U/V/Na = 1/1/1$  signalé précédemment.

Des additions ultérieures de pyrovanadate ne font pas évoluer le précipité.

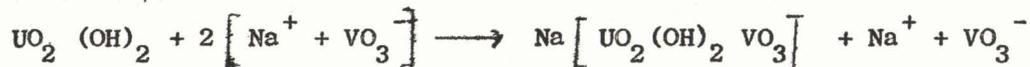
Compte tenu des résultats obtenus au chapitre 1 et considérant le pyrovanadate comme une association ( $V_2O_5, 4 NaOH$ ), les phénomènes s'interprètent de la manière suivante.

La présence de 4 NaOH permet la neutralisation partielle des  $H^+$  libérés et conduit à la formation du composé 3/2. Toutefois 6 ions  $H^+$  sont libérés et par conséquent 2  $H^+$  subsistent qui détruisent partiellement le composé primitif.

Pour la proportion des réactifs  $V_2O_7^{4-} / UO_2^{++} = 1/1$  nous sommes ramenés dans le cas du rapport  $OH^- / UO_2^{++} = 4$  qui donne le composé  $U/V/Na = 1/1/1$  avec la moitié du vanadium en solution.

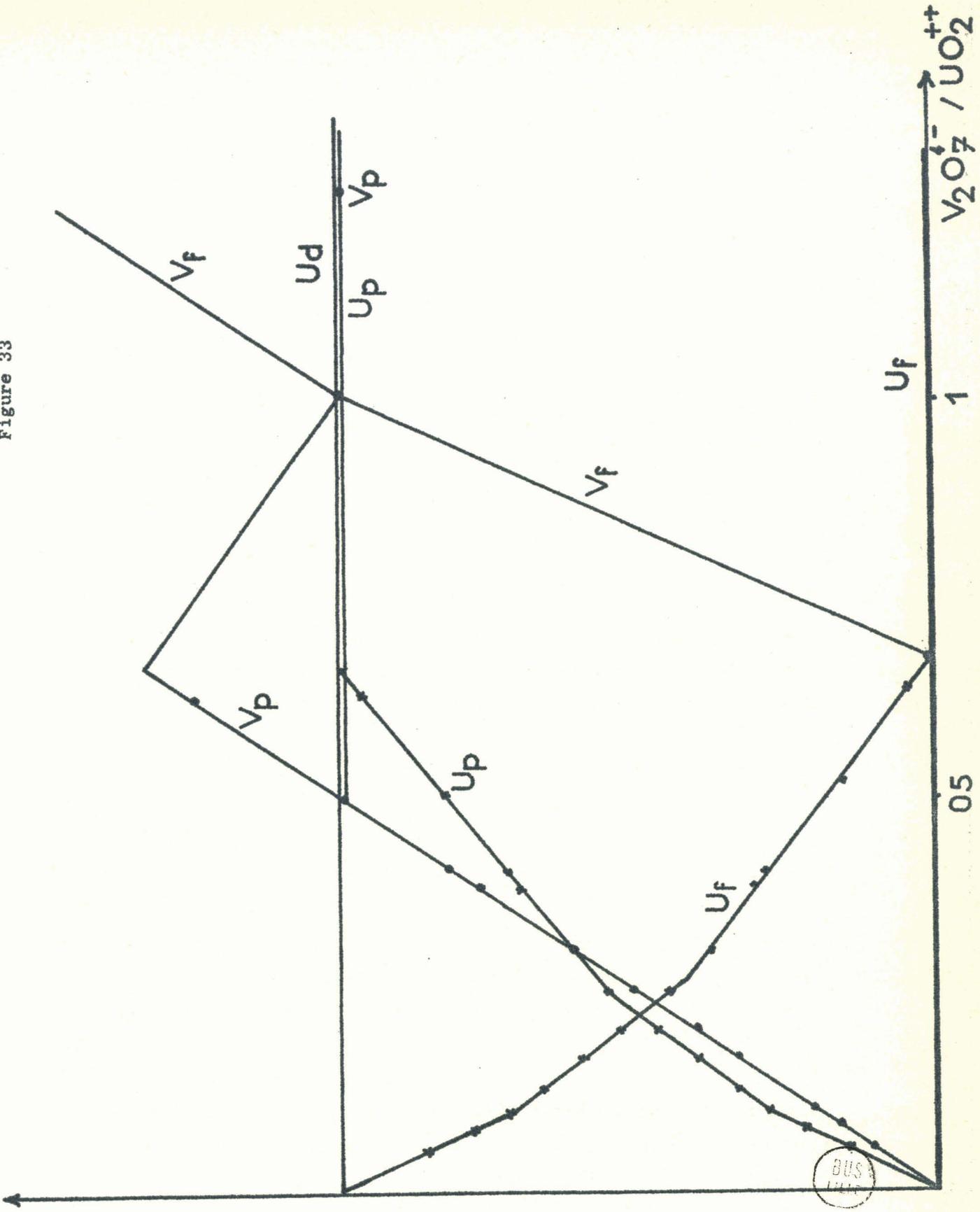


C'est aussi, en répartissant également les  $OH^-$  entre  $V_2O_5$  et  $UO_2^{++}$ , la réaction métavanadate - hydroxyde d'uranyle.



En résumé, l'interaction des ions uranyles et pyrovanadiques conduit à la formation de 2 anions  $[UO_2(OH)_2VO_3]^-$  et  $[UO_2(VO_3)_3]^-$  qui précipitent sous forme de sels de sodium puis de sels d'uranyle. Le pyrovanadate constitue la transition entre le métavanadate où seul l'anion  $UO_2[(VO_3)_3]^-$  existe, le composé  $UO_2[UO_2(OH)_2VO_3]_2$  de rapport  $U/V = 3/2$  étant très rapidement détruit, et l'orthovanadate où ne se rencontre que l'anion  $[UO_2(OH)_2VO_3]^-$ .

Figure 33



## CHAPITRE 5

### COMPOSES URANIVANADIQUES OBTENUS PAR INTERACTION

#### DES IONS URANYLES ET ORTHOVANADIQUES.

##### A) ADDITION D'IONS URANYLES A UNE SOLUTION D'ORTHOVANADATE DE SODIUM.

A 100 cc d'une solution d'orthovanadate de sodium de concentration  $1,125 \cdot 10^{-2}$  at. g/l, 0,25 cc de perchlorate d'uranyle de concentration  $1,608 \cdot 10^{-1}$  at. g/l sont ajoutés toutes les 20 minutes, la température étant de  $30^{\circ}$ .

La courbe de pH (figure 34) est analogue à celle de la dégradation acide des orthovanadates avec, toutefois des anomalies de pente que nous attribuerons, par la suite, à l'évolution simultanée des uranates (23).

La courbe de conductance montre d'abord une partie nettement décroissante jusqu'au rapport  $UO_2^{++} / VO_4^{3-} = 1/3$ , indiquant la dégradation des ions orthovanadiques, puis une partie très légèrement descendante due à la dégradation des ions pyrovanadiques, enfin la conductibilité croît. Une seule cassure nette se manifeste sans ambiguïté pour les proportions de réactifs  $UO_2^{++} / VO_4^{3-} = 1$ .

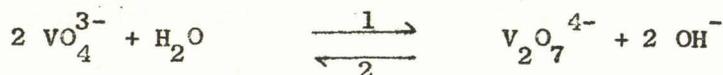
L'analyse s'effectue à diverses températures, pour des durées de contact et des concentrations en vanadium égales à  $9 \cdot 10^{-2}$  at. g/l et  $1,505 \cdot 10^{-2}$  at. g/l, les résultats sont semblables pour une durée de contact de 7 jours (figures 35 -36).

A la température ordinaire, et pour des durées de contact de 2 mois, (fig. 37 - 38) il se forme pour  $UO_2^{++} / VO_4^{3-} \leq 1/3$ , un mélange d'uranates et de composé uranivanadique. Pour des rapports croissants, le composé uranivanadique prédomine alors que les uranates se dégradent. Au rapport  $UO_2^{++} / VO_4^{3-} = 1$ , le composé uranivanadique existe seul. Il présente un rapport  $U/V/Na = 1/1/1$ .

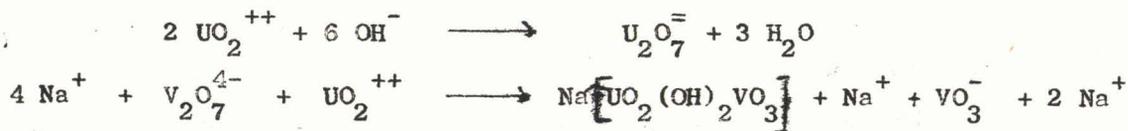
Des additions ultérieures d'ions uranyles montrent la substitution progressive des ions  $Na^+$  par les ions  $UO_2^{++}$ .

Les phénomènes s'interprètent de la façon suivante :

L'ion orthovanadique s'hydrolyse facilement suivant la réaction :



L'addition d'ions uranyles déplace l'équilibre dans le sens 1. Les ions uranyles peuvent réagir sur les ions hydroxyles et les ions pyrovanadiques avec formation simultanée d'uranates et de composé uranivanadique de rapport  $U/V/Na = 1/1/1$ . Cette précipitation simultanée prend fin quand le rapport des réactifs est voisin de 0,33.



L'ion métavanadique  $VO_3^-$  ne peut exister à ce pH alcalin et se trouve transformé en  $V_2O_7^{4-}$  suivant deux réactions :



Il n'est pourtant pas exclu la réaction entre les ions  $VO_3^-$  et les uranates formés au sein de la solution, des essais ont prouvé que lors de l'action du

Figure 34

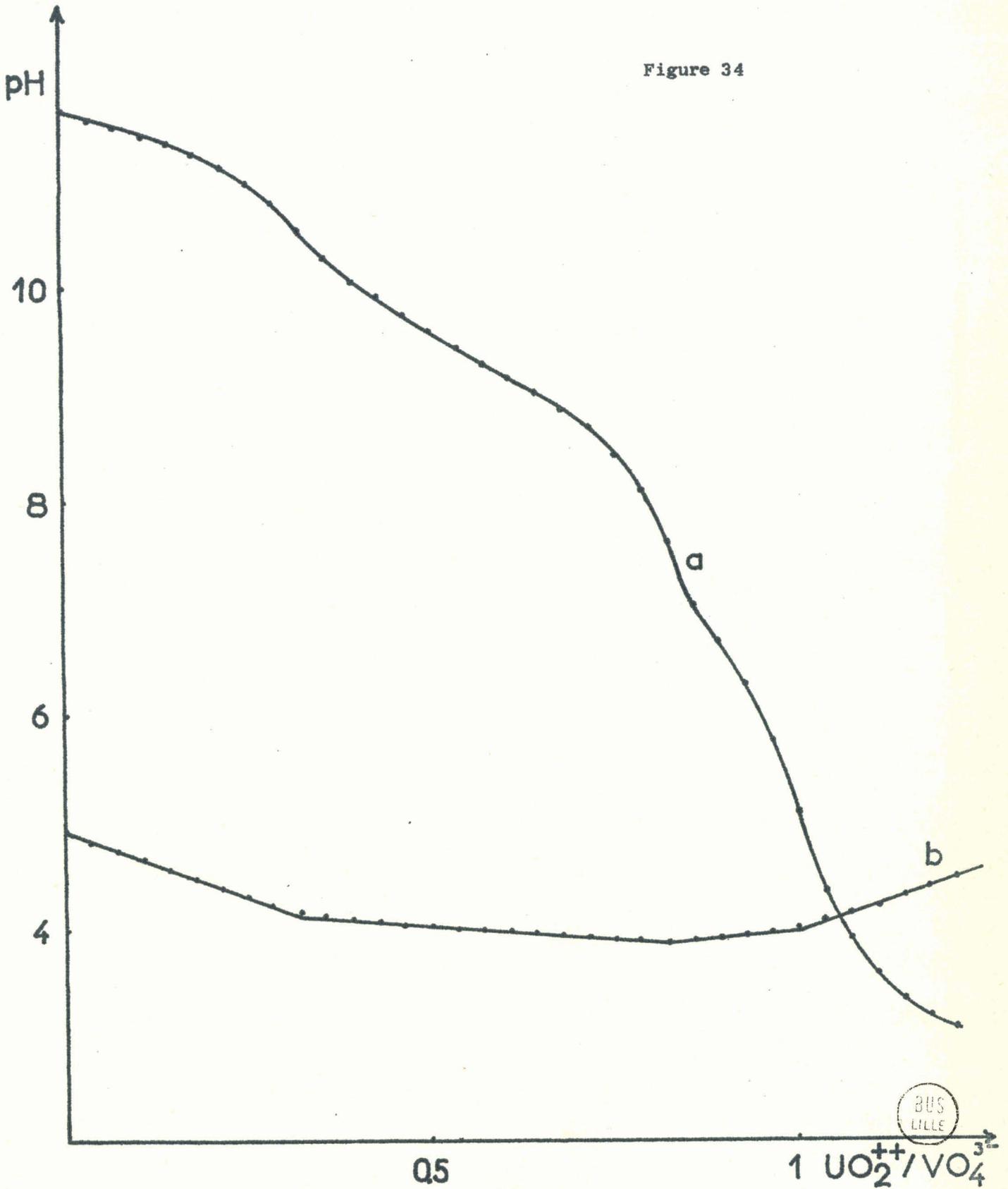


Figure 35

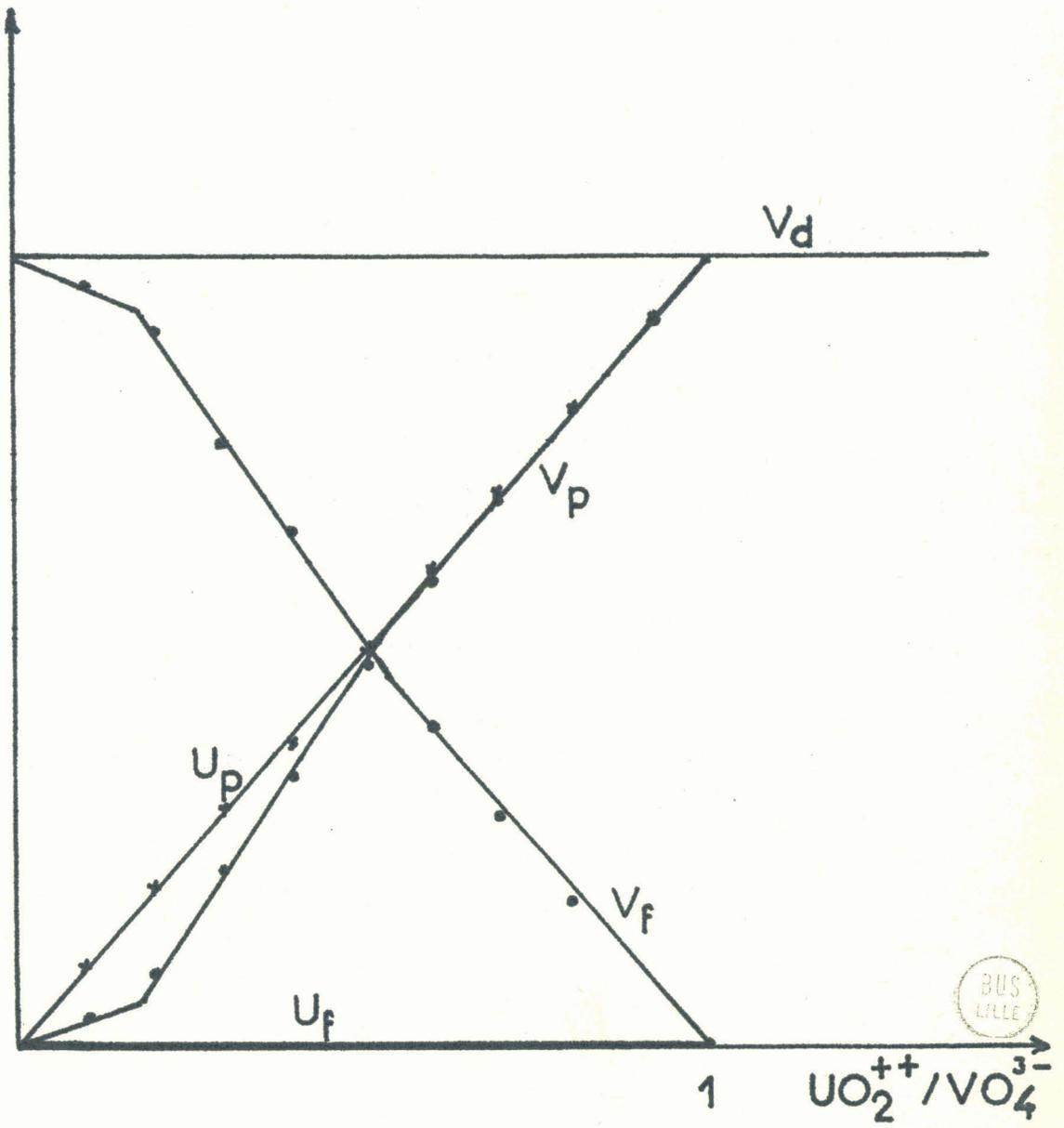
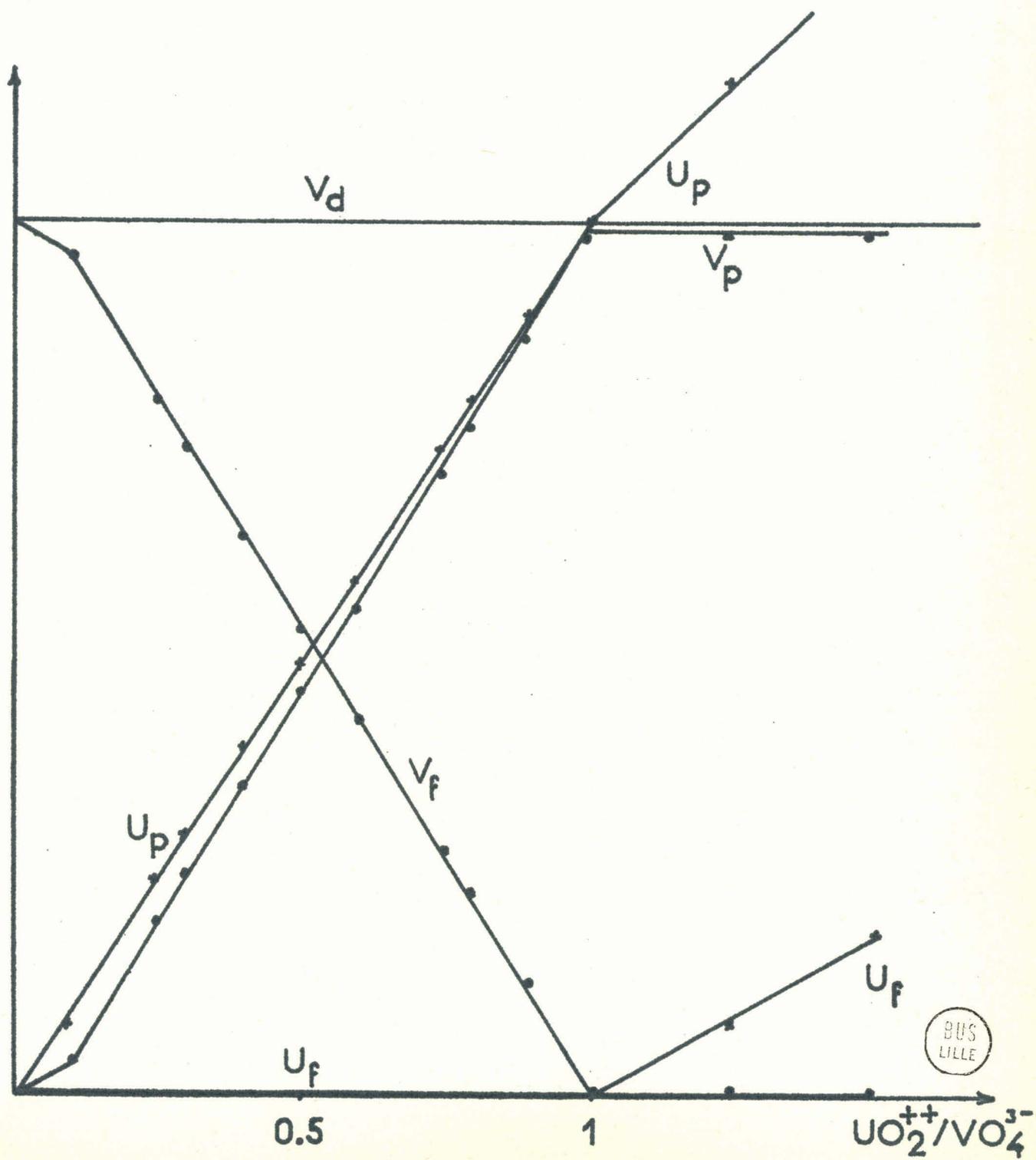


Figure 36



BUS LILLE

Figure 37

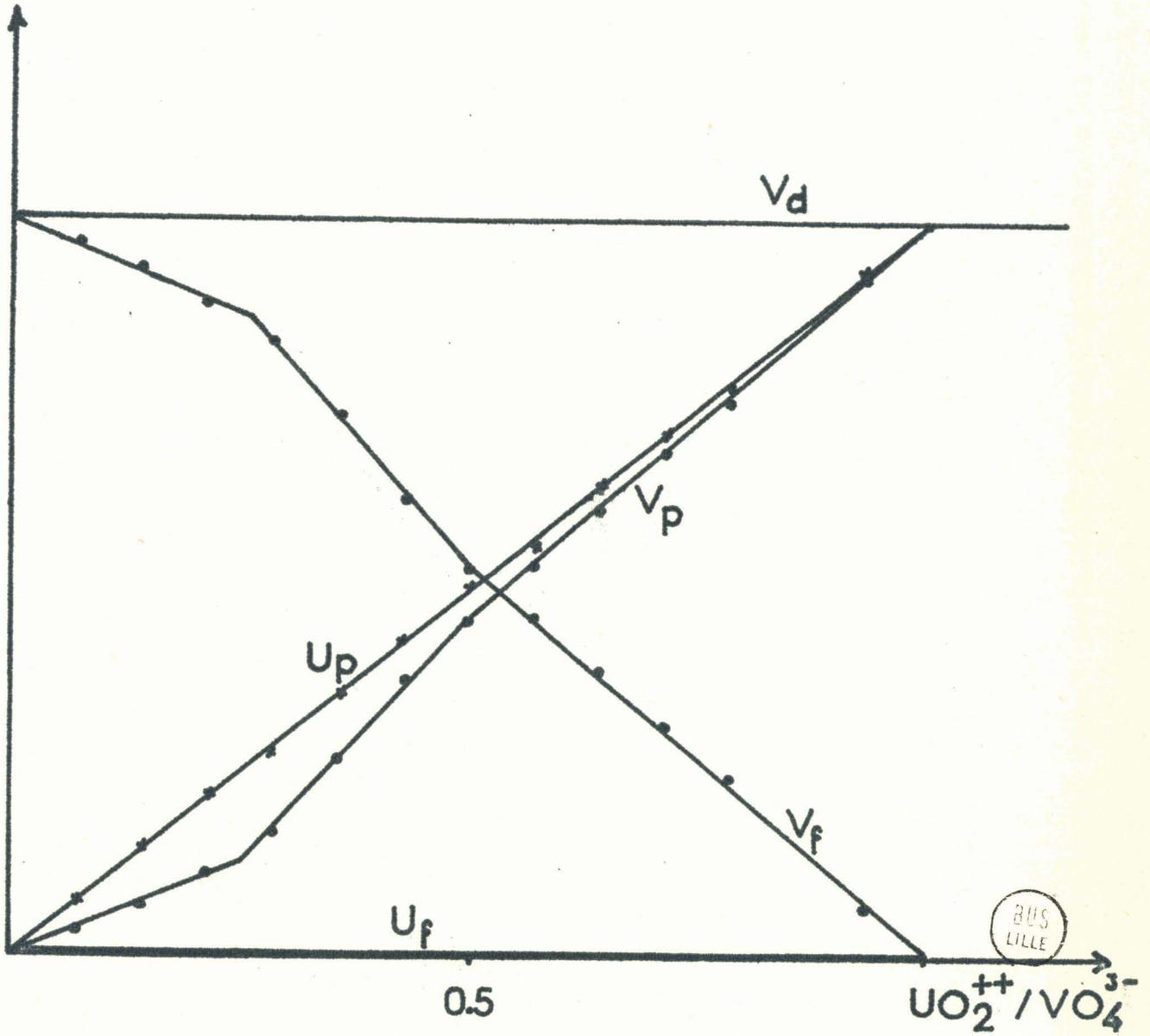
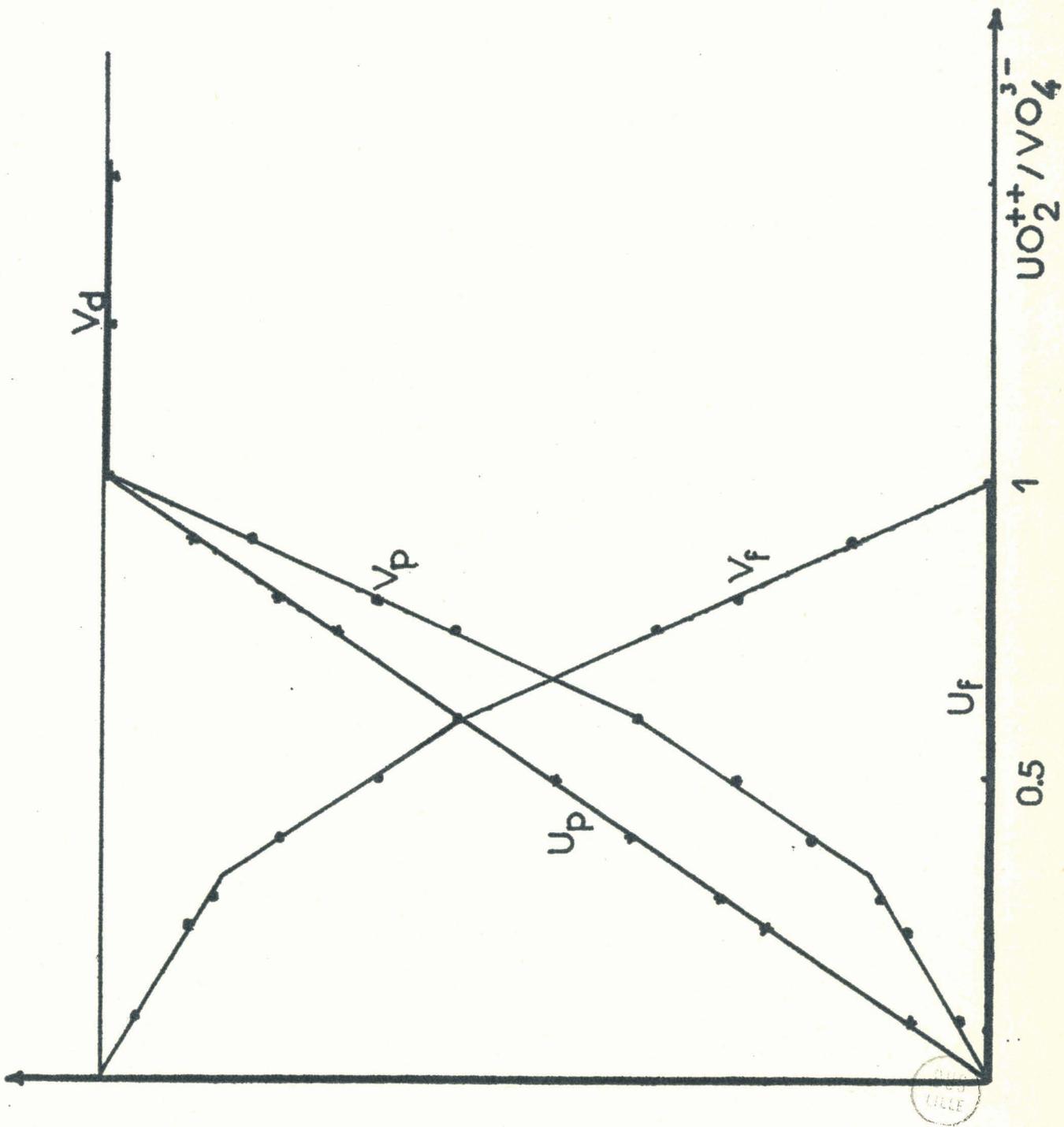


Figure 38



métavanadate sur les uranates, la moitié du vanadium passe dans la phase précipitée, 8 % dans la réaction entre ions orthovanadiques et uranates.

Des additions ultérieures d'ions uranyles dégradent les uranates tout en précipitant sous forme de composé uranivanadique. La dégradation des uranates est lente (23) alors que la précipitation des composés uranivanadiques est immédiate.

La succession des réactions conduit finalement à une dernière réaction, l'action des ions métavanadiques sur l'hydroxyde d'unanyle. L'ensemble des réactions se traduit pour le rapport  $UO_2^{++}/VO_4^{3-} = 1$  pour la précipitation du seul composé stable à ce pH:  $Na [UO_2(OH)_2VO_3]$ , tout se passe comme si une seule réaction était possible.



La substitution de  $Na^+$  par  $UO_2^{++}$  ne s'effectue qu'en excès d'ions uranyles.

#### B) ADDITION D'IONS ORTHOVANADIQUES A UNE SOLUTION D'IONS URANYLES.

A 100 cc d'une solution de perchlorate d'uranyle de concentration  $1,941 \cdot 10^{-2}$  at. g/l en U, nous ajoutons toutes les 20 minutes, 0,25 cc d'orthovanadate de sodium de concentration  $1,940 \cdot 10^{-1}$  at. g/l en V. Contrairement aux résultats précédents, le pH croît très lentement jusqu'au rapport  $VO_4^{3-} / UO_2^{++} = 1$  puis la variation devient importante. (figure 39). La courbe de conductances est constituée de 2 droites qui se coupent pour le rapport  $VO_4^{3-} / UO_2^{++} = 1$ , la première droite étant presque horizontale.

Les bilans analytiques sont établis pour des concentrations allant de  $10^{-1}$  à  $2,25 \cdot 10^{-2}$  at. g/l en U, à la température ordinaire et une durée de contact de 1 mois (fig. 40).

Pour la concentration  $2,25 \cdot 10^{-2}$  at. g/l, la courbe  $U_p$  relative à l'uranium précipité est constitué par 2 droites se coupant pour

$\text{VO}_4^{3-} / \text{UO}_2^{++} = 0,37$ . Pour des rapports inférieurs à 0,37, le rapport U/V du précipité est égal à 3/2.

Pour des rapports supérieurs, il s'agit d'un mélange de composés de rapports 3/2 et 1/1 ce dernier existe seul pour  $\text{VO}_4^{3-} / \text{UO}_2^{++} = 1/1$ . Pour la concentration  $10^{-1}$  at. g/l en U, la variation de  $V_p$  est linéaire et seul existe le composé de rapport U/V/Na = 1/1/1 (fig. 41).

Nous avons étudié séparément l'action des solutions d'orthovanadate de sodium sur ce dernier composé pour 2 concentrations exprimées en atomes de vanadium précipité :  $1,108 \cdot 10^{-2}$  at. g/l et  $9,375 \cdot 10^{-2}$  at. g/l.

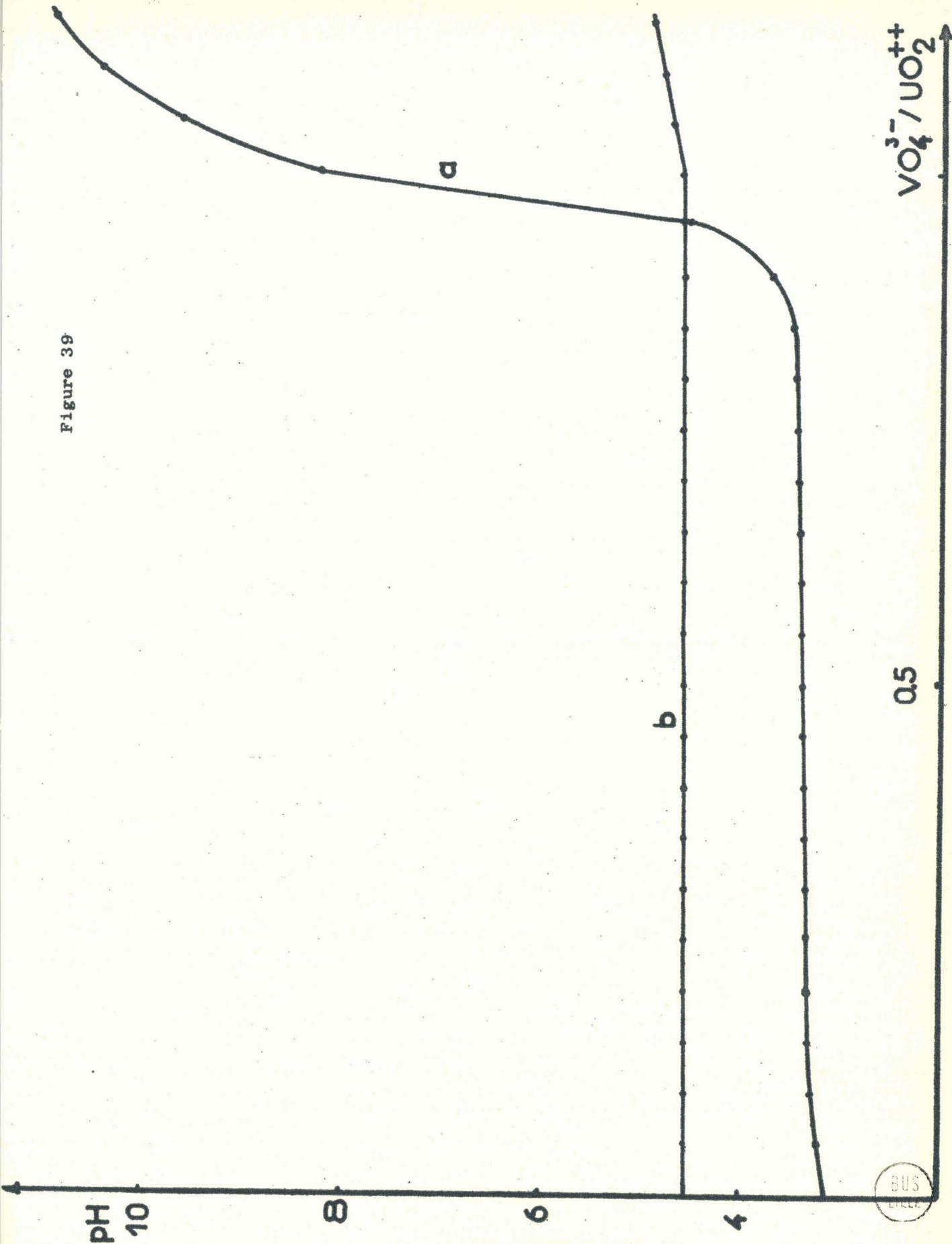
Pour la concentration  $1,108 \cdot 10^{-2}$  at. g/l, la réaction s'effectue à la température de  $100^\circ$ . La courbe représentant  $V_p$ , vanadium dans le précipité (figure 42) est formé de 2 droites. Au début, le vanadium ajouté sous forme d'orthovanadate se retrouve intégralement en solution, le précipité n'a pas changé. Par la suite, vu le pH atteint, le vanadium du précipité passe en partie dans le filtrat.

Pour la concentration  $9,375 \cdot 10^{-2}$  at. g/l de V (fig 43) l'addition de  $\text{VO}_4^{3-}$  provoque immédiatement le passage d'une faible quantité de vanadium en solution, qui reste constante pour des additions supplémentaires d'orthovanadate de sodium.

L'action des ions orthovanadiques sur les solutions d'ions uranyles se traduit par la formation d'un seul anion  $[\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{VO}_3]^-$  qui précipite sous 2 formes : en excès d'ions uranyles, le composé  $\text{UO}_2[\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{VO}_3]_2$  précipite mais la réaction n'est jamais quantitative, les ions  $\text{UO}_2^{++}$  étant remplacés progressivement par les ions  $\text{Na}^+$ . Pour le rapport  $\text{VO}_4^{3-} / \text{UO}_2^{++} = 1$ , seul existe l'uranimétavanadate de sodium  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{VO}_3]$ .

Pour des rapports supérieurs, ce dernier composé se détruit lentement en uranate qui forme la phase précipitée et le vanadium passe en solution sous forme d'ions vanadiques. Cette transformation n'est jamais totale.

Figure 39



BUS  
ELECT.

Figure 40

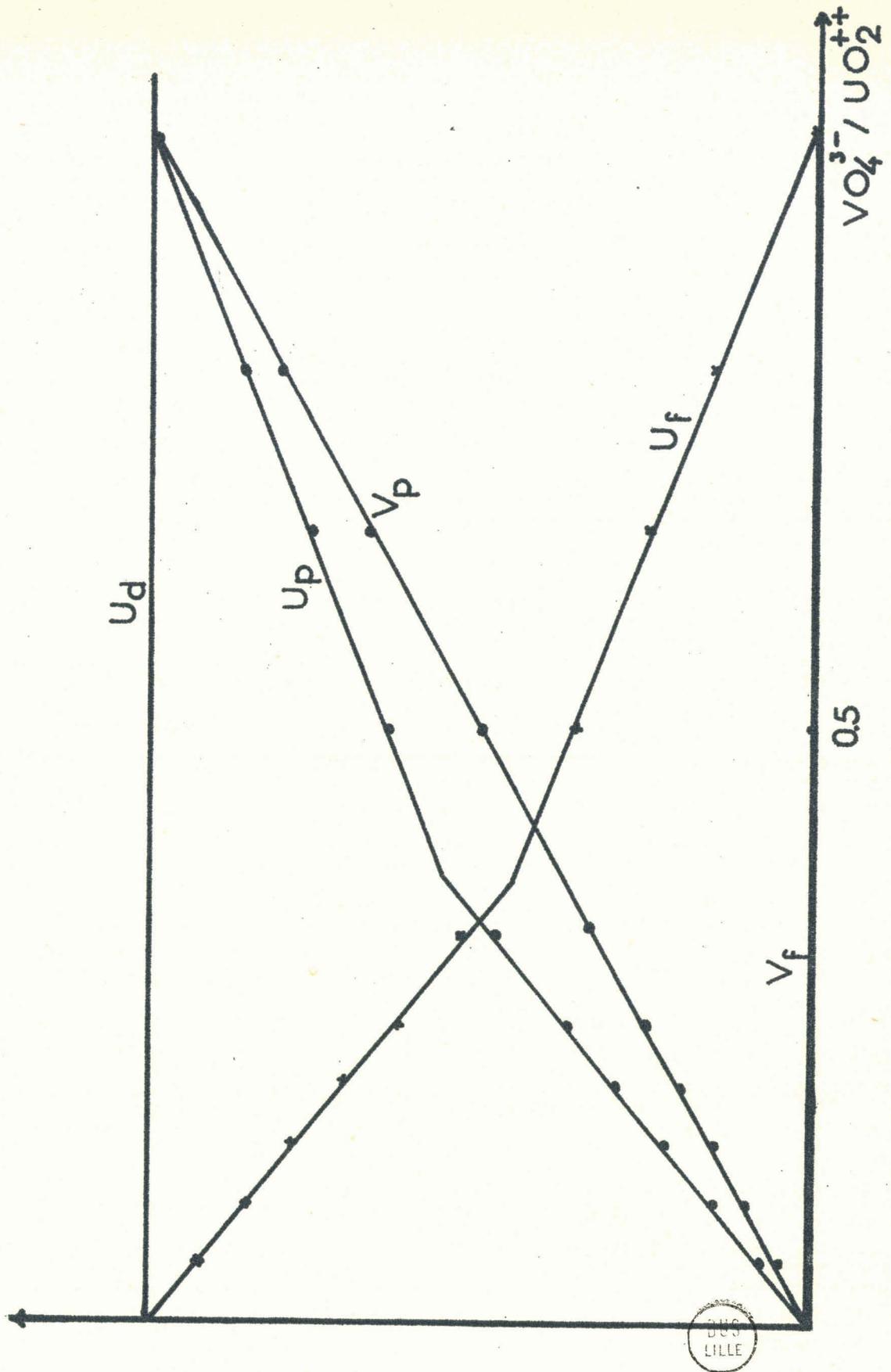


Figure 41

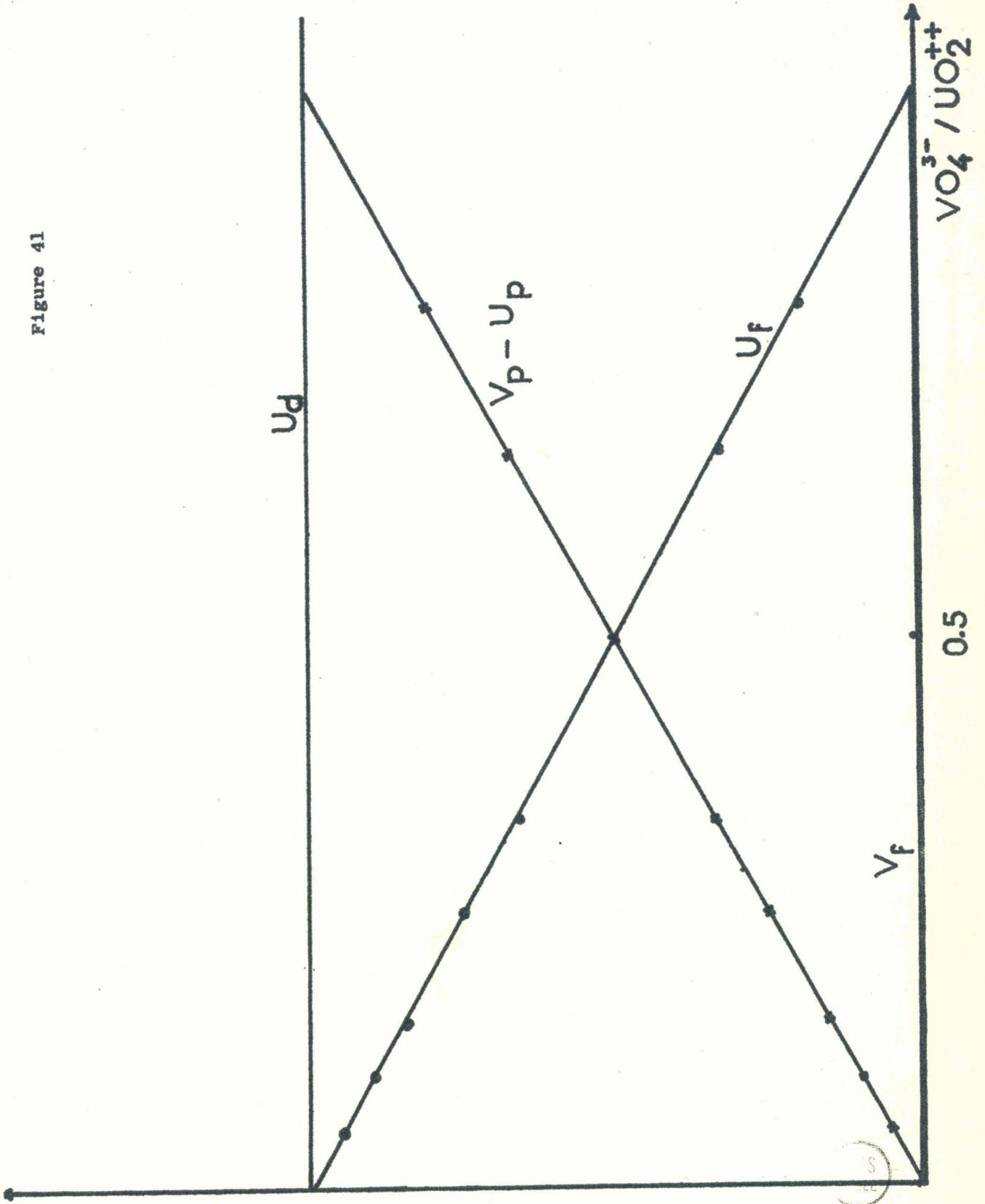


Figure 42

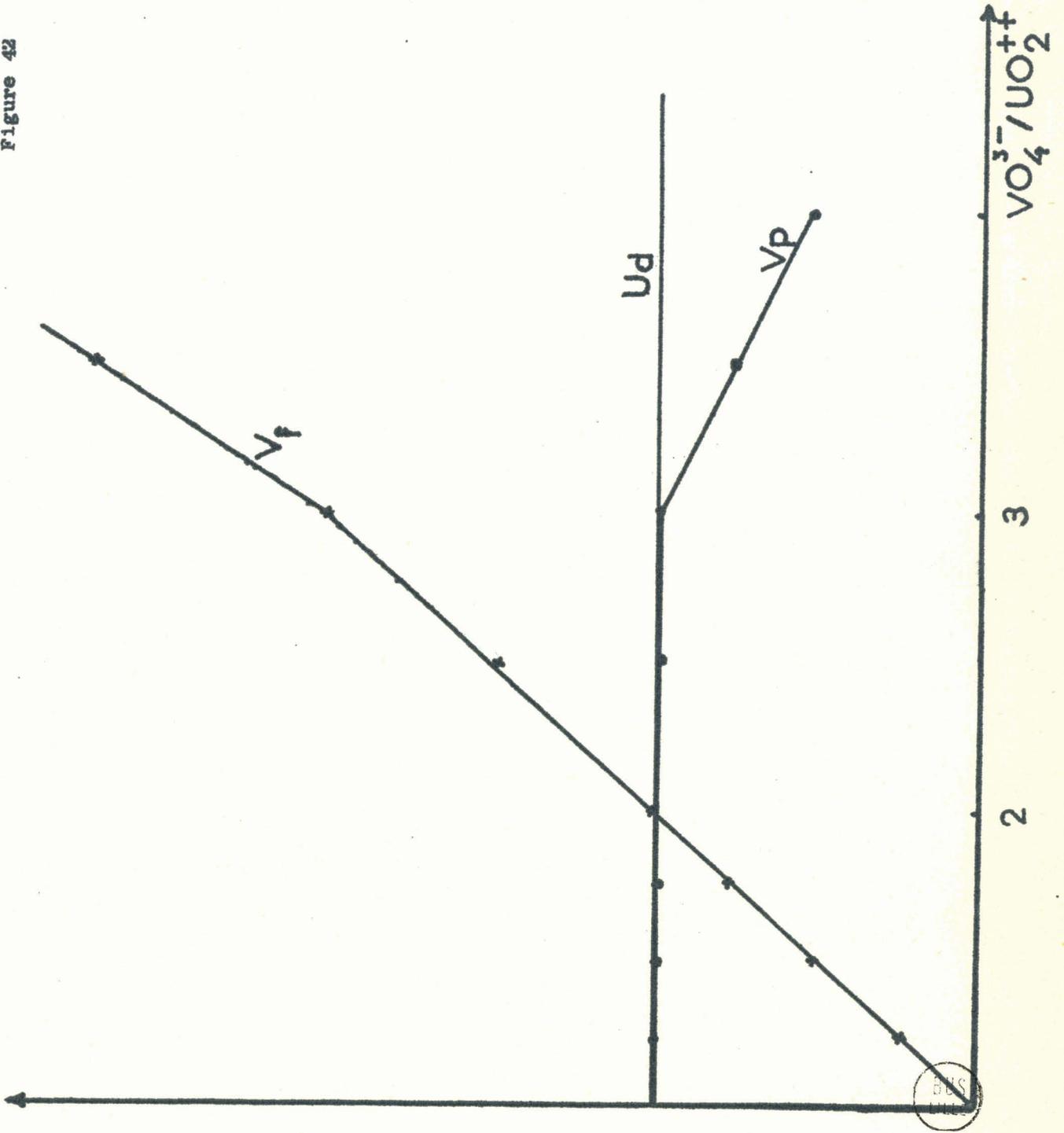
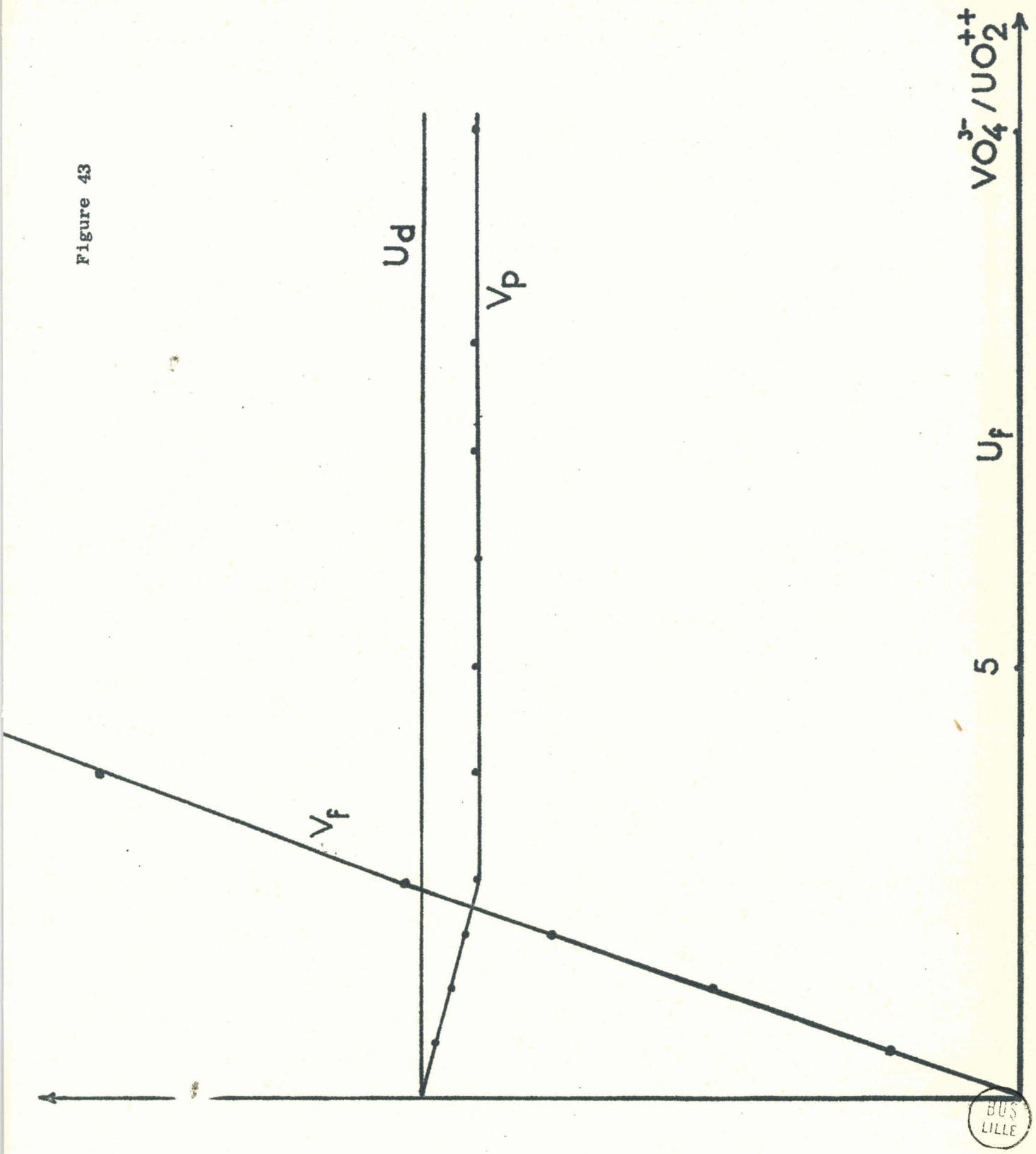


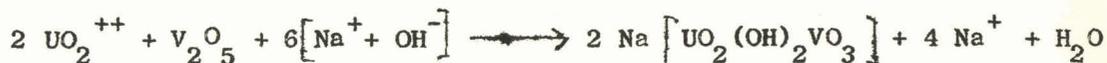
Figure 43



Comme le montrent les courbes de pH et de conductibilité, aucune libération d'ions  $H^+$  ne se manifeste. Par analogie, il est probable que cette formation a lieu mais que les ions  $H^+$  sont neutralisés immédiatement. D'autre part, les analyses indiquent la formation d'un seul anion  $[UO_2(OH)_2VO_3]^-$  qui ne se détruit pas en anion  $[UO_2(VO_3)_3]^-$  comme nous l'avons observé jusqu'à présent.

Comme nous l'avons montré au chapitre 1, l'action des ions uranyles sur l'anhydride vanadique se traduit par une libération d'ions  $H^+$  dans le rapport  $2 H^+ / V_2O_5 = 1$ .

Or, en considérant l'orthovanadate de sodium comme une association ( $V_2O_5, 6 NaOH$ ), nous avons pour le rapport  $2 UO_2^{++} / V_2O_5 = 1$  la réaction suivante :



C'est exactement la réaction trouvée au chapitre 1.

L'orthovanadate conduit aux mêmes résultats que l'addition de soude aux mélanges  $UO_2^{++} - V_2O_5$  pour le rapport  $2 UO_2^{++} / V_2O_5 = 1$  mais permet d'atteindre bien plus rapidement l'équilibre.



C O N C L U S I O N

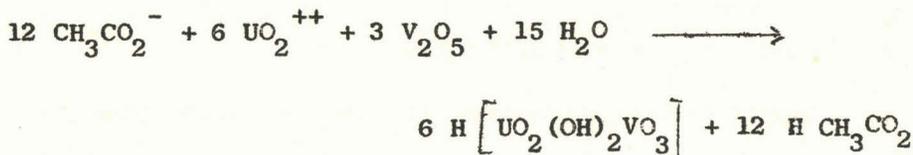
Les résultats obtenus lors de l'interaction des ions uranyles et vanadiques semblent montrer que celle-ci se traduit par l'existence d'un composé uranivanadique dont dérivent tous les autres. Mais la formation de ce composé peut être plus ou moins quantitative suivant les sels d'uranyle utilisés.

A notre avis, ce composé contient l'uranium et le vanadium dans le rapport U/V = 1/1 et possède une seule acidité. Il s'agit de l'acide uranimétavanadique qui peut être formulé  $H [UO_2(OH)_2VO_3]$ .



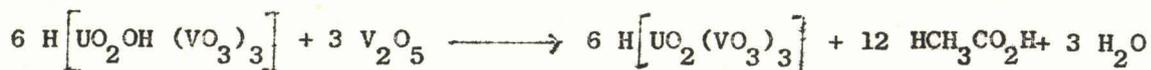
Mais 2 cas se présentent :

1) le sel d'uranyle est un sel d'acide faible, par exemple l'acétate d'uranyle, l'acide acétique libéré n'est que très faiblement ionisé et l'acide uranimétavanadique se forme quantitativement :



l'obtention de composés plus condensés se fait par substitution progressive des (OH) par  $VO_3^-$ .

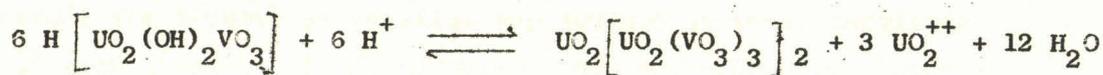




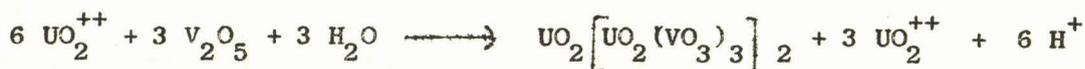
La quantité d'acide acétique formé est exactement la même pour les 3 acides.

2) le sel d'uranyle est un sel d'acide fort ; l'acide libéré est complètement ionisé.

La formation de  $\text{H} \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]$  n'est qu'une étape transitoire et la dégradation s'effectue par les ions  $\text{H}^+$ .



au total



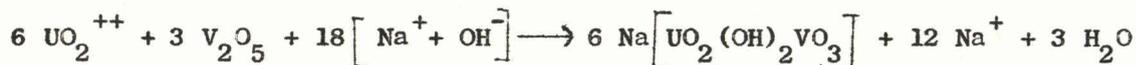
C'est là le résultat trouvé dans le cas du perchlorate d'uranyle. La quantité d'acide restant n'est plus que la moitié de la quantité libérée réellement.

L'étude de l'évolution des composés par addition de bases confirme cette hypothèse. En effet, dans le cas du perchlorate d'uranyle, l'anion  $\left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]$  n'existe jamais seul tant que subsiste une acidité en solution, en d'autres termes, tant que les 18  $\text{H}^+$  (12 libérés + 6 du composé) ne sont pas neutralisés car il y a lieu aussi de tenir compte de la réaction suivante :



où M représente un cation quelconque.

Quand la neutralisation est totale, nous obtenons :





ETUDE DE LA PRECIPITATION DES COMPOSES URANIVANADIQUES

PAR ADDITION DE BASE

A DES MELANGES TRES ACIDES D'IONS URANYLES ET VANADIQUES



Afin de compléter et de vérifier les résultats obtenus nous avons étudié la précipitation des composés uranivanadiques par addition de bases alcalines ou alcalinoterreuses, à des solutions très acides contenant U et V dans différents rapports.

Les mélanges sont préparés à partir de solutions de perchlorate d'uranyle et de métavanadate de sodium acidifiées par l'acide perchlorique. Afin de prévenir toute précipitation de composés, le pH de ces mélanges doit être inférieur à 1, des études par spectrophotométrie U. V. ayant montré, qu'à pH inférieur à 1, les ions uranyles  $UO_2^{++}$  et vanadiques  $VO_2^+$  ne réagissent pas.

Par les méthodes physico-chimiques habituelles (conductimétrie et potentiométrie) complétées par l'analyse chimique, nous avons suivi les réactions, à la température de 25°, pour des rapports  $UO_2^{++} / VO_2^+$  égaux à 1/5, 1/3, 1/2, 1/1, 2/1 et 5/1 permettant d'obtenir successivement des milieux riches en vanadium puis en uranium.

Les courbes des figures (44 à 49) représentent les variations de pH et de conductance, lors de l'addition de soude aux mélanges.

Quelles que soient les proportions de 2 éléments les courbes indiquent d'abord la neutralisation partielle de l'acidité libre (point A). A partir de pH 1,30, la précipitation est massive, elle se produit brutalement et se trouve marquée sur toutes les courbes de pH par un abaissement de pH de 0,2 unité.

La précipitation des composés uranivanadiques se poursuit tant que des ions vanadiques subsistent en solution ; elle prend fin vers pH 3,3 (point B).

Par la suite, suivant les rapports initiaux envisagés, apparaît une réaction nouvelle.

Pour les rapports  $UO_2^{++}/VO_2^+ = 1/2, 1/1, 2/1$  et  $5/1$ , dès la fin de précipitation des composés uranivanadiques, les courbes de pH montrent un palier tandis que la conductance varie peu.

Comme pour ces rapports l'uranium est excédentaire, il est vraisemblable qu'il s'agit de la précipitation d'hydroxyde d'uranyle.

Toutefois la teinte du composé initial passe de l'orangé au jaune vert puis au jaune au cours de l'avancement de la réaction, ce qui permet de supposer une évolution du composé simultanée avec la précipitation d'hydroxyde d'uranyle, cette dernière réaction étant plus rapide que l'évolution.

Pour des additions supplémentaires de soude, le pH croît très rapidement vers les pH alcalins, la courbe marquant une inflexion vers pH 9 pour les rapports  $UO_2^{++}/VO_2^+ = 1/5, 1/3$  et  $1/2$ . Cette portion de courbes est analogue à celle de la figure 3, il s'agit de l'évolution des composés uranivanadiques formant la majeure partie des précipités pour ces rapports considérés. Rien de semblable ne se manifeste pour les rapports  $UO_2^{++}/VO_2^+ = 1/1, 2/1$  et  $5/1$  où la majeure partie du précipité est constituée d'hydroxyde d'uranyle.

Les figures (50-55) reproduisent les bilans analytiques, établis pour les différents éléments U, V, Na, en fonction des additions de soude, les analyses étant effectuées 36 heures après précipitation.

Elles commencent dès le début de précipitation et sont arrêtées dès que les phénomènes tendent vers un état d'équilibre, les premières additions de soude ne servent qu'à neutraliser l'acidité libre.

L'examen de ces courbes révèle que 3 cas se présentent.

Figure 44

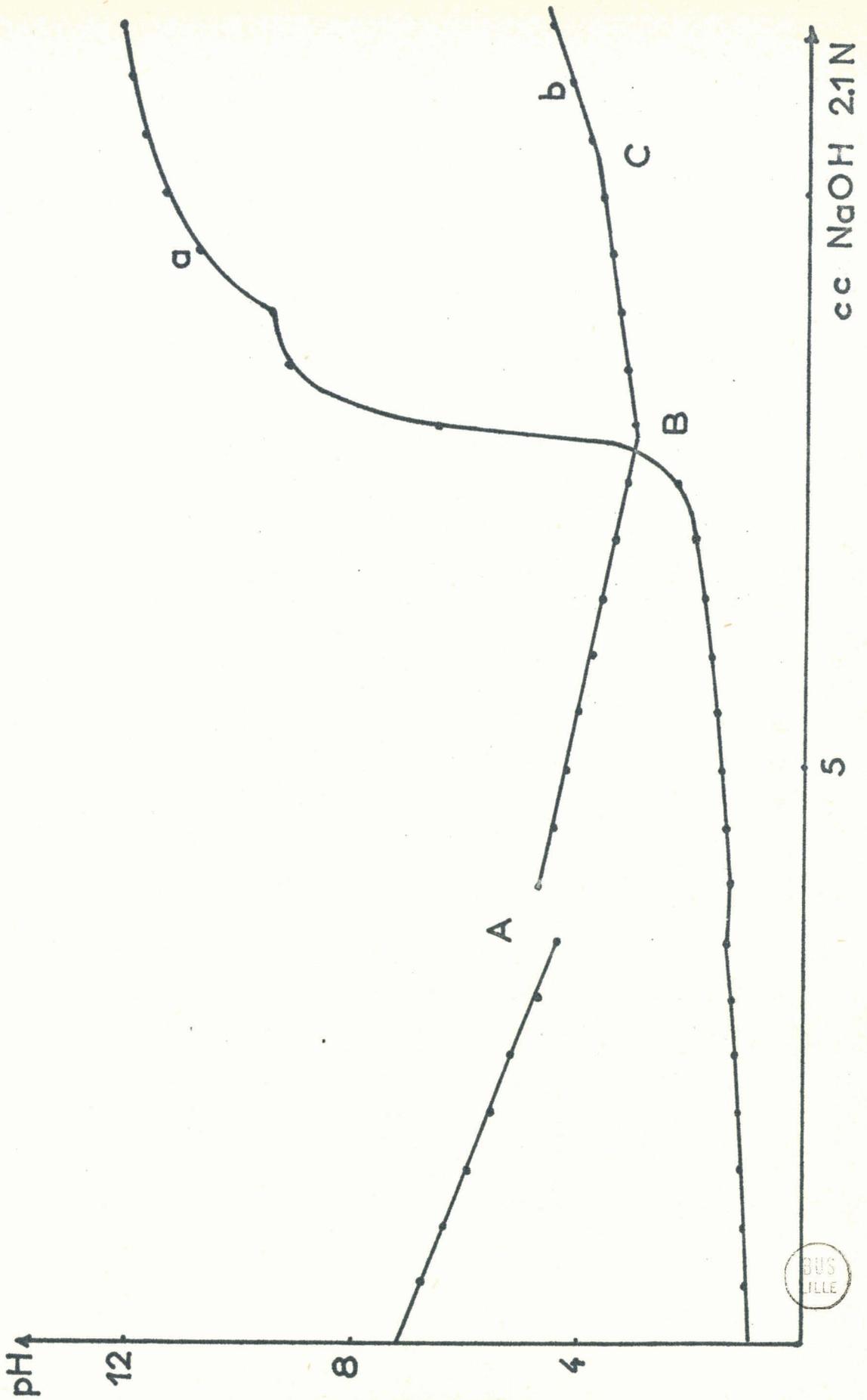


Figure 45

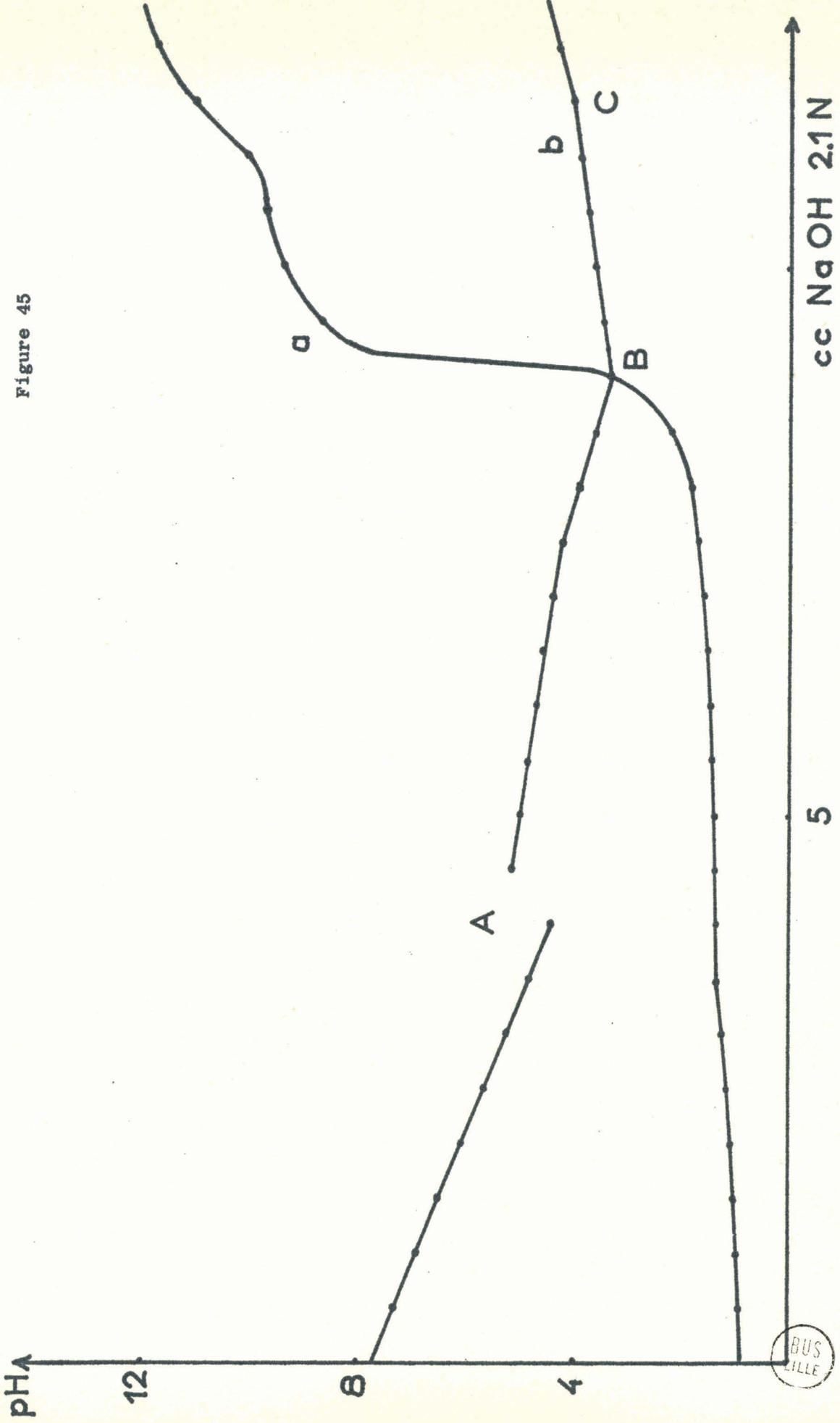
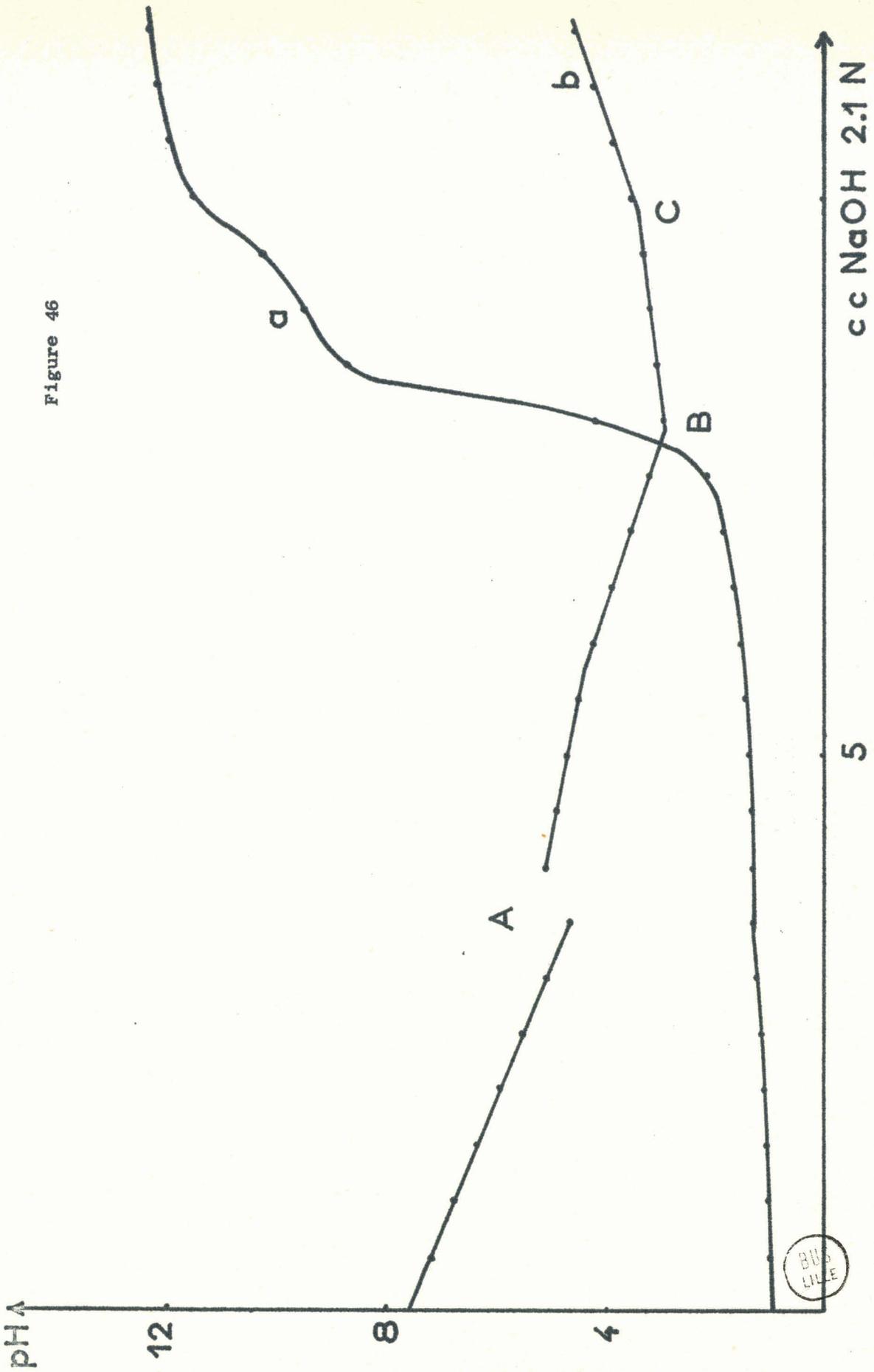


Figure 46



BUS  
LINE

Figure 47

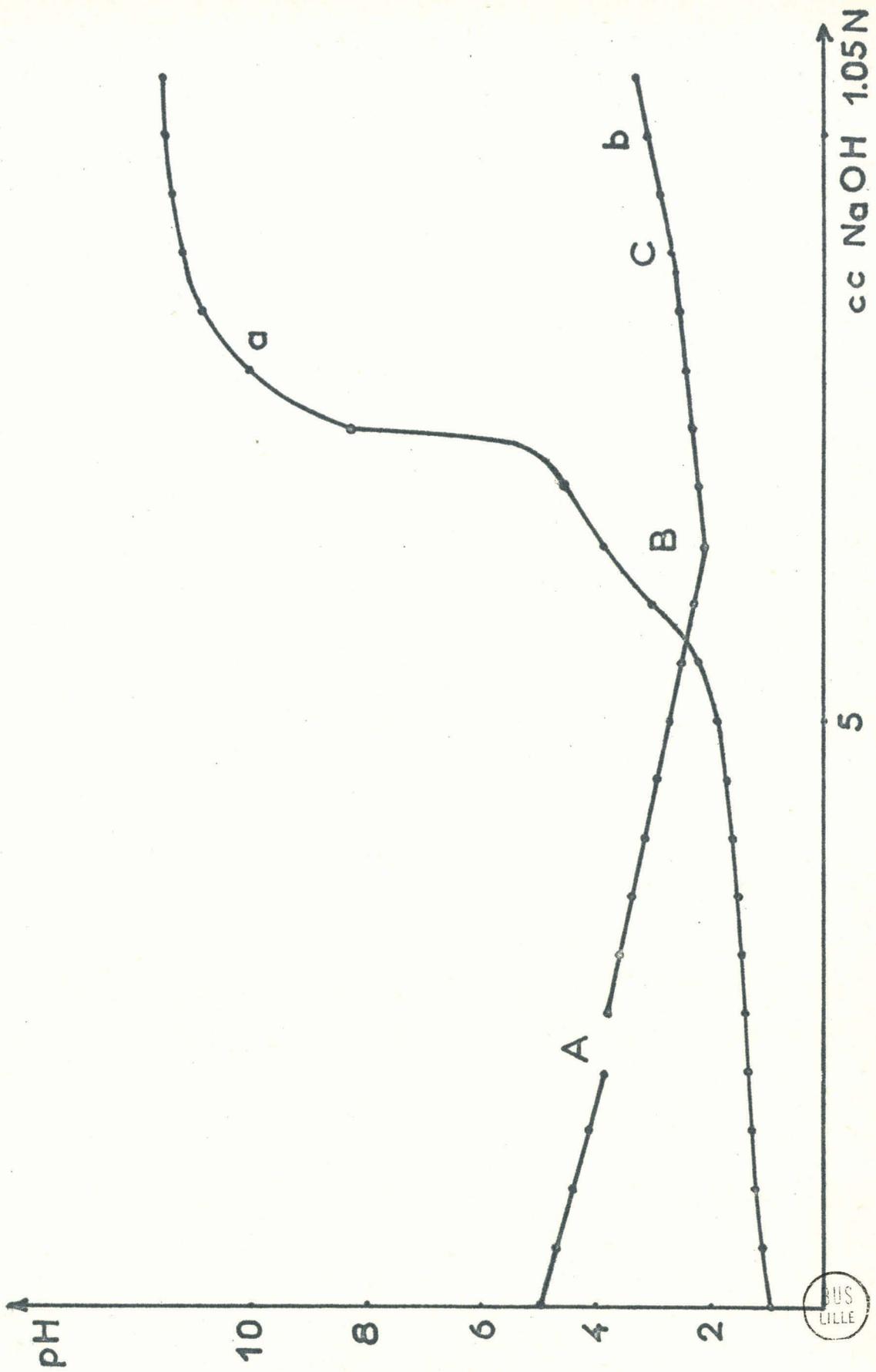


Figure 48

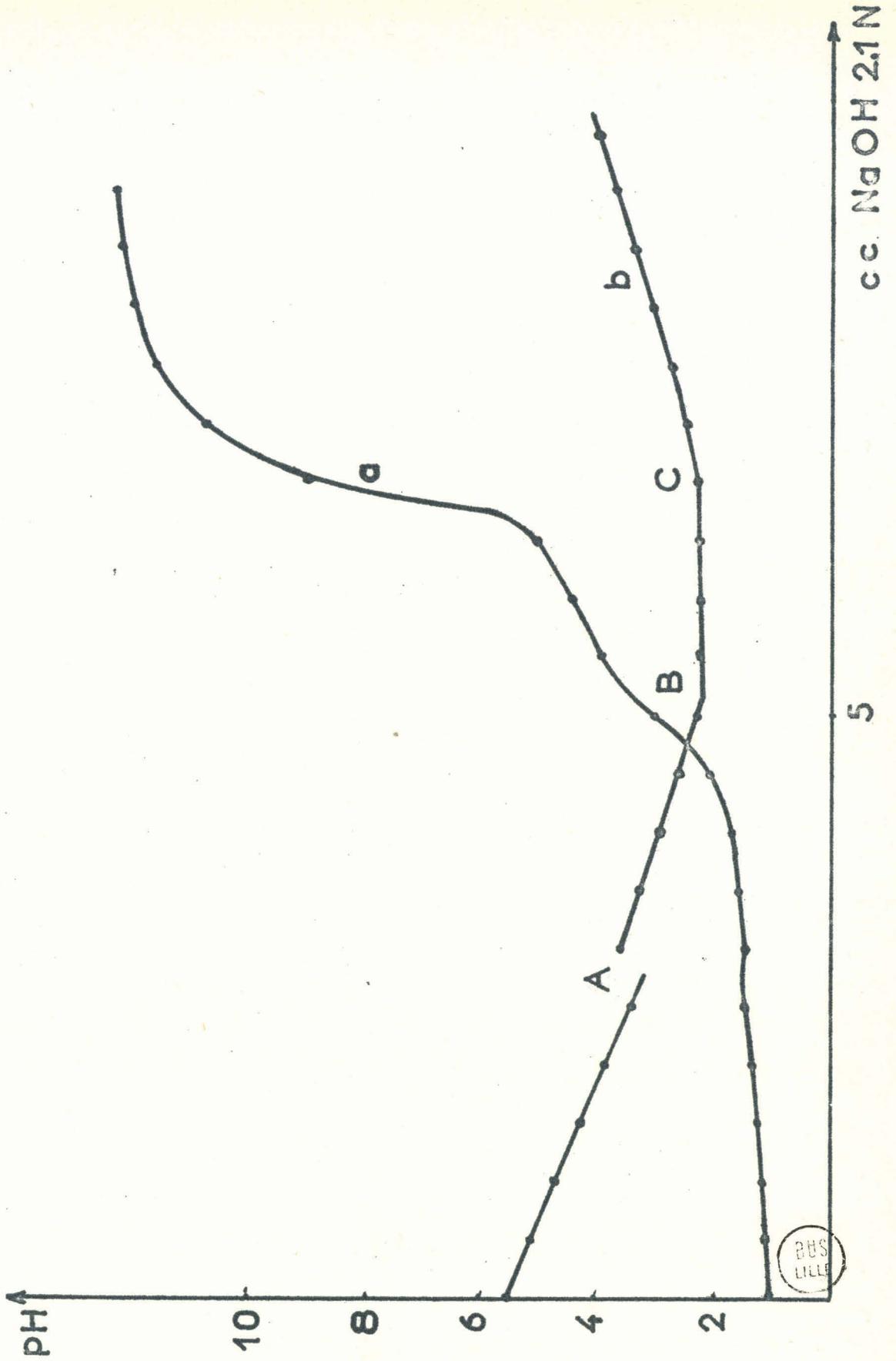
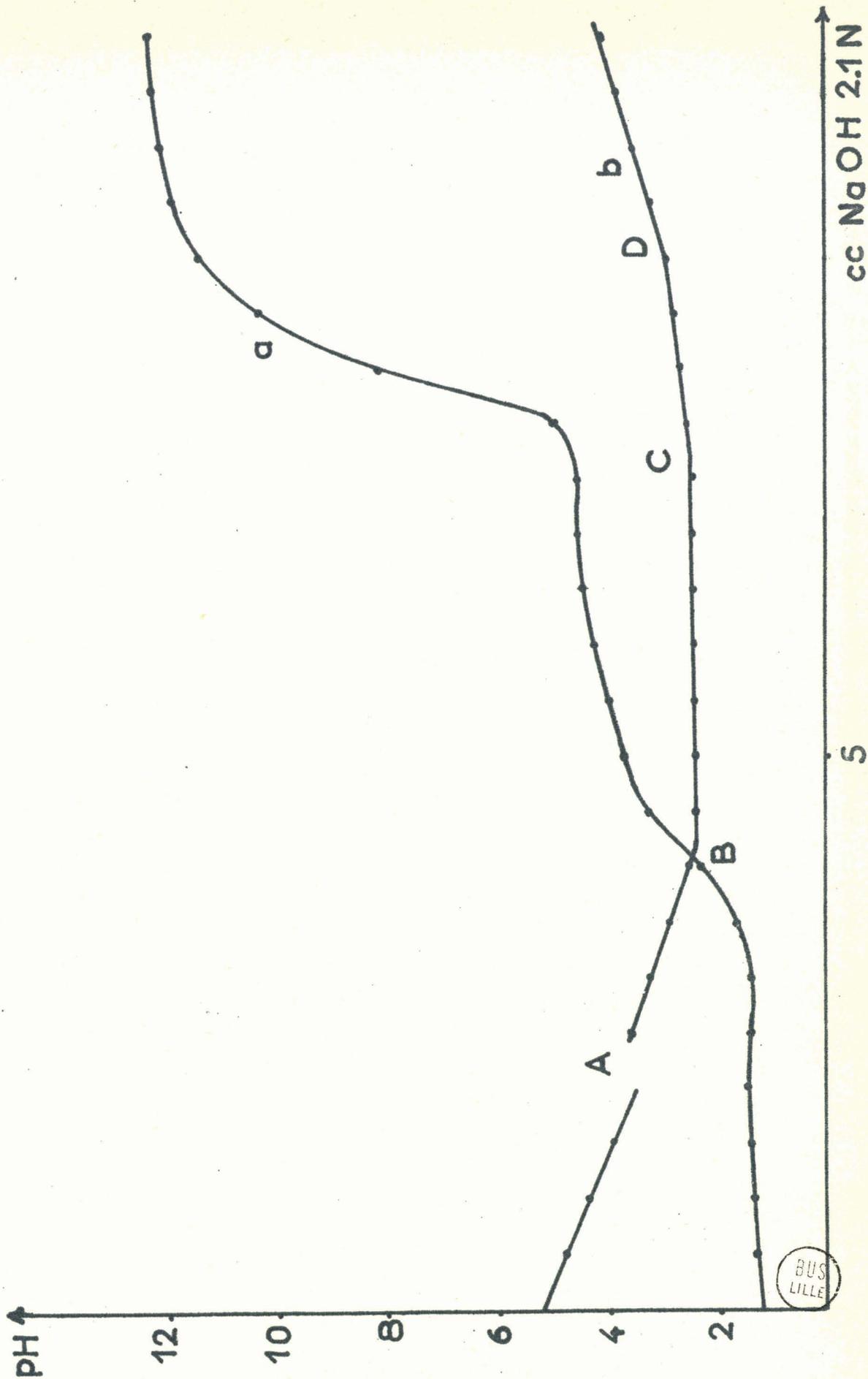


Figure 49



$$1) \underline{UO_2^{++} / VO_2^+ = 1/3}$$

Les mélanges d'ions uranyles ( $1,38 \cdot 10^{-2}$  at. g U/l.) et d'ions vanadiques ( $4,17 \cdot 10^{-2}$  at. g V/l.) sont additionnés d'acide perchlorique de telle sorte que la concentration en  $H^+$  soit 0,238 N.

La précipitation débute à pH 1,30 ; simultanément uranium et vanadium se retrouvent dans la phase précipitée dans le rapport U/V = 1/3. Le sodium accompagne, en outre, ces 2 éléments mais en quantité d'abord faible puis croissante.

Cette réaction engage la totalité de l'uranium et du vanadium présents jusqu'à pH 3,30.

Dès la fin de précipitation, des additions supplémentaires de soude détruisent le composé initialement formé avec passage de vanadium en solution sous forme d'ions vanadiques. En fin de réaction, l'uranium est en majeure partie sous forme de diuranate et le vanadium sous forme d'ions pyrovanadiques puis orthovanadiques.

$$2) \underline{UO_2^{++} / VO_2^+ = 1/5.}$$

La précipitation commence à pH 1,35 et le même composé que précédemment se forme jusqu'à ce que l'uranium soit intégralement utilisé ; en solution, restent 2 vanadium. La soude ajoutée par la suite dégrade le composé qui perd du vanadium et en même temps réagit avec les ions vanadiques restants. La fin de réaction est identique au cas précédent.

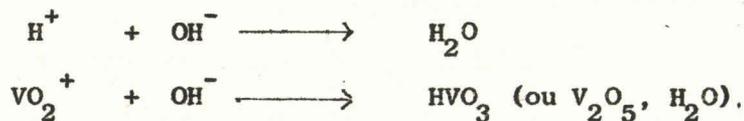
$$3) \underline{UO_2^{++} / VO_2^+ = 1/2 - 1/1 - 2/1 - 5/1.}$$

Ces 4 cas sont semblables, la précipitation commence toujours à 1,3 mais principalement pour les rapports 2/1 et 5/1, l'excès d'ions uranyles provoque la substitution du cation  $Na^+$  par le cation uranyle. Puis

après intervient la précipitation de l'hydroxyde d'uranyle avec simultanément une dégradation du composé. Des additions ultérieures de soude forment à la fois le diuranate de sodium et détruisent complètement le composé initial avec libération de vanadium puis le composé intermédiaire en diuranate et ions vanadiques.

Interprétation.

Très peu colorée au début, la solution se teinte en orangé quand l'addition de la soude correspond au point A. En milieu acide, le vanadium existe sous forme de cation  $VO_2^+$ , l'addition de soude doit correspondre d'abord à la neutralisation partielle des ions  $H^+$  libres et formation de  $V_2O_5$  en solution.



L'anhydride vanadique ou  $HVO_3$  réagit alors avec les ions uranyles pour donner l'acide uranitrímétavanadique.



Les additions de soude neutralisent alors l'acidité libre restante, l'acide uranitrímétavanadique et l'acidité résultant de sa formation, alors qu'en même temps, continue à précipiter l'acide  $H \left[ UO_2 (VO_3)_3 \right]$ . La courbe relative au sodium dans le précipité est toujours sous la courbe relative à l'uranium précipité. Les 2 courbes sont confondues quand la précipitation prend fin (Point B). Il s'agit donc de la formation préliminaire de  $H \left[ UO_2 (VO_3)_3 \right]$ . Toutefois, il est à remarquer que, tout au début de la précipitation, le composé commençant à se former est colloïdal et qu'il est de teinte jaune, celle-ci variant alors très rapidement. Les résultats obtenus nous permettent de tirer les conclusions suivantes :

Figure 50

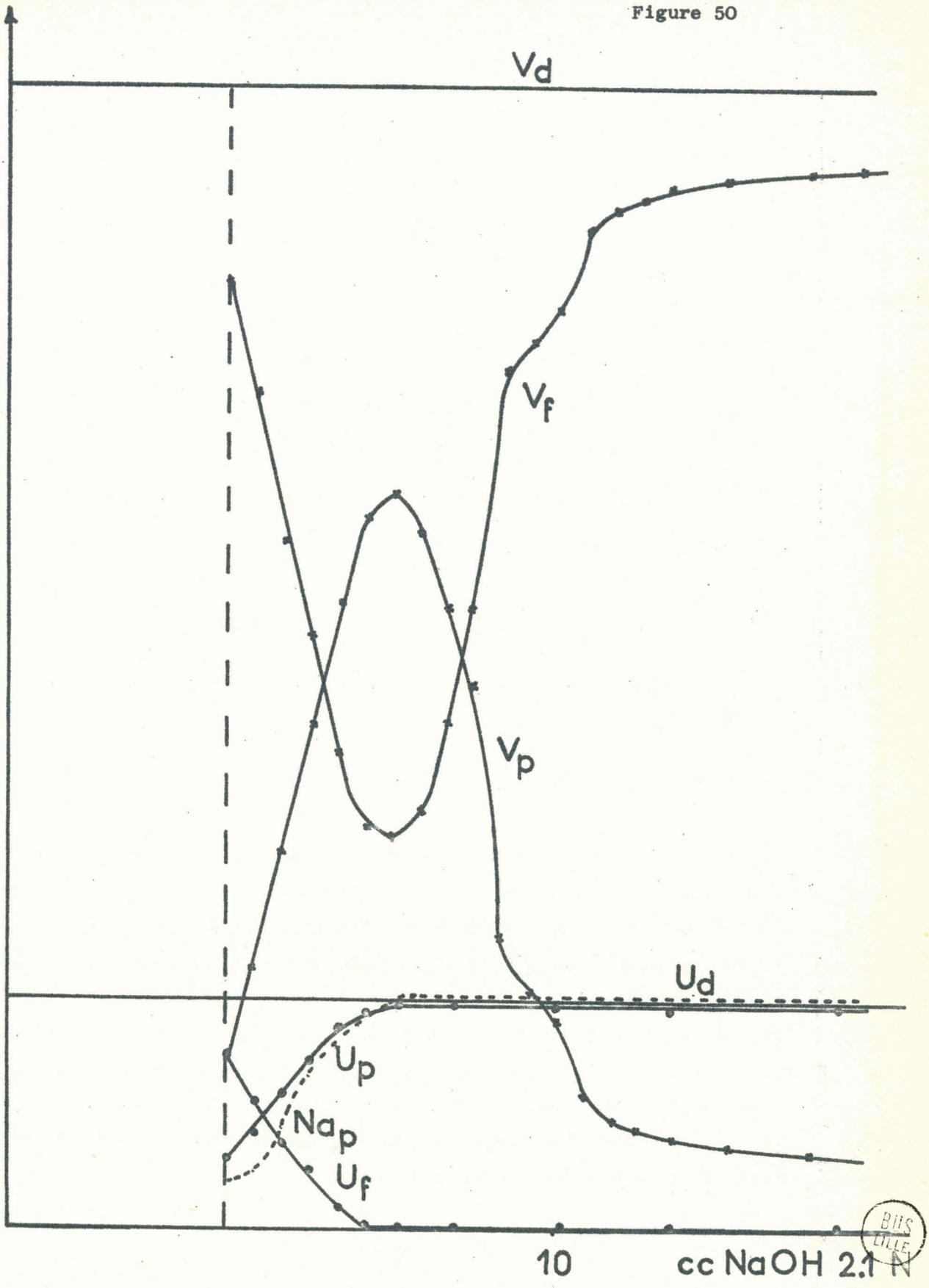
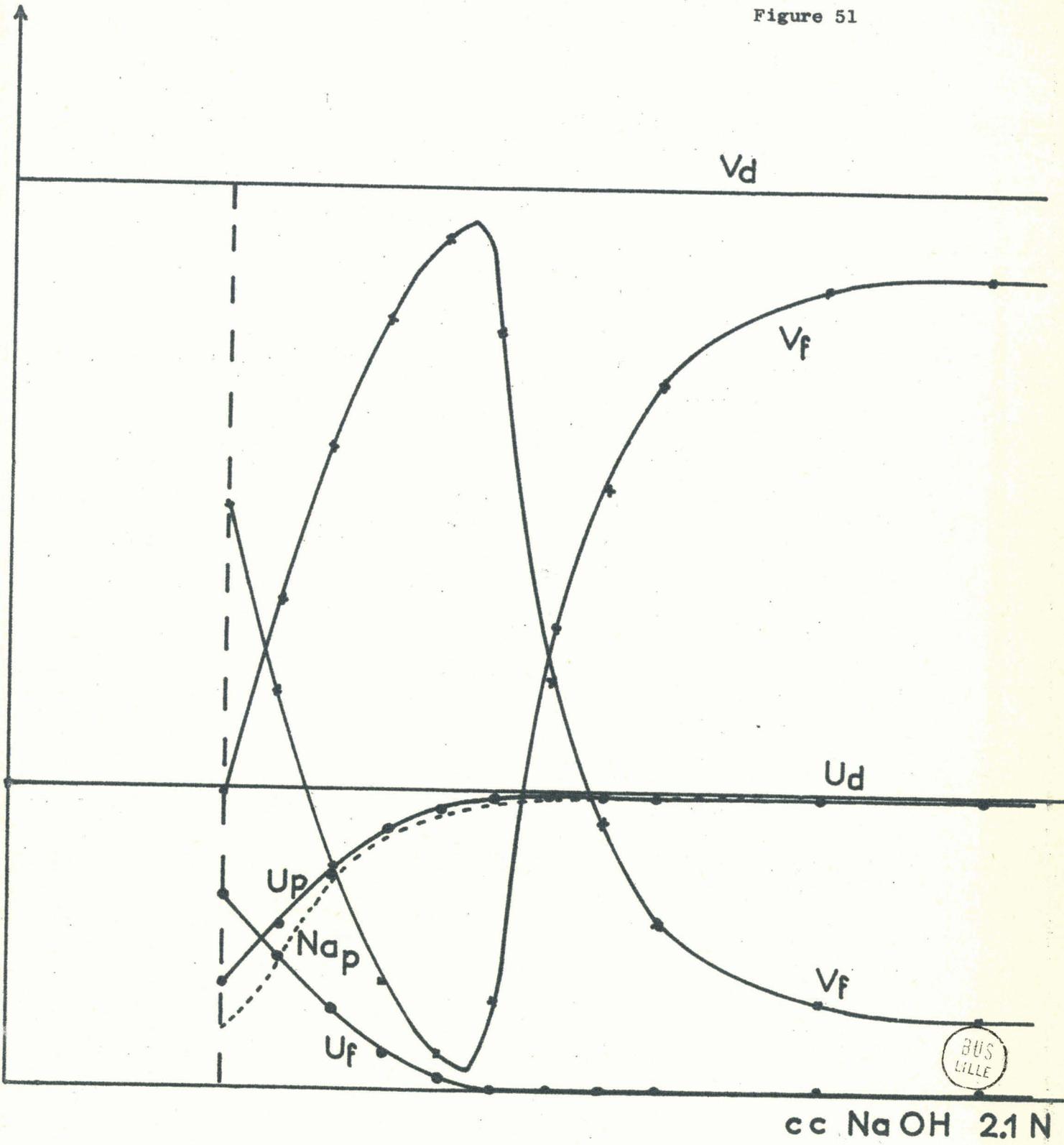


Figure 51



cc NaOH 2.1 N

BUS LILLE

Figure 52

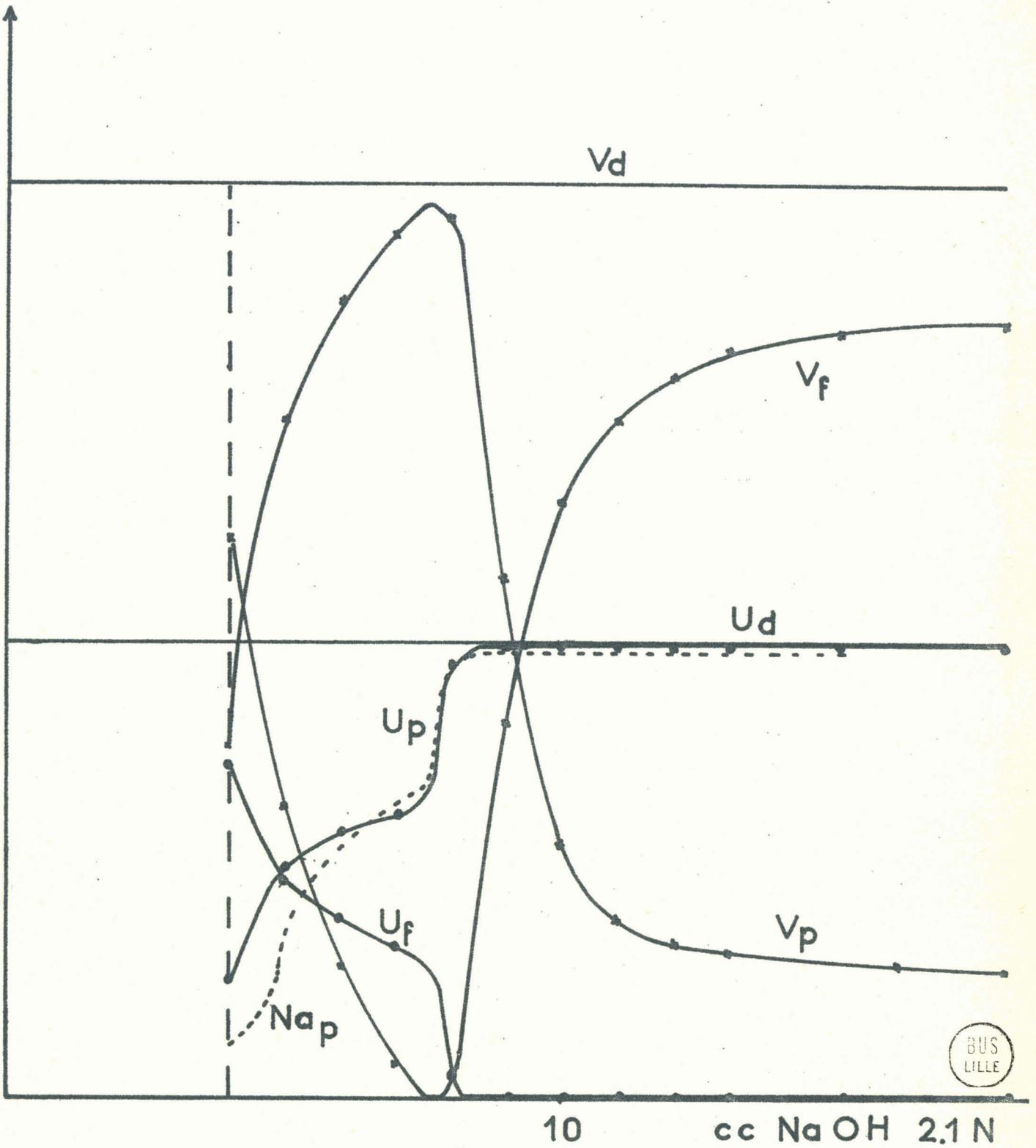


Figure 53

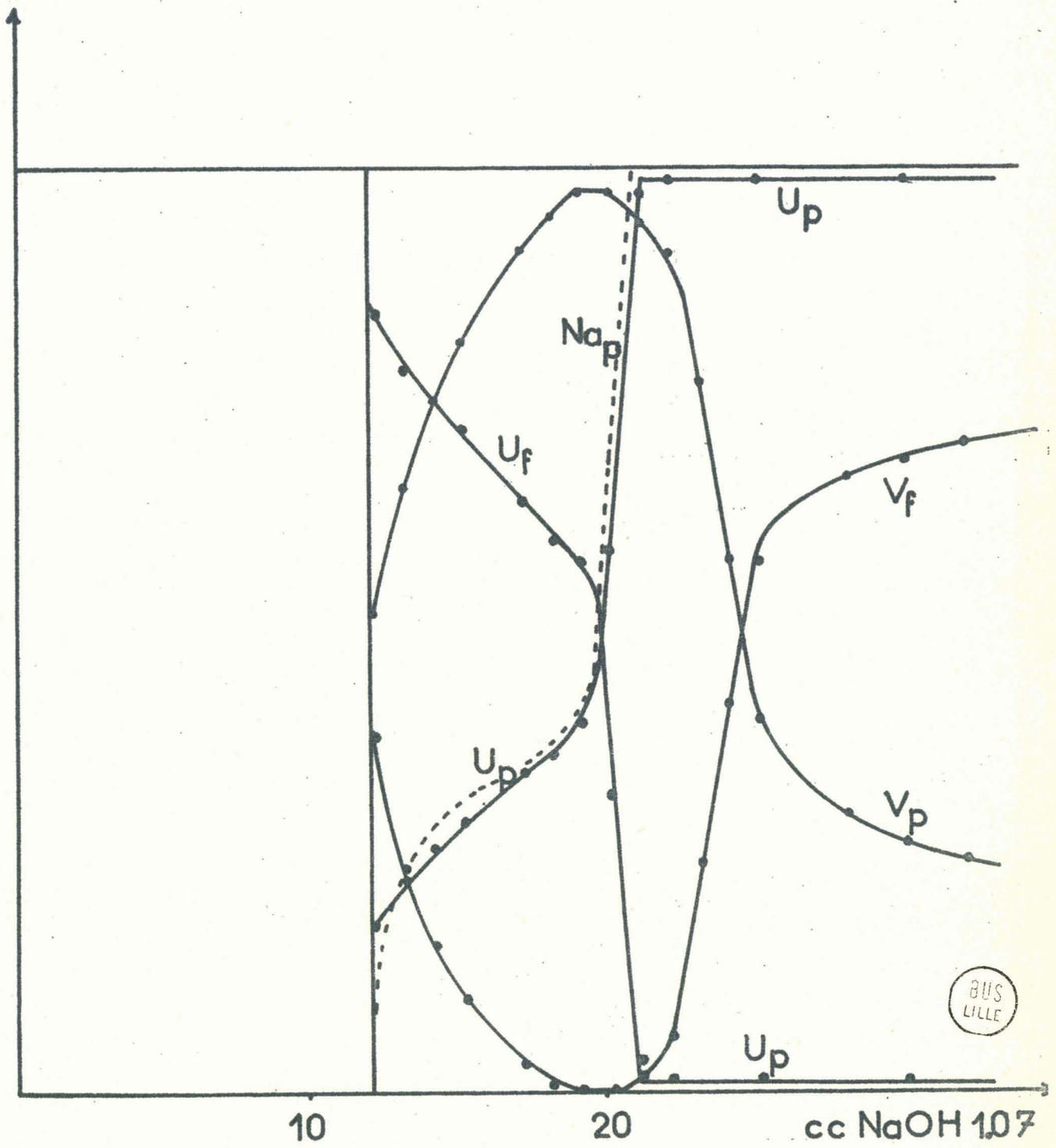
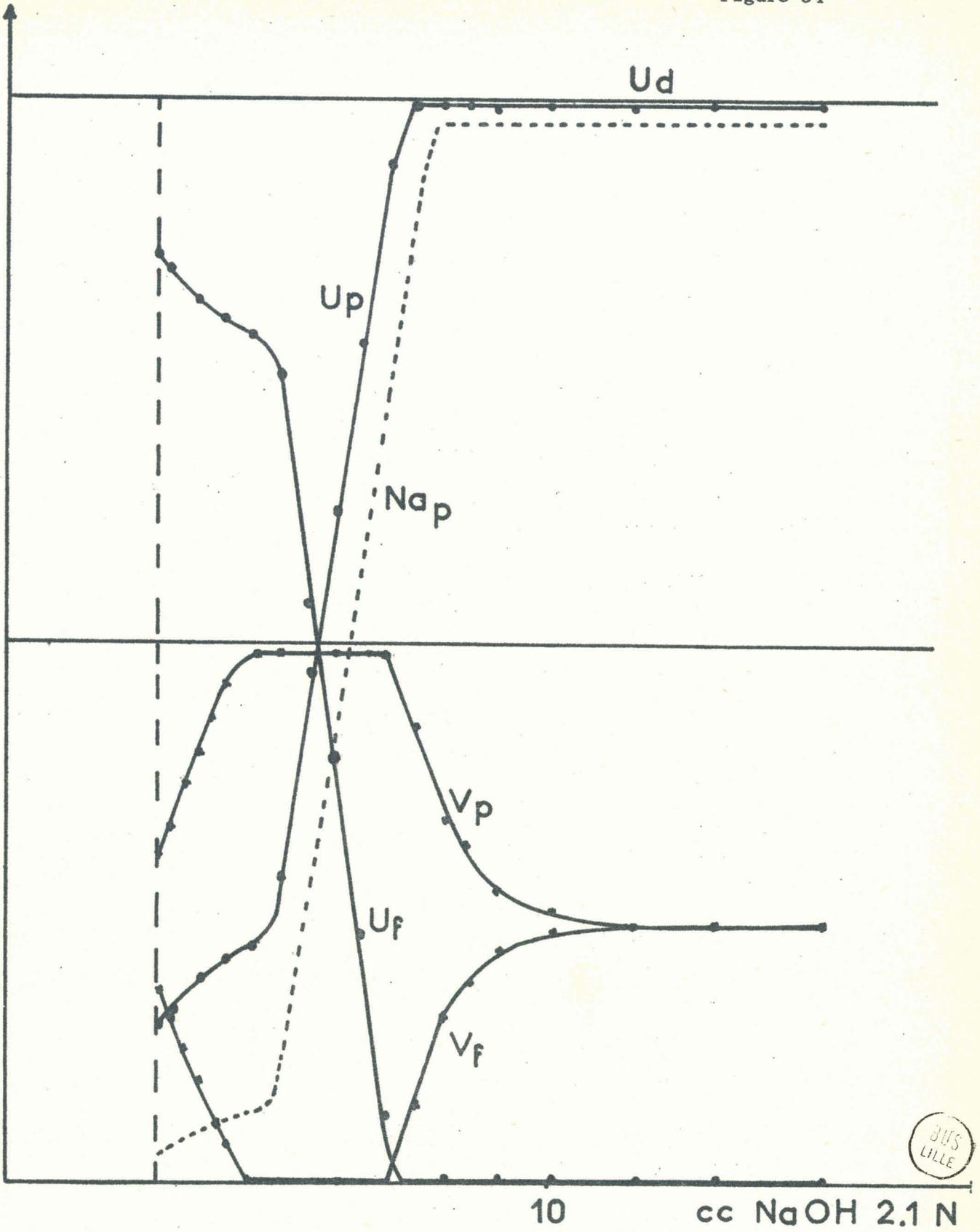


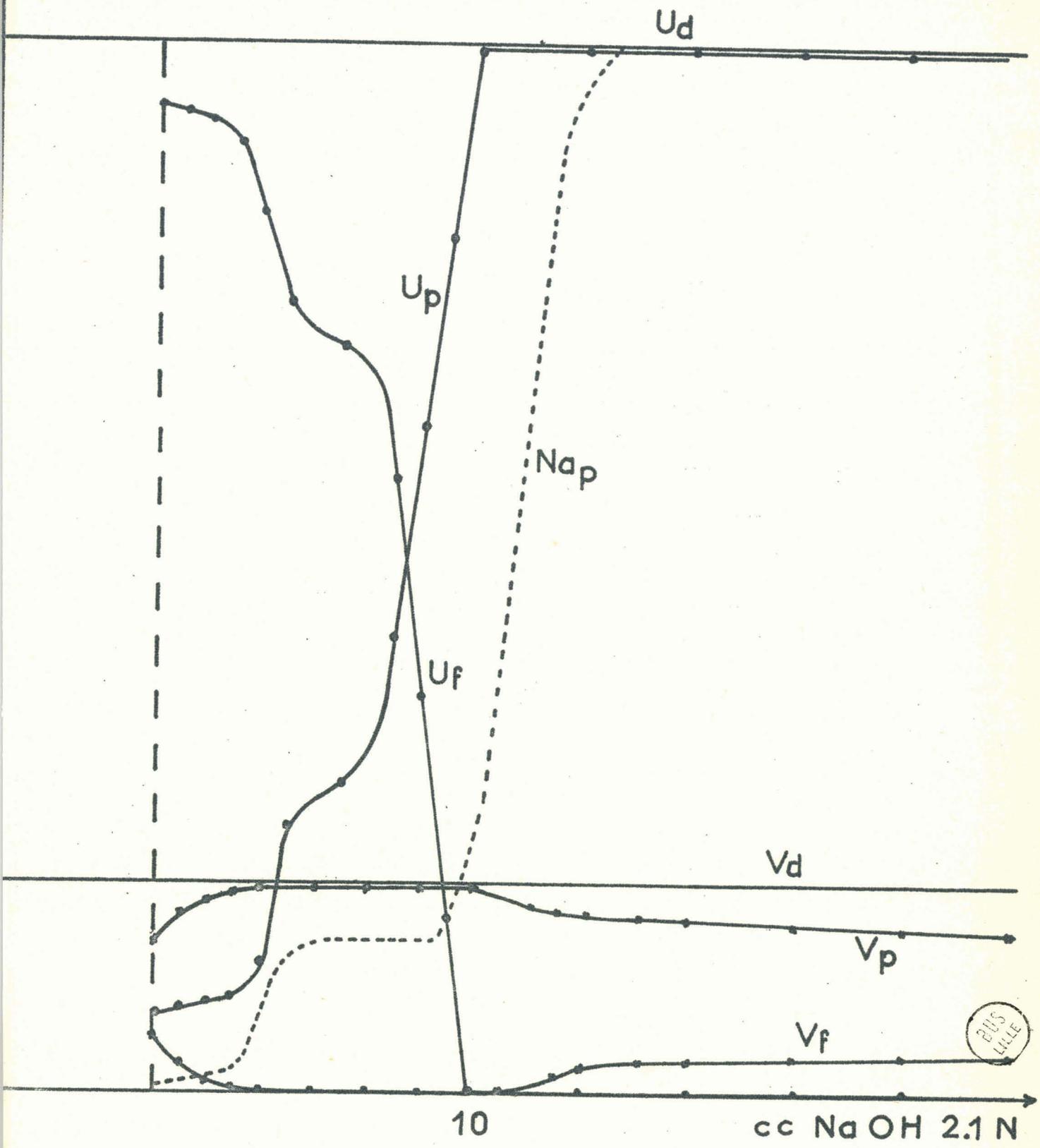


Figure 54



BUS  
LILLE

Figure 55



- a) en milieu très acide, les ions uranyles  $UO_2^{++}$  et  $VO_2^+$  ne réagissent pas entre eux ; la réaction ne se fait que dès l'apparition de  $V_2O_5$  en solution
- b) la réaction débute par la formation d'un composé colloïdal de teinte jaune qui évolue très rapidement, compte tenu du pH de la solution. Il est probable qu'il s'agit de l'acide uranimétavanadique  $H [UO_2(OH)_2VO_3]$ .
- c) Cet acide se détruit en  $H [UO_2(VO_3)_3]$  sous l'action des ions  $H^+$ .
- d) à pH 3,30, le composé obtenu est l'uranitrimétavanadate de sodium  $Na [UO_2(VO_3)_3]$  pour les rapports  $UO_2^{++}/VO_2^+ = 1/5, 1/3, 1/2$  et  $1/1$ . La substitution de  $Na^+$  par  $UO_2^{++}$  conduit à  $UO_2 [UO_2(VO_3)_3]_2$  pour  $UO_2^{++}/VO_2^+ = 2/1$  et  $5/1$ .
- e) Pour  $UO_2^{++}/VO_2^+$  inférieurs à  $1/3$ , des ions vanadiques restent en solution. Aucun composé uranivanadique autre que l'acide uranitrimétavanadique  $H [UO_2(VO_3)_3]$  ne se forme en milieu très riche en vanadium.
- f) Aussitôt après la neutralisation totale de l'acidité, commence l'évolution des composés qui est lente à la température ordinaire. Par contre, quand l'uranium est excédentaire, la précipitation d'hydroxyde est rapide et masque cette évolution entre pH 3,5 et 8.

Une durée de contact plus longue et une température plus élevée doivent nous donner les résultats obtenus au 1er chapitre. Nous avons repris l'étude pour  $UO_2^{++}/VO_2^+ = 1/1$  à différentes températures ( $55^\circ$  et  $100^\circ$ ) la durée de contact étant la même (36 heures). Les réactions suivies par analyses chimiques seulement, se déclenchent d'autant plus rapidement que la température est plus élevée mais la fin de neutralisation est la même dans tous les cas, le composé obtenu dérive toujours de l'acide  $H [UO_2(VO_3)_3]$  mais la substitution de  $Na^+$  par  $UO_2^{++}$  est plus rapide à température élevée.

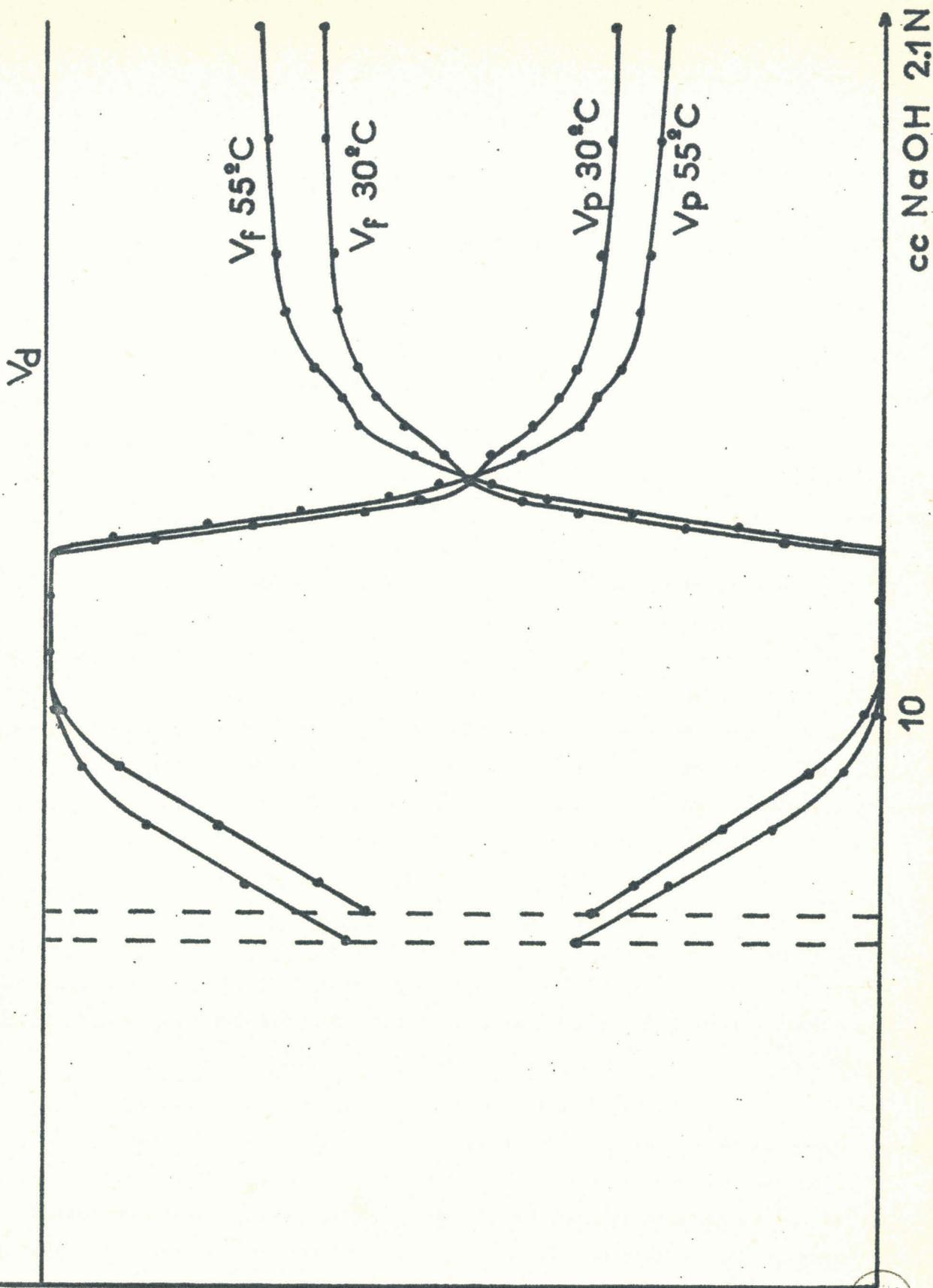
Les courbes des figures (56-57) montrent que le vanadium ne réapparaît par en solution dès la fin de précipitation de l'hydroxyde d'uranyle mais qu'il se produit une dégradation partielle du composé  $Na [UO_2(VO_3)_3]$

avec passage d'ions vanadiques en solution, qui réagissent sur  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ . Par la suite, la dégradation est d'autant plus grande que la température est plus élevée.

En augmentant la durée de contact (15 jours) à la température de  $80^\circ$ , les résultats obtenus sont semblables à ceux obtenus au chapitre I C. L'uranitrimétavanadate de sodium  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2(\text{VO}_3)_3 \right]$  et l'uranitrimétavanadate d'uranyle  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2(\text{VO}_3)_3 \right]_2$  se détruisent en uranitéavanadate de sodium  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2(\text{OH})_2\text{VO}_3 \right]$  avec libération d'ions vanadiques qui restent en solution. Le sel  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2(\text{OH})_2\text{VO}_3 \right]$  en milieu sodique, se dégrade en diuranates et vanadates mais la destruction n'est que partielle. Par ailleurs, nous avons étudié la précipitation des uranivanadates par l'ammoniaque. La figure (58) représente les variations de pH et de conductance lors de l'addition de  $\text{NH}_4\text{OH}$  au mélange  $\text{UO}_2^{++}/\text{VO}_2^+ = 1/1$ . Les courbes obtenues sont semblables à celles de la réaction avec la soude. La précipitation prend fin à pH 3,20 après quoi intervient la précipitation d'hydroxyde d'uranyle. Quand l'uranium est totalement précipité, le pH augmente rapidement mais se stabilise vers 8,40 du fait que  $\text{NH}_4\text{OH}$  est une base faible. Les bilans analytiques représentés par les figures (59 à 61) sont identiques à ceux des figures (50-51-53). Le premier composé est l'uranitrimétavanadate d'ammonium  $\text{NH}_4 \left[ \text{UO}_2(\text{VO}_3)_3 \right]$  qui évolue de la même manière que  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2(\text{VO}_3)_3 \right]$ . Toutefois, l'ammoniaque, base faible, ne dégrade que très peu le composé  $\text{NH}_4 \left[ \text{UO}_2(\text{OH})_2\text{VO}_3 \right]$ . Les solutions de chaux conduisent aux mêmes résultats mais le vanadium libéré sous forme d'ions métavanadiques précipite sous forme de pyrovanadate de calcium insoluble.

En résumé, l'addition de bases aux mélanges très acides d'ions uranyles et vanadiques, se traduit par la précipitation, dès pH 1,3, de l'acide uranitrimétavanadique  $\text{H} \left[ \text{UO}_2(\text{VO}_3)_3 \right]$  qui est neutralisé en donnant le sel de la base ajoutée  $\text{M} \left[ \text{UO}_2(\text{VO}_3)_3 \right]$ . En excès d'ions uranyles, les ions uranyles se substituent au cation M pour donner  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2(\text{VO}_3)_3 \right]_2$ . Par la suite, commence l'évolution du composé qui peut être simultanée avec la précipitation d'hydroxyde d'uranyle (cas où l'uranium est en excès) suivant les

Figure 56



BUS  
LILLE

Figure 57

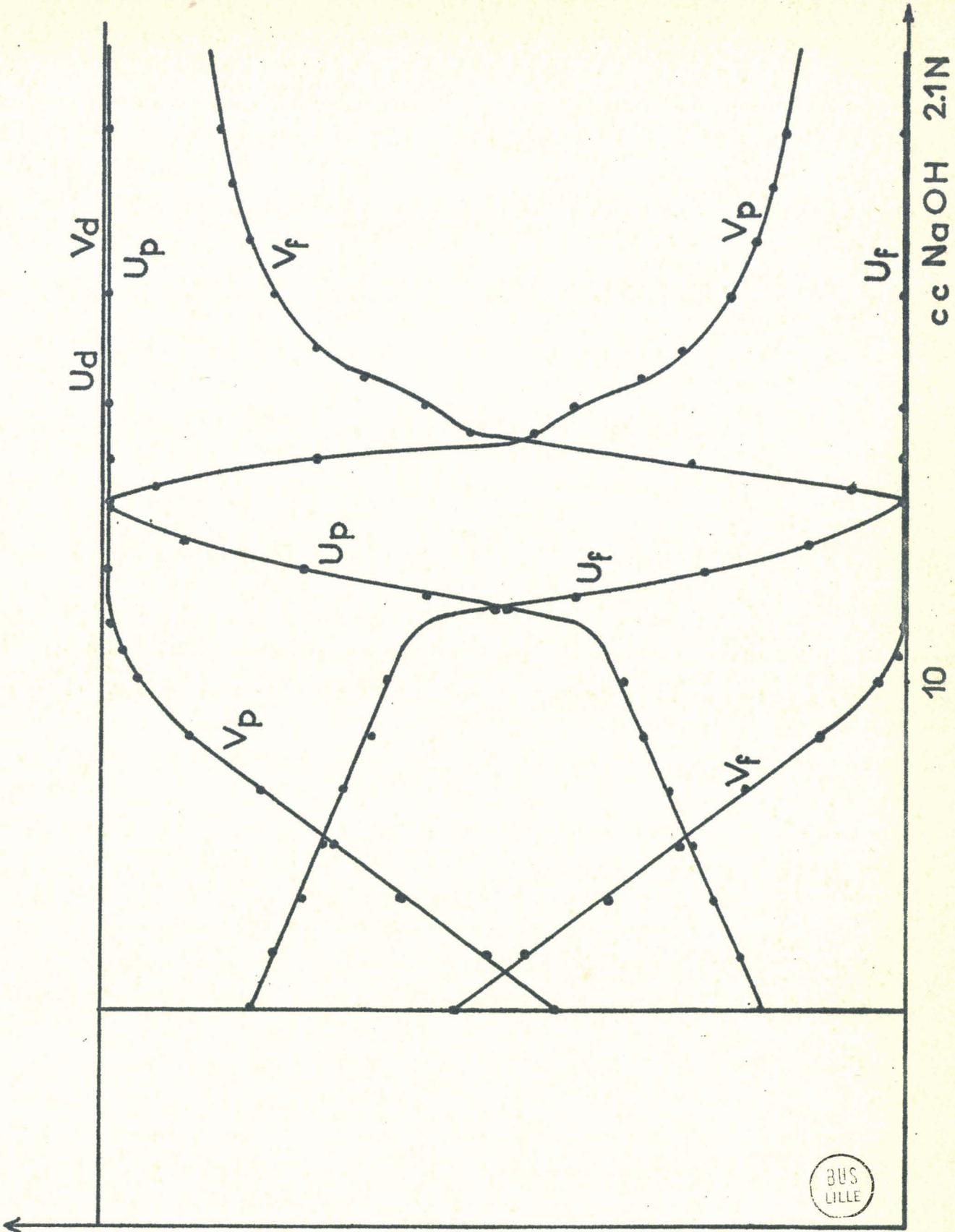




Figure 58

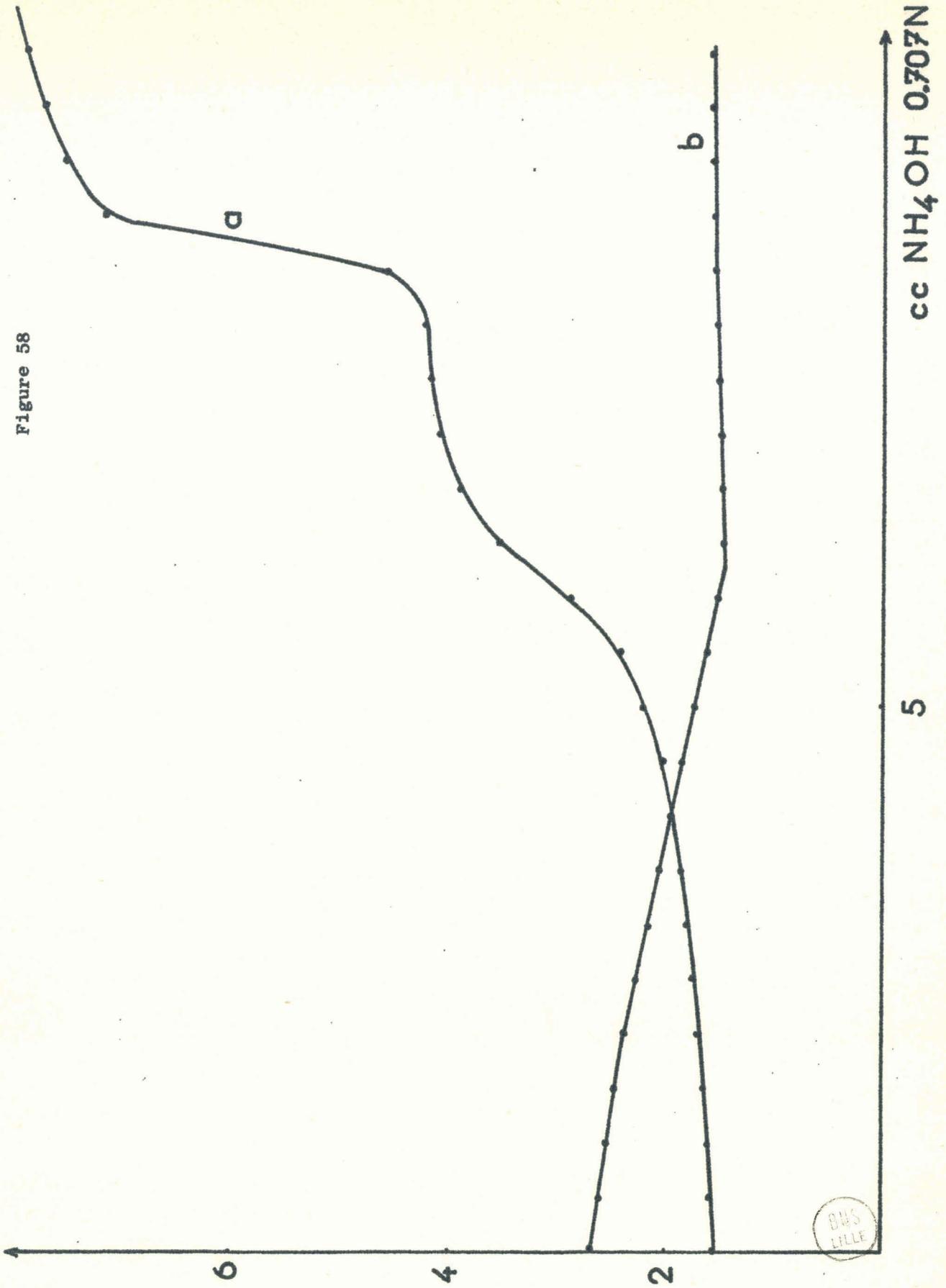
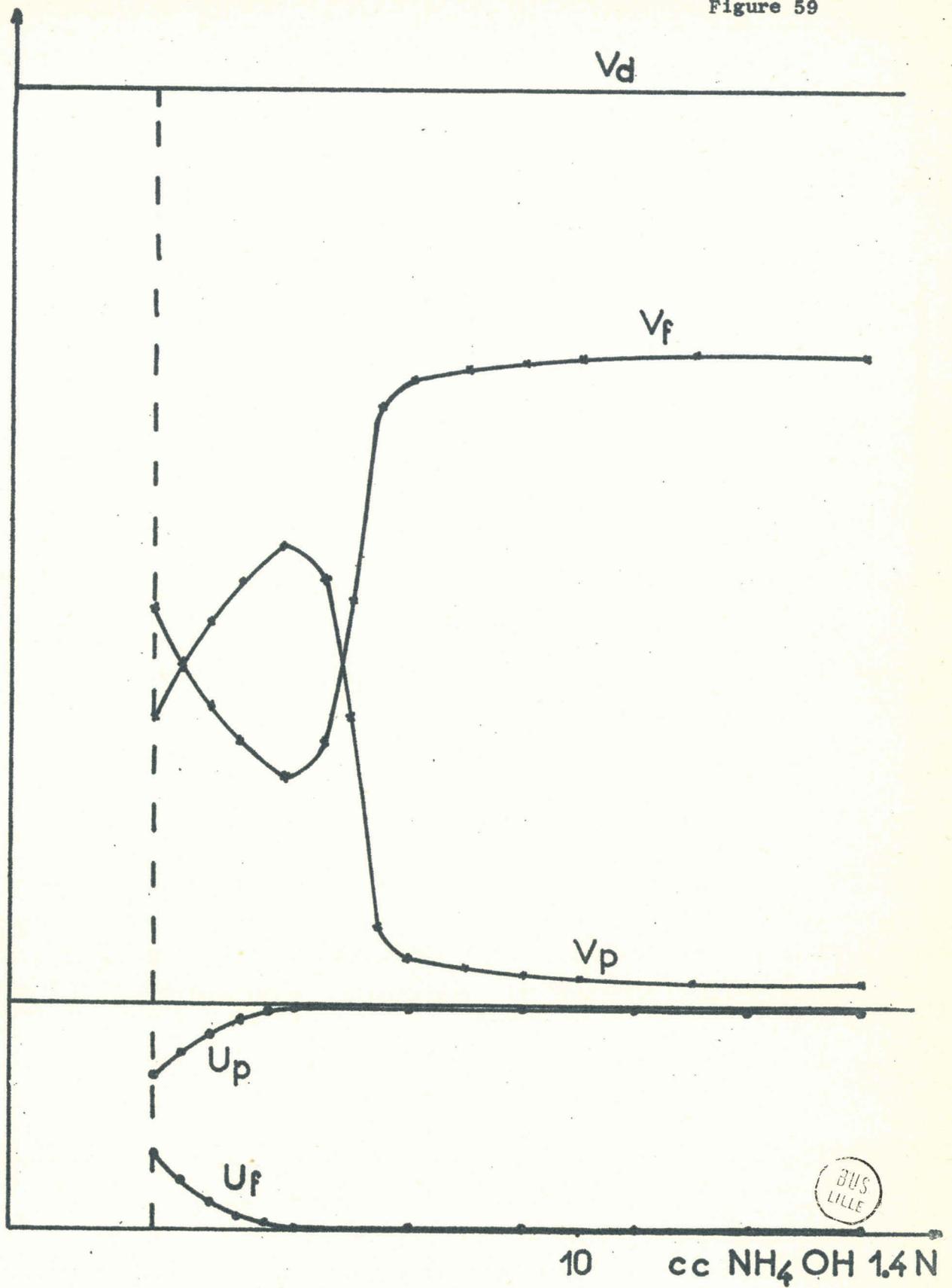




Figure 59



BUS  
LILLE



Figure 60

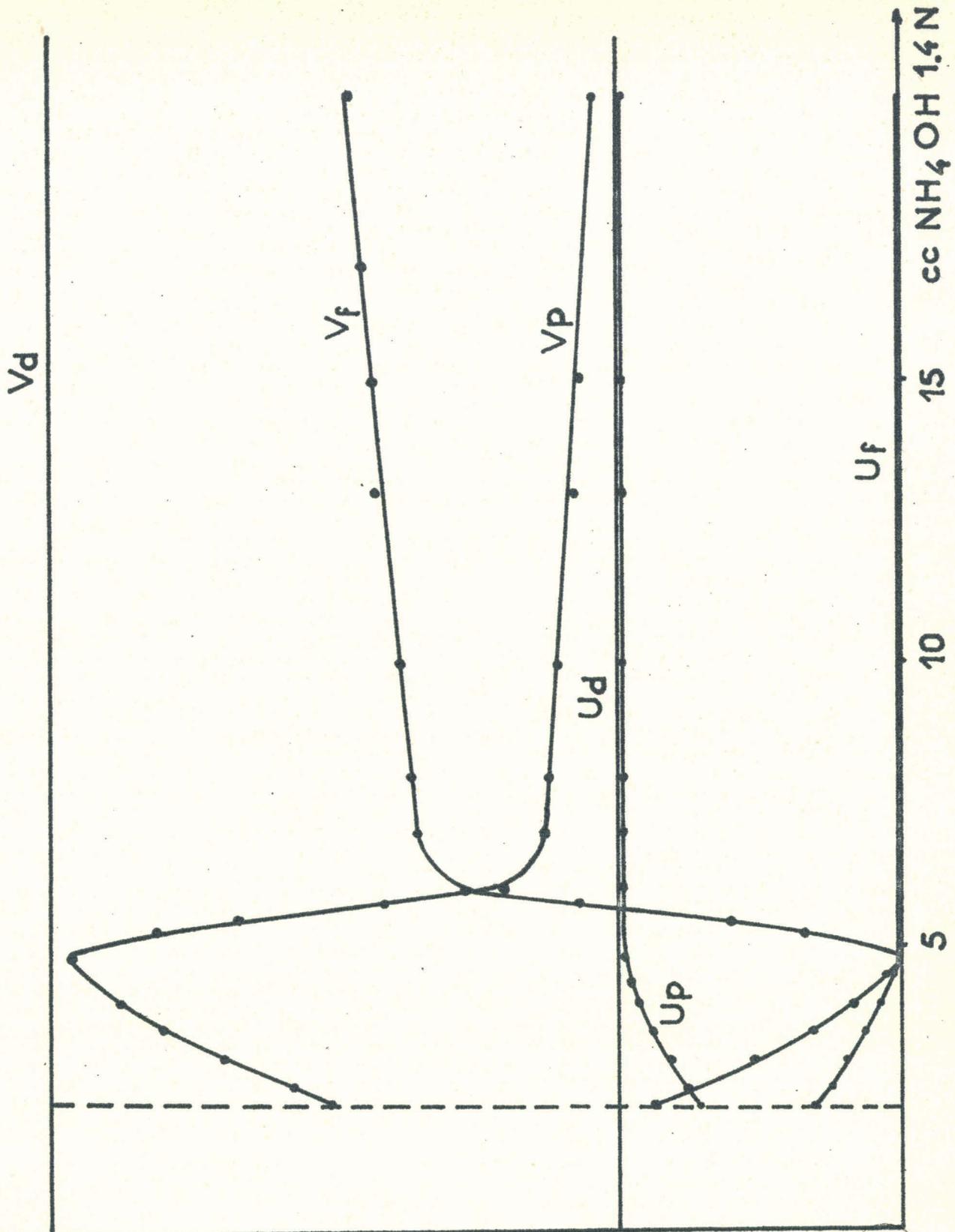
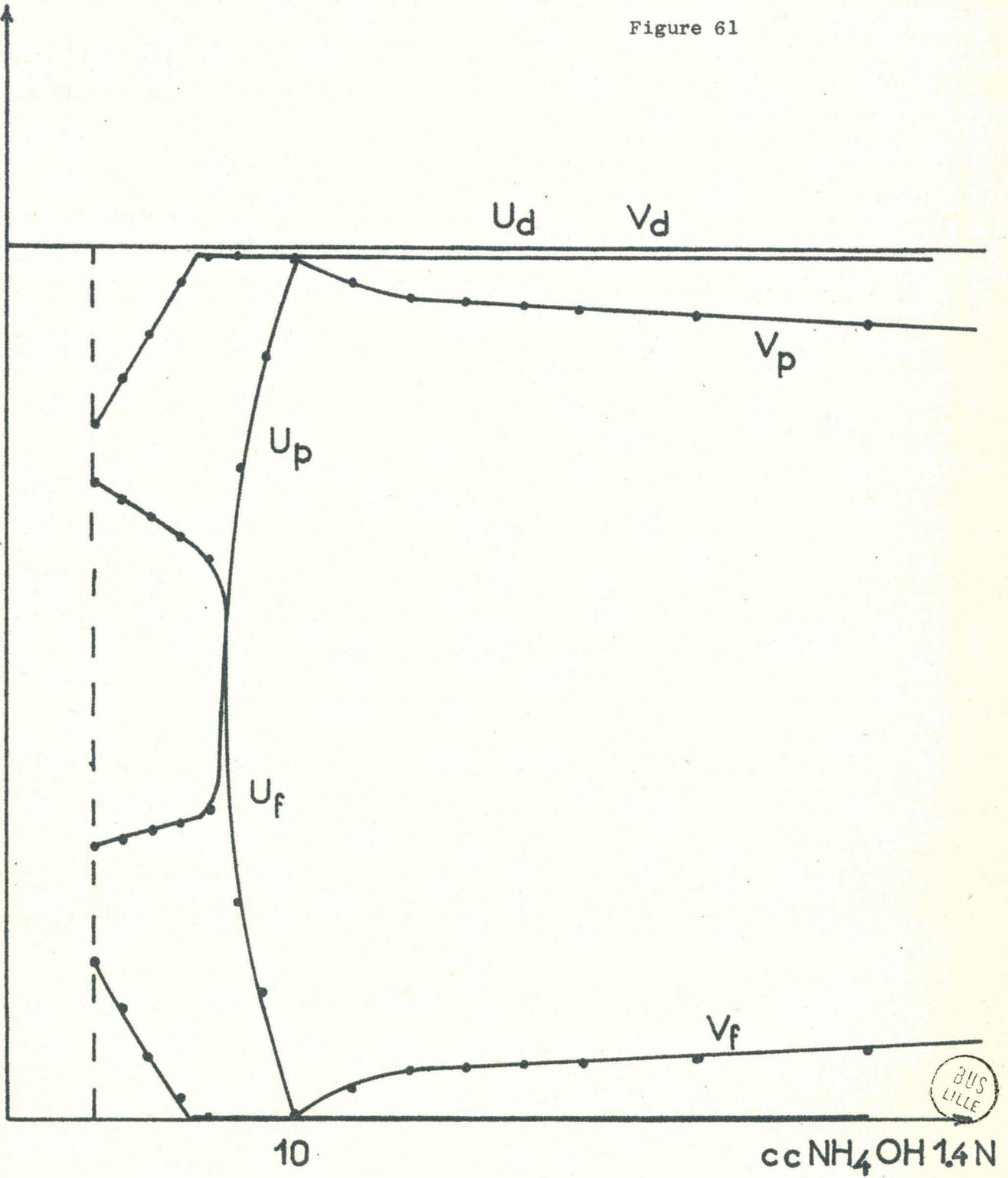




Figure 61





conditions de température et de durées de contact. A l'équilibre, les résultats sont semblables à ceux décrits au chapitre 1 C.

En très grand excès de base, l'uranimétavanadate  $M[UO_2(OH)_2VO_3]$  est partiellement détruit en diuranate qui forme la phase précipitée et vanadates en solution, cette décomposition étant d'autant plus grande que la température est plus élevée et la durée de contact plus longue. Mais elle n'est jamais totale, le maximum obtenu est voisin de 94 %.



**ETUDE DES COMPOSES URANIVANADIQUES**



Après l'étude de l'interaction des ions uranyles et vanadiques, il est indiqué d'étudier les composés obtenus, en solution aqueuse, afin d'une part, d'établir la filiation de ces composés, d'autre part, de vérifier si les composés obtenus par des voies différentes étaient identiques. Cette étude nous a permis par ailleurs de préciser quelques points du travail précédent.

Dans la plupart des cas, les réactions sont lentes et il est nécessaire d'élever la température pour augmenter les vitesses de réactions. Il faut aussi obtenir des composés purs c'est-à-dire en l'absence de sel d'uranyle ou d'ions vanadiques et les utiliser sans les séparer de leur milieu originel.

#### 1) Acides uranivanadiques.

Nous avons vu que suivant le sel d'uranyle utilisé, 1 ou 3 acides uranivanadiques se forment. Leur neutralisation par les bases, parfois accompagnée de leurs dégradations, conduit à l'obtention des sels.

L'obtention partielle des sels uranivanadiques peut se faire par simple addition de solutions salines, un cation se substituant à  $H^+$  en même temps qu'intervient la précipitation.

KOLBA VAN SI HUA et SIROTKINA (6), par mélange d'hydroxyde d'uranyle et d'anhydride vanadique en solution aqueuse, ont obtenu des composés de rapports  $U/V = 1/3, 1/2, 2/3, 1/1$ . Nous avons repris la même étude pour des rapports  $2 UO_3 / V_2O_5 = 1/3, 1/2, 1/1$  et  $3/2$ , pensant qu'il s'agissait des acides uranivanadiques et du sel d'uranyle  $UO_2 [UO_2(OH)_2VO_3]_2$  que nous avons obtenu par d'autres voies.

Pour cela, nous avons ajouté à des solutions de  $V_2O_5$  du trioxyde d'uranium  $UO_3$  obtenu par calcination de  $UO_4 \cdot 2H_2O$  dans les rapports précédents, pour une température de  $100^\circ$  et une durée de contact de 15 jours.

Les teintes des composés colloïdaux obtenus varient de l'orangé (1/3 - 1/2) au jaune (1/1 et 3/2). L'addition de solution de perchlorate de sodium provoque la précipitation immédiate. Les analyses montrent que tout le vanadium est dans le précipité ainsi que l'uranium. De plus, dans les filtrats, existent des proportions variables d'acide provenant sans aucun doute d'une substitution de  $H^+$  par  $Na^+$  lors de l'addition de perchlorate de sodium.

Pour  $2 UO_3 / V_2O_5 = 3/2$ , une partie de  $UO_3$  n'est pas utilisée. Par addition d'acide acétique en quantité calculée, seul l'excès de  $UO_3$  se dissout, ce qui permet de connaître le rapport U/V du composé obtenu, en l'occurrence 1,08. Une très faible fraction de l'acide  $H [UO_2(OH)_2VO_3]$  s'est transformée en  $UO_2 [UO_2(OH)_2VO_3]_2$ , sans doute est-ce dû à l'utilisation de  $UO_3$  calciné quoique KOLBA SIROTKINA et VAN SI HUA affirment n'avoir obtenu le composé 3/2 qu'à haute température ( $575^\circ$ ) et non en solution.

La neutralisation de ces acides est identique à celle des acides obtenus par interaction de l'acétate d'uranyle sur les solutions de  $V_2O_5$ , l'acide uranitrimétavanadique  $H [UO_2(VO_3)_3]$  et l'acide uranidimétavanadique  $H [UO_2OH(VO_3)_2]$  évoluent en même temps que se fait la neutralisation, seul le composé  $H [UO_2(OH)_2VO_3]$  n'évolue pas.

Il est vraisemblable que les composés obtenus par KOLBA sont des acides uranivanadiques et en tous points identiques à ceux formés lors de l'interaction de l'acétate d'uranyle et des solutions de  $V_2O_5$ , de plus, les bandes d'absorption I.R. pour ces composés sont les mêmes.

2) Composés uranivanadiques dérivant de  $[\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{VO}_3]^-$

A) URANIMÉTAVANADATE DE SODIUM  $\text{Na} [\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{VO}_3]$ .

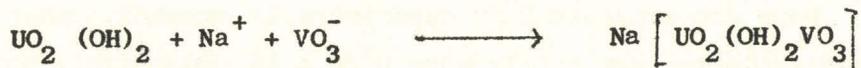
a) Obtention.

Suivant l'hypothèse émise lors de la formation de ce composé à partir de pyrovanadate, nous avons étudié l'action du métavanadate sur l'hydroxyde d'uranyle.

A une solution contenant  $1,05 \cdot 10^{-2}$  at. g/l d'ions uranyles, nous ajoutons de la soude en quantité calculée pour former l'hydroxyde  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  la force ionique étant constante (milieu  $\text{NaClO}_4$  M). Diverses quantités de solution de métavanadate sont additionnées immédiatement et les mélanges maintenus à  $55^\circ$  pendant 6 jours. Les mêmes expériences sont reprises dans des conditions identiques mais sans perchlorate de sodium.

L'examen des courbes (fig. 62) révèle que l'uranium est sous forme précipitée avec le vanadium dans le rapport  $\text{UO}_2(\text{OH})_2 / \text{VO}_3\text{Na} = 1/1$ . Pour des rapports supérieurs, le vanadium est présent dans les 2 phases.

L'addition de 1  $\text{VO}_3\text{Na}$  à 1  $\text{UO}_2(\text{OH})_2$  conduit à la réaction :



Un autre mode d'obtention de ce composé consiste en l'action de solution de  $\text{V}_2\text{O}_5$  ou de  $\text{V}_2\text{O}_5$  précipité sur le diuranate à la température de  $100^\circ$  pendant 2 jours.



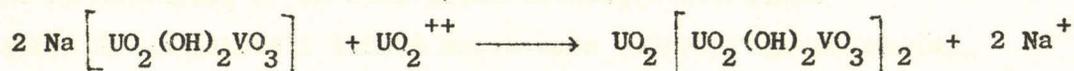
b) Addition de divers réactifs à  $\text{Na} [\text{UO}_2(\text{OH})_2\text{VO}_3]$

1) Addition d'ions uranyles.

Quel que soit le mode d'obtention du composé, l'addition d'ions uranyles dans les rapports  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/2, 1, 2, 4$ , provoque une

substitution de  $\text{Na}^+$  par  $\text{UO}_2^{++}$ . La réaction n'est pas tout à fait quantitative comme le montre le tableau 1 surtout en ce qui concerne le rapport  $2 \text{UO}_2^{++} / \text{V}_2\text{O}_5 = 1/2$ .

Cependant, nous pouvons admettre que le terme final de cette réaction est le composé de rapport  $\text{U}/\text{V} = 3/2$ .



## 2) Addition de $\text{H}^+$ .

Cette étude pour des rapports  $\text{H}^+/\text{V}$  croissants a pour but de rechercher les composés intermédiaires avant la dissolution du composé c'est-à-dire substitution de  $\text{Na}^+$  par  $\text{H}^+$  et condensation des ions métavanadiques.

La réaction s'amorce très rapidement même à la température ordinaire. Au début des additions d'acide, le précipité conserve sa teinte jaune puis elle devient orangée. La solution devient elle-même orangée.

L'analyse confirme ces résultats (tableau 2). Pour des rapports  $\text{H}^+/\text{V}$  inférieurs à 2,5, le vanadium reste précipité alors que l'uranium se trouve en partie en solution.

Pour des rapports  $\text{H}^+/\text{V}$  supérieurs, le vanadium passe alors en solution, la dissolution est totale pour  $\text{H}^+/\text{V} = 15$ . En effet, pour des rapports  $\text{H}^+/\text{V}$  compris entre 10 et 15, subsistent en solution un très léger louche impossible à séparer de la solution.

Il est probable que l'uranimétavanadate se dégrade en uranitrिमé-tavanadate d'uranyle qui, à son tour, se dissout peu à peu.

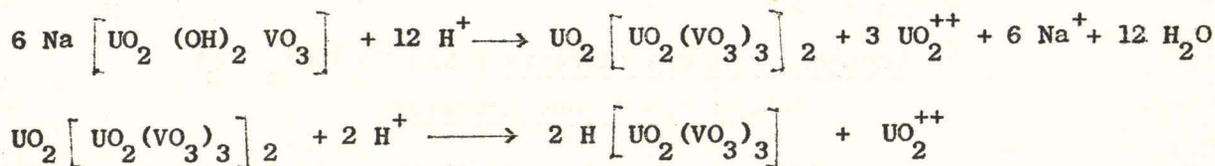


Figure 62

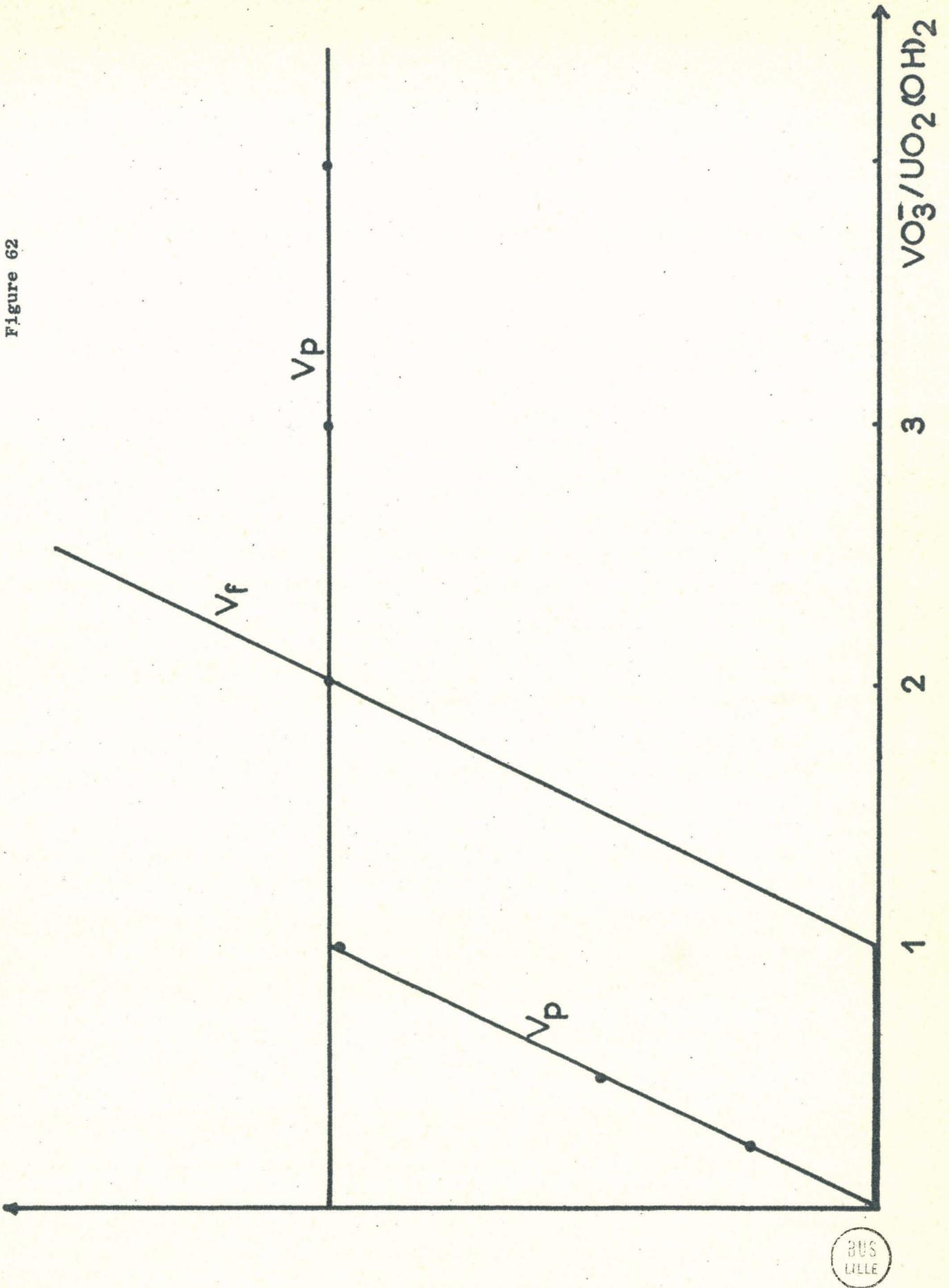




TABLEAU 1

$UO_2^{++}/VO_3^-$ :	Uf :	Vf :	Up :	Vp :	Up / Vp :
0,5 :	3,51 :	0 :	13,44 :	10,74 :	1,25/1 :
:	:	:	:	:	:
1 :	7,60 :	0 :	15,27 :	10,74 :	1,42/1 :
:	:	:	:	:	:
2 :	17,87 :	0 :	15,72 :	10,98 :	1,44/1 :
:	:	:	:	:	:
4 :	40,69 :	0 :	15,80 :	10,98 :	1,44/1 :
:	:	:	:	:	:

LILLE



TABLEAU 2

$H^+ / VO_3^-$	Uf	Vf	Up	Vp	Up / Vp
0,5	1,59	0	9,65	11,25	0,85/1
1	3,15	0	8,10	11,25	0,72/1
2	6,43	0	4,77	11,25	0,42/1
2,5	6,87	0	4,37	11,25	0,39/1
3	6,88	0,37	4,35	10,75	0,40/1
3,5	7,27	0,75	4,09	10,12	0,40/1
4	7,67	0,87	3,65	9,67	0,37/1
5	7,77	2,35	3,51	8,50	0,41/1
6	8	4,20	3,19	7	0,45/1
7	8,30	5,40	3	5,75	0,52/1
8	8,70	7,20	2,5	4	0,62/1
10	10,97	10,99	0	0	

BUS  
LILLE



3) Addition de  $(VO_3^- + H^+)$

Des quantités égales de  $NaVO_3$  sont ajoutées telles que le rapport  $VO_3^-$  ajouté /  $VO_3^-$  précipité soit égal à 2 puis l'acide perchlorique de telle manière que  $H^+ / VO_3^-$  ajouté varie de 0 à 1.

Les mélanges sont maintenus 6 jours à  $55^\circ$ . L'acide perchlorique transforme les ions métavanadiques en ions vanadiques condensés puis en  $V_2O_5$ . La réaction s'amorce d'autant plus rapidement que le rapport  $H^+/VO_3^-$  est voisin de 1, le précipité passant de la teinte jaune au jaune orangé pour aboutir finalement à la teinte orangée.

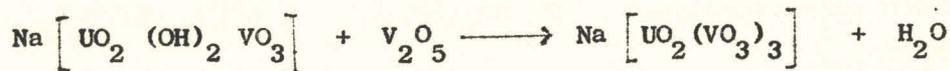
L'analyse confirme cette évolution, les résultats montrent que l'uranium mis en jeu ne passe pas en solution mais que le vanadium ajouté se trouve engagé dans le précipité et ce d'autant plus que  $H^+/VO_3^-$  est grand.

Les courbes représentant les variations de  $V_f$  et de  $V_p$  (fig. 63) indiquent que le vanadium passe lentement dans le précipité jusqu'au rapport  $H^+/VO_3^- = 0,3$ .

Pour des rapports supérieurs, les variations de  $V_f$  et  $V_p$  sont linéaires.

Il est à noter que les courbes de la figure (63) sont analogues à celles de la figure 24, ce qui semble indiquer que l'action des ions uranyles sur les ions  $VO_3^-$  se fait avec libération d'ions  $H^+$  qui dégradent ces mêmes ions en ions décavanadiques puis en  $V_2O_5$ .

Le rapport  $H^+ / VO_3^- = 1$  correspond au déplacement du sodium du métavanadate avec obtention de  $V_2O_5$ . Nous avons vérifié que la réaction est identique qu'il s'agisse de  $V_2O_5$  en solution ou de  $V_2O_5$  précipité. Pour ce rapport, le vanadium se retrouve intégralement dans le précipité, transformation de  $Na [UO_2 (OH)_2 VO_3]$  qui se peut traduire par l'équation :

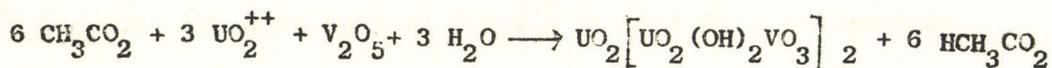


4) Addition de soude.

L'addition de soude conduit toujours à la destruction partielle du composé en diuranate de sodium précipité et vanadates de sodium en solution (fig. 64).

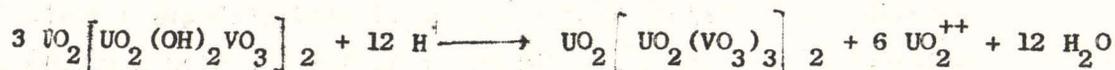
B) URANIMETAVANADATE D'URANYLE :  $UO_2 [UO_2 (OH)_2 VO_3]_2$

Ce composé s'obtient généralement dans toutes les réactions étudiées jusqu'à présent, en présence d'un excès d'ions uranyles. Mais sa formation est rarement totale, une seule action permet de l'obtenir quantitativement : interaction de l'acétate d'uranyle sur les solutions de  $V_2O_5$ .

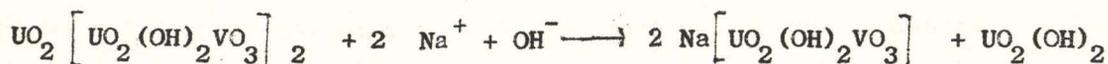


Les seules réactions présentant quelque intérêt sont celles dues aux ions  $H^+$  et  $OH^-$  et à  $V_2O_5$  que nous avons rencontrées lors des chapitres précédents.

Les ions  $H^+$  transforment  $UO_2 [UO_2 (OH)_2 VO_3]_2$  en  $UO_2 [UO_2 (VO_3)_3]_2$  suivant la réaction :



Les ions  $OH^-$  conduisent d'abord au sel de sodium puis à la destruction en uranate et vanadate :



Quant aux solutions de  $V_2O_5$ , elles donnent successivement les 3 acides uranivanadiques :  $H [UO_2 (OH)_2 VO_3]$ ,  $H [UO_2 OH (VO_3)_2]$  et  $H [UO_2 (VO_3)_3]$ .

Figure 63

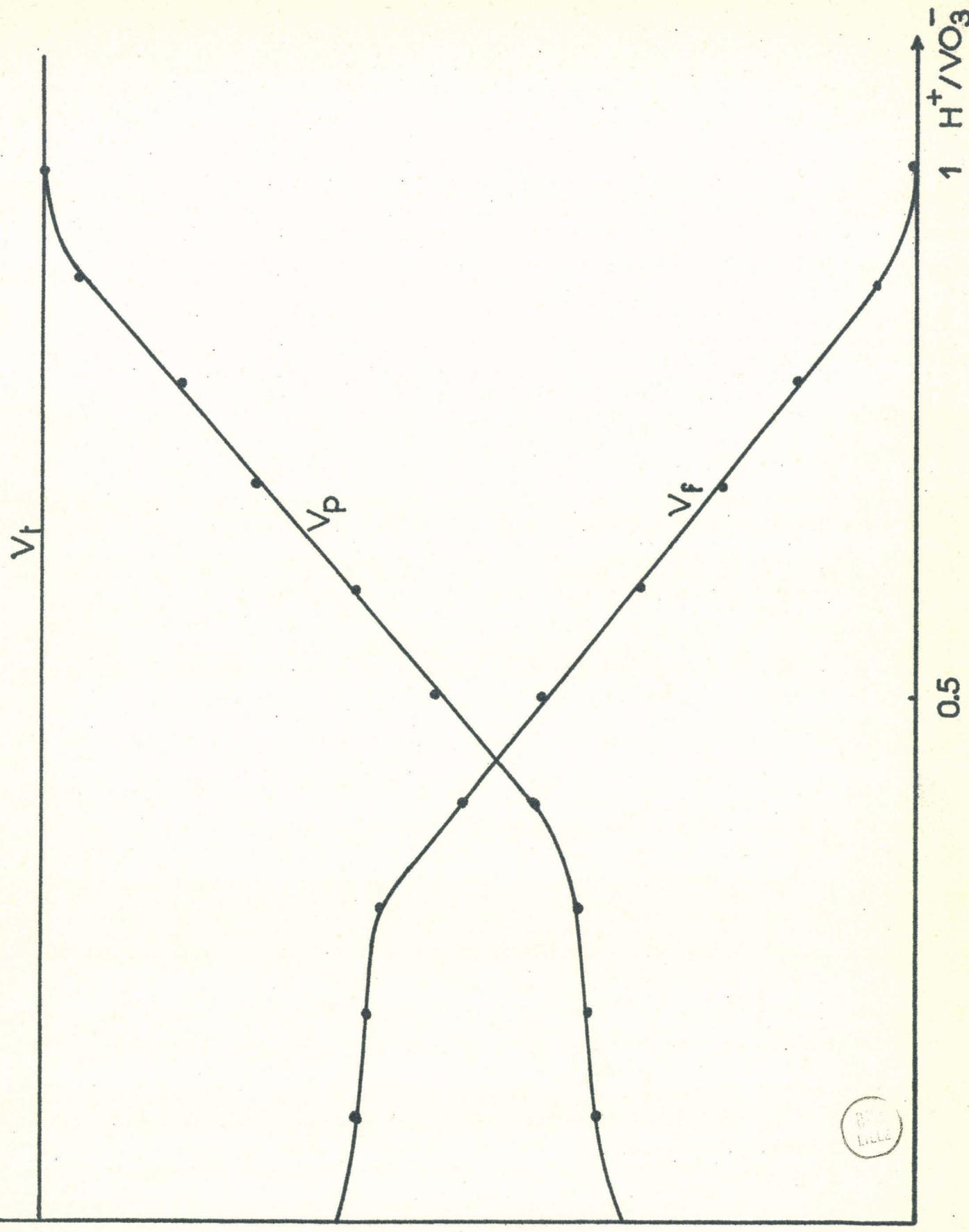
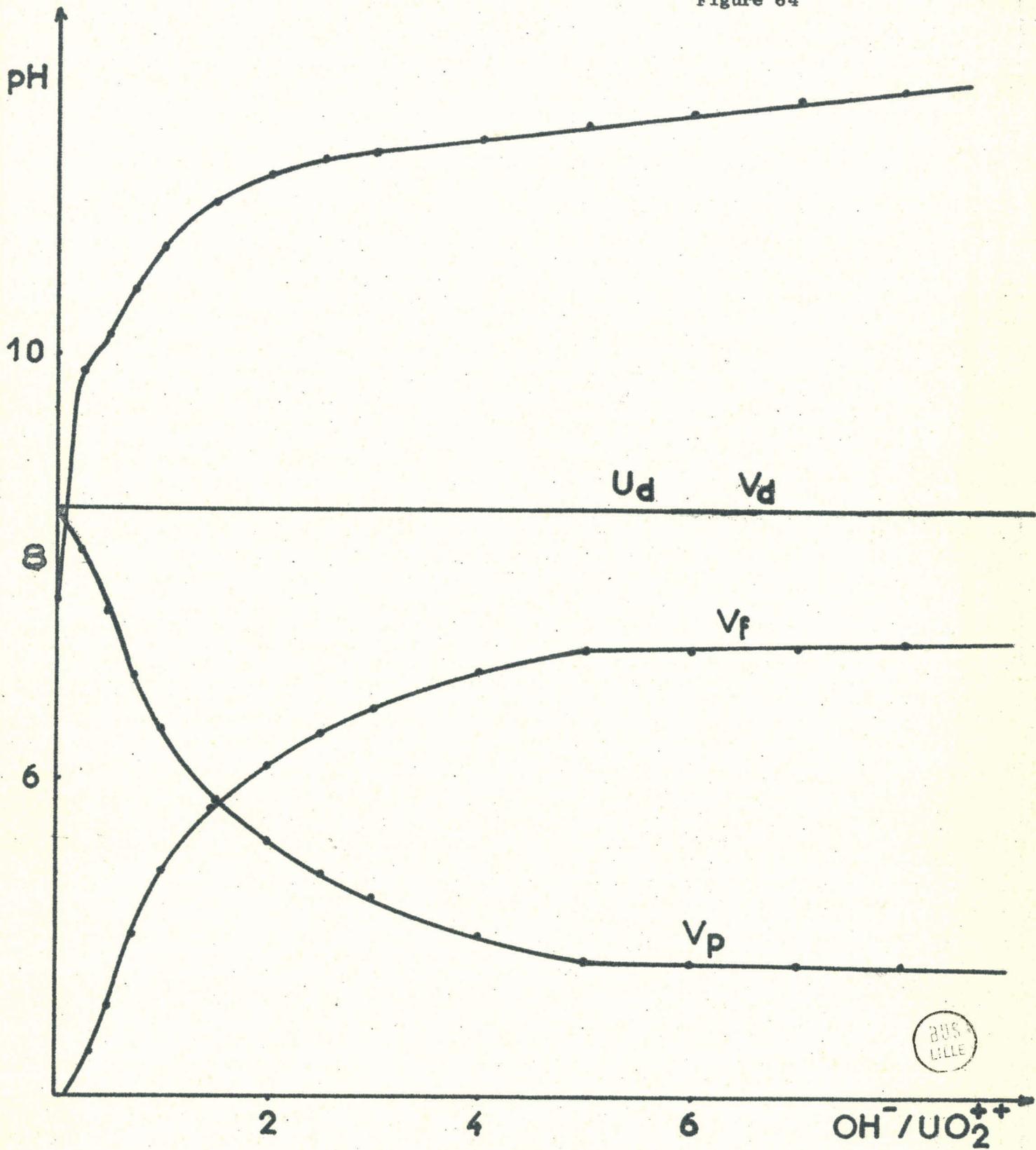




Figure 64



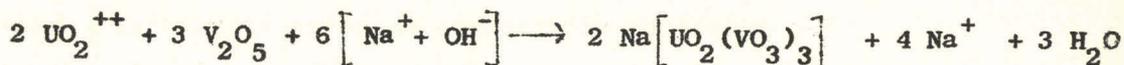
3) Composés dérivant de  $\left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]^-$

A) URANITRIMETAVANADATE DE SODIUM  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$

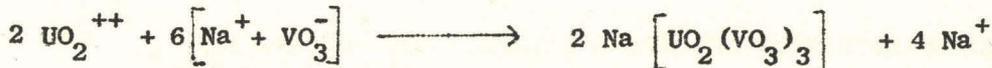
a) Obtention.

Ce composé est obtenu de 3 façons :

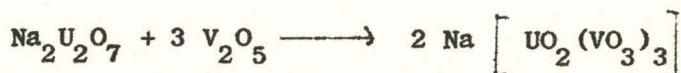
- lors de la neutralisation de l'acide  $\text{H} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$  formé par action du perchlorate d'uranyle sur les solutions de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .



- lors de l'action des ions uranyles sur le métavanadate de sodium :



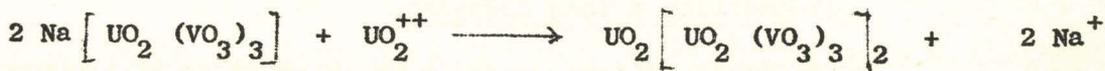
- par action de solution de  $\text{V}_2\text{O}_5$  ou de  $\text{V}_2\text{O}_5$  précipité sur le diuranate de sodium.



b) Addition de divers réactifs à  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$ .

1) Addition d'ions uranyles.

L'addition d'ions uranyles conduit à la substitution de l'ion  $\text{Na}^+$  par les ions  $\text{UO}_2^{++}$  avec formation d'uranitrimétavanadate d'uranyle :

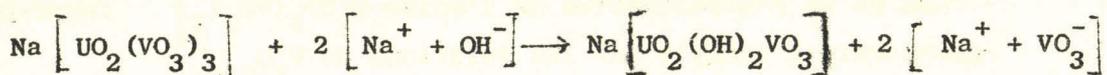


Cette substitution se fait plus facilement en excès d'ions uranyles.

2) Addition de soude.

Nous avons vu cette action lors de l'étude de l'évolution des composés. Nous l'avons reprise sur les composés formés suivant les modes d'obtention 2 et 3.

Les résultats obtenus sont identiques, la figure (65) montre que pour l'addition de 2 NaOH, les 2/3 du vanadium précipité passent en solution avec formation d'uranimétavanadate de sodium  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]$ .



Des additions ultérieures de soude transforment le métavanadate en pyrovanadate puis détruisent  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]$  en diuranate précipité et vanadates en solution, cette destruction n'étant jamais quantitative.

B) URANITRIMETAVANADATE D'URANYLE  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]_2$ .

a) Obtention.

Généralement ce composé s'obtient par substitution de  $\text{H}^+$  ou de  $\text{Na}^+$  par  $\text{UO}_2^{++}$ .



b) Addition de réactifs à  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]_2$

1) Addition d'ions uranyles.

L'addition d'ions uranyles en grand excès montre une transformation de  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]_2$  en un composé de rapport U/V supérieur à 1/2 (Tableau 3).

Figure 65

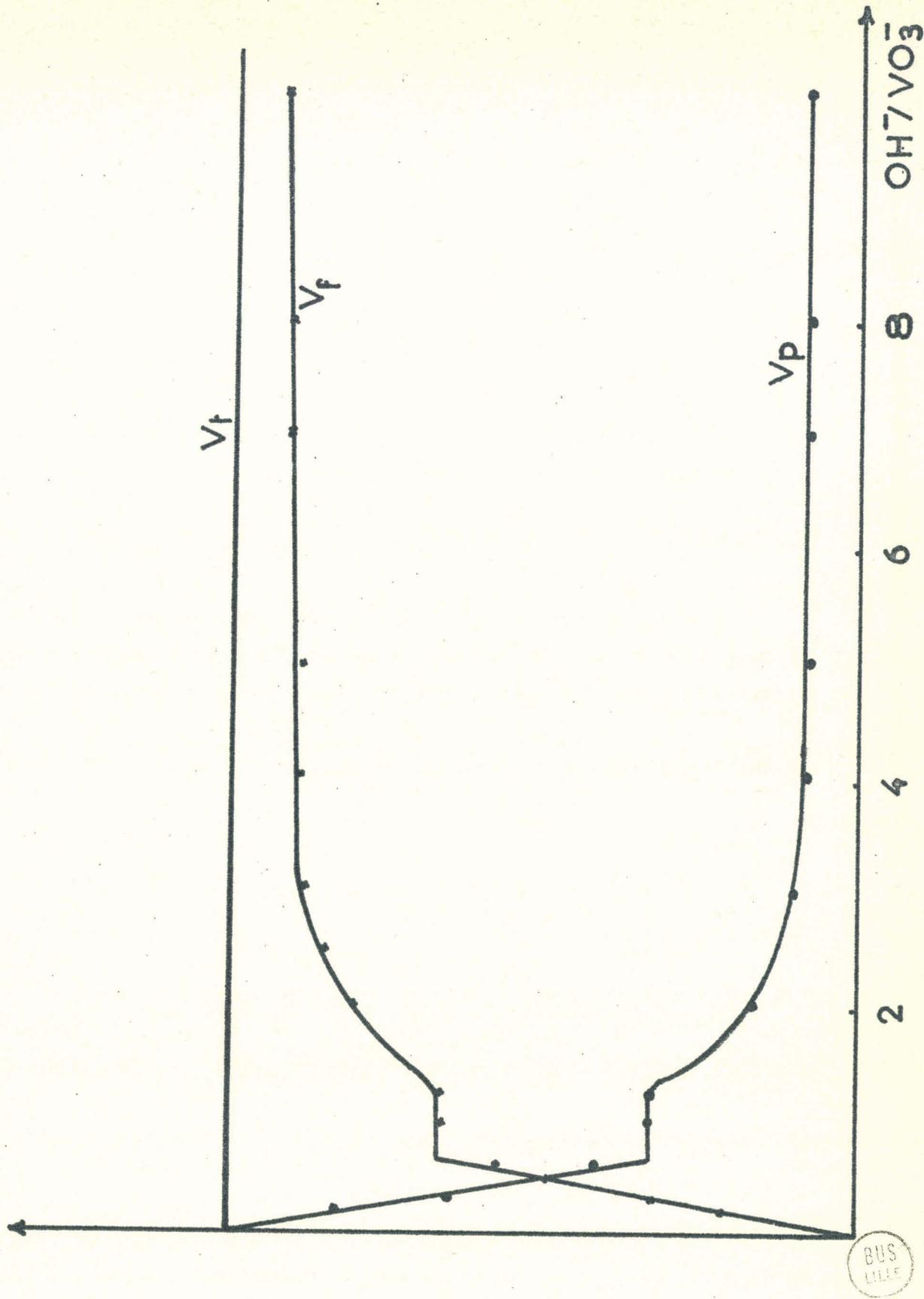


TABLEAU 3

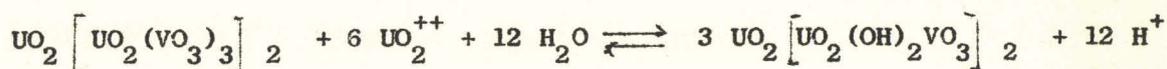
$UO_2^{++}/VO_3^-$	:	Up	:	Vp	:	Up / Vp
	:		:		:	
1	:	10,27	:	14,66	:	0,70/1
2	:	11,76	:	14,97	:	0,78/1
4	:	12,23	:	15,05	:	0,81/1
6	:	13,06	:	15,05	:	0,86/1
8	:	13,50	:	14,79	:	0,91/1
10	:	12,80	:	15,05	:	0,85/1
	:		:		:	





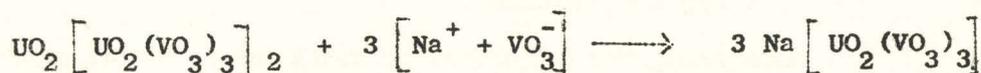
Cette réaction est très lente, même à température élevée. Il est logique d'envisager une décondensation partielle qui doit aboutir finalement au composé  $\text{UO}_2 \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]_2$  mais il y a lieu de tenir compte de la concentration du vanadium,  $1,6 \cdot 10^{-2}$  at.g/l, maintenue constante quel que soit le rapport  $\text{UO}_2^{++} / \text{VO}_3^-$  envisagé. Il est probable qu'une dilution entraînerait une décondensation plus avancée du précipité.

Cette décondensation peut se traduire par l'équation suivante :



## 2) Addition d'ions métavanadiques.

Dans un premier stade, l'addition d'ions métavanadiques à l'uranitrimétavanadate d'uranyle se traduit par la formation de l'uranitrimétavanadate de sodium  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$ .



Toutefois, le rapport U/V du précipité est supérieur à 1/3.

Ce rapport reste constant jusqu'au rapport des réactifs  $\text{VO}_3^- / \text{UO}_2^{++} = 5$ . (Tableau 4).

Des additions supplémentaires de  $\text{VO}_3^-$ , compte tenu de l'alcalinité relative du métavanadate, provoquent en partie la décondensation du composé. Pour un rapport des réactifs  $\text{VO}_3^- / \text{UO}_2^{++} = 20$ , le rapport U/V du précipité est égal à 0,685.

Cette étude permet d'affirmer que lors de l'addition de  $\text{UO}_2^{++}$  à des solutions de métavanadate, le premier composé formé contient U et V dans le rapport U/V = 1/1 et que soumis à l'addition des ions décavanadiques formés, il commence à évoluer vers la formation de  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$ .

3) Addition de H<sup>+</sup>.

Les premières additions d'acide perchlorique, jusqu'au rapport  $H^+ / UO_2^{++} = 2$  provoquent surtout le passage de l'uranium en solution avec une faible quantité de vanadium (tableau 5) la solution étant très faiblement colorée.

Des additions supplémentaires d'acide provoquent la dissolution du composé, la solution devenant très colorée.

L'analyse montre que le rapport U/V du précipité est compris entre 0,5 et 0,33.

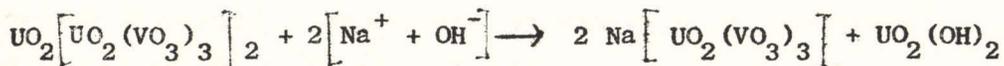
Il est à noter qu'en élevant la température de la solution filtrée, se produit à nouveau une précipitation. Par refroidissement, le précipité disparaît. Ce fait est analogue à celui décrit précédemment, lors de la précipitation des uranivanadates en milieu très acide.

4) Addition de soude.

Les premières additions de soude ne doivent provoquer qu'une substitution de  $UO_2^{++}$  par  $Na^{++}$  avec précipitation d'hydroxyde d'uranyle.

L'analyse montre que le vanadium reste sous forme précipitée tant que le rapport  $OH^- / UO_2^{++}$  est inférieur à 0,70. (fig. 66).

La réaction peut se traduire par l'équation suivante :



Des additions ultérieures de soude détruisent l'uranitrimétavanadate en uranimétavanadate avec passage de vanadium en solution sous forme d'ions métavanadiques :

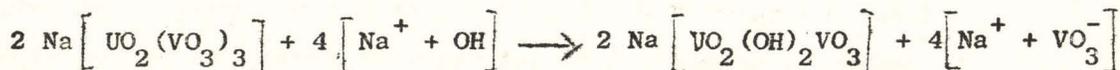


TABLEAU 4

$\text{VO}_3^- / \text{UO}_2^{++}$	Up	Vp	Up / Vp
2	7,83	15,75	0,495/1
2,22	7,91	17,7	0,446/1
2,5	7,74	18,25	0,42/1
3	7,23	18,6	0,388/1
3,33	7,80	18,22	0,428/1
4	7,48	19,21	0,39/1
5	7,55	18,47	0,408/1
6,66	7,80	17,97	0,434/1
10	7,78	16,50	0,47/1
20	7,59	11,08	0,685/1





TABLEAU 5.

$H^+ / UO_2^{++}$	Uf	Vf	Up	Vp	Up/Vp
2/3	1,30	0,25	9,72	21,60	0,45/1
1	2,07	0,37	8,76	21,28	0,41/1
2	2,64	1,11	8,17	20,54	0,39/1
6	4	5,20	7,13	16,46	0,43/1
7	4,60	6,48	6,46	15,15	0,42/1
8	6,40	10,39	4,75	11,14	0,42/1
9	7	11,88	4,13	9,60	0,43/1
10	7,50	13,29	3,60	8,29	0,43/1
15	10,90	21,70	0	0	





Figure 66.

$V_d$

$V_f$

$V_p$

6

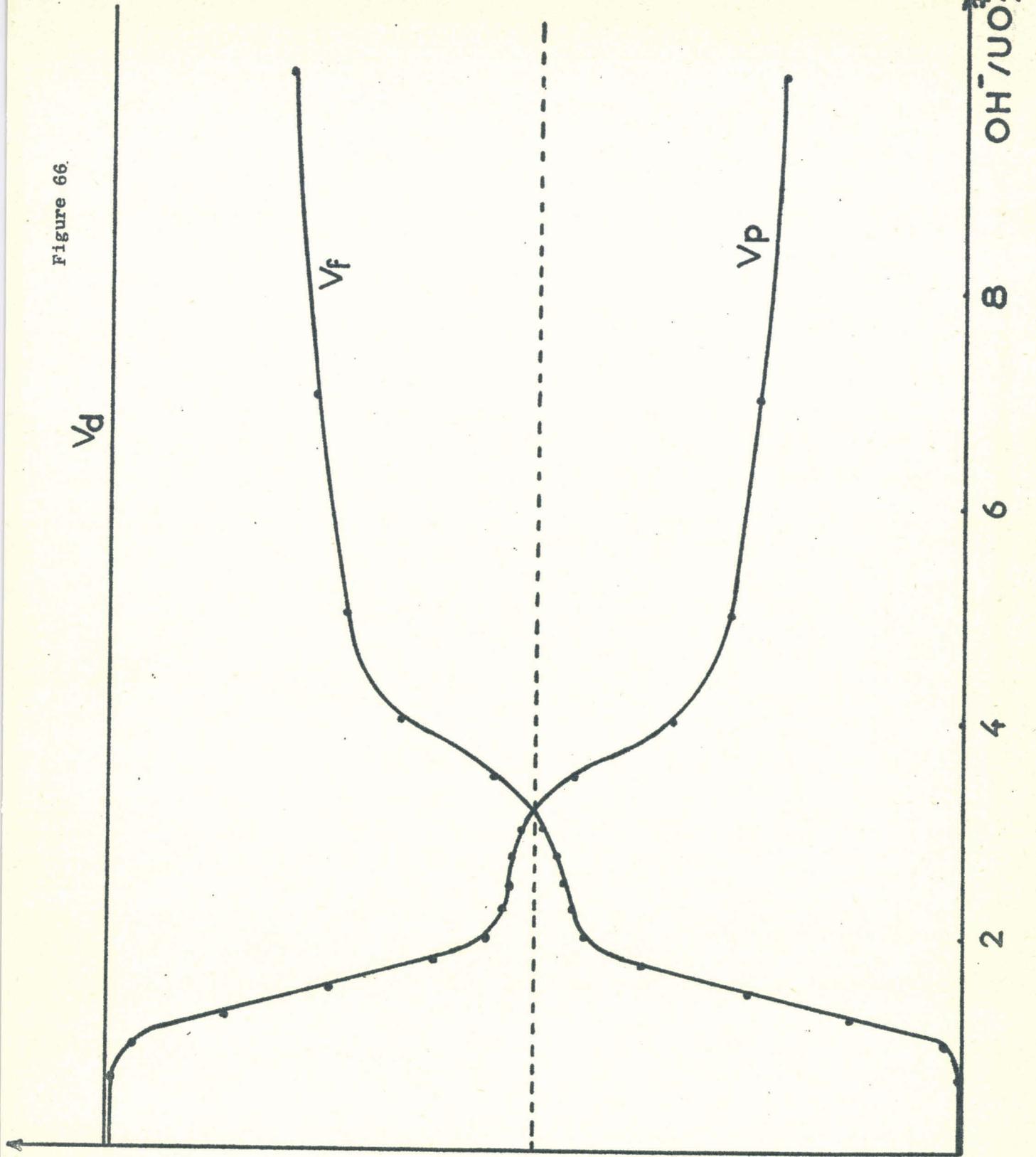
4

2

8

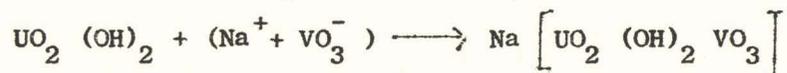
$\frac{OH^-}{UO_2}$

BUS  
LILLE



Mais le bilan analytique montre que la quantité libérée est inférieure à celle prévue.

Cet écart tient au fait qu'il existe l'hydroxyde d'uranyle formé au sein de la solution et qui réagit avec les ions métavanadiques libérés pour donner  $\text{Na} \left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]$ .



la réaction globale est la suivante :



Puis l'uranimétavanadate se détruit, après que toutefois les ions métavanadiques se soient dégradés en ions pyrovanadiques, en diuranate et vanadates.

En conclusion, l'action des divers réactifs sur les composés obtenus de différentes façons nous a permis de vérifier qu'il s'agissait bien des mêmes composés. Par ailleurs, la facilité avec laquelle nous passons d'un composé à un autre, semble indiquer que la plupart des réactions sont des équilibres.



R E S U M E

E T

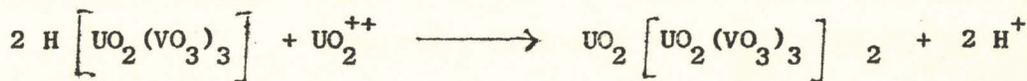
C O N C L U S I O N



Le présent travail sur l'interaction des ions uranyles et vanadiques a permis de préciser les conditions d'obtention des composés uranivanadiques et d'examiner leur évolution en fonction du pH. Les techniques expérimentales les plus appropriées ont été utilisées : potentiométrie, conductimétrie, spectrophotométrie U.V., et I.R., toujours contrôlées par l'analyse chimique.

INTERACTION DES IONS URANYLES ET VANADIQUES.

L'addition de solutions de perchlorate d'uranyle à une solution d'anhydride vanadique se traduit, d'abord, par la formation de l'acide uranitrимétavanadique  $H [UO_2 (VO_3)_3]$  puis de son sel d'uranyle  $UO_2 [UO_2 (VO_3)_3]_2$  avec apparition d'ions  $H^+$  en solution.



La réaction inverse (addition de  $V_2O_5$  à  $UO_2^{++}$ ) conduit aux mêmes résultats, mais, avec précipitation préliminaire de l'uranimétavanadate d'uranyle  $UO_2 [UO_2 (OH)_2 VO_3]_2$ .

Ce dernier composé se détruit d'autant plus rapidement que la concentration initiale en ions uranyles est plus élevée.

Au contraire, l'interaction des solutions d'acétate d'uranyle et de  $V_2O_5$ , provoque la formation de 3 acides, l'acide uranitrимétavanadique  $H [UO_2 (VO_3)_3]$ , l'acide uranidimétavanadique  $H [UO_2 OH (VO_3)_2]$  et l'acide

BUS  
LILLE

uranimétavanadique  $H[UO_2(OH)_2VO_3]$  et du sel d'uranyle de ce dernier  $UO_2[UO_2(OH)_2VO_3]_2$ , le sens de l'addition des réactifs ne jouant aucun rôle.

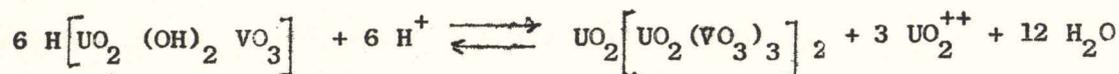
Quant à l'interaction des solutions de perchlorate d'uranyle et de vanadates, les composés obtenus dépendent étroitement du rapport  $Na_2O / V_2O_5$  des vanadates considérés.

- avec les ions décavanadiques  $H V_{10}O_{28}^{5-}$  et métavanadiques  $VO_3^-$ , se forment essentiellement les composés dérivant de l'acide  $H[UO_2(VO_3)_3]$  : l'uranitrimétavanadate de sodium  $Na[UO_2(VO_3)_3]$  et l'uranitrimétavanadate d'uranyle  $UO_2[UO_2(VO_3)_3]_2$ .

- avec les ions orthovanadiques  $VO_4^{3-}$  s'obtiennent uniquement les sels dérivés de l'acide  $H[UO_2(OH)_2VO_3]$  :  $Na[UO_2(OH)_2VO_3]$  et  $UO_2[UO_2(OH)_2VO_3]_2$ .

- les ions pyrovanadiques  $V_2O_7^{4-}$  ou  $HVO_4^-$  se comportent comme un mélange d'ions orthovanadiques et métavanadiques et par conséquent la formation de sels dérivant à la fois des acides  $H[UO_2(VO_3)_3]$  et  $H[UO_2(OH)_2VO_3]$ .

Les diverses réactions nous ont permis de conclure à la formation d'un seul composé uranivanadique  $H[UO_2(OH)_2VO_3]$  d'où proviennent tous les autres ; sa formation dépend uniquement du sel d'uranyle utilisé, sel d'acide fort ou sel d'acide faible, en d'autres termes, l'existence de  $H[UO_2(OH)_2VO_3]$  est liée à la réaction :

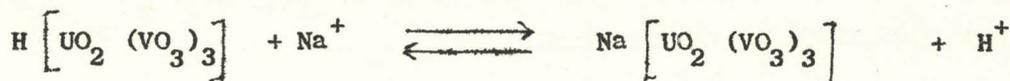


qui se déroule quand l'acide libéré est un acide fort donc totalement ionisé.

La spectrophotométrie I.R. ne permet de conclure avec certitude si ce composé est de type complexe ou simplement un orthovanadate acide  $H UO_2 VO_4$ .

L'addition de bases aux mélanges très acides contenant simultanément U et V montre qu'il existe aucun composé formé par action des ions uranyles  $\text{UO}_2^{++}$  et vanadiques  $\text{VO}_2^+$  à pH inférieur à 1.

A pH 1,3, l'acide uranitrímétavanadique colloïdal  $\text{H} \left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]$ , commence à se former mais les ions  $\text{Na}^+$  remplacent très rapidement les ions  $\text{H}^+$  par neutralisation de l'acide mais aussi par substitution de  $\text{H}^+$  par  $\text{Na}^+$  suivant la réaction :



L'uranitrímétavanadate de sodium précipite quantitativement à pH 3,3. Toutefois pour des rapports  $\text{UO}_2^{++} / \text{VO}_2^+$  supérieurs à 2, les ions  $\text{UO}_2^{++}$  se substituent aux ions  $\text{Na}^+$  et l'uranitrímétavanadate d'uranyle précipité :



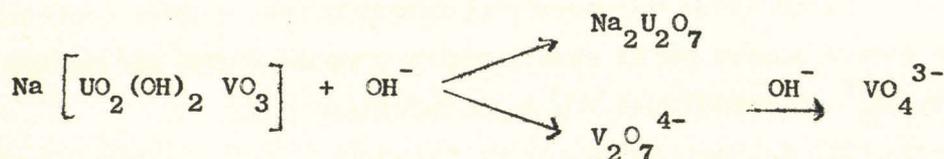
Nous n'avons pas observé la formation de composés uranivanadiques de rapports U/V inférieurs à 0,33

Pour des pH supérieurs à 3,3, l'anion  $\left[ \text{UO}_2 (\text{VO}_3)_3 \right]^-$  se détruit d'abord en anion  $\left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]^-$  avec passage de vanadium en solution :



Mais, en excès d'ions uranyles (rapport  $\text{UO}_2^{++} / \text{VO}_2^+ \geq 2$ ) la précipitation d'hydroxyde d'uranyle se fait simultanément avec cette dégradation, l'hydroxyde d'uranyle et les ions vanadiques réagissant alors entre eux.

Puis, à son tour, l'anion  $\left[ \text{UO}_2 (\text{OH})_2 \text{VO}_3 \right]^-$  se détruit pour donner le diuranate et successivement les ions pyrovanadiques et orthovanadiques. Dans tous les cas, cette destruction est fonction de la température et de la durée de contact mais n'est jamais totale.



Enfin, l'action de divers réactifs sur les composés uranivanadiques a permis de contrôler les résultats précédents et d'établir la filiation.

Les 3 acides uranivanadiques  $\text{H} \left[ \text{UO}_2(\text{OH})_2\text{VO}_3 \right]$ ,  $\text{H} \left[ \text{UO}_2\text{OH}(\text{VO}_3)_2 \right]$  et  $\text{H} \left[ \text{UO}_2(\text{VO}_3)_3 \right]$  s'obtiennent :

- soit par action de l'acétate d'uranyle sur  $\text{V}_2\text{O}_5$
- soit par action du trioxyde d'uranium  $\text{UO}_3$  sur  $\text{V}_2\text{O}_5$  en solution aqueuse. Dans le cas du perchlorate d'uranyle, seul l'acide uranitrimétavanadique existe.

Les sels de ces acides, plus insolubles que ceux-ci, précipitent par simple neutralisation sauf pour l'acide uranidimétavanadique qui se détruit et dont les sels n'ont pas été isolés. Mais leur obtention peut se faire par double décomposition en milieu excédentaire en cation considéré.

En ce qui concerne la filiation, il s'avère que :

- l'addition de  $\text{H}^+$  aux sels dérivant de l'anion  $\left[ \text{UO}_2(\text{OH})_2\text{VO}_3 \right]^-$  conduit aux sels de l'anion  $\left[ \text{UO}_2(\text{VO}_3)_3 \right]^-$ . La réaction inverse (addition de  $\text{OH}^-$  à  $\left[ \text{UO}_2(\text{VO}_3)_3 \right]^-$ ) redonne  $\left[ \text{UO}_2(\text{OH})_2\text{VO}_3 \right]^-$ .

- l'addition de  $\text{V}_2\text{O}_5$  à l'anion  $\left[ \text{UO}_2(\text{OH})_2\text{VO}_3 \right]^-$  provoque le remplacement des hydroxyles  $\text{OH}^-$  par  $\text{VO}_3^-$  et donne l'anion  $\left[ \text{UO}_2(\text{VO}_3)_3 \right]^-$ .

L'action des ions  $\text{VO}_3^-$ ,  $\text{V}_2\text{O}_7^{4-}$  et  $\text{VO}_4^{3-}$  sur ce dernier a le même effet que celle de  $\text{OH}^-$  mais plus ou moins marqué suivant les ions vanadiques considérés.

En conclusion, nous pouvons affirmer l'existence de composés uranivanadiques dans un domaine de pH assez vaste, allant de pH 1,3 à 14, pour une concentration de réactifs de  $10^{-2}$  at. g/l.

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

- 1) BERZELIUS, J. Pogg. Ann., 1830, 22, p. 1.
- 2) CARNOT, C.R. 1887, 104, p. 1850.
- 3) KARGIN, Anorg. chem., 1931, 198, p. 79.
- 4) MORATCHEVSKY, BELIAEVA, Géochimie, 1956, 7, p. 20.  
MORATCHEVSKY, BELIAEVA, IVANOVA, J. Anal. chem. URSS, 1958, 13 (5) p. 570.
- 5) GULIA, NEMKOVA, Recherches dans le domaine de la chimie de l'uranium  
Editions de l'Université de Moscou, 1961, p. 262, 270, 278.
- 6) KOLBA, SIROTKINA, VAN-SI-HUA, Akad. Nauk., 1963, 113, p. 148.
- 7) ZOLOTAVIN, ASKEROV, BEZRUKOV, PROKOPCHUCK, Géochimie, 1965, 9, p. 1120.
- 8) MOORE, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, p. 1504.
- 9) MAIN, Anal. Chem., 1954, 26, p. 1507.
- 10) CHARLOT, BEZIER, Analyse quantitative Minérale, Masson et Cie, Paris,  
3<sup>o</sup> édition, 1955.
- 11) KRAFT, Thèse Strasbourg, 1938.
- 12) DOMENE, BERGES, C.R., 1953, 236, p. 2242.
- 13) NEMKOVA, GULIA, SPITSYN, MURAV'EVA., Recherches dans le domaine de la chi-  
mie de l'uranium., Editions de l'Université de Moscou, 1961, p. 233.
- 14) NEMKOVA, ORLOVA, MURAV'EVA, CKERKASOVA, Recherches dans le domaine de la  
chimie de l'uranium., Editions de l'Université de Moscou, 1961, p. 240.
- 15) SPITSYN, GULIA, NEMKOVA, GOLUBKOVA, Recherches dans le domaine de la chi-  
mie de l'uranium, Editions de l'Université de Moscou, 1961, p. 240.
- 16) CHAUVEAU, Bull. Soc. Chem., 1960, 5, p. 810.
- 17) PASCAL, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Tome XII, Masson.
- 18) CANNERI, PESTELLI, Gazz. chim. ital., 1924, 64, p. 641.
- 19) HAUSEN, FREDERICKSON, Anal. chem., 1963, 6, p. 818.
- 20) DUCRET, Ann. Chim., 1951, 6, p. 705.
- 21) SOUCHAY, CARPENI, Sull. Soc. Chem., 1946, 13, p. 160.
- 22) BRITTON, WELFORD, J. Chem. Soc. , 1940, 1 (6), p. 764.
- 23) TRIDOT, Thèse Paris, 1950.
- 24) TRIDOT, Thèse Paris, 1954.



## TABLE DES MATIERES

### INTRODUCTION

#### PARTIE I : TECHNIQUE OPERATOIRE ET METHODES ANALYTIQUES

- Technique opératoire
- Méthodes analytiques.

#### PARTIE II : INTERACTION DES IONS URANYLES ET VANADIQUES.

##### CHAPITRE I : Réactions entre les solutions de sels d'uranyle et d'anhydride vanadique.

- A) Composés obtenus par addition de perchlorate d'uranyle aux solutions de  $V_2O_5$ .
- B) Composés obtenus par addition de  $V_2O_5$  en solution aux solutions de perchlorate d'uranyle.
- C) Evolution des composés en fonction du pH. Structure.
- D) Interaction des solutions d'acétate d'uranyle et d'anhydride vanadique.

##### CHAPITRE II : Interaction entre les ions uranyles et décavanadiques.

##### CHAPITRE III : Interaction entre les ions uranyles et métavanadiques.

##### CHAPITRE IV : Interaction des ions uranyles et pyrovanadiques.

##### CHAPITRE V : Interaction des ions uranyles et orthovanadiques.

**PARTIE III : Etude de la précipitation des composés uranivanadiques par  
action des bases sur les mélanges très acides contenant  
uranium et vanadium.**

**PARTIE IV : ETUDE DES COMPOSES URANIVANADIQUES OBTENU.**

**RESUME - CONCLUSION.**

**BIBLIOGRAPHIE.**

S E C O N D E    T H E S E

Propositions données par la Faculté.

L'absorption atomique.

Vu et approuvé

Lille le 29 mai 1967

Le Doyen de la Faculté des Sciences  
de Lille,

Pour le Doyen empêché, l'Assesseur,

J. HEUBEL

Vu et permis d'imprimer,

Lille, le 1 juin 1967

Le Recteur de l'Académie de Lille,

G. DEBEYRE.

