

50376
1968

22 N° d'ordre 171

50.376
1968
22

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Bernard BLONDEL
Licencié ès-Sciences
Attaché de Recherches au CNRS

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES SULFATES DE TITANYLE ET DE TITANE III
ET DE LEUR REDUCTION PAR LE GAZ SULFHYDRIQUE OU L'HYDROGENE :
SYSTEME Ti-S DE BASSE TEMPERATURE

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

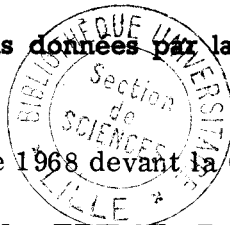
soutenues le 27 septembre 1968 devant la Commission d'Examen.

MM. TRIDOT, Président

MARION

Examineurs

TUDO



UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES.

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES.

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

PROFESSEURS.

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
	BECART Maurice	Physique
	BLOCH Vincent	Psychophysiologie
	BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-chimie Industrielles
	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
	BOUGHON Pierre	Mathématiques
	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
	BOURIQUET Robert	Botanique
	CELET Paul	Géologie
	COMBET	Mathématiques
	CONSTANT Eugène	Radioélectricité
	CORSIN Pierre	Paléobotanique
	DECUYPER Marcel	Mathématiques
	DEDECKER Paul	Mathématiques
	DEFRETIN René	Biologie Maritime (WIMEREUX)
	DEHORS Roger	Physique Industrielle
	DELATRE Charles	Géologie Générale
	DELEAU Paul	Géologie
	DELHAYE Michel	Chimie Minérale
	DESCOMBES Roger	Mathématiques Calcul Intégral et différentiel
	DURCHON Maurice	Zoologie
	FOURET René	Physique
	GABILLARD Robert	Electronique - Electrotechnique et automatique

MM.	GLACET Charles	Chimie Organique
	GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides
	HEIM DE BALZAC Henri	Zoologie
	HEUBEL Joseph	Chimie Minérale
	HOCQUETTE Maurice	Botanique
	LEBEGUE André	Botanique C.S.U. AMIENS
Mme	LEBEGUE Georgette	Physique C.S.U. AMIENS
MM.	LEBRUN André	Radioélectricité
	LEFEBVRE Henri	Chimie Appliquée
Mlle	LENOBLE Jacqueline	Physique
MM.	LIEBAERT Robert	I.U.T.
	LINDER Robert	Botanique
	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
	MARION Ernest	Chimie C.S.U. AMIENS
Mlle	MARQUET Simone	Mathématiques
MM.	MARTINOT-LAGARDE André	Mécanique des Fluides
	MENNESSIER Guy	Géologie C.S.U. AMIENS
	MONTARIOL Frédéric	Chimie Minérale Appliquée
	MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
	MORIAMEZ Michel	Physique
	MOUVIER Gérard	Chimie SAINT-QUENTIN
	PARREAU Michel	Mathématiques
	PEREZ Jean-Pierre	Physique
	PHAM MAU QUAN	Mathématiques
	POUZET Pierre	Calcul Numérique
	PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
	SAVARD Jean	Chimie Générale
	SCHALLER François	Zoologie
	SCHILTZ René	Physique
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
MM.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
	TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
	VAZART Bernard	Botanique AMIENS
	VIVIER Emile	Zoologie
	WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

MAITRES DE CONFERENCES.

MM.	ATTEIA Marc	Calcul Numérique
Mme	BADIER Simone	Physique C.S.U. AMIENS
Mlle	BASTIANI Andrée	Mathématiques C.S.U. AMIENS
MM.	BELLET Jean	Physique
	BENABOU Jean	Mathématiques
	BILLARD Jean	Physique
	BOILLET Pierre	Physique
	BUI TRONG LIEU	Mathématiques
	CHERRUAULT Yves	Mathématiques
	CHEVALIER Alfred	Mathématiques C.S.U. AMIENS

MM. DERCOURT Jean-Michel	Géologie et Minéralogie
DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
Mme DIXMIER Suzanne	Mathématiques AMIENS
MM. DOUCET Jean-Pierre	Chimie C.S.U. AMIENS
Mme DRAN Raymonde	Chimie Appliquée et de la Houille
MM. DUQUESNOY Alain	Chimie AMIENS
GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
GUILBAULT Pierre	Physiologie Animale
GUILLAUME Jean	Botanique
HANGAN Théodor (Associé)	Mathématiques
HENRY Lucien	Physique AMIENS
HERZ Jean-Claude	Calcul Numérique
HEYMAN Michel	Physique C.S.U. AMIENS
HUARD DE LA MARRE Pierre	Calcul Numérique
JOLY Robert	Zoologie C.S.U. AMIENS
LABLACHE-COMBIER Alain	Chimie Générale
LACOSTE Louis	Botanique
LAMBERT Gérard	Physique SAINT-QUENTIN
LANDAIS Jean	Chimie Organique
LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme LEHMANN Josiane	Mathématiques
MM. LOUCHEUX Claude	Chimie Physique
MAES Serge	Physique
METTETAL Christian	Zoologie AMIENS
MONTEL Marc	Physique C.S.U. VALENCIENNES
NGUYEN PHONG CHAU	Mathématiques SAINT-QUENTIN
PANET Marius	Electromécanique
PARSY Fernand	Mathématiques Appliquées
RACSY Ladislas	Physique C.S.U. VALENCIENNES
ROBERT François	Mathématiques Appliquées
SAADA Georges	Physique
SEGARD Emile	Chimie Biologique
TUDO Joseph	Chimie Minérale Appliquée C.S.U. AMIENS
VAILLANT Jean	Mathématiques
VIDAL Pierre	Physique Industrielle
Mme ZINN-JUSTIN Nicole	Mathématiques

A mon Maître

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 ma Fille

Témoignage d'affection.

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire ont été effectués 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. Ses conseils éclairés et ses encouragements nous ont aidé à surmonter toutes les difficultés. Nous lui exprimons notre immense gratitude et l'assurons de nos sentiments respectueusement dévoués.

Nous adressons à Monsieur le Professeur MARION nos respectueux remerciements pour avoir accepté de parrainer nos recherches auprès du C.N.R.S. Il nous fait aujourd'hui l'honneur de faire partie de notre Jury, nous le prions de trouver ici l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous tenons à assurer Monsieur le Professeur TUDO de notre profonde gratitude pour la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée et pour les conseils qu'il nous a prodigués tout au long de notre travail. L'intérêt constant qu'il nous a manifesté a grandement aidé à la réalisation de cette thèse.

Mademoiselle OLIVIER a réalisé l'impression de ce mémoire avec soin et diligence. Qu'elle en soit vivement remerciée.

Tous mes camarades ainsi que le personnel du Laboratoire trouveront ici mention du plaisir que j'ai eu à travailler parmi eux.

Une partie des recherches effectuées au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille est orientée vers l'étude de l'évolution de divers sulfates en atmosphère de sulfure d'hydrogène.

De l'ensemble des résultats déjà obtenus, il s'avère que le gaz sulfhydrique agit le plus souvent selon deux mécanismes. La température de décomposition du sulfate peut être considérablement abaissée. Il se forme alors un oxyde très réactif qui se sulfure ultérieurement ; c'est le cas du sulfate d'uranyle qui conduit à UO_{2+x} puis UOS (1). Au contraire, pour d'autres sulfates, il se forme directement un sulfure : le sulfate chromique donne Cr_2S_3 (2), le sulfate de vanadyle donne VS_4 (3).

Ce travail se rapporte plus précisément à l'étude de l'action du gaz sulfhydrique sur le sulfate de titanyle anhydre puis sur le sulfate de titane trivalent. Il se forme l'oxyde TiO_2 qui se sulfure dès $650^\circ C$ en donnant la phase TiS_2 . Cette phase très réactive a permis d'obtenir des composés très intéressants comme TiS_3 et un sulfure $TiS_{1,33}$ de basse température.

Cette étude précise d'autre part l'action de l'oxygène, de l'hydrogène, en fonction de la température, sur les composés de départ : ces réactions n'avaient jamais été décrites de façon détaillée.

Nous avons mis au point une méthode commode de préparation des sulfates anhydre et hydraté du titane trivalent.

Toutes ces réactions sont du type solide-gaz. Il a été fait appel aux trois techniques fondamentales que sont la thermogravimétrie, l'analyse thermique différentielle et la radiocristallographie.

L'analyse chimique a permis de doser les éléments rencontrés, notamment Ti et S.

Ce travail est exposé suivant l'ordre ci-dessous.

- CHAPITRE I Techniques expérimentales et Méthodes analytiques.
- CHAPITRE II Préparation et étude du sulfate de titanyle anhydre.
- CHAPITRE III Action du sulfure d'hydrogène sur le sulfate de titanyle anhydre :
- Préparation de la phase TiS_2
 - Réduction par l'hydrogène. Sulfures inférieurs.
 - Oxydation des différents sulfures.
- CHAPITRE IV Sur la phase TiS_3 .
- CHAPITRE V Le sulfate acide $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$, H_2SO_4 , $5 \text{H}_2\text{O}$.
- Etude du sulfate acide violet
 - Action de l'hydrogène sur le sulfate violet.
 - Le sulfate neutre $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$.
 - Action de l'oxygène, de l'hydrogène et du sulfure d'hydrogène.

C H A P I T R E I

T E C H N I Q U E S E X P E R I M E N T A L E S

E T

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

Les trois phénomènes fondamentaux étudiés, à savoir : sulfuration, oxydation, réduction se traduisent d'abord par des variations de poids de l'échantillon. La thermogravimétrie est donc la technique expérimentale de base.

Ses renseignements sont complétés par l'analyse thermique différentielle qui précise les températures de réaction ou décèle les phénomènes non signalés par les courbes thermopondérales.

L'examen des clichés de diffraction X permet d'identifier et de délimiter toutes les phases rencontrées.

La composition est déterminée par analyse chimique.

Enfin, les mesures de tension de vapeur ont été utiles dans la détermination des hydrates du sulfate de titane trivalent.

T E C H N I Q U E S E X P E R I M E N T A L E S

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.

Avant de décrire les différents types de balances utilisées, il est nécessaire de rappeler brièvement l'influence des facteurs susceptibles de modifier l'allure des courbes.

Les creusets employés sont larges et cylindriques et permettent d'utiliser des quantités relativement importantes de produit sur une faible épaisseur. La substance est broyée au mortier d'agate. Elle est réduite en grains très fins qui assurent un meilleur contact avec le gaz réactionnel.

Un chauffage relativement lent et linéaire est nécessaire pour que l'expérience se déroule dans des conditions voisines de l'équilibre, ce qui se traduit par une meilleure définition du phénomène ; la programmation du chauffage se situe entre 50° ou 85° heure.

Plusieurs types de balance ont été employés en fonction des conditions expérimentales.

La thermobalance ADAMEL à enregistrement graphique est utilisée pour l'étude des oxydations.

La balance ADAMEL Th 59 a permis des études sous atmosphère contrôlée jusque 1500°C.

Un montage adapté à une balance type UGINE-EYRAUD a rendu possible les manipulations sous vide ou sous courant de gaz non corrosif. La figure (1) donne

le schéma de cette installation. Pour les manipulations sous vide, une pompe à palettes à deux étages est reliée à l'enceinte réactionnelle. Une jauge PYROVAC donne la valeur de la pression atteinte. Des pressions de l'ordre de 10^{-3} millimètre de mercure peuvent être couramment réalisées. La pompe sert aussi à purger la balance pour son utilisation sous hydrogène. Ce gaz est d'abord désoxygéné sur une colonne de cuivre activé, puis séché sur chlorure de calcium et anhydride phosphorique. Dans le tube de silice, l'hydrogène est envoyé de bas en haut pour éviter les courants de convection qui peuvent altérer la régularité de la courbe.

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

Cette technique, si simple en apparence, se heurte à plusieurs difficultés.

Un programme de chauffage trop rapide donne un pic bien net mais décalé vers les températures élevées. Pour des programmes trop lents, au contraire, la courbe est écrasée et les phénomènes sont pratiquement invisibles. Un compromis est alors nécessaire.

L'échantillon et le produit de référence doivent avoir le même comportement thermique, les quantités seront choisies dans le rapport inverse de leur chaleur spécifique.

La tête de mesure, réalisée au laboratoire, est représentée sur la figure (2).

L'alumine calcinée à 1300°C sert d'élément de référence.

ETUDE STATIQUE.

La thermogravimétrie définit la filiation des réactions en fonction de la température. Les conditions une fois bien connues, chaque expérience peut être répétée sur de grandes quantités de substance à l'intérieur d'un tube de silice chauffé à la température désirée. Ce tube est relié à une pompe à palettes à deux étages pour les études sous vide.

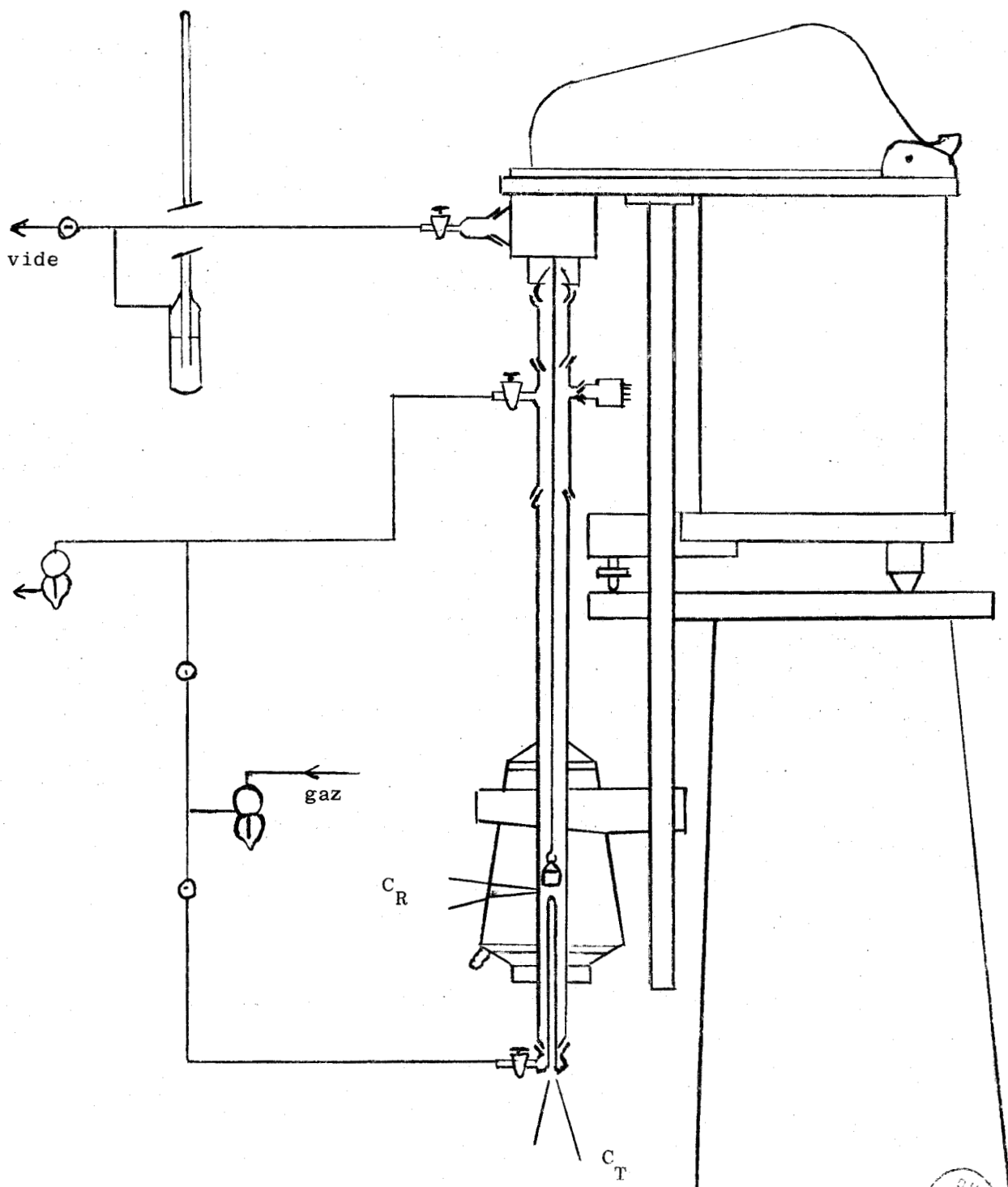
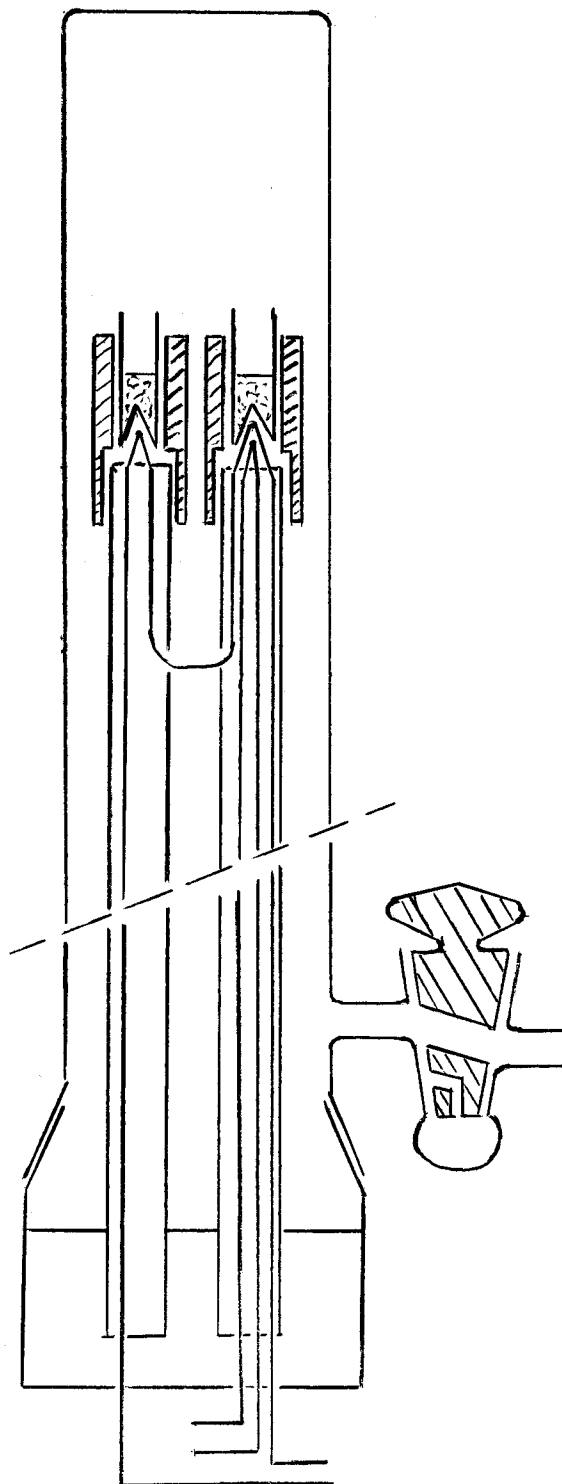


Figure 1

Thermobalance UGINE-EYRAUD - Schéma du montage.

BUS
LILLE



BUS
LILLE

Fig. 2 - A.T.D. : cellule de mesure.

28 µ

La figure (3) donne le montage dans le cas d'expériences en atmosphère contrôlée. Le premier schéma montre le circuit en état de marche. Le second indique la façon de procéder. Quand les robinets R_2 et R_3 sont fermés, le gaz sort vers l'extérieur. Le vide est établi dans le tube par le robinet R_4 . La pression est contrôlée grâce à un manomètre à mercure. Une fois le tube vide, R_5 et R_1 sont fermés, R_2 est ouvert lentement. L'opération est renouvelée trois fois. Puis R_4 est fermé. Le tube est introduit dans le four amené à la température choisie, puis relié au circuit de sortie des gaz. R_1 est fermé, R_2 R_4 R_5 sont ouverts.

DIFFRACTION X.

Le générateur SIEMENS utilisé alimente un tube scellé à anticathode de cuivre.

Les diagrammes de poudre sont obtenus à l'aide d'une chambre GUINIER (NONIUS).

Les clichés de diffraction X des composés hygroscopiques ou très oxydables sont réalisés par la méthode DEBYE-SCHERRER classique. L'échantillon est scellé sous vide ou sous hydrogène dans une aiguille en verre de Lindemann. Ce capillaire est placé au centre d'une chambre SIEMENS de grand diamètre.

MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR.

Cette mesure est utile dans la détermination des hydrates du sulfate de titane trivalent.

L'appareil, déjà décrit(4), comporte un ballon contenant l'hydrate. Il est surmonté d'un manomètre à mercure. Un système de robinets fait correspondre les diverses parties et permet de faire le vide. Le tout est placé dans une enceinte thermorégulée. Les hauteurs de mercure sont mesurées au cathétomètre au 1/20 de millimètre, après un temps de vingt quatre heures nécessaire à l'établissement de l'équilibre.

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

Les composés rencontrés ne contiennent que les trois éléments : titane, oxygène, soufre, auxquels viennent s'ajouter des molécules d'eau dans le cas des hydrates.

Pour déterminer la composition exacte de chacun des produits étudiés, le titane, le soufre, les ions SO_4^{2-} sont dosés directement. L'oxygène et l'eau sont obtenus par différence.

DOSAGE DU TITANE.

Les méthodes de dosage du titane sont très nombreuses. La gravimétrie est à notre avis la plus simple et la plus sûre. En effet, la calcination à 1000°C de tous les composés à analyser conduit à l'oxyde TiO_2 . Connaissant la valeur du rapport Ti/TiO_2 , égale à 0,600, la quantité de titane se déduit immédiatement du poids d'oxyde obtenu.

Cette méthode permet également de doser le titane total dans les composés contenant du titane trivalent.

La détermination du Ti^{3+} est basée sur la réaction d'oxydo-réduction :

$$\text{Ti}^{3+} + \text{Fe}^{3+} \rightleftharpoons \text{Ti}^{4+} + \text{Fe}^{2+}$$

La prise d'essai est versée dans un excès de sel ferrique en solution chlorhydrique, sulfurique et phosphorique. Le fer II formé est dosé par une solution titrée de bichromate de potassium en présence de diphénylamine sulfonate de baryum en solution à 0,2 % environ.

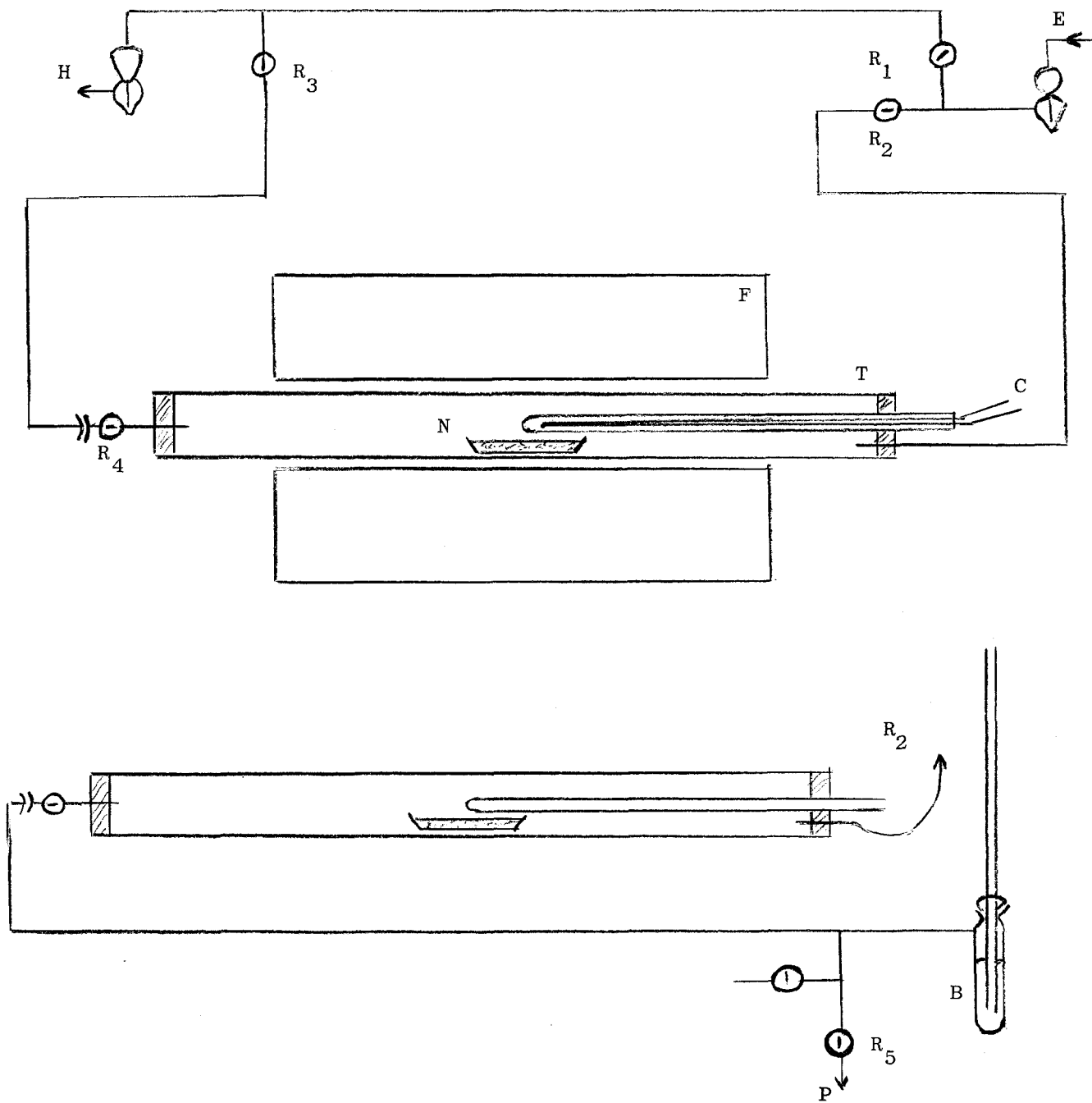


Fig. 3 - Etude statique. Schéma de l'appareil.

R₁ à R₅ : robinets

F : fours

T : tube laboratoire

E : entrée des gaz

H : hotte

N : nacelle

C : thermocouple

B : baromètre à mercure

P : pompe à palettes

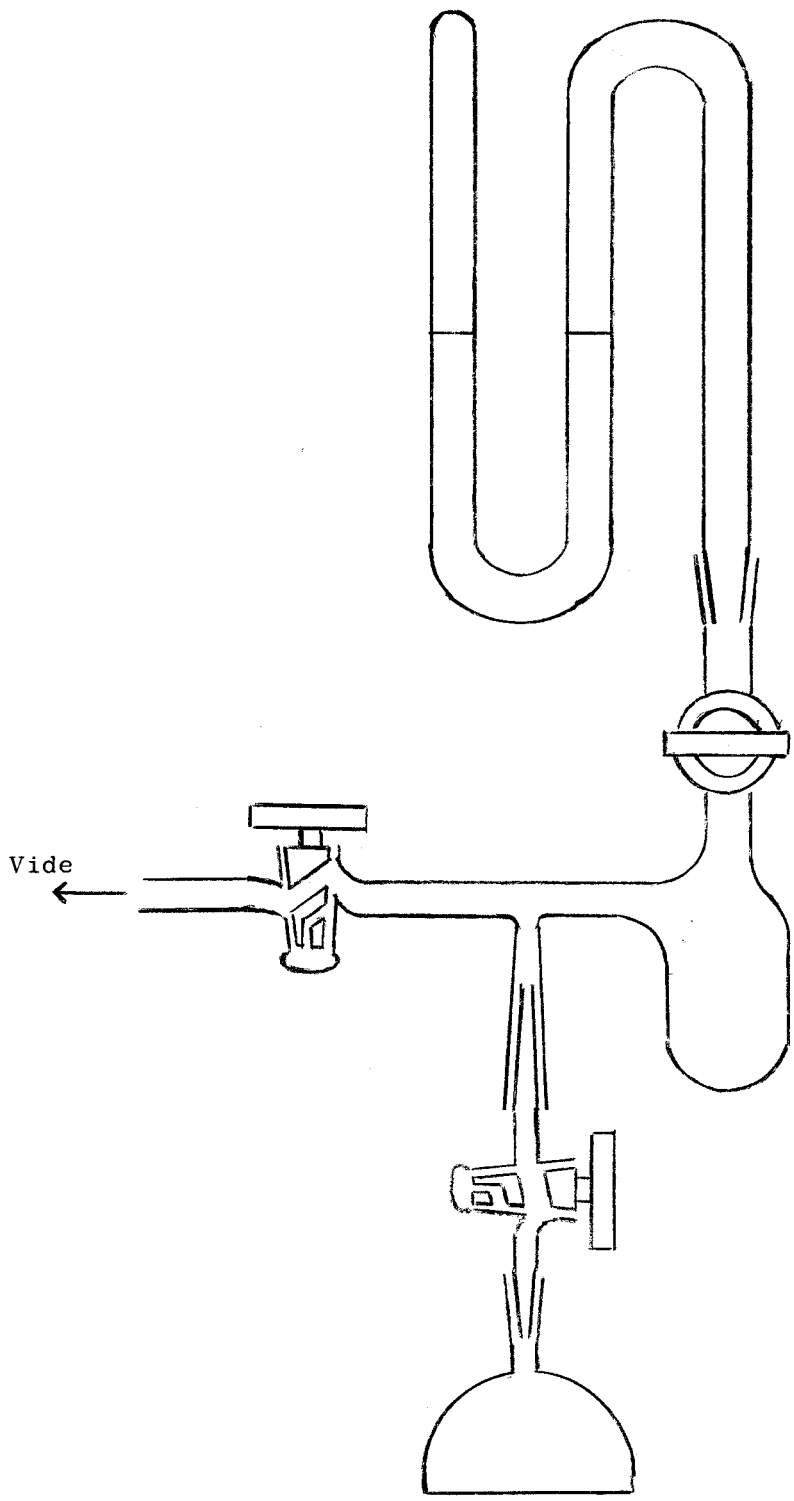


Figure 4.



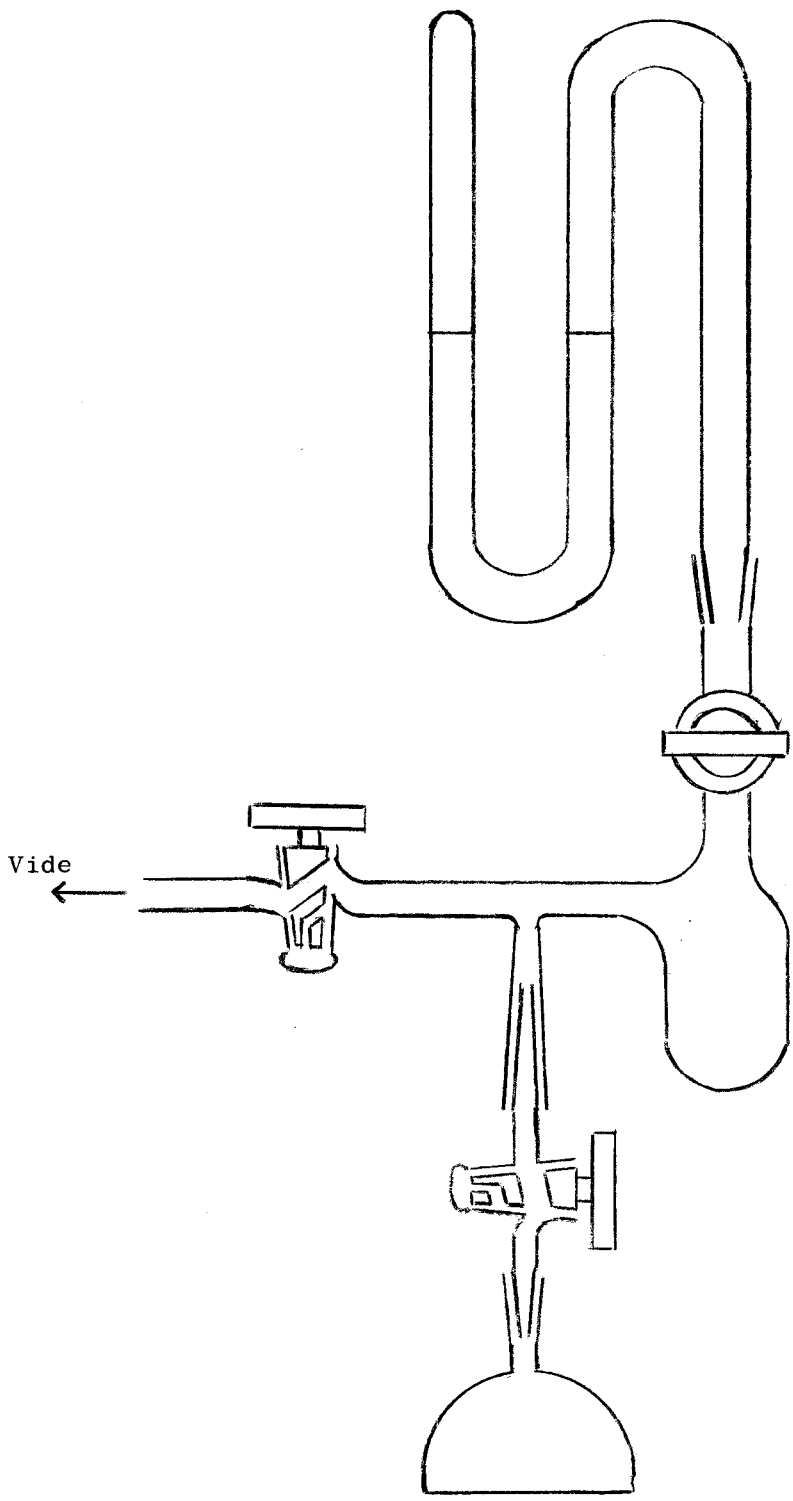


Figure 4.

BUS
LILLE

A un Fe^{2+} correspond un Ti^{3+} : avec une solution de bichromate N/10
1 cm³ de solution correspond à 0,00479 g. de titane III.

DOSAGE DU SOUFRE OU DU GROUPEMENT SO_4^{2-}

Les sels de titane trivalent sont tous solubles en milieu légèrement acide. Les ions SO_4^{2-} sont dosés par précipitation à l'état de sulfate de baryum, filtration et calcination à 800°C.

Cette méthode ne peut être utilisée dans le cas du sulfate de titanyle, des phénomènes d'hydrolyse complexes conduisant à la formation de nombreux sels basiques insolubles. Nous avons employé un grillage oxydant. A 950°C, un courant d'oxygène entraîne le gaz sulfureux formé par la décomposition du sulfate. L'anhydride sulfureux est entraîné dans une solution titrée d'iode et est oxydé à l'état de SO_4^{2-} . Il suffit ensuite de doser l'iode en excès.

Le dosage du soufre dans les sulfures peut se faire de plusieurs manières. La première est une fusion oxydante en présence de nitrate de potassium et de carbonate de sodium. Mais cette réaction est très brutale et il y a des risques de perte. La seconde est l'attaque par le peroxyde de sodium. Dans ce cas, une inflammation spontanée diminue bien souvent la précision des résultats.

La méthode utilisée consiste à attaquer le sulfure par le mélange acide nitrique fumant et brome, ce qui permet une oxydation complète à l'état de sulfate après un contact d'une douzaine d'heures environ. L'excès de brome est chassé par chauffage. L'acide nitrique est déplacé par l'acide chlorhydrique à l'ébullition. Le dosage se termine par la précipitation du sulfate de baryum qui est pesé après calcination à 800°C. Il faut cependant éviter une évaporation à sec, qui entraîne toujours une destruction partielle du sulfate formé.

C H A P I T R E I I

P R E P A R A T I O N E T E T U D E

D U

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

Le système $\text{TiO}_2 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$ comporte de nombreuses phases solides. Beaucoup de publications, dont certaines très anciennes, font ressortir l'existence de deux composés principaux : le sulfate de titane normal $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ et le sulfate de titanyle TiOSO_4 .

L'existence du sulfate neutre $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ a été très longtemps controversée. Dès 1829, GLATZEL (5) aurait obtenu l'hydrate $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ par oxydation du sulfate de titane trivalent par l'acide nitrique.

LUTSCHINSKY (6) en étudiant l'action de l'anhydride sulfurique sur le tétrachlorure de titane TiCl_4 n'a pu isoler que des composés du type $\text{Cl}_2\text{Ti}(\text{OSO}_2\text{Cl})_2$.

HAYECK et ENGELBRECHT (7) reprennent ce travail : ils font barbotter l'anhydride sulfurique dans une solution de TiCl_4 dans le chlorure de sulfuryle SO_2Cl_2 . Cette solution est ensuite portée à ébullition sous un réfrigérant à reflux. Au bout de douze heures il précipite une poudre blanche qui est lavée et séchée sous vide pendant plusieurs jours. La réaction peut s'écrire :



Plus récemment, CHUCKLANTCHEV (8) étudie ses propriétés. C'est un composé très instable, la moindre trace d'eau l'hydrolyse pour donner le sulfate de titanyle plus ou moins hydraté. Par chauffage, il se transforme dès 150° en sulfate de titanyle anhydre, puis au-dessus de 450° en oxyde TiO_2 anatase.

Nous avons utilisé la méthode de CHUCKLANTCHEV pour essayer de préparer ce sulfate de titane. Malheureusement, le composé que nous avons obtenu contenait toujours un excès de chlorure de sulfuryle et n'a jamais pu être stabilisé.

Le fait que $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ évolue toujours très rapidement en sulfate de titanyle TiOSO_4 nous a amené à traiter directement ce composé beaucoup mieux connu et plus facile à isoler pur.

MERZ (9), dès 1866, signale le sulfate basique qu'il isole en étudiant la solubilité de l'oxyde TiO_2 dans l'acide sulfurique. Tous les travaux rencontrés sur ce sujet définissent d'ailleurs les conditions de dissolution ou de précipitation de l'oxyde dans l'acide sulfurique, car de ces conditions dépendent en particulier les propriétés de TiO_2 en tant que pigment industriel.

En 1901, ROSENHEIM et SCHUTTE (10) préparent l'hydrate $TiOSO_4 \cdot 5 H_2O$ par ébullition à reflux d'une solution d'hydroxyde de titane dans l'acide sulfurique concentré.

MEYER et NEISSMEN (11) effectuent la même manipulation dans une capsule de platine chauffée à $130^\circ - 140^\circ$ au bain de sable. Par évaporation sous vide, il se forme un solide intermédiaire dont l'analyse donne un rapport Ti/SO_4^- égal à 1/2,13 ou 1/2,15 qui semble correspondre à celui de $Ti(SO_4)_2$. Mais le séchage de cette poudre blanche jusqu'à poids constant conduit au sulfate $TiOSO_4$.

LIGORIO et WORK (12) puis surtout HIXON et ses collaborateurs (13), (14) ont été les premiers à étudier quantitativement la solubilité de l'oxyde de titane dans H_2SO_4 .

Outre le sulfate de titanyle anhydre, trois hydrates ont été recensés : $TiOSO_4 \cdot 5 H_2O$; $TiOSO_4 \cdot 2 H_2O$ et l'hydrate à une molécule d'eau.

Tout dernièrement, HANRAHAN (15) a précisé les préparations. L'hydrate $TiOSO_4 \cdot 1 H_2O$ est obtenu par ébullition d'une solution contenant entre 3,5 et 12,5 % en oxyde TiO_2 et 61 % en acide H_2SO_4 à 145° sous la pression atmosphérique. L'hydrate à $2 H_2O$ précipite lors de l'ébullition de solutions contenant jusqu'à 15 % en oxyde et 50 % en H_2SO_4 à $120^\circ - 130^\circ$. Le précipité est lavé à l'éthanol, puis séché sous vide à 110° .

Avant d'aborder l'action de H_2S sur $TiOSO_4$, il a paru intéressant de reprendre l'étude des principales propriétés pour lesquelles nous n'avons trouvé aucune étude systématique, notamment en ce qui concerne l'action de l'oxygène et de l'hydrogène.

PREPARATION DU SULFATE DE TITANYLE ANHYDRE.

L'addition lente de tétrachlorure de titane à une solution légèrement acide précipite l'hydroxyde qui est filtré sur büchner, longuement lavé à l'eau, puis dissous dans l'acide sulfurique concentré. Cette solution est diluée par l'eau jusqu'à contenir environ 10 % en volume de H_2SO_4 . La précipitation de l'hydroxyde de titane est recommencée deux fois dans ces mêmes conditions. Il est alors dissous dans l'acide sulfurique à 50 % en poids. La solution, constamment agitée, est amenée à son point d'ébullition. Au bout de quelques heures, elle jaunit puis un précipité de plus en plus dense apparaît. Après refroidissement ce précipité, filtré, lavé à l'éthanol est séché à 110° . Le composé blanc obtenu est le dihydrate $TiOSO_4 \cdot 2 H_2O$ comme le confirment l'analyse chimique et le cliché de diffraction X donné en particulier par KUBO et KATO (16).

	% trouvé	% théorique
Ti	24,5	24,5
SO_4	49,15	49
H_2O (par diff.)	18,25	18,35

Le tableau I donne le spectre de rayons X.

L'analyse thermogravimétrique montre que par chauffage de ce dihydrate, il y a élimination de l'eau à partir de 240° pour donner le sulfate de titanyle anhydre. Ceci confirme les travaux de HANRAHAN(15). Ce sulfate obtenu pur à 300° est stable jusqu'à 600° .

L'analyse chimique est en très bon accord avec les résultats attendus :

	% trouvé	% théorique
Ti	29,65	30,00
SO_4	60,50	60,00
O	9,85	10,00

Le tableau II donne le spectre de rayons X.

Tableau I

Diagramme de diffraction X de $\text{TiOSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$.

4θ mes.	d_0 Å mes.	d_0 Å (ASTM)	I/I ₀
21,20	8,34	8,35	FF
21,50	8,22	8,20	FF
37,00	4,79	4,79	mf
37,87	4,68	4,69	mf
42,68	4,16	4,16	ff
50,83	3,50	3,50	ff
54,30	3,28	3,28	f
56,80	3,14	3,14	f
57,35	3,10	3,11	f
58,28	3,05	3,06	f
74,45	2,411	2,413	f
75,05	2,395	2,391	f
77,20	2,320	2,328	f

ACTION DE L'OXYGENE.

La figure (5) donne l'allure des courbes thermopondérales et d'analyse thermique différentielle obtenues pour un programme de chauffage de 100° par heure. Les courbes tracées pour des vitesses de 50°/h, 150°/h et 300°/h sont tout à fait identiques : l'influence du programme de chauffage sur la réaction est donc peu importante. La décomposition endothermique débute vers 600° et conduit à l'oxyde TiO_2 , comme le montre le cliché de diffraction X effectué à ce stade. La réaction s'écrit simplement :



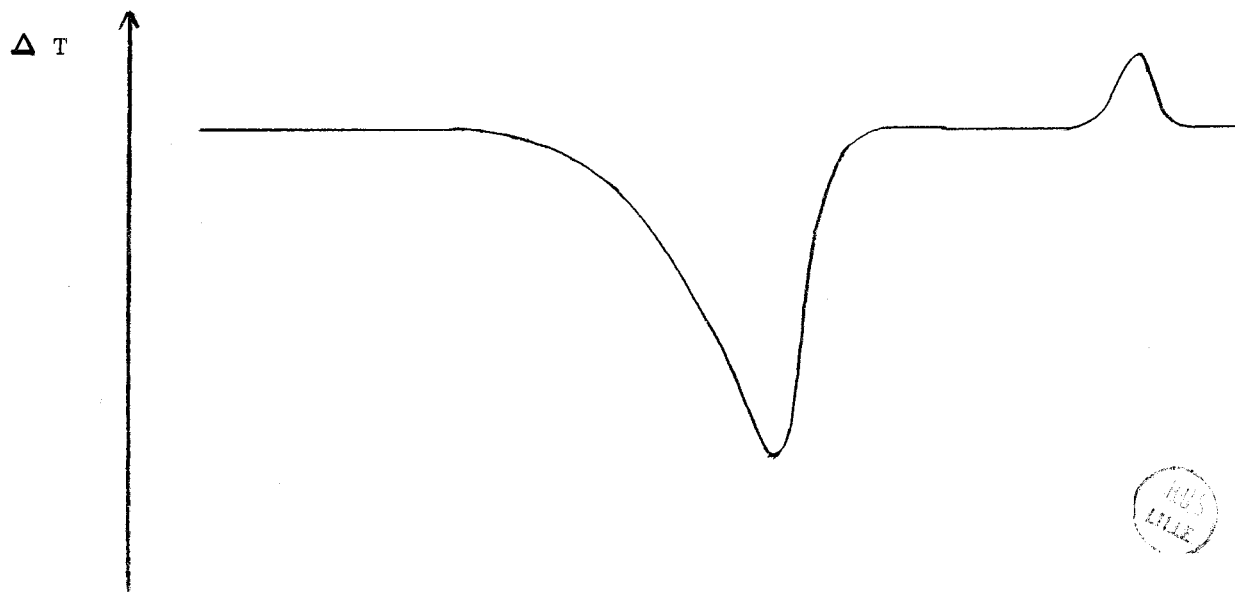
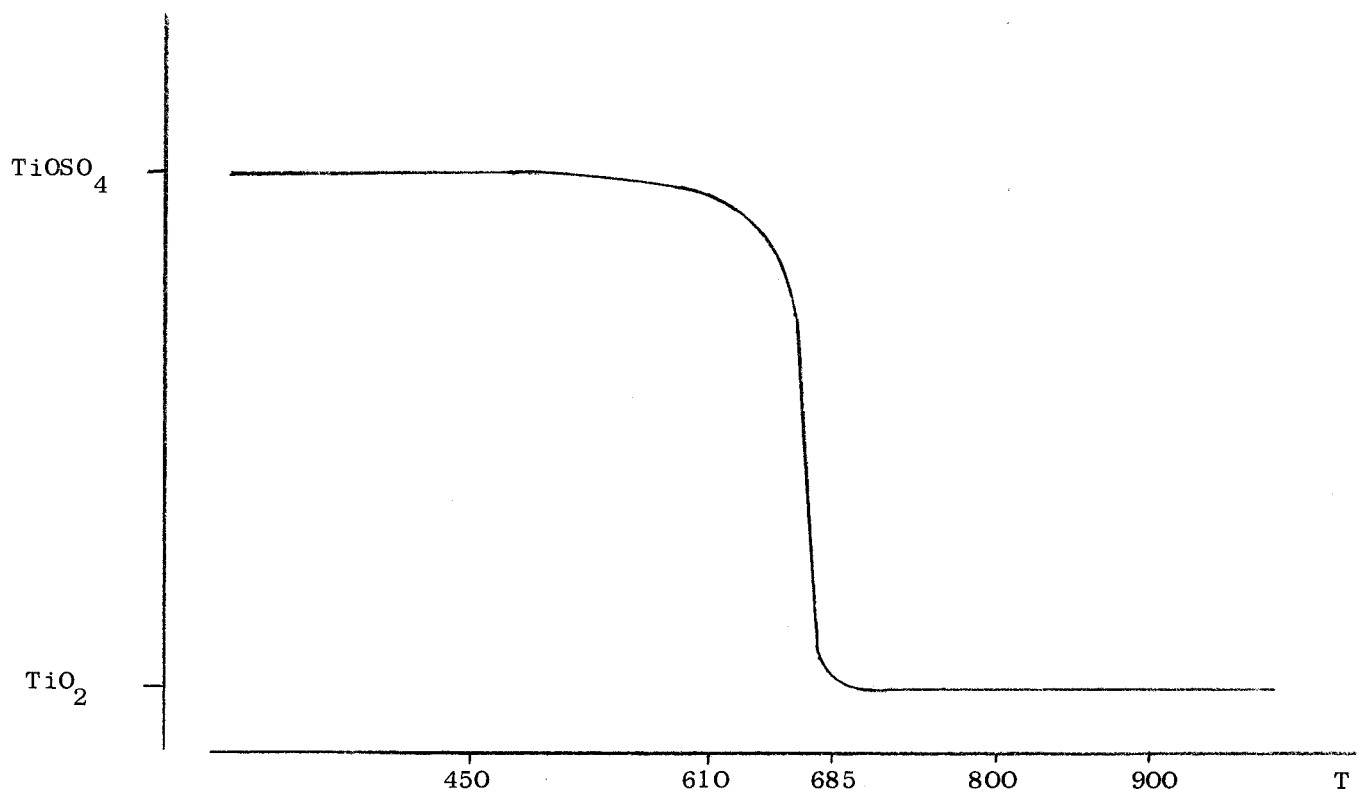


Figure 5.

Tableau II

Diagramme de diffraction X du sulfate de titanyle anhydre.

4θ mes.	d \AA mes.	d_0 \AA (ASTM)	I/I_0
32,30	5,84	5,91	f
36,31	4,88	4,91	ff
42,68	4,16	4,16	mf
47,03	3,78	3,78	F
50,27	3,54	3,59	FF
56,35	3,17	3,18	F
60,33	2,96	2,92	F
66,30	2,73	2,72	ff
67,85	2,64	2,64	ff
70,30	2,55	2,53	mf
71,19	2,52	2,51	ff
73,61	2,44	2,459	f
78,26	2,30	2,287	f
81,95	2,20	2,225	f
84,38	2,14	2,13	f
86,07	2,10	2,11	ff
87,38	2,07	2,074	ff
92,07	1,97	1,964	mF
96,75	1,88	1,879	F
97,85	1,86	1,849	f
100,76	1,81	1,816	ff

Le second phénomène exothermique, mis en évidence par la courbe d'analyse thermique différentielle, est la transition allotropique anatase-rutile, à 910° .

Les tableaux III et IV donnent pour chacune des deux formes la position et les indices des raies des clichés obtenus, comparativement à ceux des fiches A.S.T.M.

Nous rencontrerons l'oxyde TiO_2 sous l'une ou l'autre de ses formes tout au long de ce travail (pyrolyse des sulfates, des sulfures, action du sulfure

d'hydrogène sur le sulfate de titanyle). Les conditions expérimentales dans lesquelles il se forme jouent un très grand rôle dans son comportement et sa réactivité. Dans son état normal d'équilibre, le dioxyde est sous forme rutile, qui est quadratique. Il existe deux autres formes : la brookite et l'anatase. Par voie sèche, si on élève la température, la filiation régulière est toujours la même : anatase aux basses températures, puis rutile au-dessus de 910°. La brookite serait une phase intermédiaire au domaine de stabilité très étroit. Nous n'avons jamais pu la mettre en évidence.

TiO₂, très stable chimiquement, peut se comparer à la silice ou à l'alumine. Seuls l'acide sulfurique très concentré et l'acide fluorhydrique l'attaquent à chaud. Sa transformation en sulfate ou en halogénure nécessite des températures très élevées et la présence d'un agent réducteur.

Tableau III

Diagramme de diffraction de l'oxyde TiO₂ anatase.

4 θ mes.	d _o Å mes	d _o Å théor.	I/I _o	h k l
50,61	3,51	3,51	100	1 0 1
73,92	2,43	2,425	10	1 0 3
75,80	2,37	2,379	20	0 0 4
77,10	2,33	2,336	10	1 1 2
96,25	1,89	1,89	30	2 0 0
107,80	1,699	1,699	20	1 0 5
110,65	1,665	1,665	25	2 1 1
124,10	1,494	1,49	5	2 1 3
125,45	1,46	1,475	15	2 0 4
137,13	1,366	1,366	5	1 1 6

Tableau IV

Diagramme de diffraction X de l'oxyde TiO_2 rutil.

4θ mes.	$d_{\text{Å}}$ mes.	$d_{\text{Å}}$ théor.	I/I_0	h k l
55	3,24	3,245	100	1 1 0
72	2,492	2,484	40	1 0 1
78,4	2,296	2,297	10	2 0 0
82,4	2,180	2,188	20	1 1 1
88	2,056	2,054	50	2 1 0
108,6	1,688	1,687	20	2 1 1
113	1,627	1,624	10	2 2 0
125,5	1,479	1,480	5	0 0 2
128	1,453	1,453	15	3 1 0
138	1,359	1,360	10	3 0 1
139,5	1,347	1,347	10	1 1 2

ACTION DE L'HYDROGENE.

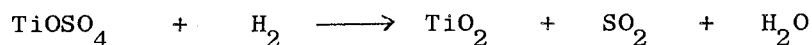
La réaction est suivie par analyse thermogravimétrique à l'aide de la balance UGINE-EYRAUD. L'hydrogène est désoxygéné par passage sur une colonne de cuivre activé, puis séché sur chlorure de calcium et anhydride phosphorique.

La courbe A reproduite sur la figure 6 est tracée pour une montée en température de 120° par heure.

La réaction s'effectue très lentement à partir de 250° . A 450° , il y a décomposition brutale. Le composé final est atteint à 550° .

La perte de poids correspond à la formation de l'oxyde TiO_2 . A 550° , le diagramme de diffraction X montre que cet oxyde est sous forme anatase et très mal cristallisé. Sa structure se réorganise entre 650° et 900° . Au-dessus de cette température, il y a passage à la forme rutil.

La réaction de décomposition s'écrit :



La thermobalance ADAMEL permet de poursuivre l'expérience jusqu'à 1400°. Nous n'avons jamais constaté sous hydrogène la formation de composé du type TiO_{2-x} dû au début de la réduction de l'oxyde qui apparaît donc comme très stable.

DECOMPOSITION SOUS VIDE DYNAMIQUE.

Le vide, établi par une pompe à palettes à deux étages reliée au tube laboratoire par l'intermédiaire d'un piège à azote liquide, est mesuré par une jauge raccordée à un appareil Pyrovac qui permet de mesurer les pressions comprises entre 2 millimètres de mercure et 10^{-4} millimètre de mercure.

La figure 6, courbe B, donne l'allure de la courbe obtenue pour un vide de $5 \cdot 10^{-3}$ millimètre de mercure.

Comme dans le cas de l'oxydation ou de la réduction, le sulfate de titane se décompose en oxyde TiO_2 . La réaction débute à 300° et s'accélère à 550°. La perte de poids correspond à la formation de l'oxyde, cependant il faut attendre 700° pour que le résidu présente le spectre de diffraction X de l'anatase. Au-dessous de cette température, l'oxyde est amorphe.

D'après la courbe d'analyse thermique différentielle, la décomposition est endothermique. Le pic exothermique vers 910° correspond évidemment à la transition anatase-rutile.

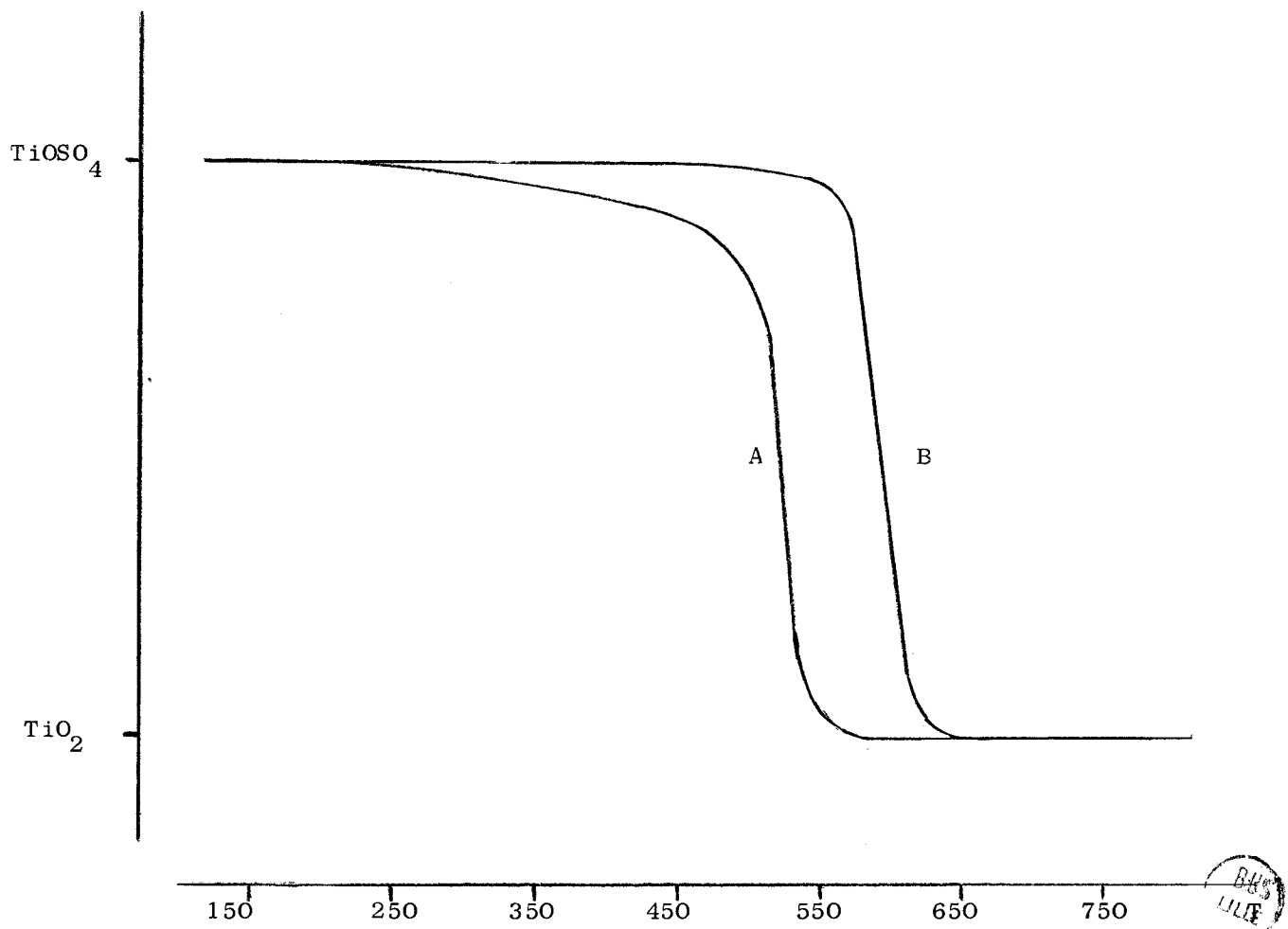


Figure 6.

C H A P I T R E I I I

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

S U R L E S U L F A T E D E T I T A N Y L E A N H Y D R E :

TiS_2 E T L E S S U L F U R E S I N F E R I E U R S

Dans le cadre de l'action du sulfure d'hydrogène sur les sulfates, les travaux effectués au laboratoire ont montré que H_2S se comporte soit comme réducteur (1), (3) ou comme sulfurant, soit à la fois comme réducteur et sulfurant.

C'est ainsi qu'à partir du sulfate de chrome est obtenu Cr_2S_3 , que le sulfate de vanadyle anhydre $VOSO_4$ (3) conduit à VS_4 , que le sulfate d'uranyle anhydre UO_2SO_4 donne dès 550° UOS obtenu seulement à 1000° dans toutes les autres préparations. Les conditions beaucoup plus souples d'obtention de ces sulfures leur confèrent en outre des propriétés nouvelles, surtout une très grande réactivité aux basses températures.

Ceci nous a incité à suivre le comportement du sulfate de titanyle anhydre sous H_2S , aucune étude n'ayant à notre connaissance abordé ce sujet.

Les diverses étapes du mécanisme réactionnel mises en évidence par l'analyse thermogravimétrique sont expliquées ensuite par l'étude des réactions à température constante. De ces isothermes nous avons pu déduire un modèle cinétique de la sulfuration.

Le disulfure TiS_2 obtenu est beaucoup plus réactif que celui préparé à haute température par union directe des éléments en tube de silice scellé sous vide. Cette constatation nous a amené à étudier le système Ti - S dans le domaine de températures compris entre 500° et $800^\circ C$. L'existence d'une phase $TiS_{1,33}$ de basse température décelée par réduction du disulfure réactif par l'hydrogène est ainsi confirmée.

L'action d'un autre agent sulfurant, le sulfure de carbone, conduit à des résultats très voisins.

EXAMEN THERMOGRAVIMETRIQUE.

La courbe thermopondérale obtenue est représentée sur la figure (7).

Le sulfate de titanyle se décompose à partir de 175° (point A) alors que sous hydrogène la réaction ne commence qu'à 450° . Il faut donc remarquer que H_2S facilite énormément la réduction.

Après le palier BC, il y a un gain de poids que va en s'accélégrant (CD). La courbe passe par un maximum peu marqué entre 750° et 800°.

Etude du composé BC :

Le composé obtenu à 350°C a une couleur blanc sale. La perte de poids, très voisine de 50 %, correspond à la décomposition du sulfate en oxyde TiO_2 . A cette température, le diagramme de diffraction X montre que le composé est pratiquement amorphe : les trois raies visibles correspondent cependant aux plus intenses du cliché de TiO_2 anatase. D'ailleurs, la calcination de ce composé sous oxygène conduit à 1000°C à TiO_2 rutilé sans aucune variation de masse.

Entre 350° et 500°, le palier s'explique donc par la formation de l'anatase mal cristallisé.

Etude de la portion CD :

La réaction est arrêtée à des températures croissantes entre 500° et 650°. La poudre obtenue est d'une couleur marron de plus en plus foncée, les clichés de diffraction X toujours très flous s'identifiant cependant avec certitude à celui de l'anatase.

D'autre part, l'analyse chimique met en évidence la présence de soufre en quantité croissante au fur et à mesure que la température s'élève. A 600°, le rapport TiO_2/S atteint 1/0,8.

Pour savoir si le soufre est absorbé sur l'oxyde, ou fixé dans le réseau cristallin, nous avons suivi par analyse thermogravimétrique l'action de l'oxygène sur les divers échantillons. La perte de poids a lieu au-dessus de 500°C et correspond sensiblement à la quantité de soufre présente au départ. Le cliché du produit blanc formé à 550°C est celui de l'anatase parfaitement cristallisé. Il semble donc que le soufre soit fixé dans le réseau cristallin, sinon la perte de poids aurait lieu vers 110° - 120°C. Cette supposition est aussi confirmée par le résultat négatif des essais d'extraction au Soxhlet du soufre par le sulfure de carbone.

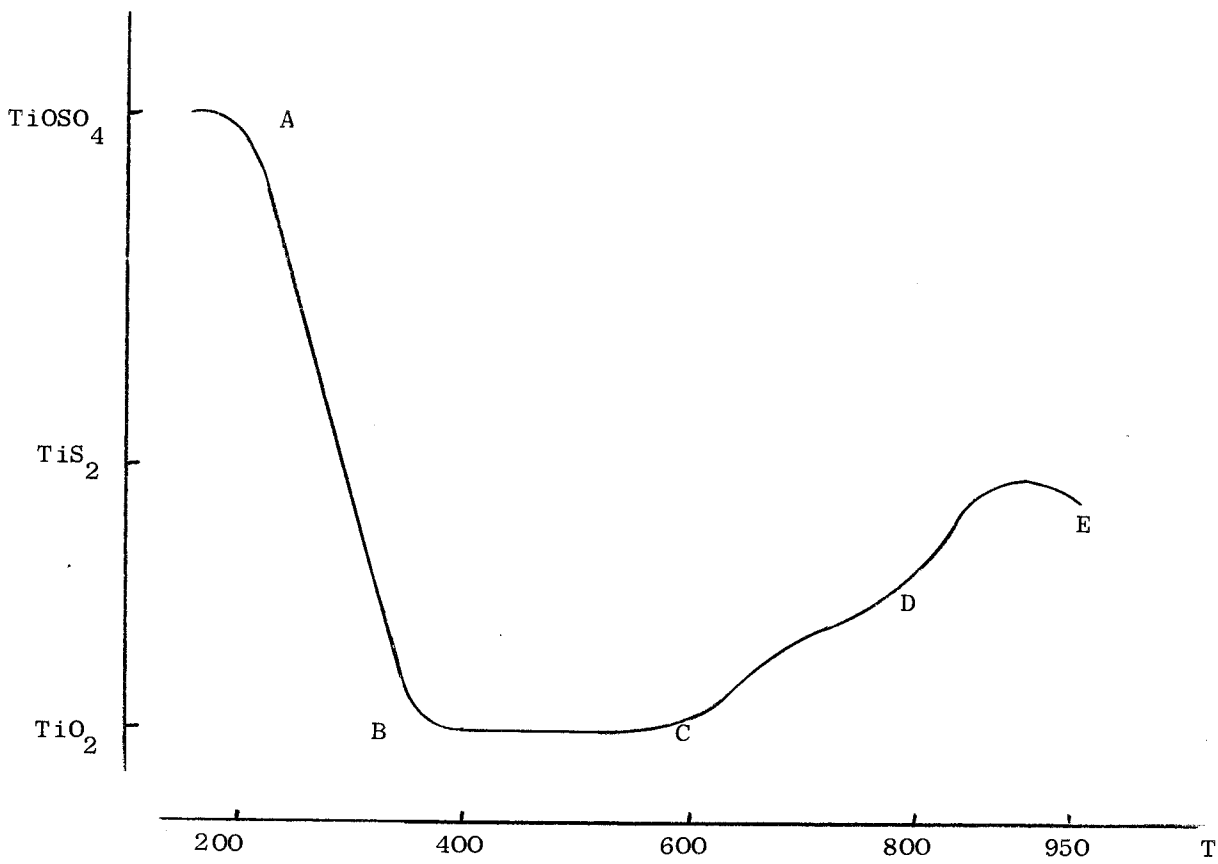


Figure 7.



La décomposition à très basse température du sulfate de titanyle anhydre par le sulfure d'hydrogène donne donc un oxyde mal cristallisé, très divisé et dont la réactivité explique la fixation de soufre dans son réseau cristallin.

Etude du composé isolé en DE :

Au-dessus de 600°C, la poudre vire au gris sombre. Les clichés de diffraction X sont constitués du mélange des raies de TiO₂ anatase et de la phase TiS₂. Au-dessus de 650°C, les raies de TiO₂ disparaissent et l'analyse chimique ne révèle plus que les éléments titane et soufre. A ce stade, tous les composés sont bien cristallisés et présentent le même spectre de diffraction X, qui est celui de la phase disulfure TiS₂ décrite par JEANNIN (17) et de nombreux autres auteurs (18 à 22).

Le tableau V donne, pour la radiation K α du cuivre, l'indexation des raies du cliché obtenu et de celles indiquées par JEANNIN.

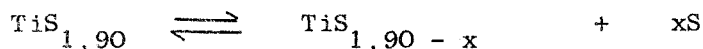
La phase TiS₂ a une maille hexagonale de type CdI₂. Le sulfure stoechiométrique TiS₂ aurait les paramètres suivants :

$$a = 3,4048 \pm 0,0004 \text{ \AA}$$

$$c = 5,6904 \pm 0,0007 \text{ \AA}$$

Le sulfure stoechiométrique n'a jamais pu être obtenu pur par cette méthode. Entre 650°C et 950°C, le rapport S/Ti varie de 1,65 à 1,90, ce maximum étant atteint vers 800°C.

Au-dessus de cette température, la perte de poids s'explique par un équilibre du type



avec x croissant.

Cet équilibre a aussi été signalé par JEANNIN, qui par union directe des éléments en tube de silice scellé sous vide n'a jamais pu arriver à TiS₂, bien qu'obtenant des compositions plus riches que les nôtres.

Ainsi ce premier examen indique que l'action du sulfure d'hydrogène sur le sulfate de titanyle anhydre conduit à une suite de réactions complexes, la

Tableau V :

Diagramme de diffraction X de la phase TiS_2 .

4θ mes.	d_p Å mes.	d_c Å th.	I/I_o	h k l
31,12	5,69	5,69	55	0 0 1
60,55	2,948	2,95	2	1 0 0
62,82	2,846	2,85	2	0 0 2
68,40	2,619	2,621	100	1 0 1
88,25	2,050	2,050	45	1 0 2
95,61	1,90	1,90	2	0 0 3
107,75	1,71	1,705	25	1 1 0
112,80	1,63	1,63	10	1 1 1
115,10	1,60	1,60	15	1 0 3
116	1,474	1,472	1	2 0 0
128,10	1,452	1,471	1	1 1 2
129	1,432	1,427	10	2 0 1
129,15	1,423	1,42	4	0 0 4
144,15	1,31	1,309	8	2 0 2
147,9	1,281	1,283	1	1 0 4
149,7	1,26	1,267	2	1 1 3
165,7	1,164	1,165	5	2 0 3

sulfuration portant plutôt sur l'oxyde TiO_2 anatase. Le disulfure TiS_2 avait déjà été préparé par action de H_2S sur l'oxyde de titane (23) mais à des températures de l'ordre de $1200^\circ C$.

L'abaissement considérable de la température de formation du disulfure est dû au fait que la décomposition du sulfate de titanyle conduit à un oxyde très divisé donc, très réactif. Cet oxyde a la possibilité de fixer du soufre à l'intérieur même de son réseau cristallin. L'action sulfurante de H_2S est ainsi beaucoup plus efficace.

ETUDE A TEMPERATURE CONSTANTE.

L'étude thermogravimétrique a montré que l'action du sulfure d'hydrogène sur le sulfate de titanyle était en quelque sorte double : il y a d'abord réduction par l'hydrogène, avec formation de l'oxyde TiO_2 presque amorphe, puis à partir de $650^\circ C$ sulfuration de cet oxyde très réactif.

Pour préciser nos résultats, nous avons tracé par pesées discontinues les courbes donnant à température constante les variations de masse en fonction du temps. La nacelle contenant le sulfate de titanyle est placée dans l'appareil décrit au chapitre premier. Il faut remarquer qu'avec les nacelles utilisées, la réaction ne s'effectue bien que pour des masses de sulfate au plus égales à une millimole. Pour une quantité plus importante, l'épaisseur devient trop forte pour assurer un bon contact solide-gaz.

Les courbes sont tracées pour les températures de $655^\circ C$ - $705^\circ C$ - $760^\circ C$ - $800^\circ C$ - $850^\circ C$ - $940^\circ C$. La figure (8) montre d'ailleurs des isothermes correspondant à 655° - 750° et 940° . Ces courbes confirment le mécanisme réactionnel déduit des examens thermogravimétriques. $TiOSO_4$ est très rapidement détruit en TiO_2 anatase. La cinétique de la formation de la phase sulfurée TiS_2 dépend surtout de la vitesse de formation du composé ($TiO_2 + S$) qui varie beaucoup en raison inverse de la température, au point de disparaître pour les températures les plus élevées, $900^\circ C$ par exemple. Les courbes et l'analyse chimique montrent que le soufre se fixe, rapidement d'abord jusque la composition $TiO_2 + 0,25 S$ environ, puis plus lentement, ce qui explique pourquoi la durée de la préparation varie de 150 heures à $650^\circ C$ à 20 heures à $900^\circ C$.

Les composés noirs obtenus appartiennent à la phase TiS_2 déjà décrite. L'analyse chimique montre que le rapport S/Ti varie entre 1,65 à $650^\circ C$ et 1,80 à $900^\circ C$ et passe par un maximum de 1,90 à $800^\circ C$ (24, 25).

ETUDE CINÉTIQUE DE LA SULFURATION DE TiO_2 .

L'allure des courbes isothermes montre bien que la décomposition du sulfate de titanyle en oxyde est pratiquement instantanée et on peut donc envisager d'étudier seulement la sulfuration de cet oxyde.

Avant d'envisager une loi cinétique, notons que les isothermes présentent deux aspects distincts :

- pour les basses températures $650^\circ - 700^\circ C$, il existe une période d'induction avant le gain de poids.

- pour les hautes températures, la variation de poids est pratiquement linéaire et le palier correspondant à la fixation du soufre tend à disparaître.

Nous avons essayé une loi cinétique du premier ordre du type :

$$\log \frac{x}{1-x} = Kt + c$$

où x est le taux de transformation de TiO_2 et K la constante apparente de vitesse.

Si la réaction suit cette loi, les courbes $\log \frac{x}{1-x}$ en fonction du temps doivent être des droites.

Le tableau VI donne pour chaque isotherme les valeurs de x et de $\log \frac{x}{1-x}$ en fonction du temps de passage de H_2S .

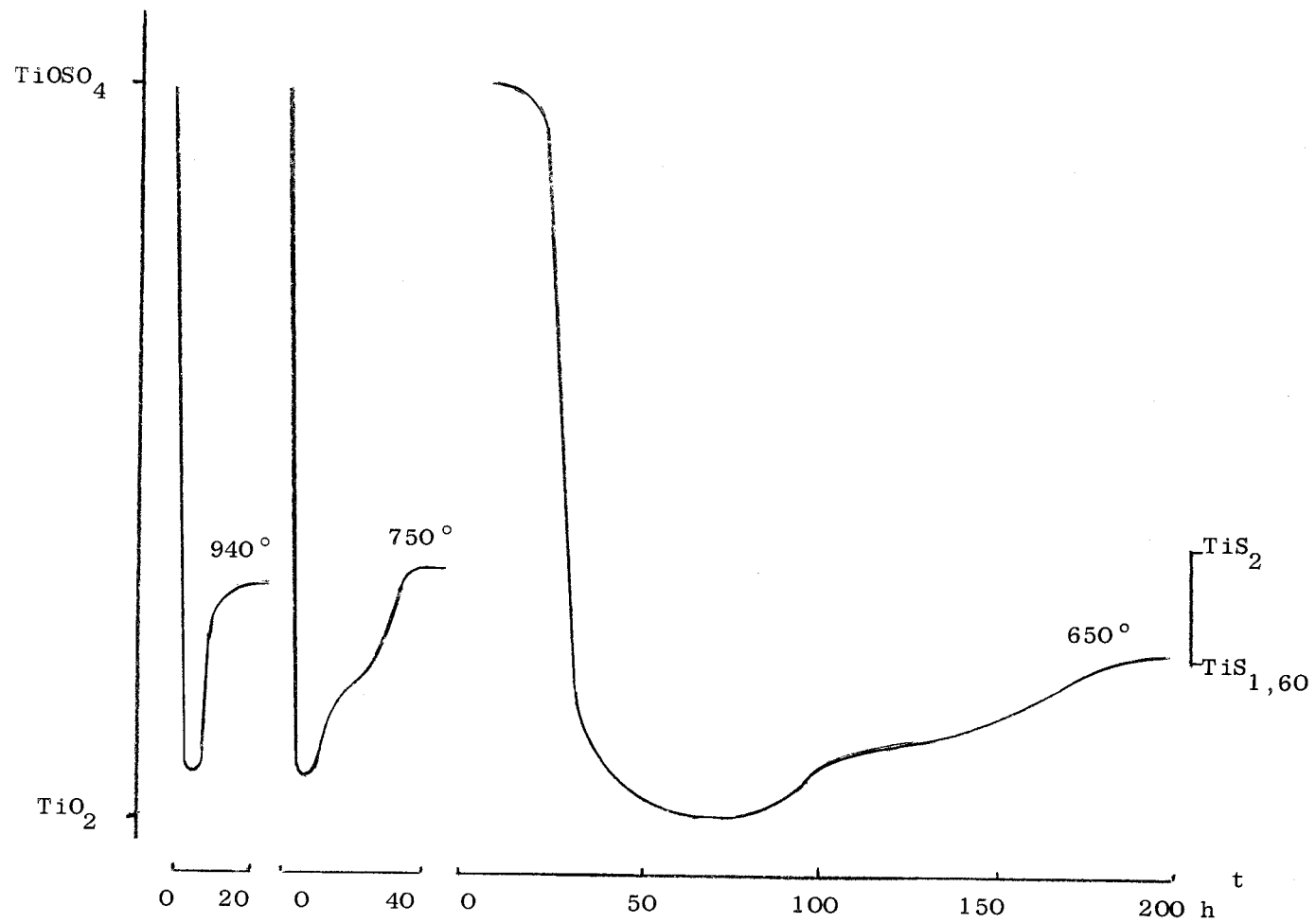
Les courbes reproduites sur la figure (9) sont effectivement des droites.

Le fait que la sulfuration semble suivre une loi du premier ordre n'implique cependant pas qu'elle se fasse d'une manière simple. L'équation cinétique peut être la superposition de plusieurs relations partielles se rapportant à chaque étape de la réaction. Elle ne prétend donner qu'un schéma global du mécanisme.

La valeur de K pour chaque température peut être déduite de ce réseau de courbes.

D'après la loi d'Arrhénius, K dépend de la température suivant l'équation :

$$K = S e^{-\frac{\Delta Ha}{RT}} \quad \text{ce qu'on peut écrire} \quad \log K = -\frac{\Delta Ha}{RT} + c$$



BUS
LIFE

Figure 8.

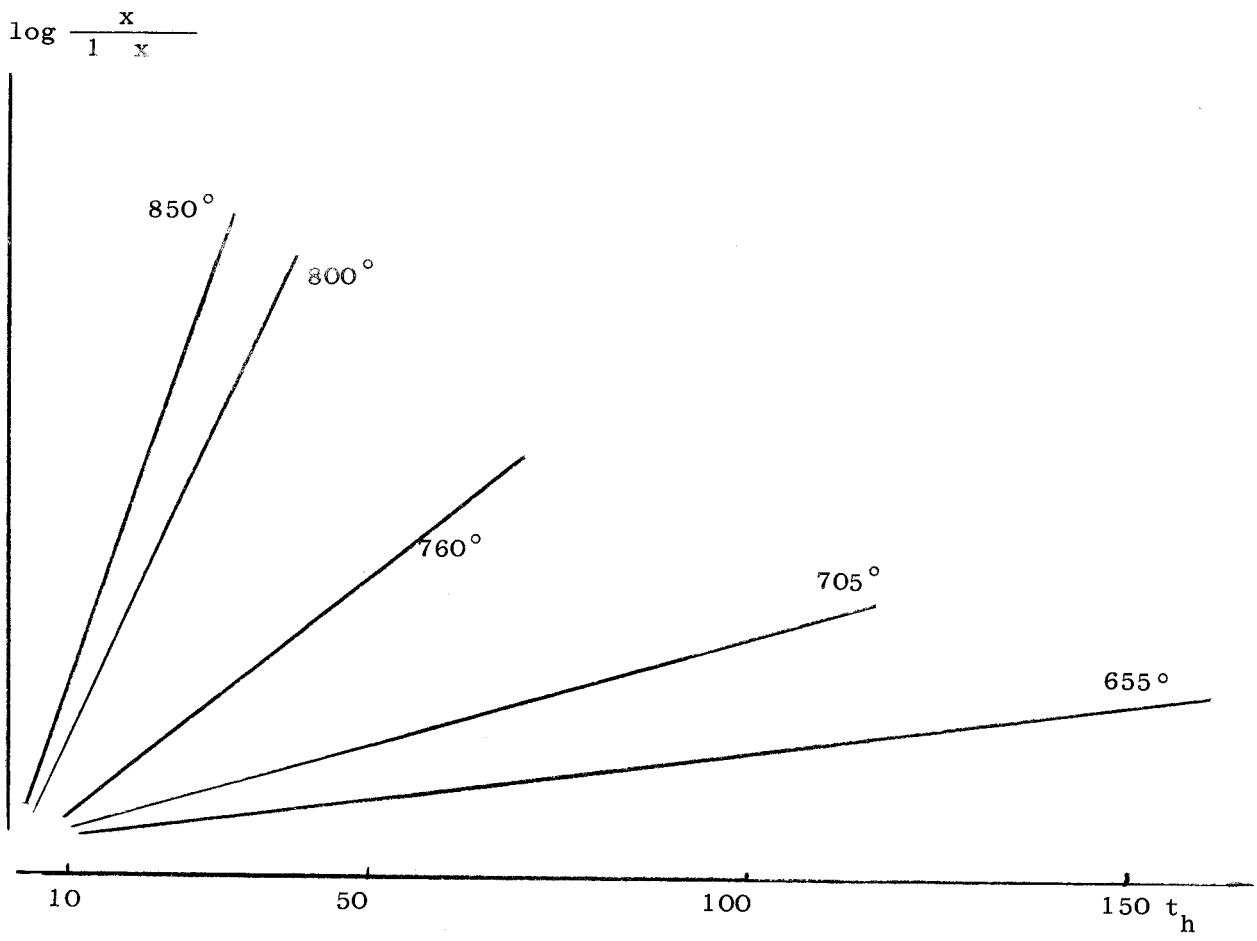


Figure 9.



Tableau VI

$\log \frac{x}{1-x}$ en fonction du temps de passage de H_2S

 $T^\circ = 650^\circ C$

temps h.	x	$\log \frac{x}{1-x}$
18	0,105	1,0685
36	0,130	1,175
54	0,237	1,492
72	0,330	1,695
90	0,436	1,889
108	0,513	0,0212
126	0,690	0,3475
144	0,834	0,700

 $T^\circ = 705^\circ C$

temps h.	x	$\log \frac{x}{1-x}$
10	0,1065	1,072
20	0,130	1,175
30	0,238	1,494
40	0,328	1,692
50	0,513	0,0212
60	0,615	0,193
70	0,760	0,502
80	0,870	0,820
90	0,898	0,9485

 $T^\circ = 760^\circ C$

temps h.	x	$\log \frac{x}{1-x}$
2	0,107	1,0756
4	0,131	1,1780
6	0,166	1,3010
8	0,238	1,494
10	0,330	1,697
12	0,437	1,891
14	0,513	0,0212
16	0,611	0,1925
18	0,688	0,3485
20	0,758	0,4988
22	0,831	0,6891
24	0,870	0,820

 $T^\circ = 800^\circ C$

temps h.	x	$\log \frac{x}{1-x}$
2	0,105	1,0689
4	0,180	1,3412
6	0,437	1,891
8	0,622	0,215
10	0,818	0,643
12	0,914	1,034
14	0,970	1,489

 $T^\circ = 850^\circ C$

temps h.	x	$\log \frac{x}{1-x}$
2	0,107	1,0756
4	0,286	1,6031
6	0,429	1,875
8	0,710	0,395
10	0,893	0,920
12	0,965	1,44

BUS
LILLE

Si notre hypothèse de départ est exacte, la courbe log K en fonction de 1/T doit être une droite, ce que montre bien la figure (10) (voir le tableau VII).

Tableau VII.

θ C	T °K	10 ³ /T	log K
655	928	1,078	2,2140
705	978	1,022	2,3800
760	1033	0,966	2,9211
800	1073	0,932	1,1890
850	1123	0,891	1,3731

La pente p de cette droite permet de calculer l'énergie d'activation

ΔH_a :

$$p = - \frac{\Delta H_a}{2,3} \quad \text{d'où} \quad \Delta H_a = - 2,3 pR$$

avec R = 1,987 calories . mole⁻¹ . degré⁻¹

La valeur p \neq - 620 trouvée correspond à l'énergie d'activation :

$$\Delta H_a = 2850 \text{ calories/mole}$$

Remarquons enfin que ces résultats ne tiennent pas compte de tous les facteurs intervenant sur le mécanisme de la réaction, en particulier la diffusion du gaz à l'intérieur du solide.

ACTION DU SULFURE DE CARBONE SUR LE SULFATE DE TITANYLE.

Le sulfure de carbone est un agent sulfurant également très important. Il nous a paru intéressant de comparer les actions de H₂S et de CS₂ sur le sulfate de titanyle anhydre.

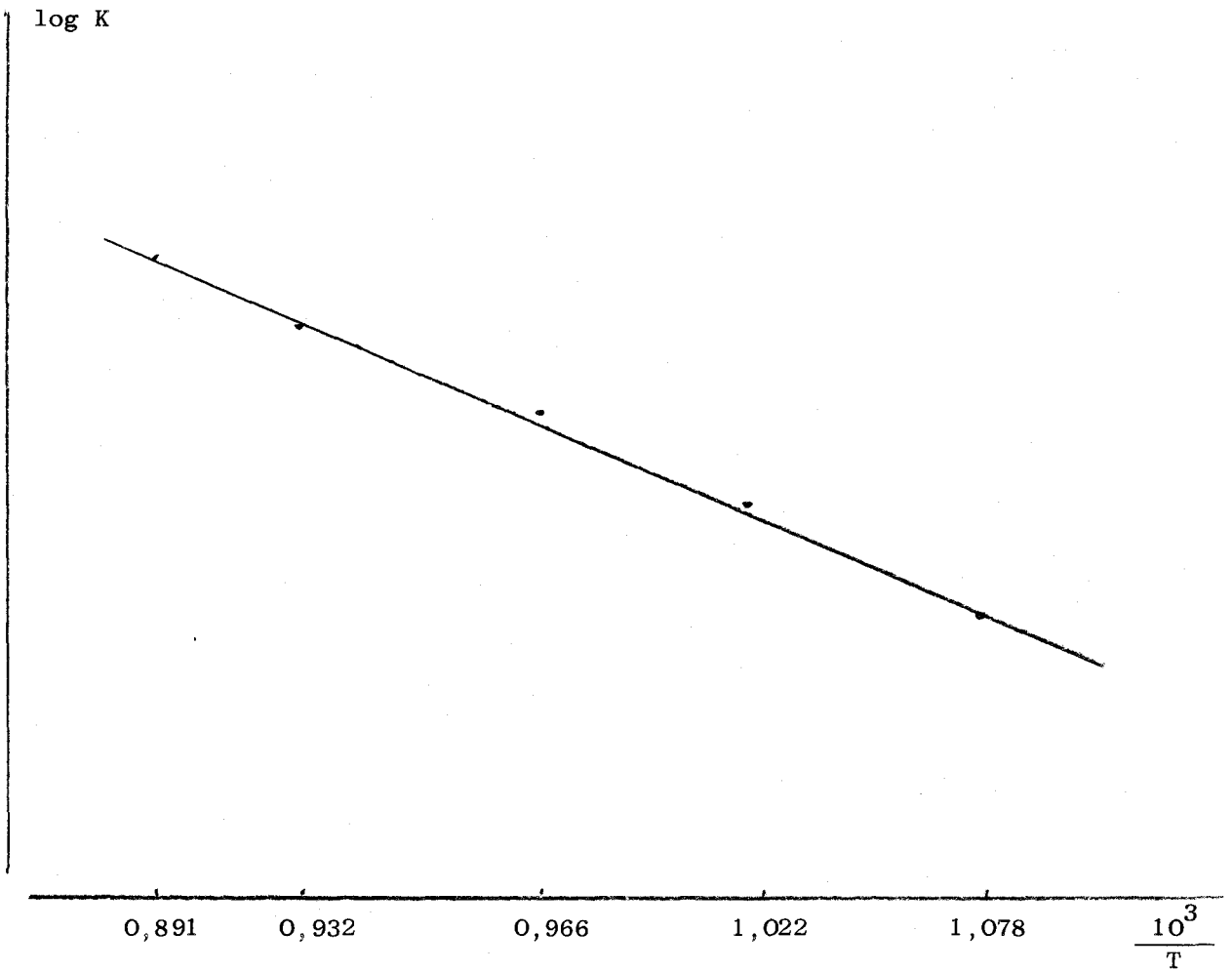


Figure 10.



Le dispositif expérimental décrit au chapitre premier pour l'étude des réactions à température constante est légèrement modifié. En effet, le sulfure de carbone, liquide très volatil, est entraîné à l'état de vapeur vers le tube laboratoire à l'aide d'un gaz inerte. Nous avons choisi l'azote désoxygéné par passage sur une colonne de cuivre activé chauffée à 200°C. Ce gaz débouche dans un ballon rempli de CS₂ par un verre fritté qui assure un bon contact liquide-gaz.

Comme dans le cas du sulfure d'hydrogène, un réseau de courbes : variations de poids en fonction du temps de passage a été tracé point par point.

A 900°C, la réaction dure dix heures alors qu'elle nécessite plus de deux cents heures à 450°C.

La figure (11) donne l'allure des courbes obtenues à 450°C et 560°C.

Le mécanisme est le même que dans le cas du sulfure d'hydrogène. Il y a décomposition brutale du sulfate qui donne l'oxyde TiO₂ très réactif, capable de fixer du soufre. Enfin la transformation en sulfure a lieu plus ou moins vite suivant la température.

Les produits finals ont l'aspect noir de ceux préparés sous H₂S. L'analyse chimique n'y révèle que les deux éléments titane et soufre. Le diagramme de diffraction X est également celui de la phase TiS₂.

Si dans les deux cas la phase sulfurée est la même, deux faits sont à remarquer.

- Le sulfure de carbone est beaucoup plus réactif que le sulfure d'hydrogène. En effet, la température de préparation peut être abaissée à 450°C, alors que sous H₂S la réaction n'est possible qu'à partir de 650°C.

- CS₂ conduit à des composés plus riches en soufre. Les valeurs du rapport S/Ti atteignent facilement 1,92 et même 1,95 vers 800°C.

SUR LE DISULFURE DE TITANE.

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME Ti - S .

L'ensemble des travaux effectués sur le système titane - soufre reflète l'existence d'un grand nombre de composés caractérisés par leur non stoechiométrie et préparés à très haute température par union directe des éléments en tubes de silice scellés sous vide.

Le disulfure a été le premier composé connu. BERTHIER (26) le signale dès 1832. Pendant longtemps, la seule façon de le préparer est l'action du sulfure d'hydrogène ou du sulfure de carbone sur le tétrachlorure de titane, à une température voisine de 500°C. Plus tard, il est préparé par action du sulfure d'hydrogène sur le rutil dans une enceinte chauffée à 1200°C au moins.

Par réduction ou décomposition sous vide, VAN ARKEL et BOER (27) puis PICON (23) signalent les composés : Ti_3S_5 - Ti_2S_3 et TiS .

BILTZ-EHRLICH et MEISEL (20) ont été les premiers à mettre l'accent sur la non stoechiométrie dans le système titane - soufre : partant de mélanges Ti + S en proportions calculées chauffés sous vide à 1000°C, ils préparent et délimitent les phases couvrant l'ensemble des sulfures. Ils distinguent cinq séries de sulfures :

- le trisulfure TiS_3
- la phase non stoechiométrique TiS_2 : de $TiS_{1,95}$ à $TiS_{1,70}$
- la phase sesquisulfure de $TiS_{1,70}$ à $TiS_{1,10}$
- la phase monosulfure de $TiS_{1,05}$ à $TiS_{1,10}$
- un sous sulfure vers $TiS_{0,25}$

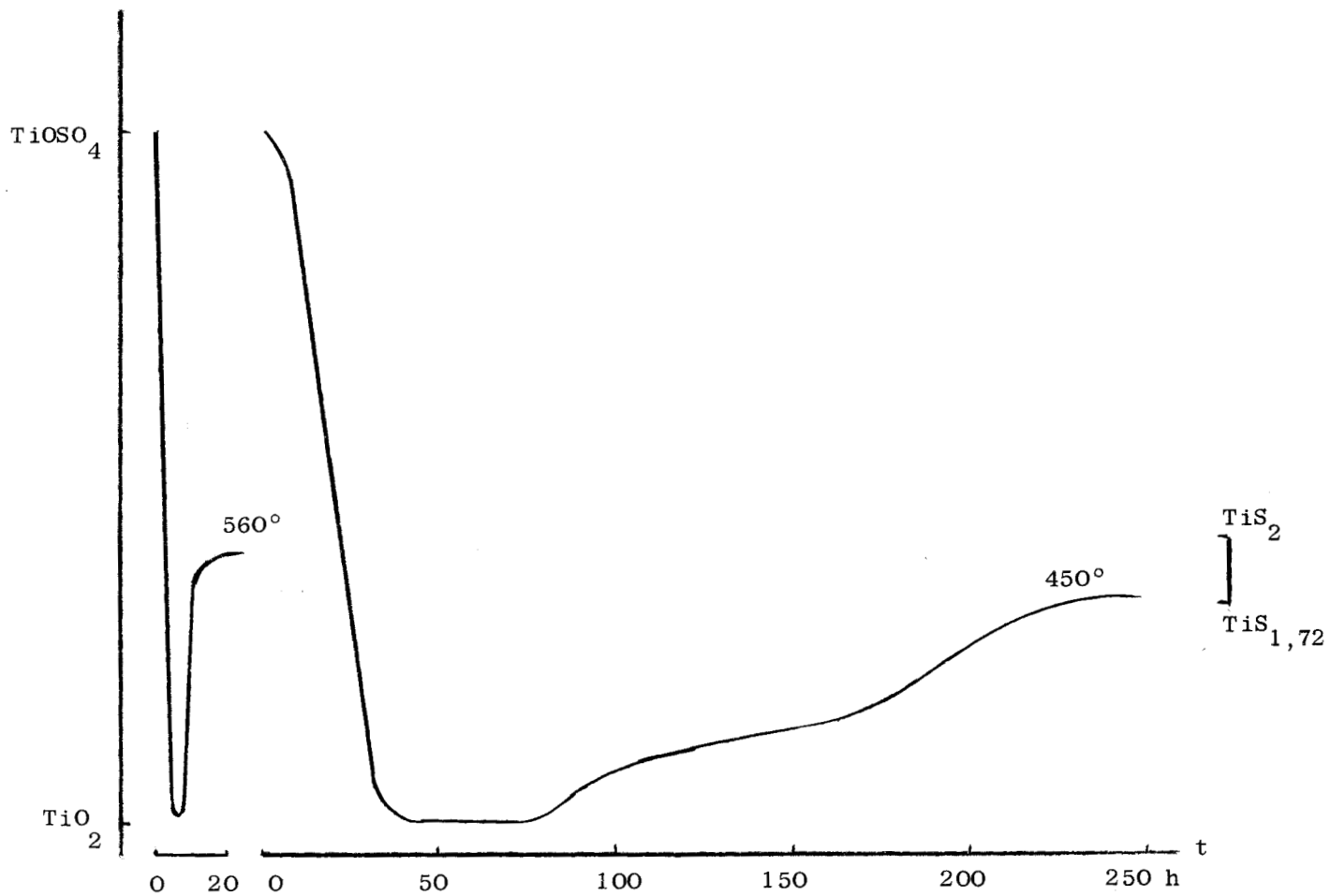


Figure 11.



HAGG et SCHONNBERG (28) discutant ces résultats, ne retrouvent ni le trisulfure, ni la phase sesquisulfure. Ils affirment que la phase TiS_2 est limitée à des compositions voisines de $TiS_{1,90}$.

HAHN et HARDER (29), au contraire, introduisent une nouvelle phase Ti_3S_4 . Ils découvrent une forme stable à haute température du monosulfure TiS , de symétrie hexagonale rhomboédrique qui s'ajoute à la forme basse température de type $NiAs$ décrite par SCHONNBERG.

WODSLEY (30) et ABENDROTH (31) étudient le système $Ti - S$ du point de vue thermodynamique. Ils concluent à l'existence d'un domaine homogène entre $TiS_{1,30}$ et TiS_2 et d'un domaine hétérogène entre $TiS_{1,08}$ et $TiS_{1,30}$.

De même, d'après KOZHINA, POPOV et TOLKACHEV (32), il n'existerait que deux phases stables seulement. La première s'étend de $TiS_{0,77}$ à $TiS_{1,17}$, la seconde de $TiS_{1,30}$ à $TiS_{1,97}$. Le domaine $TiS_{1,17} - TiS_{1,30}$ qui correspond à la phase Ti_3S_4 de HAHN et HARDER n'étant qu'une forme de transition.

Beaucoup plus récemment, JEANNIN (17) a repris l'étude radiocristallographique complète du système. Il définit les phases suivantes :

- la phase TiS_3
- le disulfure : $TiS_{1,95}$ à $TiS_{1,80}$
- le sesquisulfure : $TiS_{1,80}$ à $TiS_{1,35}$
- la phase Ti_3S_4 : de $TiS_{1,05}$ à $TiS_{1,30}$
- le monosulfure TiS .

Nous avons essayé de voir si, à partir du disulfure obtenu dans les conditions déjà décrites, il était possible de retrouver chacune des diverses phases signalées.

Par réduction sous hydrogène et décomposition sous vide, nous avons préparé les phases inférieures à TiS_2 . Au contraire, par combinaison avec des quantités calculées de soufre, nous avons isolé un sulfure plus riche en soufre.

L'oxydation de chaque phase est ensuite étudiée.

Avant d'entreprendre l'étude de la réduction, rappelons brièvement les caractéristiques de la phase TiS_2 que nous obtenons par rapport à celles de la phase décrite dans la littérature.

LA PHASE TiS_2

La préparation de sulfures par union directe des éléments en tubes de silice scellés sous vide permet d'obtenir des compositions bien précises. Afin d'avoir une phase très homogène, ces tubes sont généralement chauffés pendant plusieurs semaines à des températures de l'ordre de $900^\circ - 1000^\circ C$.

JEANNIN a pu délimiter exactement la phase TiS_2 à deux températures. Elle s'étend de $TiS_{1,810}$ à $TiS_{1,919}$ à 1000° , et de $TiS_{1,808}$ à $TiS_{1,943}$ à $800^\circ C$. Il semble que son domaine tende à s'accroître à mesure que la température s'abaisse. Ceci est en accord avec le fait qu'à $650^\circ C$ nous avons atteint la composition $TiS_{1,65}$ lors de la préparation par action de H_2S sur le sulfate de titanyle.

TiS_2 a une symétrie hexagonale. Ses paramètres et les distances des plans réticulaires ont été donnés plus haut. Le type cristallographique est celui de l'iode de cadmium.

La phase TiS_2 que nous avons préparée a un domaine beaucoup plus étendu, puisque ses limites sont $TiS_{1,65}$ et $TiS_{1,95}$. Elle couvre donc deux des phases décrites par JEANNIN : la phase TiS_2 et la phase Ti_3S_5 que nous devrions trouver entre $TiS_{1,65}$ et $TiS_{1,81}$: malgré de nombreux essais vers $650^\circ C - 675^\circ C$, Ti_3S_5 n'a jamais pu être isolé.

Considérons la maille du disulfure. Son groupe spatial est $\bar{c}3m$. Ceci correspond à un empilement de plans de titane et de soufre dans l'ordre suivant :



Quand le rapport S/Ti atteint des valeurs inférieures à 1,80 cet édifice se désagrège et conduit, toujours selon JEANNIN, à la surstructure Ti_3S_5 . A la température plus basse où nous opérons, ce réarrangement ne se produit pas. Pourtant la température ne doit pas être le facteur déterminant de la stabilité de la phase TiS_2 . En effet, aucun traitement thermique, recuit et trempe, ne l'altère. Nous n'avons mis en évidence aucune influence prépondérante expliquant l'élargissement du domaine de la phase TiS_2 dans les conditions expérimentales employées.

Du point de vue chimique, notre phase TiS_2 apparaît comme très réactive et conduit à des réactions différentes de celles déjà signalées. Ceci nous a amené à reconsidérer le système Ti - S dans le domaine des basses températures, non exploré jusqu'ici.

REDUCTION DE TiS_2 PAR L'HYDROGENE.

La réduction par l'hydrogène pur et sec de chacun des sulfures appartenant à la phase TiS_2 obtenus par action du sulfure d'hydrogène sur le sulfate de titanyle est suivie par analyse thermogravimétrique à l'aide de la balance UGINE-EYRAUD.

Le mécanisme de la réaction est le même quelle que soit la composition exacte du produit de départ.

La figure (12) est tracée pour un programme de chauffage de 100° /heure et donne l'allure générale de la réaction. Celle-ci débute vers $425^\circ C$. Elle conduit entre 575° et 800° (portion BC) à une phase dont les limites sont $TiS_{1,45}$ et $TiS_{1,30}$. Au-dessus de 800° , une nouvelle perte de poids conduit vers 1000° à un composé assez stable de formule $TiS_{1,05}$.

Examen du composé formé à partir de $575^\circ C$.

Le composé correspondant au premier palier de la courbe thermogravimétrique à l'aspect d'une poudre noire très fine.

L'analyse chimique n'y décèle que les deux éléments titane et soufre. Son diagramme de diffraction X n'est plus celui de la phase de départ.

Le tableau VIII donne la position des raies mesurée au 1/100 de millimètre près. Les intensités sont mesurées grâce à un comparateur JOUAN, qui donne la courbe reproduite sur la figure (13).

Tableau VIII. Ti_3S_4 basse température.

4 θ	d (Å)	I/I ₀		4 θ	d (Å)	I/I ₀
30,86	5,74	42		105,68	1,73	15
34,57	5,13	20		106,73	1,715	100
37,71	4,70	20		111,78	1,64	15
60,10	2,97	30		113,86	1,61	10
61,00	2,93	30		129,54	1,44	15
67,82	2,64	50		133,05	1,40	15
73,62	2,429	70		142,85	1,32	10
80,20	2,204	25				

Pour préciser ses limites, une série de courbes de réduction est tracée avec arrêt à des températures de plus en plus élevées comprises entre 500° et 850°.

La nouvelle phase apparaît pure dès 575°C. Entre 500° et 575°, les clichés montrent que nous sommes en présence du mélange des deux phases. Au-dessus de 800°C, les clichés deviennent flous mais traduisent cependant un changement de structure.

Le tableau IX donne les résultats de quelques expériences qui mettent en évidence les limites de ce premier composé de réduction : $TiS_{1,30}$ et $TiS_{1,47}$, ces compositions étant déduites d'analyses thermogravimétriques et chimiques.

A l'intérieur de ce domaine, tous les sulfures obtenus présentent le même cliché de rayons X. Ce cliché n'est comparable ni à celui de la phase Ti_2S_3 dont les limites sont $TiS_{1,36}$ et $TiS_{1,50}$, ni à celui de la phase Ti_3S_4 décrite par HAHN et HARDER qui s'étend de $TiS_{1,30}$ à $TiS_{1,36}$.

Devant cette contradiction et pour être sûr d'atteindre les conditions d'équilibre, l'étude est reprise à température constante, à l'aide d'un montage identique à celui ayant servi au tracé des isothermes de préparation du disulfure. Les échantillons laissés sous courant d'hydrogène jusqu'à obtention de la composition choisie sont ensuite placés dans des tubes de silice qui, scellés sous vide, sont mis au moufle à 600° et 700°C. pendant deux semaines.

Tableau IX.

Limites de phase de Ti_3S_4 basse température.

Sulfure de départ	575°C			800°C		
	% S	% Ti	formule	% S	% Ti	formule
$TiS_{1,68}$	48,8	52	$TiS_{1,44}$	46,2	53,6	$TiS_{1,30}$
$TiS_{1,88}$	49,4	50,2	$TiS_{1,47}$	46,5	53	$TiS_{1,31}$
$TiS_{1,91}$	49,2	50,5	$TiS_{1,47}$	46,8	52,5	$TiS_{1,33}$

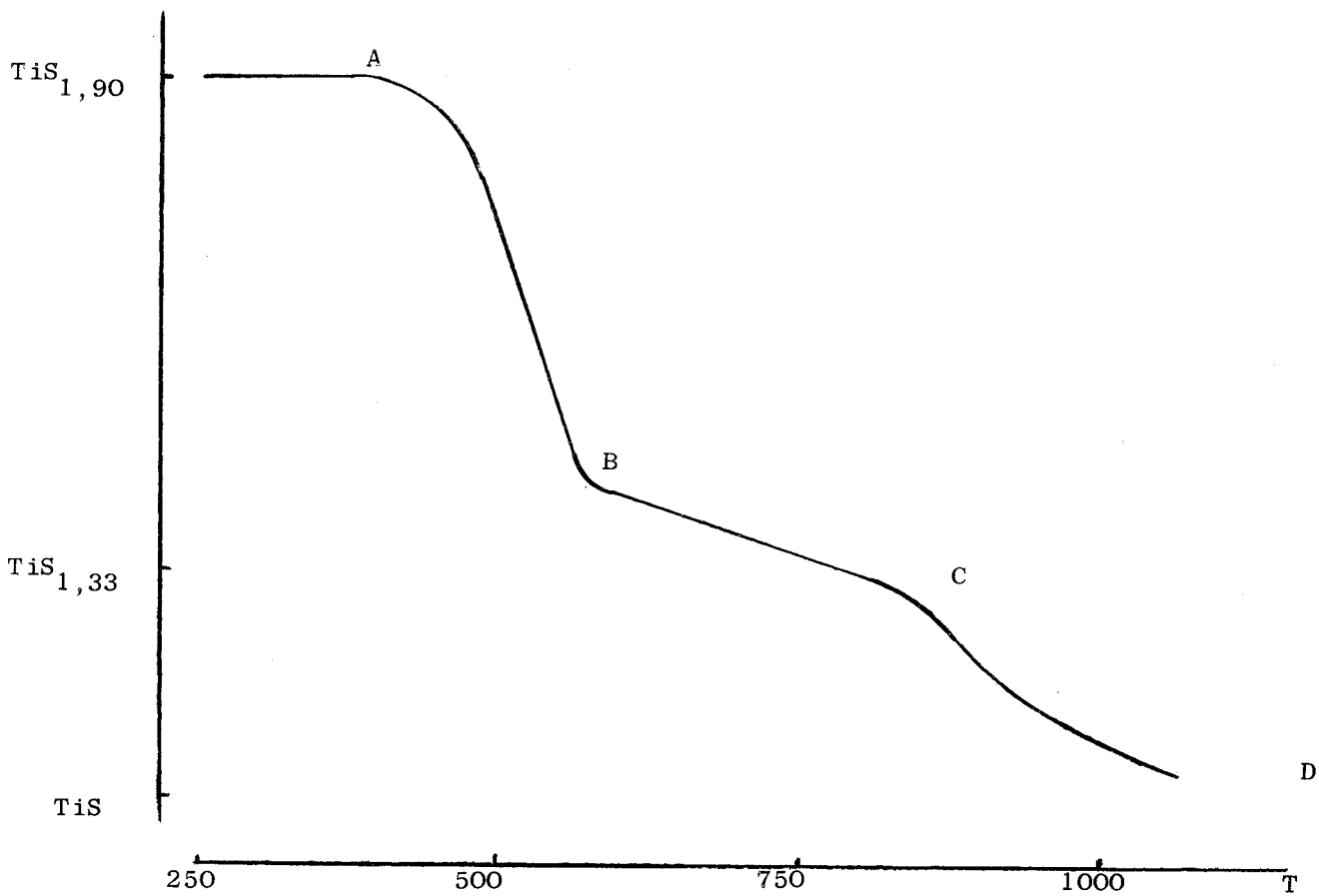
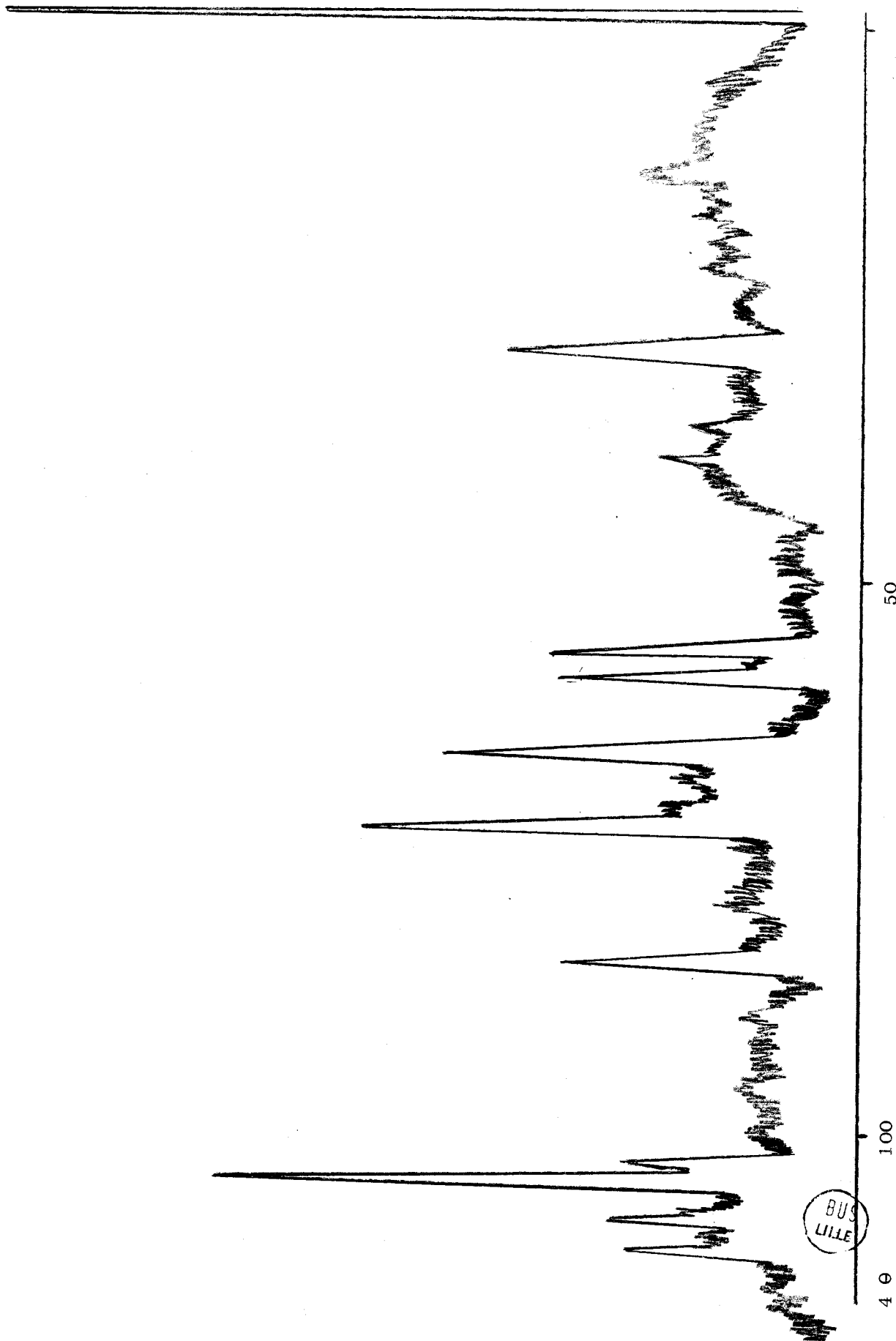


Figure 12.

BUS
LIFE

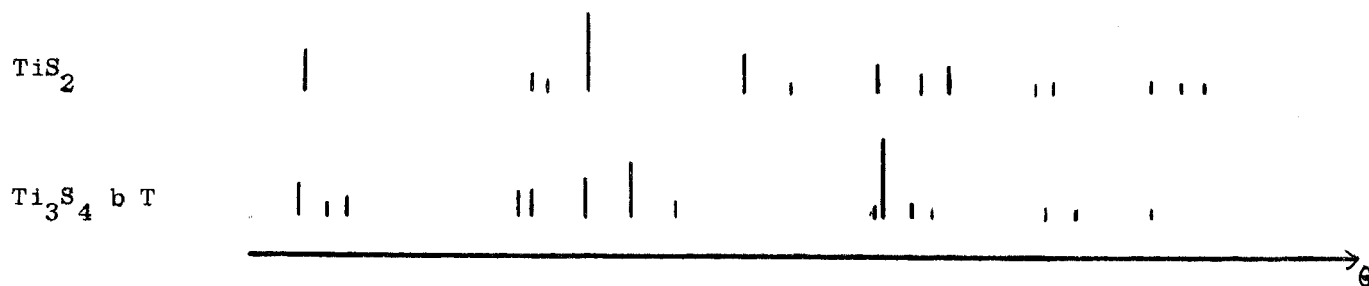


BUS
LILLE

Figure 13.

Dans la suite de l'exposé, nous appellerons cette phase, dont la composition moyenne est $S/Ti = 1,33$, phase Ti_3S_4 basse température.

Le schéma ci-dessous reproduit en position et en intensité les spectres de la phase disulfure de départ et de la phase Ti_3S_4 basse température.



Théoriquement, cette phase Ti_3S_4 basse température au domaine d'existence assez large et stable entre 575° et $800^\circ C$, doit pouvoir être obtenue par synthèse directe des éléments.

Nous avons alors abordé l'étude du système titane-soufre aux températures inférieures à $800^\circ C$, en tubes de silice fermés sous vide.

ETUDE DU SYSTEME Ti - S.

Chaque sulfure est préparé par combinaison directe des éléments en tube de silice scellé sous vide et chauffé pendant une durée suffisante pour que la réaction soit totale.

La composition est fixée par simple pesée des quantités mélangées. Le rapport S/Ti peut être de cette façon connu avec une précision de 0,2 % environ.

Aux températures où nous opérons, le soufre est à l'état de vapeur. Son utilisation ne nécessite qu'un bon broyage, de façon à avoir une poudre très fine.

Il faut également un titane très divisé. En effet, le soufre ne peut se combiner totalement avec des parcelles métalliques trop grosses : il ne se forme de sulfure qu'en surface même avec des temps de chauffage de plusieurs semaines.

Le titane employé est celui de la société KOCH - LIGHT LABORATORY, préparé par le procédé à l'iode et d'une pureté supérieure à 99,99 %. Le titane est

broyé au mortier d'agate, puis tamisé sur filtre de 0,01 millimètre et gardé en dessiccateur sous vide ou sous atmosphère inerte, car le titane a une grande affinité pour l'oxygène.

Le titane et le soufre, pesés dans les proportions voulues, sont longuement mélangés avant d'être introduits dans le tube de silice. La silice transparente est utilisée dans le cas des séries de mélanges portées à haute température, 900°C et 1000°C. A ces températures, en effet, le titane peut réduire la silice qui perd alors sa transparence. Ce phénomène permet d'éliminer les tubes défectueux. Pour les températures plus basses, la silice opaque est employée.

Le vide est établi dans chaque tube par une pompe à palettes à deux étages équipée d'un piège à azote liquide et d'un manomètre à mercure. On peut ainsi atteindre un vide de l'ordre de 10^{-4} millimètre de Hg au bout d'une heure de pompage. Le tube est alors scellé.

Chaque série comporte trois tubes de même composition et neuf mélanges différents correspondant aux valeurs du rapport S/Ti de 1,00 - 1,10 - 1,20 jusque S/Ti égal à 1,80.

Dans une première série d'expériences, les tubes sont portés aux températures suivantes : 500°C - 600°C - 700°C - 800°C et 1000°C. Le chauffage est maintenu pendant dix jours. Après une trempe à l'eau, les mélanges sont longuement rebroyés, puis reportés trois semaines à leurs températures respectives, toujours en tubes scellés.

Au bout de cette durée, les tubes sont refroidis brutalement à l'eau. Bien que dans ces conditions opératoires, les risques de perte soient réduits au minimum, la composition de chaque sulfure est vérifiée par analyse chimique. Enfin les clichés de poudre permettent de préciser pour chaque température le nombre et la nature des phases.

Aux températures les plus élevées : 1000°C et 800°C, nous retrouvons les phases décrites dans la littérature :

- le disulfure entre les rapports : 1,70 et 1,80.
- la phase Ti_3S_5 entre : 1,55 et 1,70
- la phase Ti_2S_3 entre : 1,40 et 1,55

- la phase Ti_3S_4 entre : 1,30 et 1,40
- la forme haute température de la phase TiS de 1,00 et 1,30

Les limites de phase ne sont que des ordres de grandeur. Pour retrouver avec précision les limites connues, il aurait fallu multiplier le nombre de mélanges de composition très rapprochée. Ce n'était pas là le but de notre recherche.

A 700°C, apparaissent les premières divergences. Nous ne retrouvons plus que quatre familles distinctes :

- le disulfure TiS_2 entre les valeurs 1,60 et 1,80
- la phase Ti_3S_5 entre 1,45 et 1,60
- la phase Ti_2S_3 entre 1,25 et 1,45
- le monosulfure TiS

Aux deux températures inférieures, l'arrangement à l'intérieur du système est totalement changé.

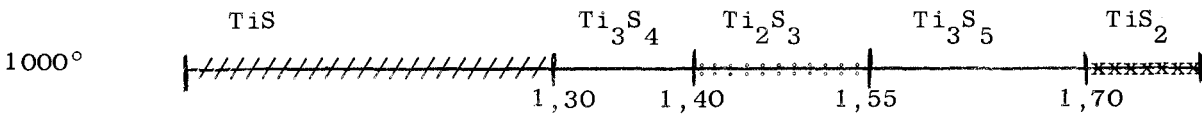
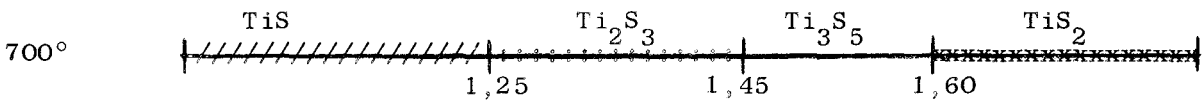
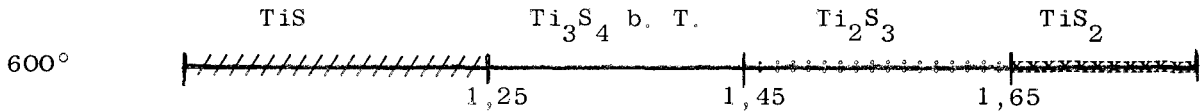
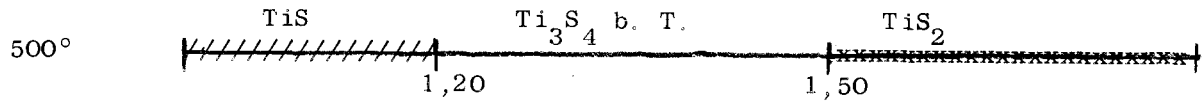
Nous trouvons encore quatre phases à 600°C :

- le disulfure TiS_2 entre $TiS_{1,60}$ et $TiS_{1,80}$
- la phase Ti_2S_3 entre $TiS_{1,40}$ et $TiS_{1,60}$
- la nouvelle phase Ti_3S_4 basse température dans le domaine 1,20 - 1,40
- le monosulfure TiS dans sa forme basse température, pour les valeurs inférieures de ce rapport.

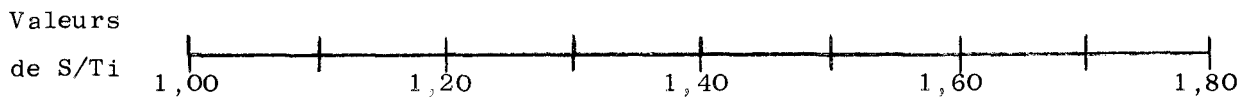
Enfin, à 500°C, il ne reste que trois phases en présence :

- TiS_2 de 1,80 à 1,50
- Ti_3S_4 basse température de 1,20 à 1,50
- TiS basse température.

Domaine des phases du système Ti - S dans l'intervalle 500°C - 1000°



BUS



Nous avons voulu vérifier l'ensemble de ces résultats en préparant dans les mêmes conditions de nouvelles séries de tubes scellés. Celles-ci sont laissées pendant deux mois à leur température respective. Certaines sont broyées au bout de dix jours, d'autres ne reçoivent aucun traitement intermédiaire. Au bout d'une telle durée, il est logique de penser que les risques de combinaison incomplète ou de mauvaise cristallisation sont éliminés. Après trempe pour les uns, refroidissement lent pour les autres, les échantillons sont analysés et chaque cliché est dépouillé. Les résultats obtenus confirment ceux déjà connus.

Les limites de chacune des phases isolées à 500°C et 600°C sont atteintes par des séries de tubes de compositions plus rapprochées, la netteté des clichés limite cependant la précision.

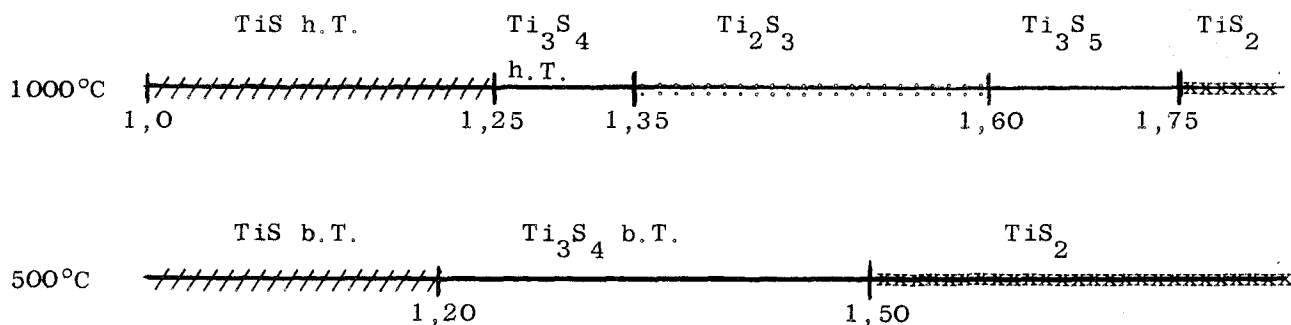
A 500°C, la phase Ti_3S_4 basse température, encadrée par les phases TiS_2 et TiS , a pour limites : $TiS_{1,20}$ et $TiS_{1,50}$.

Le schéma de la page 40 résume les domaines de chacune des phases rencontrées aux diverses températures.

Puisque l'existence et le domaine de chaque phase dépendent de la température de préparation, il restait à vérifier que, chauffées à 1000°C par exemple les séries préparées à 500°, 600°, 700°C redonnaient la même répartition des diverses compositions que celle trouvée à ces températures.

Chaque sulfure préparé en-dessous de 700°C est donc remis en tube scellé sous vide et porté à 1000°C, pendant quinze jours.

Le diagramme des phases, reproduit sur le schéma ci-dessous prouve que la réorganisation des structures suit bien nos prévisions.



Pour cette même raison, la phase Ti_3S_4 basse température provenant de la réduction par l'hydrogène du disulfure TiS_2 obtenu sous H_2S , portée vers $1000^\circ C$ en tube scellé, évolue selon sa composition vers la phase Ti_3S_4 haute température ou Ti_2S_3 , ou leur mélange.

En résumé, la réduction par l'hydrogène d'un composé TiS_{2-x} débute vers 450° et donne entre $575^\circ C$ et $800^\circ C$ une phase dont les limites sont comprises entre $TiS_{1,30}$ et $TiS_{1,47}$ et dont le cliché de diffraction X diffère de tous ceux actuellement connus.

Pour vérifier l'existence de cette phase, une étude systématique des composés sulfurés du titane est effectuée dans le domaine des basses températures. Cette nouvelle phase, Ti_3S_4 basse température, existe à $500^\circ C$ entre $TiS_{1,20}$ et $TiS_{1,50}$ et à $600^\circ C$, entre $TiS_{1,45}$ et $TiS_{1,25}$. Son domaine se rétrécit quand la température augmente et elle disparaît dès $700^\circ C$.

Au contraire, le disulfure TiS_2 préparé en tubes scellés est très difficile à réduire. De nombreux auteurs ont essayé de le réduire pour préparer les sulfures inférieurs. Seule la phase Ti_2S_3 peut être obtenue dans des conditions très dures : fortes pressions d'hydrogène et températures élevées. Nous avons essayé cette manipulation sur des composés venant de nos études en tubes scellés. Grâce à la thermobalance ADAMEL équipée d'un four à enroulement de platine, la réaction est suivie jusqu'à $1400^\circ C$. A ce stade, la perte de poids correspond à la formation d'un sulfure de composition 1,55 ou 1,60 suivant le produit de départ. Théoriquement, nous sommes à la limite des phases Ti_2S_3 et Ti_3S_5 existant à cette température. Malheureusement, il semble y avoir des réactions parasites telles que l'attaque des creusets de quartz ou même d'alumine et les clichés obtenus ne permettent pas de conclure avec certitude.

De toute façon, le disulfure bien cristallisé venant de la synthèse des éléments se comporte différemment de celui issu de la décomposition du sulfate de titanyle en présence de sulfure d'hydrogène. Ce dernier est beaucoup plus réactif, ce qui explique sans doute les divergences des résultats relatifs à chacune des deux familles de disulfure TiS_2 .

ETUDE DU COMPOSE FINAL DE REDUCTION.

Au-dessus de 800°C, la courbe thermogravimétrique (fig. 12) met en évidence une nouvelle perte de poids qui ne cesse qu'au dessus de 1000°C.

L'analyse chimique confirme que le produit final est toujours un sulfure, de composition voisine de $TiS_{1,10}$.

Les résultats des dosages pour des compositions différentes de la phase de départ sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Composé de départ (phase TiS_2)	Analyse du produit isolé à 1000°C		
	% S	% Ti	Formule
$TiS_{1,65}$	41,2	59	$TiS_{1,05}$
$TiS_{1,88}$	41,8	58,4	$TiS_{1,08}$
$TiS_{1,91}$	42,5	58	$TiS_{1,10}$

Ces sulfures d'un aspect bleu noir sont pratiquement amorphes aux rayons X.

HAHN et HARDER, puis JEANNIN et JACQUIN (33), qui ont étudié la phase monosulfure, les classeraient dans cette catégorie dont les limites sont $TiS_{1,05}$ - $TiS_{1,13}$. Cette phase se rencontre d'ailleurs dans notre étude du système Ti - S, même aux plus basses températures.

Des essais de recristallisation par chauffage prolongé en tubes de silice scellés sous vide ne donnent aucun résultat. Des échantillons légèrement mieux cristallisés sont obtenus après un chauffage à 1000°C pendant trois ou quatre jours sous courant lent d'hydrogène. Grâce à eux, nous pensons pouvoir affirmer que leur structure est une maille hexagonale de type NiAs. HAHN et HARDER (34) la définissent comme la forme basse température de TiS . JEANNIN et JACQUIN ne font

pas de différence entre cette forme et la forme hexagonale rhomboédrique que HAHN et HARDER appellent variété haute température. Il semble que suivant la durée du chauffage, on ait l'une ou l'autre de ces structures.

Quelle que soit l'hypothèse exacte, le produit final de la réduction appartient bien à la phase monosulfure décrite par ces auteurs.

Le tableau X donne les principales caractéristiques de TiS empruntées à la littérature comparativement à celles de notre produit de réduction.

Tableau X

Diagramme de diffraction X du monosulfure TiS :

4θ mes.	d_o Å mes.	d théor.	I/I_o	h k l
55,90	3,19	3,19	60	0 0 2
62,72	2,85	2,862	60	1 0 0
68,66	2,61	2,611	70	1 0 1
85,60	2,11	2,13	100	1 0 2
107,09	1,71	1,707	30	1 0 3
111,31	1,65	1,65	40	1 1 0
114,25	1,615	1,608	90	0 0 4
125,92	1,475	1,48	20	1 1 2
131,40	1,42	1,43	10	2 0 0
133,50	1,40	1,39	30	201 - 104
145,35	1,30	1,305	30	2 0 2
164,70	1,17	1,19	10	2 0 3

Il faut encore signaler que dans les conditions expérimentales où nous avons opéré, de nombreuses réactions parasites interviennent, qui gênent surtout l'identification des phases rencontrées. Les composés riches en titane attaquent les creusets de silice et même d'alumine. Il se forme des traces de siliciure de titane, de cristobaltite α et de Ti_2O_3 qui nuisent à la clarté des spectres de rayons X.

ETUDE DE LA DECOMPOSITION DE TiS_2 SOUS VIDE.

Nous avons essayé de retrouver par décomposition sous vide les sulfures inférieurs rencontrés lors de la réduction.

La figure (14) reproduit l'allure des courbes thermogravimétriques tracées à l'aide de la balance UGINE-EYRAUD.

Sous un vide entretenu de $5 \cdot 10^{-3}$ millimètre de mercure, la décomposition débute très lentement à partir de $520^\circ C$, quelle que soit la valeur du rapport S/Ti dans le sulfure de départ. La perte de poids reste lente. La balance ne permettant pas de monter à plus de $1000^\circ C$, elle reste de l'ordre de 11 à 12 %, ce qui donne pour le produit final une composition globale voisine de $TiS_{1,45}$.

Analyse à $1000^\circ C$

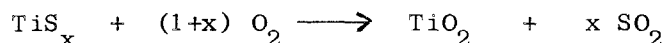
- Composition de départ $TiS_{1,87}$
- Perte : 11,9 %
- Dosage % Ti = 49,5 soit $TiS_{1,47}$
 % S = 50,5

Le cliché de rayons X de ce composé permet l'identification du mélange des phases TiS_2 et Ti_3S_4 basse température. $TiS_{1,45}$ est en effet à la limite de ces deux domaines. Malheureusement, il n'a pas été possible d'obtenir la phase Ti_3S_4 pure.

L'analyse thermique différentielle ne donne aucun pic. La décomposition du disulfure est beaucoup trop lente pour donner lieu à un phénomène thermique décelable.

OXYDATION DES PHASES SULFUREES

Dans la plupart de ses composés, le titane est dosé par grillage oxydant, le produit final étant l'oxyde TiO_2 stoechiométrique. Par exemple, dans le cas des sulfures, la réaction s'écrit :



C'est d'ailleurs le seul fait signalé sur l'oxydation des sulfures : personne n'a en effet abordé l'étude du mécanisme même de cette oxydation. Seul JEANNIN (17) donne l'allure d'une courbe thermogravimétrique d'oxydation d'un disulfure préparé à 1000°C en tube scellé.

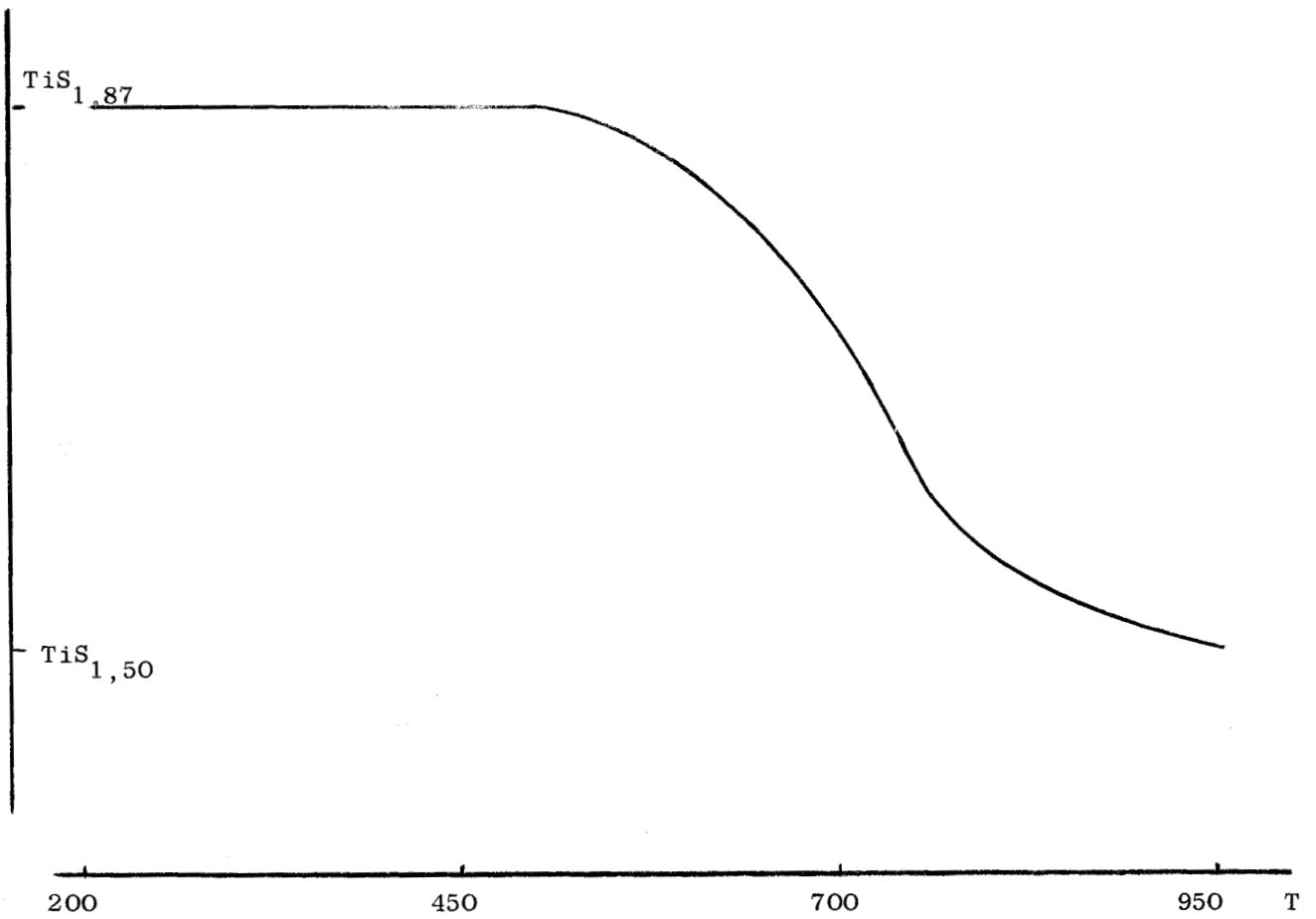
Si la combustion de ces sulfures haute température apparaît comme simple, celle des phases sulfurées obtenues sous sulfure d'hydrogène et des phases venant de la réduction, se traduit au contraire par un mécanisme plus complexe comme le révèlent les diverses courbes.

Ces réactions sont suivies à l'aide d'une thermobalance ADAMEL, les programmes de chauffage étant choisis entre 50°/heure et 300°/heure.

OXYDATION DE LA PHASE TiS_2 .

La figure (15 - 1) donne l'allure des courbes tracées pour une vitesse de chauffage de 80° à l'heure.

A partir de 150°C, le sulfure prend régulièrement du poids. Ce gain est maximum en A vers 250°C. De B en C, à une température voisine de 350°C, il brûle assez vivement. De C en D, il semble exister un composé stable qui commence à évoluer vers 700°C pour donner l'oxyde TiO_2 , terme final de l'oxydation.



BUS
VILLE

Figure 14.

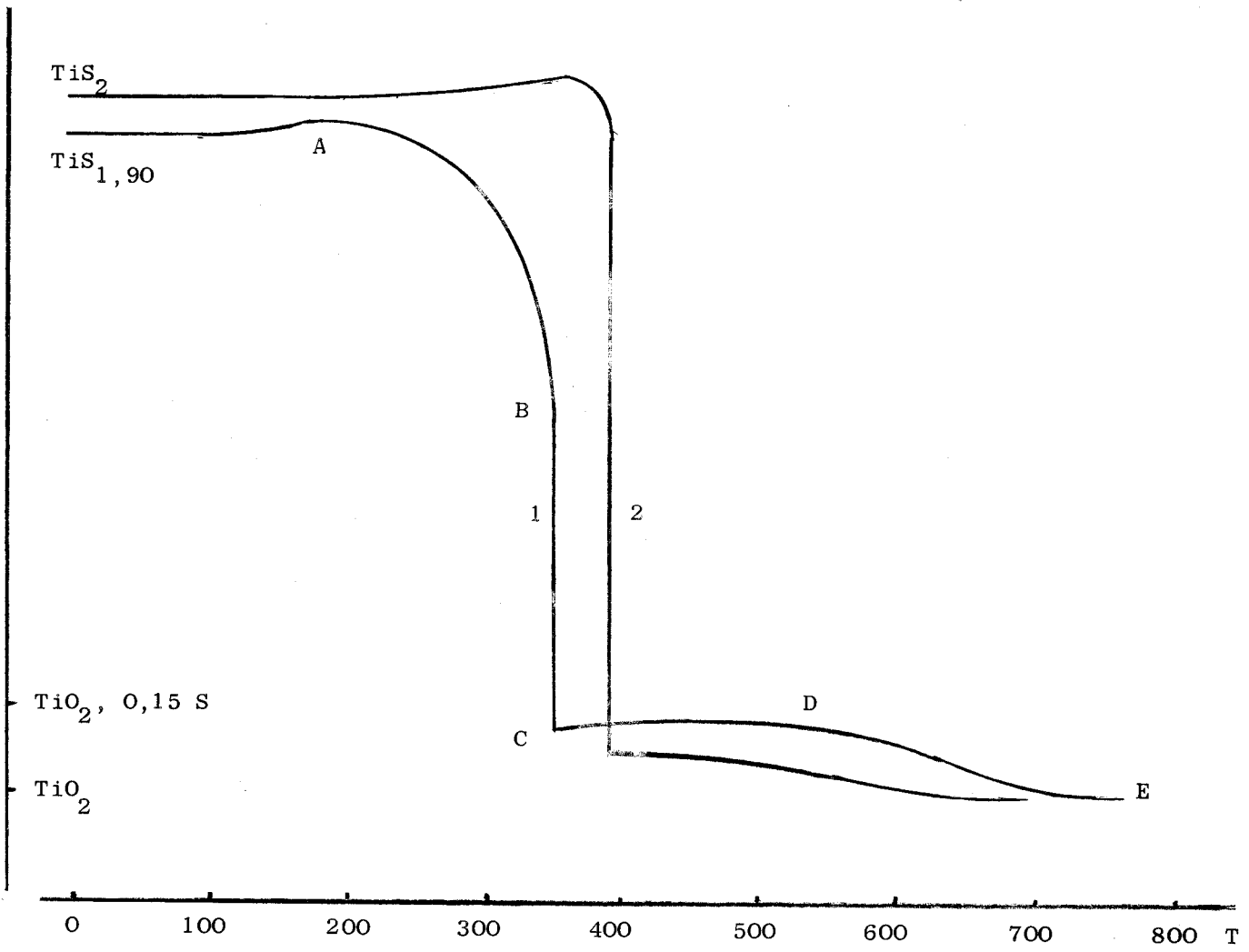


Figure 15.

BUS
FILE

En A, l'analyse chimique prouve que le rapport S/Ti est le même que dans le composé de départ. Le cliché de diffraction X est toujours celui de la phase TiS_2 . Ce gain peut s'expliquer par une fixation d'oxygène. Ce phénomène a déjà été observé par TUDO (3) au cours de l'oxydation des sulfures de vanadium. Dans ce cas, l'insertion d'oxygène est plus importante et se traduit sur les clichés par un léger déplacement des raies. Si ce décalage ne s'observe pas, tous les clichés des produits en A sont beaucoup plus nets que ceux de départ. Cette réorganisation apparente du réseau cristallin est sans doute la conséquence de cette absorption d'oxygène.

Bien que les résultats ne fassent ressortir aucune règle précise quant à la quantité d'oxygène fixée, les exemples ci-dessous et l'ensemble des expériences effectuées montrent que le gain est d'autant plus important que la teneur en soufre est moindre.

<u>Composition de départ.</u>	<u>Composition en A.</u>
$TiS_{1,90}$	$TiS_{1,90}O_{0,21}$
$TiS_{1,65}$	$TiS_{1,65}O_{0,12}$
$TiS_{1,48}$	$TiS_{1,48}O_{0,35}$
$TiS_{1,35}$	$TiS_{1,35}O_{0,52}$

L'oxygène pourrait prendre la place d'atomes de soufre en défaut, ce qui est possible du fait de la différence de leurs diamètres atomiques. (1,40 Å contre 1,80 pour le soufre).

La nature du palier CD est beaucoup plus difficile à expliquer. Le cliché de diffraction X est celui de l'oxyde TiO_2 sous forme anatase, mais il apparaît comme étant peu net. L'analyse chimique montre qu'il existe des traces de soufre jusqu'à 700°C environ. La quantité de soufre ainsi fixé par l'oxyde n'est pas constante. L'analyse montre que le rapport S/ TiO_2 varie entre 0,1 et 0,15. La valeur moyenne se situe à 0,12. Aucun facteur ne semble influencer sur ce rapport et même des expériences menées dans les mêmes conditions avec le même échantillon

donnent des résultats différents. La richesse en soufre du composé étudié, la vitesse de chauffage, le débit d'oxygène n'ont pas permis d'établir une règle pouvant définir la quantité de soufre restant dans l'oxyde. On ne peut de toute façon pas parler d'un composé défini. Trois hypothèses sont possibles.

On peut envisager que la combustion n'est pas complète, si bien qu'il resterait des traces de sulfure à l'intérieur des grains de TiO_2 . Cette pellicule d'oxyde protégerait le sulfure de l'oxydation. Malheureusement, la diffraction X ne révèle jamais la présence de sulfure dont le pourcentage dans l'échantillon serait toujours inférieur à 5 %.

La seconde hypothèse est que le composé en CD est du type $TiO_{2-x} xS$ où une partie de l'oxygène est substituée par le soufre. Ce composé ne serait pas de formule définie, car nous constatons à chaque expérience que le rapport S/Ti varie autour de 0,12 - 0,15. Cette hypothèse ne peut pas être retenue car la réaction :



qui se passe à 700°C conduirait à une perte de poids exactement égale à la moitié de la masse de soufre présente et déterminée par dosage. Or l'expérience indique toujours une perte bien supérieure, très voisine de la masse de soufre, bien que celle-ci soit difficile à évaluer dans ces conditions.

Nous pensons que le palier CD est dû à l'existence d'un oxyde de formule TiO_2 ayant fixé du soufre, sans que l'on puisse assurer que cette fixation corresponde à une insertion ou à une adsorption. Ce composé peut être comparé à celui que nous avons signalé au cours de l'étude de la sulfuration du sulfate de titanyle.

Un autre fait peut confirmer l'idée du soufre enfermé dans le réseau très déformé de l'anatase. A 750°C, juste après la perte de poids, un cliché de diffraction X montre que l'oxyde TiO_2 n'est plus sous forme anatase mais déjà sous forme rutile alors que la transformation a lieu ordinairement à 910°C. Cet abaissement du point de la transition pourrait s'expliquer par le bouleversement de la structure de l'oxyde dû au départ du soufre.

Il semble donc que le mauvais état cristallisé des sulfures étudiés soit la cause du mécanisme complexe de l'oxydation car nous constatons des simplifications dans la réaction de combustion des sulfures bien cristallisés, tels que ceux obtenus à haute température en tubes de silice scellés sous vide. La figure (15 - 2) donne pour les mêmes conditions opératoires, l'allure générale de cette oxydation.

Le gain de poids est beaucoup moins important. L'oxygène n'arrive presque pas à se fixer dans le réseau. Le sulfure est plus stable puisque la décomposition très rapide n'a lieu qu'à 400°C. Elle conduit directement à l'oxyde TiO_2 anatase pur, sans soufre, et la forme rutile n'apparaît que si la température est portée à 910°C.

OXYDATION DES PHASES SULFUREES INFERIEURES.



L'examen des courbes thermogravimétriques indique que le mécanisme de l'oxydation de la phase Ti_3S_4 basse température et de la phase TiS est le même que celui décrit dans le cas du disulfure.

Les trois étapes rencontrées se retrouvent aux mêmes températures :

- à partir de 80°C, léger gain de poids maximum vers 210°
- au-dessus de 250°C, la combustion du sulfure conduit à une forme anatase mal cristallisée et contenant des traces de soufre.
- l'oxyde rutile apparaît vers 750°C, après élimination du soufre.

A 210°C, l'étude chimique et cristallographique établissent que la composition du sulfure de départ n'a pas varié. Le gain est dû à la fixation d'oxygène en une quantité qui, pour ces sulfures, semble dépendre de leur composition. Pour une phase donnée, la somme exprimée en atomes (S + O) tend à être constante et égale au rapport stoechiométrique. La seule conclusion à retenir est que le gain de poids est d'autant plus important que le rapport S/Ti est plus petit.

L'oxyde TiO_2 anatase formé entre 300°C et 600°C est pratiquement amorphe. La teneur en soufre est ici encore d'autant plus grande que le composé

est plus riche en titane. Elle peut atteindre 0,2 et 0,3 atome de soufre par molécule de TiO_2 alors que dans le cas de TiS_2 , elle ne dépassait pas 0,15 environ.

Vers $650^\circ C$, la perte de masse, égale à la quantité de soufre, s'accompagne de la transition anatase - rutil.

Les courbes d'analyse thermique différentielle ne rendent compte que de la dégradation à $400^\circ C$. Tous les autres phénomènes ne donnent lieu à aucun pic thermique décelable.

CHAPITRE IV

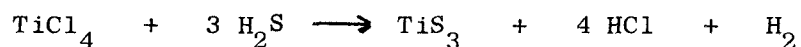
PREPARATION ET ETUDE DE

LA PHASE TRISULFURE TiS_3

La phase trisulfure, qui est la plus riche des phases sulfurées de titane connues, est aussi celle dont le domaine d'existence est le plus restreint, puisqu'il se limite à $TiS_3 - TiS_{2,98}$.

Ce sulfure se prépare de deux façons :

- par action du sulfure d'hydrogène sur le tétrachlorure $TiCl_4$:



Cette réaction, qui a lieu à $540^\circ C$, n'a qu'un rendement de 30 à 40 % (20). L'élimination des traces de chlore nécessite un traitement prolongé à $600^\circ C$ puis un recuit en tube scellé sous vide en présence d'un léger excès de soufre.

- par synthèse directe à partir des éléments chauffés à $600^\circ C$ pendant deux semaines sous vide. C'est la méthode la plus souvent employée : elle a permis d'obtenir quelques échantillons de référence en vue de comparer leurs propriétés à celles du TiS_3 que nous avons pu préparer à partir de la phase TiS_2 très réactive provenant de l'action du sulfure d'hydrogène sur le sulfate de titanyle anhydre à basse température.

PREPARATION DU TRISULFURE TiS_3 .

A l'origine, notre but n'était pas seulement d'obtenir à partir du disulfure, la phase TiS_3 déjà connue, mais d'essayer la synthèse de sulfures supérieurs. On sait que de tels composés existent pour le vanadium (3) et le chrome (35) (36) par exemple.

Plusieurs séries de tubes de silice scellés sous vide contenant des mélanges de sulfure TiS_{2-x} et de soufre dont la composition varie entre TiS_3 et TiS_7 sont réalisées. Chaque série est abandonnée pendant trois semaines à une température constante comprise entre $350^\circ C$ et $600^\circ C$. En effet, pour des températures inférieures à $350^\circ C$, il n'y a pas de combinaison, comme le révèlent les examens par diffraction X.

Après trempe à l'eau, chaque échantillon est lavé au Soxhlet par le sulfure de carbone, puis séché sous vide primaire pendant plusieurs heures. Il est alors dosé et subit une analyse radiocristallographique.

Pour les mélanges tels que le rapport $S_{\text{total}}/\text{Ti}$ est égal à trois, le composé apparaît sous forme de paillettes grises très brillantes. Le lavage par CS_2 ne provoque aucun changement de poids. Le titane et le soufre sont totalement liés et le cliché de rayons X est identique à celui de la phase TiS_3 préparée par union directe à 600°C . Le tableau XI donne les caractéristiques de cette phase par comparaison à celles précédemment publiées.

Pour les mélanges correspondant au rapport $S_{\text{total}}/\text{Ti}$ supérieur à trois, l'excès de soufre ne se combine pas au TiS_3 formé et il est complètement éliminé par lavage au sulfure de carbone.

Nous n'avons donc pas obtenu de sulfure contenant plus de trois soufre pour un atome de titane.

Le fait important à signaler dans notre préparation est la température de formation de TiS_3 , qui a pu ainsi être abaissée de 600°C à 350°C , à cause de la très grande réactivité du disulfure obtenu sous H_2S .

ETUDE DE LA REDUCTION DE LA PHASE TiS_3 .

Ici encore, la réduction est suivie à la thermobalance UGINE-EYRAUD, pour des vitesses de chauffage comprises entre 50° et $150^\circ/\text{heure}$ et un poids de sulfure au départ de l'ordre de 100 mg. L'allure des courbes est reproduite sur la figure (16).

TiS_3 commence à se décomposer lentement au dessus de 250°C . La réaction devient plus rapide entre 350°C et 400°C . Il ne semble pas se former de composé stable à cette température car il n'y a pas de palier net. La courbe suit une pente douce jusqu'à 950°C , puis se stabilise.

L'analyse chimique du produit final donne pour le rapport S/Ti une valeur proche de 0,95. Le sulfure ne donne pratiquement pas de réfraction aux

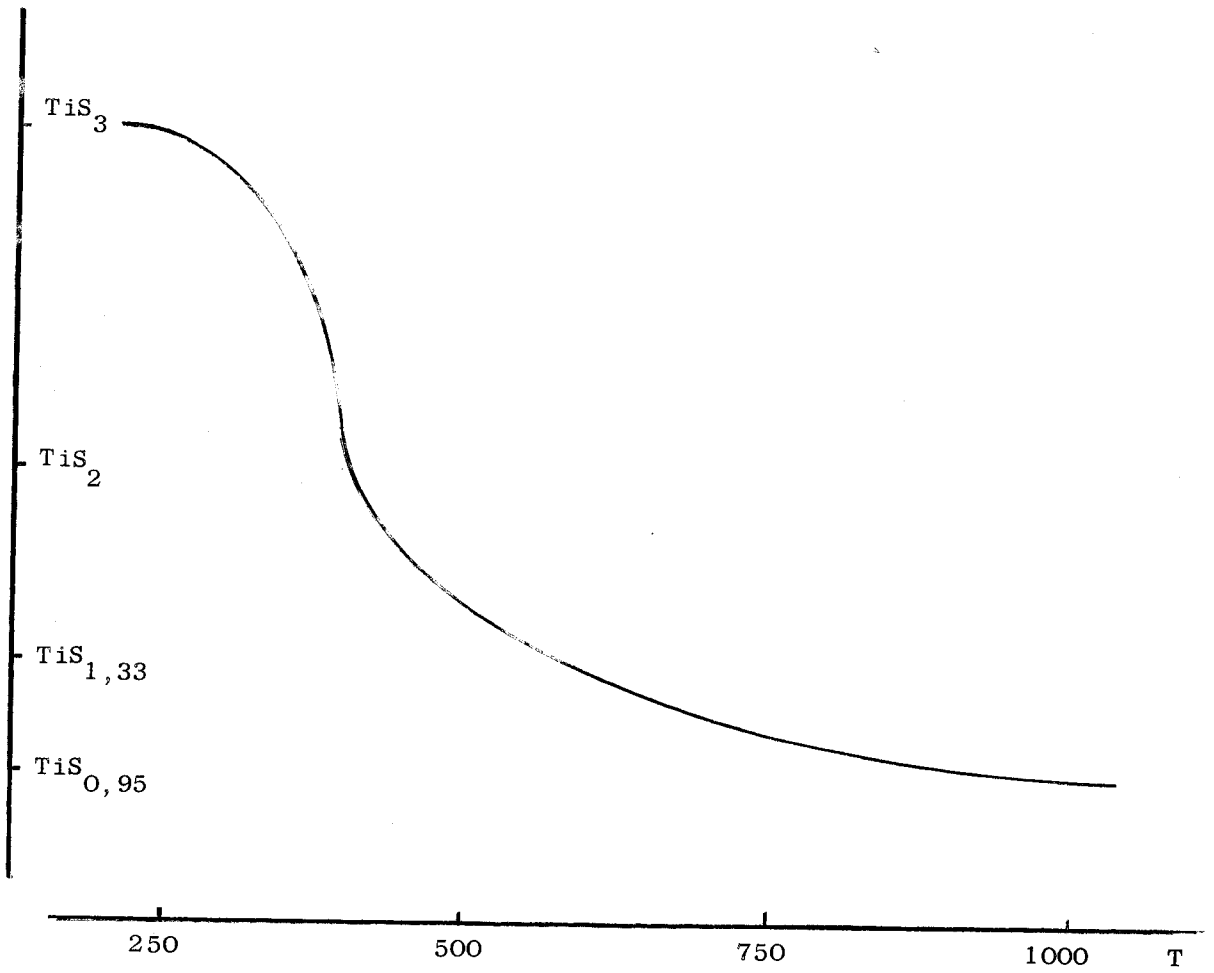


Figure 16.



Tableau XI

Diagramme de diffraction X de la phase TiS_3 .

4θ mes.	d_{A}	$d_{\text{A}}^{\text{théo.}}$	I/I_0	h k l
20,25	8,73	8,72	50	0 0 1
36,00	4,92	4,93	10	1 0 0
38,90	4,56	4,55	10	1 0 $\bar{1}$
40,75	4,36	4,36	20	0 0 2
43,71	4,06	4,06	10	1 0 1
61,51	2,905	2,904	10	0 0 3
66,85	2,678	2,682	100	0 1 2
73,00	2,460	2,460	20	2 0 $\bar{1}$
78,79	2,285	2,293	20	2 0 1
		2,279	20	2 0 $\bar{2}$
81,65	2,208	2,210	10	0 1 3
91,00	1,992	1,995	80	2 1 0
		1,994	80	2 1 $\bar{1}$
95,50	1,903	1,900	20	2 1 1
96,00	1,893	1,895	20	2 1 $\bar{2}$
99,40	1,833	1,835	10	0 1 4
107,00	1,710	1,701	80	0 2 0
110,00	1,668	1,669	10	0 2 1

100
111

rayons X. Seul un recuit à 1000°C pendant plusieurs semaines en tube scellé sous vide permet d'obtenir un cliché identique à celui du mélange des variétés haute et basse température du monosulfure TiS.

La courbe ne met en évidence ni la phase TiS_2 , ni les phases inférieures. Pour essayer de les faire apparaître, les manipulations sont recommencées avec des quantités de TiS_3 plus faibles et avec des programmes de chauffage très lents. La figure (17) reproduit deux courbes tracées à 25°/heure et 50°/heure. Dans ces conditions, il existe en CD un léger palier correspondant, pour le programme à 25°/h. au domaine $TiS_2 - TiS_{1,80}$. Les clichés de diffraction X confirment qu'il s'agit de la phase TiS_2 .

La suite de la réduction se déroule comme celle déjà décrite : la phase Ti_3S_4 n'est encore pas visible.

Son domaine de composition se situe entre 600°C et 650°C. Des essais effectués jusqu'à cette température conduisent à des rapports S/Ti compris entre 1,48 et 1,30. Bien que déjà mal cristallisés, ces sulfures se révèlent être des mélanges de Ti_3S_4 et de TiS_2 pour les sels riches en soufre, et de Ti_3S_4 et TiS pour les sels pauvres. La phase Ti_3S_4 n'est jamais isolée pure, comme le laissait d'ailleurs prévoir l'allure de la courbe.

A 950°C, nous retrouvons toujours la phase TiS.

Les courbes d'analyse thermique différentielle tracées sous courant d'hydrogène ne donnent aucun pic. Il faut noter qu'il en a été de même pour toutes les réductions que nous avons étudiées.

ETUDE DE LA DECOMPOSITION SOUS VIDE.

La courbe reproduite sur la figure (18) est obtenue sous une pression de 10^{-3} millimètre de mercure et une vitesse de chauffage de 120°/heure.

TiS_3 se décompose d'abord lentement à partir de 300°C, la perte de soufre étant plus rapide entre 425°C et 550°C. Notre appareil ne nous permet pas de

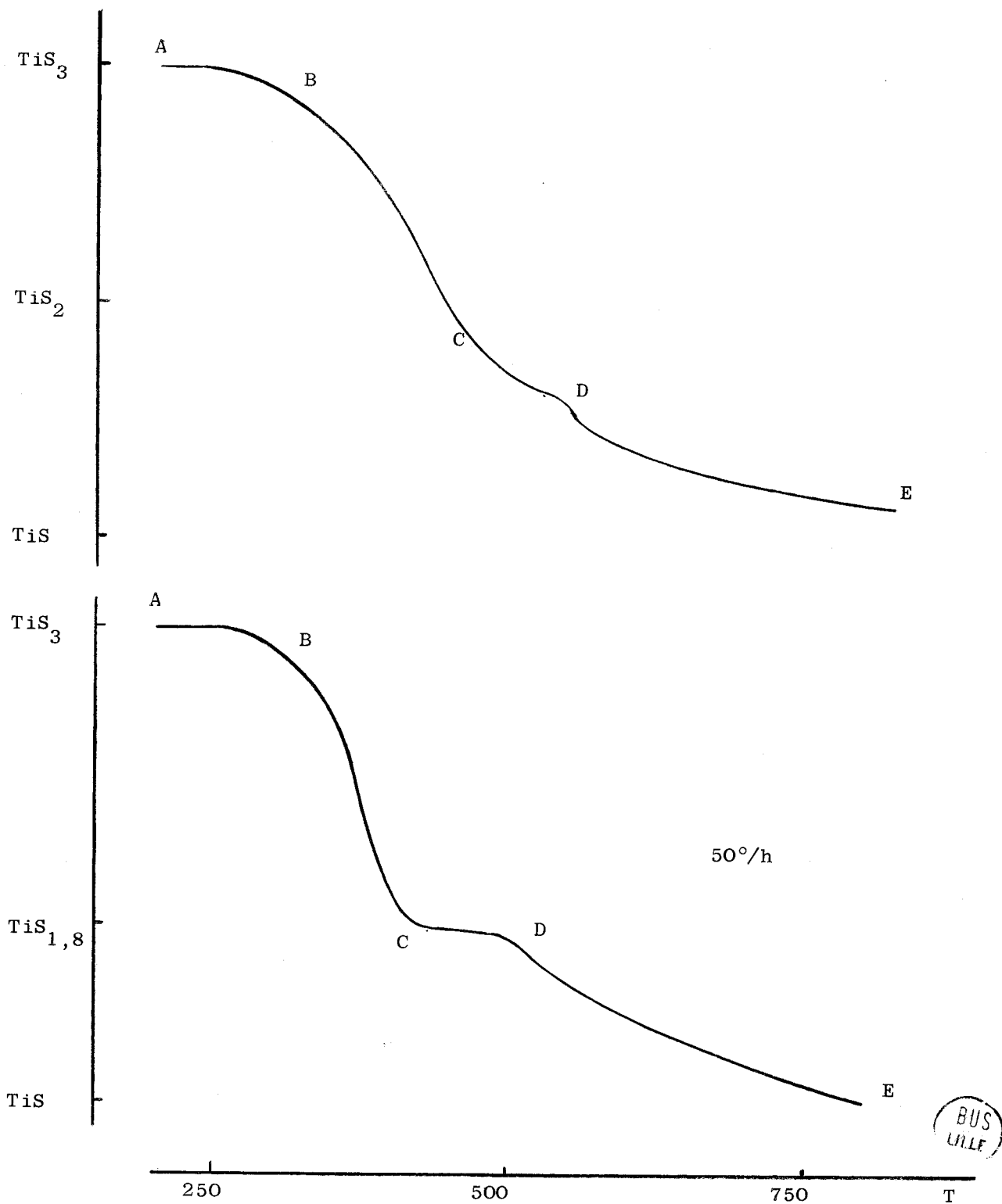


Figure 17.

BUS
VILLE

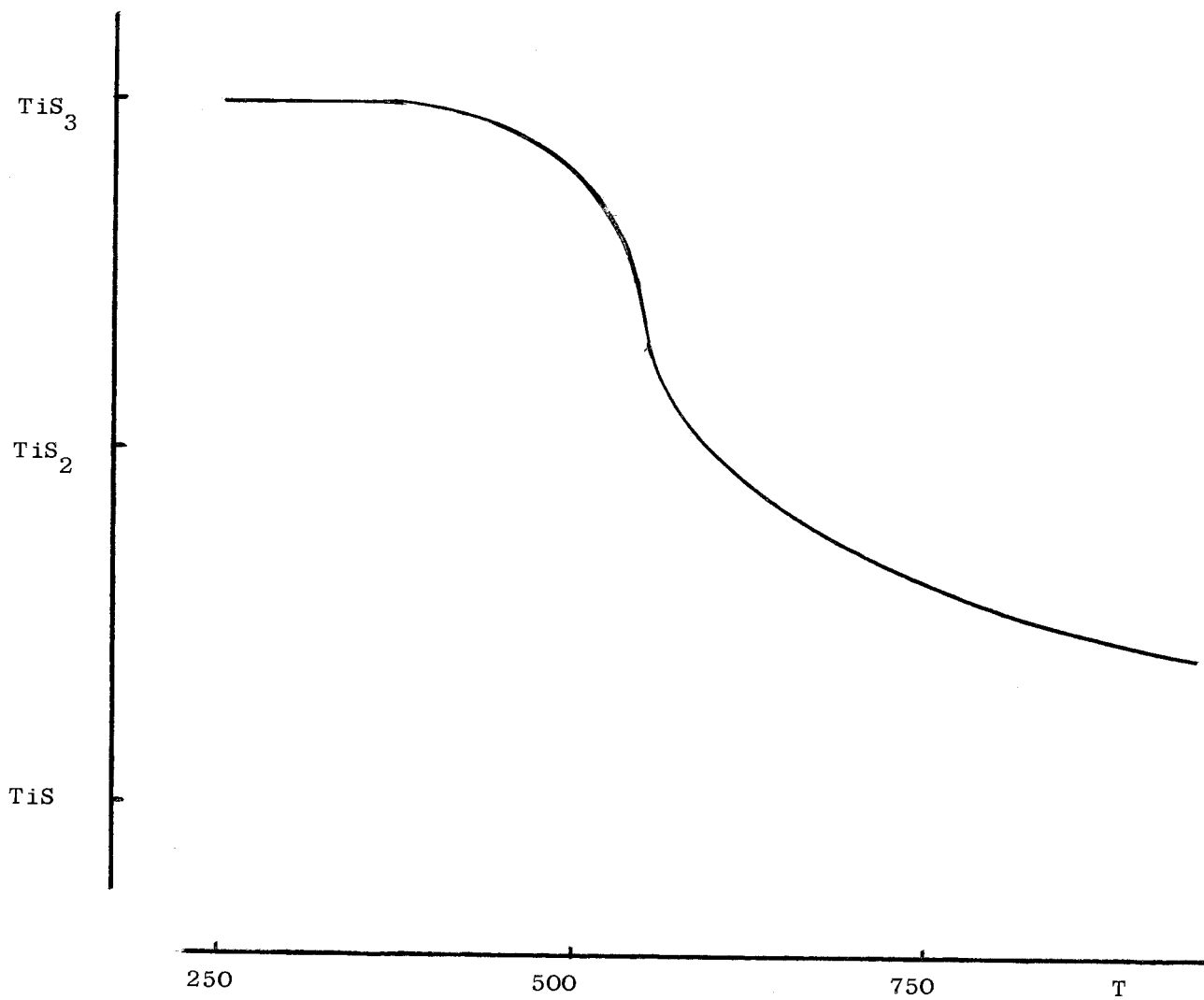


Figure 18.

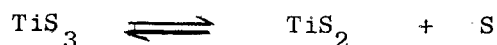


dépasser beaucoup 950°C. A ce stade, il n'est pas encore apparu de palier sur la figure.

L'analyse chimique du composé final donne la valeur 1,35 pour le rapport S/Ti. Ce sulfure appartient théoriquement au domaine de Ti_3S_4 . Ceci n'a jamais pu être prouvé, car malgré de nombreux traitements thermiques, aucun cliché de diffraction X n'a pu être obtenu.

La phase TiS_2 ne se marque pas non plus sur la courbe. Son domaine d'existence se situe seulement autour du changement de pente. Des expériences effectuées avec des vitesses de chauffage de 80° ou 100°/heure conduisent comme prévu, à 530°C, à des sulfures de composition proche de $TiS_{1,85}$ - $TiS_{1,95}$. Malgré leur mauvaise qualité, les clichés correspondent à la phase TiS_2 .

BILTZ et ses collaborateurs (20) ont aussi étudié l'équilibre :



D'après eux, sous vide dynamique, cette dissociation serait totale au-dessus de 550°C, ce qui est en accord avec nos résultats. Nous n'avons pas pu préciser cette température par analyse thermique différentielle sous un vide de $5 \cdot 10^{-3}$ millimètre de mercure : au-dessus de 600°C, il n'existe plus que le disulfure TiS_2 , alors que vers 525°C la phase TiS_3 se retrouve toujours.

A partir de 600°C, les composés deviennent amorphes et il n'est plus possible de les situer dans une phase cristallisée définie. Il n'a jamais été possible de mettre en évidence le passage par Ti_3S_4 , même mélangé aux sulfures voisins.

OXYDATION DE TiS_3 .

Les courbes obtenues sont les mêmes que celles relatives à l'oxydation des phases sulfurées précédemment étudiées. La vitesse de chauffage et le débit d'oxygène n'influent pas sur le mécanisme de la réaction.

Il y a d'abord un léger gain de poids vers 200°C, mais qui ne devient mesurable que pour de grosses quantités de TiS_3 . Ceci peut s'expliquer par l'état

bien cristallisé et le faible écart du rapport S/Ti à la valeur stoechiométrique qui laissent peu de chance à une fixation d'oxygène.

A 225°C, la combustion est brutale. Le composé réstant est blanc sale. Son cliché est celui de l'oxyde TiO_2 anatase. Cet oxyde, très divisé, renferme des traces de soufre, dans un rapport compris entre 0,15 et 0,25. Il est stable jusque 625°C environ. Il s'agit encore du produit intermédiaire signalé dans l'étude de l'oxydation des sulfures. Il n'apparaît pas non plus de relation entre la valeur du rapport S/ TiO_2 et les différents facteurs pouvant influencer sur le déroulement de la réaction.

A 650°C, il y a départ du soufre sous forme SO_2 et formation de l'oxyde TiO_2 rutilé.

L'analyse thermique différentielle ne met en évidence que la décomposition brutale à 210° - 230°C.

CHAPITRE V

LES SULFATES DE TITANE TRIVALENT

Comme le laisse supposer sa position dans la classification périodique des éléments, le titane peut exister aux degrés d'oxydation IV, III, II.

Les composés du titane tétravalent sont les plus nombreux et les plus stables. Beaucoup ont leur équivalent au degré III. Le degré d'oxydation II est nettement plus rare.

La valence trois du titane est facilement accessible et les produits obtenus peuvent se conserver assez longtemps à l'abri de l'oxydation.

Les solutions de sulfate de titane tétravalent en milieu sulfurique concentré sont aisément réduites, soit par voie chimique, soit par électrolyse. La fin de la réaction est caractérisée par un changement de teinte qui passe de l'incolore au violet plus ou moins clair.

Les ions Ti^{3+} sont très utilisés en chimie analytique. Cela explique pourquoi de nombreux auteurs ont précisé soit la préparation des amalgames réducteurs, (37) (38) (39), soit les conditions de l'électrolyse (40), (41), (42).

Quel que soit le moyen utilisé, la préparation du sulfate de titane $Ti_2(SO_4)_3$ s'effectue toujours en deux temps. Il y a d'abord formation d'un sel acide violet clair dont la composition semble mal définie, puis passage au sulfate neutre $Ti_2(SO_4)_3$ vert clair.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude du sel violet : détermination exacte de sa formule brute, décomposition sous diverses atmosphères. Des résultats enregistrés nous déduirons une méthode simple de préparation du sulfate vert $Ti_2(SO_4)_3$.

L'étude de l'action de l'hydrogène, du vide, de l'oxygène sur ce composé au moyen des techniques expérimentales décrites au chapitre premier formera la seconde partie.

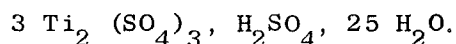
Des mesures de tension de vapeur effectuées sur les sulfates réhydratés ont confirmé l'existence d'hydrates déjà connus et ont révélé l'existence d'autres sels hydratés.

ETUDE DU SULFATE ACIDE VIOLET.

L'existence d'un sel acide du sulfate de titane trivalent est connue depuis très longtemps.

En 1847, EBELMEN (43) isole une substance violette par dissolution, sous atmosphère inerte, du trichlorure $TiCl_3$ dans une solution concentrée d'acide sulfurique.

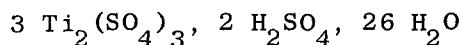
Il faut attendre 1905 pour que STAHLER et WIRTHWEIN (42) au cours de leurs nombreux travaux sur les composés du titane, décrivent deux méthodes de préparation du sulfate violet auquel ils attribuent la formule :



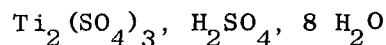
Dans la première, ils attaquent le trichlorure par l'acide sulfurique concentré sous vide et vers 60° . Leur seconde méthode est l'électrolyse, avec cathode de plomb et anode de platine, d'une solution de $TiCl_4$ dans l'acide sulfurique concentré.

PATSCHEKE et SCHALLER, (44) puis DIETHELM et FOERSTER (45) confirment ces travaux.

En 1960, MASAO YUMUNAKA (46) étudiant la solubilité du sulfate anhydre $Ti_2(SO_4)_3$ dans H_2SO_4 isole le composé :



Enfin, MILYUTINA et ses collaborateurs (47) travaillant sur le système $Ti_2O_3 - SO_3 - H_2O$, obtiennent le sulfate :



Alors que notre intention était d'étendre au sulfate de titane trivalent nos recherches sur le sulfate de titanyle, la diversité des résultats trouvés dans la bibliographie nous a incité à reprendre plus en détail la préparation puis l'étude des propriétés de ce composé violet. C'est après seulement que nous avons tenté d'expliquer son comportement en présence de sulfure d'hydrogène (48).

I - PREPARATION DU SULFATE VIOLET

Le tétrachlorure de titane est notre produit de départ. $TiCl_4$ est dissous dans une solution contenant de 55 % à 60 % en acide sulfurique. Avant réduction, cette solution est purifiée par plusieurs précipitations de l'hydroxyde par l'ammoniaque et redissolution par H_2SO_4 concentré.

Nous avons utilisé successivement les deux méthodes de réduction déjà citées : voie chimique et électrolyse.

REDUCTION PAR VOIE CHIMIQUE.

Tous les amalgames, solides ou liquides, permettent de passer du titane tétravalent au titane trivalent. Le cadmium métal est également un réducteur de choix.

L'amalgame de zinc a été utilisé. La préparation de ce réducteur est celle prescrite par SOMEYA (38).

Trois grammes de zinc pur en poudre sont chauffés au bain-marie avec cent grammes de mercure, en présence de H_2SO_4 dilué. Après refroidissement, l'amalgame est lavé longuement à l'eau. Il est placé dans une colonne et recouvert d'une solution sulfurique à 10 %. Le remplissage doit être compact et régulier, sans bulles d'air. La colonne est fixée sur une fiole à vide.

Le titane tétravalent en milieu sulfurique à 55 - 60 % est envoyé lentement sur l'amalgame qui ne doit jamais venir à sec. La réaction se manifeste par un dégagement gazeux très abondant et la solution recueillie a une belle coloration violette. Elle est transvasée très rapidement dans un ballon muni d'un rodage et de robinets permettant la circulation d'un gaz inerte. Le rodage permet l'assemblage avec un second ballon par l'intermédiaire d'un verre fritté. L'appareil ainsi réalisé permet de filtrer, laver et sécher tout précipité sous atmosphère contrôlée.

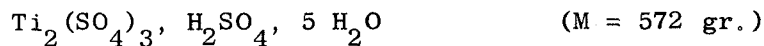
Par concentration à chaud sous courant de gaz carbonique, la solution obtenue laisse déposer une fine poudre violette. Toujours sous CO_2 , ce dépôt est recueilli sur la fritte. Il est lavé à l'acide sulfurique concentré pour enlever les traces de titane tétravalent. Il est ensuite lavé plusieurs fois à l'alcool absolu et à l'éther. Le précipité est séché sous vide à température ordinaire pendant plusieurs heures.

Les ions Ti^{3+} et SO_4^- sont alors dosés comme nous l'avons indiqué au chapitre premier.

Le tableau suivant résume les résultats de nos analyses.

Ti^{3+}	16,75 %	SO_4^-	67,55 %	H_2O (par différence)	15,70 %
------------------	---------	-----------------	---------	---------------------------------------	---------

Ces résultats permettent d'attribuer au composé violet la formule écrite ci-dessous sans considération de structure.

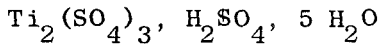


Ce composé, enfermé dans un capillaire en verre de Lindeman scellé sous vide, a été soumis à un faisceau monochromatique de rayons X. Le diagramme obtenu à l'aide d'une chambre DEBYE-SCHERRER montre qu'il est très bien cristallisé.

Le tableau XII rassemble les principaux éléments que nous a fournis le dépouillement de ce cliché.

Cette méthode de préparation du sel violet s'est avérée très longue. Elle nécessite de très nombreuses opérations qui augmentent les risques d'oxydation. La concentration par chauffage en particulier entraîne souvent un début de décomposition. Aussi, le rendement a toujours été très faible.

Tableau XII



4 θ	I/I _o	d	4 θ	I/I _o	d
19,20	FF	9,2049	54,00	FF	3,2995
21,45	f	8,2418	57,08	FF	3,1249
34,09	f	5,1974	58,61	ff	3,0450
36,19	f	4,8982	63,95	f	2,7966
37,37	mF	4,7448	66,65	mf	2,6863
40,90	f	4,3391	69,10	mf	2,5938
42,24	f	4,2029	73,00	mf	2,4596
43,85	F	4,0504	75,75	f	2,3734
49,88	F	3,5672	77,05	mf	2,3348
53,07	FF	3,3562	78,59	mf	2,2908

La réduction par électrolyse élimine presque toutes ces causes d'erreur. Elle a l'avantage d'être beaucoup plus rapide. C'est pourquoi nous l'avons toujours utilisée dans la suite de notre travail.

REDUCTION PAR ELECTROLYSE.

SCHMIDT et ses collaborateurs emploient cette méthode (41).

De nombreux travaux sur l'influence de la nature des électrodes, de l'intensité du courant et de la concentration de la solution de départ ont été publiés. PARSONS et SEAMAN (49), MALMSTADT et ROBERTS (50), LINGANE et ses élèves (51) ont mis au point des cellules d'électrolyse produisant des solutions de titre connu en ions titane III, utilisables pour le dosage de traces de fer, cerium, uranium ou vanadium.

L'appareil que nous avons employé est représenté sur la figure (19). Il est parcouru par du gaz carbonique, ce qui évite tout risque d'oxydation.

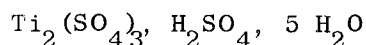
La cathode est constituée par la nacelle de platine contenant la solution de départ, qui titre environ 10^{-2} atome-gramme en titane tétravalent dissous dans l'acide sulfurique à 60 %.

L'anode est un simple fil de platine plongeant dans une solution à 20 % en H_2SO_4 placée dans un tube isolé de la solution de titane par un verre fritté.

La tension continue est fournie par un ampérostas TACUSSEL. L'intensité du courant, fixée à cent milliampères, permet de réduire tout le titane en trois heures environ, une fois l'appareil complètement purgé d'air.

La réduction se manifeste d'abord par le changement de teinte de la solution. Puis le sulfate acide précipite en fins cristaux violets clairs. A la fin de la réaction, la solution est à nouveau incolore. Le contenu de la nacelle est alors transvasé le plus rapidement possible dans le ballon décrit plus haut. Le précipité est filtré, lavé plusieurs fois à l'acide acétique, à l'alcool absolu et à l'éther. Il est séché sous vide pendant plusieurs heures.

L'analyse chimique et le cliché de diffraction X montrent qu'il s'agit encore du sulfate acide à cinq molécules d'eau :



Très stable, ce composé peut se conserver longtemps à l'air sec. Par contre, en présence de trace d'humidité, sa couleur vire au marron de plus en plus foncé. Le dosage prouve qu'il y a oxydation et que cette oxydation est d'autant plus importante que le sel a fixé beaucoup d'eau. Cette avidité pour l'eau nous a amené à étudier la déshydratation en atmosphère inerte ou sous vide puis l'existence éventuelle d'autres hydrates par la mesure des tensions de vapeur.

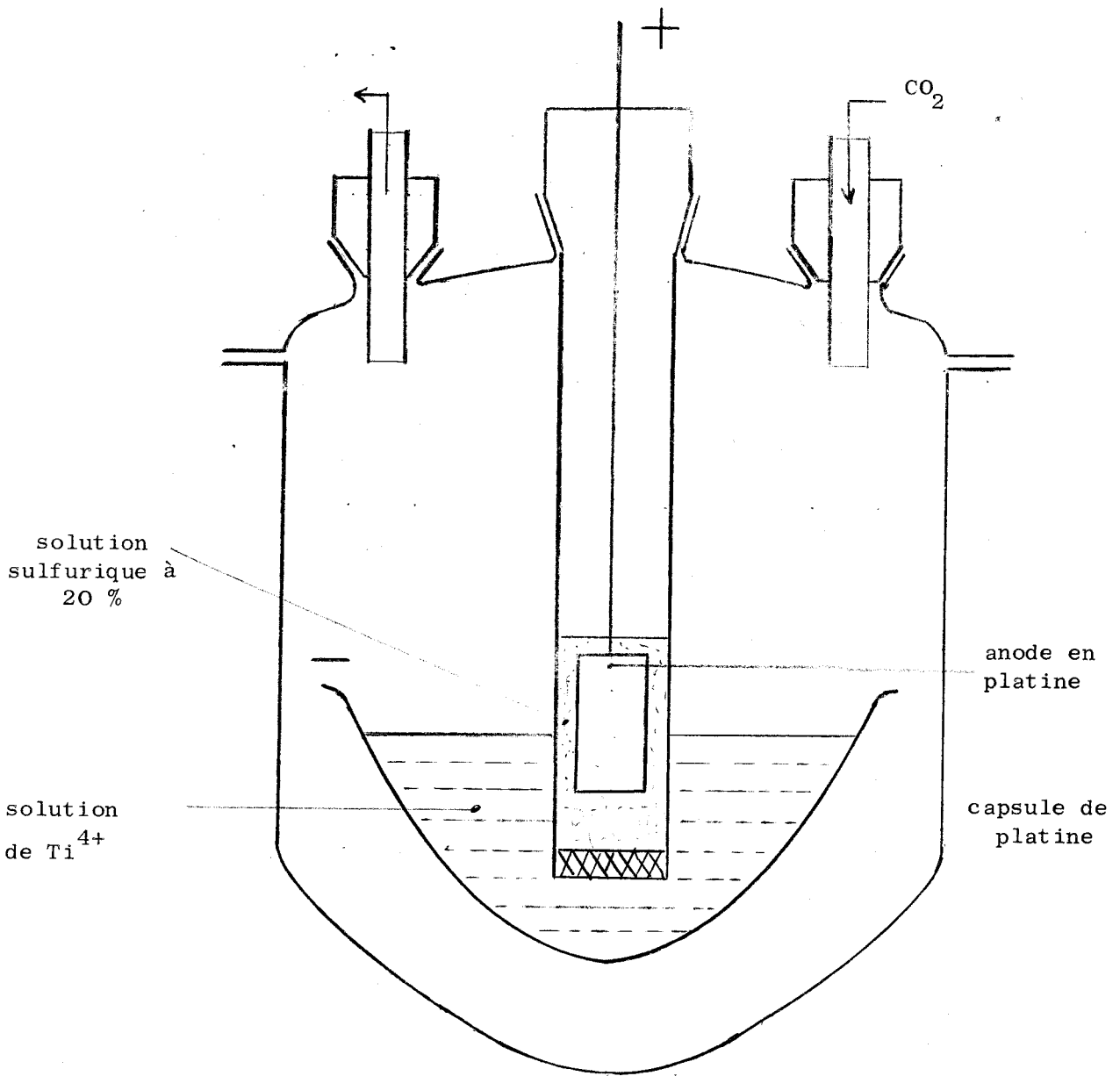


Figure 19.



II - DEGRE D'HYDRATATION DU SULFATE ACIDE VIOLET

La première partie de la courbe de réduction par l'hydrogène (fig. 20) montre que le départ d'eau a lieu entre 75° et 140°. Des expériences effectuées avec des programmes de chauffage beaucoup plus lents ne font apparaître aucun palier supplémentaire entre A et B. La perte d'eau est donc continue. Il ne semble pas exister d'hydrates inférieurs à 5 H₂O.

Le composé signalé par MILYUTINA : Ti₂(SO₄)₃, H₂SO₄, 8 H₂O peut être un hydrate supérieur. La réhydratation est suivie par pesée continue sous courant d'hydrogène saturé de vapeur d'eau, à température ordinaire. Très lent au début, le gain de poids croît de plus en plus vite. Le sulfate prend une couleur marron sombre. Si le courant gazeux est maintenu assez longtemps, la courbe tend vers un palier correspondant à la fixation de 30 H₂O environ pour une molécule-gramme de sulfate. A ce stade, la poudre violette est devenue un liquide noirâtre. L'analyse montre que la fixation d'eau s'est accompagnée d'une décomposition totale du sulfate et une partie importante du titane est passé à l'état tétravalent. Cette dégradation ne se produit pas si la réhydratation est arrêtée pour un gain équivalent à 10 ou 12 molécules d'eau. Le produit se présente alors sous l'aspect d'une pâte brune visqueuse. Dans tous les cas, les courbes de réhydratation ne font jamais apparaître de passage par un hydrate à 8 H₂O.

Les mesures de tension de vapeur confirment ce fait. Après réhydratation dans l'appareil de mesure des tensions de vapeur lui même, placé dans une enceinte thermostatée à 25°, la déshydratation est suivie point par point par pesées et relevés des pressions en fonction du temps de pompage sous vide. Les mesures sont faites après une durée de 24 heures nécessaire à l'équilibre.

La courbe $p(\text{H}_2\text{O}) = f(\text{temps})$ ne met en évidence que deux paliers.

. Le premier à 16,60 millimètres de mercure, correspond à la tension de la solution saturée.

. Le second caractérise la dissociation de l'hydrate $Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 5 H_2O$ dont la tension est pratiquement nulle. Ceci semble indiquer que l'eau entre dans la constitution d'un ion de coordination.

L'hydrate à 8 H_2O n'apparaît sur aucune courbe.

Des expériences analogues, portant sur le sulfate anhydre $Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4$ donnent exactement les mêmes résultats.

III - OXYDATION DU SULFATE VIOLET

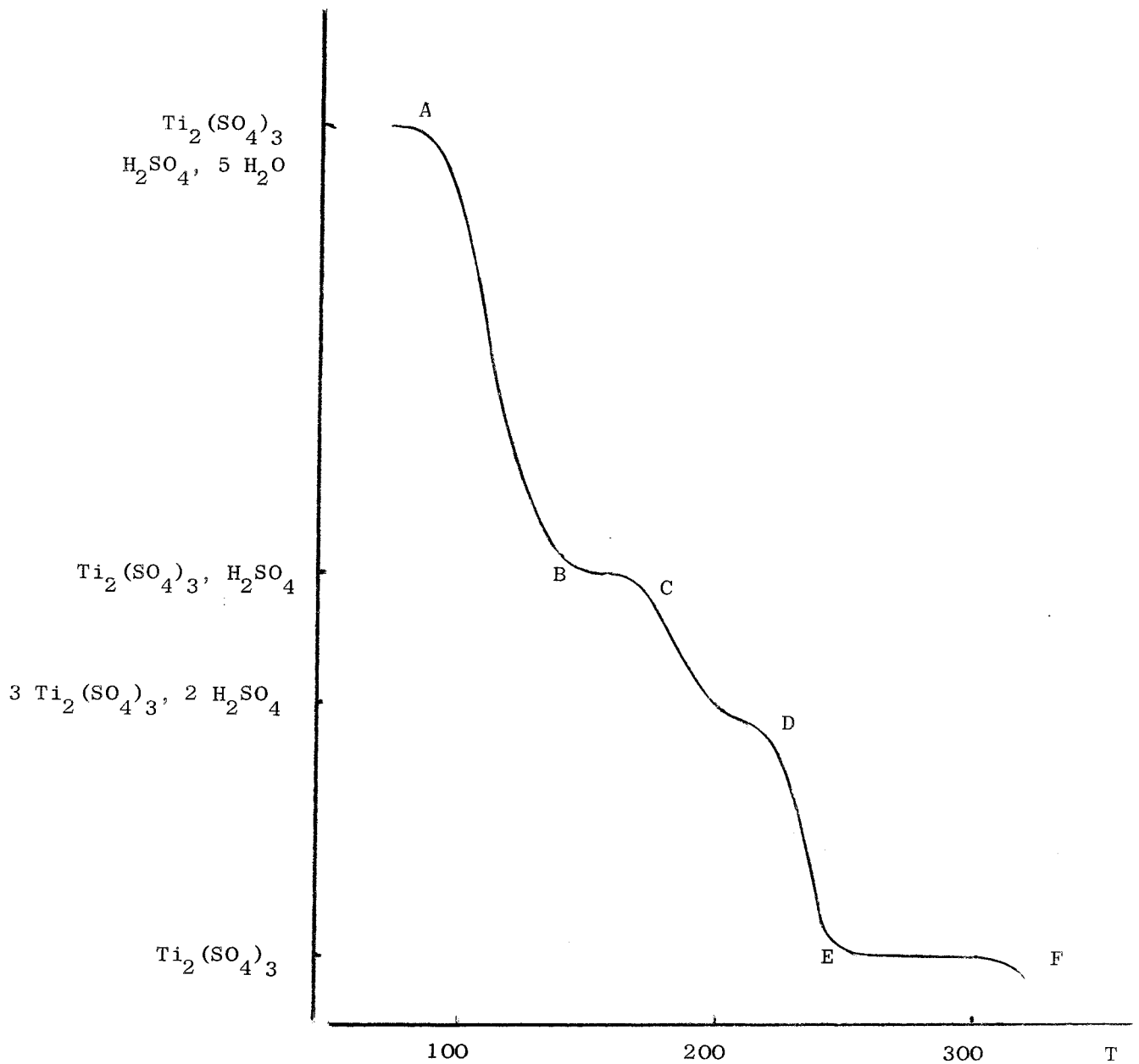
SEL HYDRATE.

Trois étapes principales apparaissent sur la courbe d'oxydation du sulfate violet à 5 H_2O .

Entre 80° et 140°, la perte de masse est plus importante que la quantité d'eau présente dans la prise d'essai. D'après l'analyse, une partie du titane est passé au degré d'oxydation quatre. Cette proportion est variable suivant les manipulations. A ce premier palier, le produit bleu, amorphe et très hygroscopique, est un mélange de sulfates de titane III et IV plus ou moins hydratés sans composition bien définie.

Entre 160° et 520°, la courbe présente de nombreuses cassures que nous n'avons pu expliquer car ce mécanisme est différent à chaque expérience. Seul le produit blanc à 520° peut être identifié par analyse chimique et radiocristallographique. Il s'agit du sulfate de titanyle anhydre $TiOSO_4$. Un recuit de quelques jours est toutefois nécessaire pour avoir le cliché car ce sulfate est initialement amorphe.

Dès 540°, il se décompose brutalement en donnant l'oxyde sous forme anatase.



805
LIFE

Figure 20.

SEL ANHYDRE.

Nous avons vu précédemment que la présence d'eau influe sur la stabilité par rapport à l'oxydation des sels titaneux. Dans ce cas, l'eau d'hydratation est la cause des réactions complexes décrites entre 140° et 520°. Le mécanisme de l'oxydation se simplifie si l'on part du sel anhydre $Ti_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 .

Le sulfate acide anhydre est obtenu à 130° par réduction sous hydrogène du sel violet comme nous le préciserons dans le chapitre suivant. L'enceinte réactionnelle, après refroidissement est vidée et le courant d'oxygène sec établi. Dans ces conditions, les expériences, plusieurs fois répétées, sont toutes identiques : la courbe a alors l'allure de la figure (21) tracée pour une vitesse de chauffage de 80°/heure.

Le composé formé en BC, entre 225° et 300° environ, se dégrade lentement jusque 510°, au point D, où la courbe semble vouloir se stabiliser. A 540° il y a décomposition brutale.

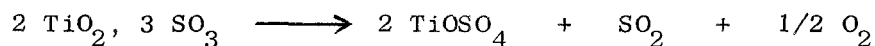
Bleu au départ, le sel est devenu blanc au premier palier BC. Il est très hygroscopique car au bout de quelques minutes à l'air, il ne reste qu'une pâte incolore. Ce sel est d'ailleurs immédiatement dissous par l'eau. L'analyse chimique montre que tout le titane est au degré d'oxydation quatre. La perte de masse et les résultats des dosages, donnés ci-dessous à titre d'exemple, correspondent à la formule : $2 TiO_2, 3 SO_3$.

	Résultats théoriques (%)	trouvés
Perte	17	17
Ti ⁴⁺	24	23,75
SO ₃	60	61,50

Ce sulfate acide est amorphe. Des essais de cristallisation en tubes de verre scellés sous vide conduisent à des résultats différents suivant la température du recuit.

En dessous de 150°, nous n'avons noté aucun changement dans la composition ni dans la structure du sulfate qui reste amorphe.

Au-dessus de 150°, il y a décomposition avec dégagement d'anhydride sulfureux décelable à l'odeur à l'ouverture des tubes. L'analyse et le cliché de diffraction X montrent qu'il s'est formé le sulfate de titanyle, suivant la réaction :



Nous n'avons pas réussi à caractériser ce sulfate par son cliché.

S'il existe un sel basique $\text{TiO}_2, \text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}$ et des sels acides $2 \text{TiO}_2, 4 \text{SO}_3$ et $2 \text{TiO}_2, 3 \text{SO}_3, 5 \text{H}_2\text{O}$, le sel anhydre $2 \text{TiO}_2, 3 \text{SO}_3$ n'apparaît pas sur l'isotherme de solubilité du système $\text{TiO}_2 - \text{SO}_3 - \text{H}_2\text{O}$. D'après BLONDEL (52), le sel $2 \text{TiO}_2, 3 \text{SO}_3, 5 \text{H}_2\text{O}$ stable jusque 200° environ, évolue lentement en donnant le sulfate de titanyle

Dans notre cas, à 225°, il se forme le sulfate acide anhydre. La perte CD correspond à sa décomposition en TiOSO_4 qui est obtenu pur à 520°.

La perte de poids et les résultats des dosages accréditent cette hypothèse :

	% Théorique	% Trouvé
Perte de poids :		
(entre 225° et 520°)	20	20
Ti ⁴⁺	30	30
SO ₄ ⁼	60	60,75

Le passage par TiOSO_4 ne se marque pas de façon nette sur la courbe, car, formé à 520°, il se décompose dès 540°. On n'a donc en D qu'un point d'inflexion.

A 600°, le produit final est l'oxyde TiO_2 sous forme anatase. La courbe d'analyse thermique différentielle donne deux pics endothermiques pour les réactions AB et DE. L'évolution conduisant au sulfate de titanyle, trop lente, ne se traduit par aucun pic.

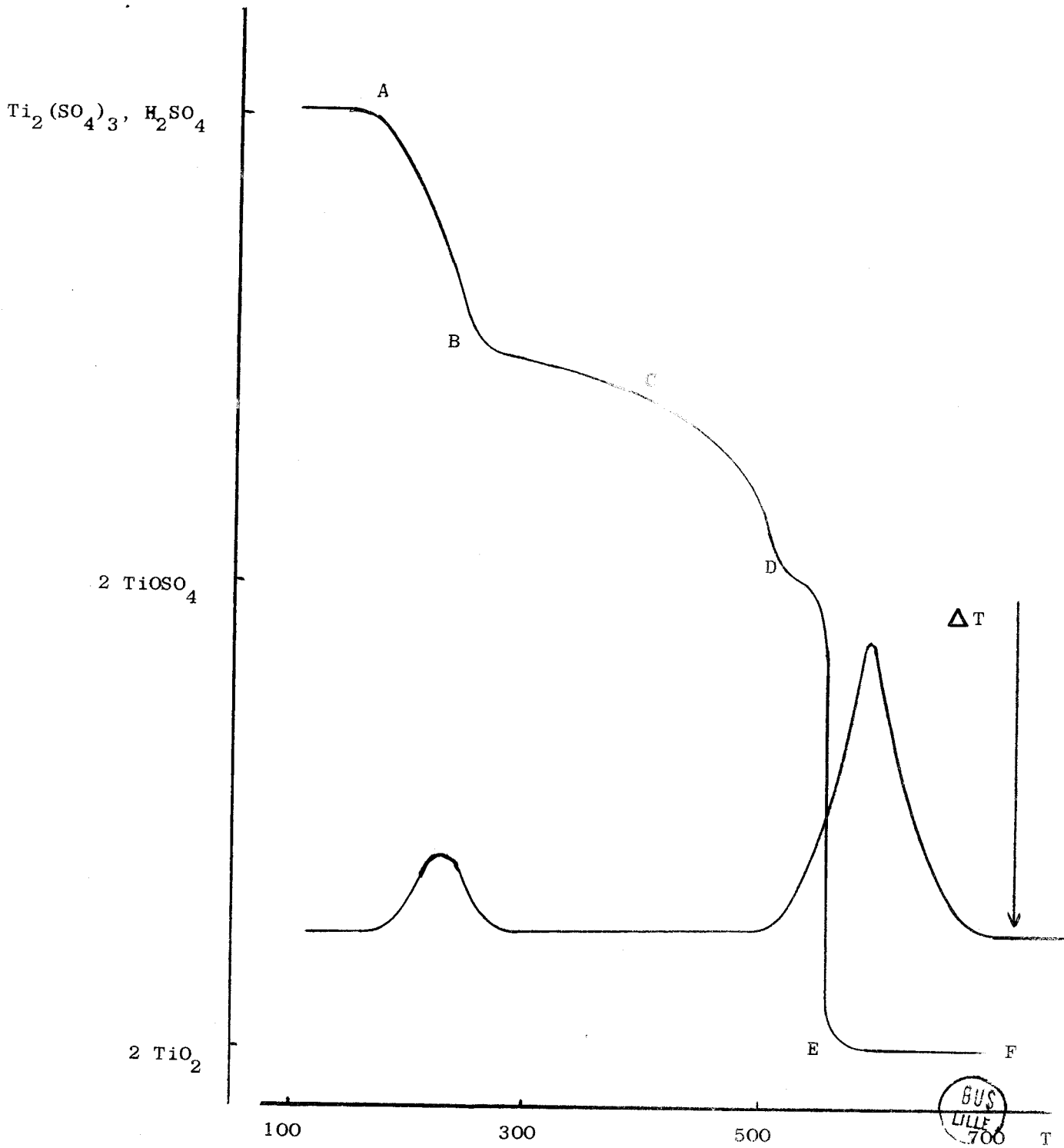


Figure 21.

ACTION DE L'HYDROGENE

Cette réaction est étudiée par thermogravimétrie sur balance UGINE-EYRAUD. Divers programmes de chauffage, s'étageant entre 50° et 150° par heure, ont été essayés. Dans tous les cas, la réduction du sel acide violet s'est déroulée de la manière représentée par la figure (20). Cette courbe est obtenue pour une montée en température de 120° par heure.

La réaction débute vers 75°C. La courbe met en évidence deux paliers nets : BC entre 140° et 160° et EF entre 230° et 300°. En D, aux environs de 190°, apparaît un point d'inflexion.

EXAMEN DU COMPOSE FORME A 140°.

C'est une poudre bleu clair. La perte de poids AB correspond exactement à la quantité d'eau contenue dans l'échantillon de départ. L'analyse chimique confirme la présence de tout le titane au degré d'oxydation trois et des ions $\text{SO}_4^{=}$ dosés avant réduction. Les résultats indiqués ci-dessous :

% Titane total	19,91
% Titane trivalent	19,90
% $\text{SO}_4^{=}$	79,65

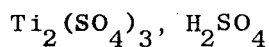
permettent d'écrire la formule : $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3, \text{H}_2\text{SO}_4$

Rappelons une fois encore que cette écriture, que nous emploierons pour les autres produits de réduction, ne tient pas compte de la structure réelle.

Ce composé se conserve très longtemps à l'abri de l'humidité même en présence d'oxygène. Par contre, la moindre trace d'eau provoque un changement de teinte (passage du bleu au violet puis au brun noir) qui s'accompagne d'une oxydation rapide. Afin d'éviter toute mise en contact avec l'air humide, ce sulfate est préparé dans un tube laboratoire muni de tubulures latérales pouvant être reliées aux appareils d'analyse, et aussi à un capillaire en verre de Lindeman. Cette technique a permis d'obtenir son cliché de diffraction X, par la méthode DEBYE-SCHERRER.

Le tableau XIII rassemble les principaux éléments venant du dépouillement de ce cliché.

Tableau XIII



4 θ	I/I ₀	d	4 θ	I/I ₀	d
27,45	mf	6,4463	76,54	mf	2,3498
44,39	ff	4,0017	81,65	ff	2,2084
45,25	mF	3,9266	90,82	f	1,9955
50,43	F	3,5283	91,50	f	1,9815
52,00	ff	3,4241	97,25	f	1,8705
54,57	f	3,2657	102,10	ff	1,7875
57,28	f	3,1142	103,41	f	1,7664
68,50	f	2,6158	117,41	ff	1,5714
70,25	mf	2,5526	118,24	ff	1,5613
74,34	f	2,4168	121,28	f	1,5145

EXAMEN DU COMPOSE FORME A 230°

Le composé, au palier EF, se présente sous la forme d'une fine poudre verte caractéristique du sulfate neutre $Ti_2(SO_4)_3$.

L'analyse chimique confirme cette hypothèse :

% Titane total	:	25,00
% Titane trivalent	:	25,00
% SO_4^-	:	75,00

L'action de l'hydrogène sur le sel acide violet permet donc d'obtenir très facilement pour la première fois par voie sèche le sulfate neutre de titane trivalent entre 230 et 300°C.

Nous avons jugé bon d'entreprendre son étude jusqu'ici peu détaillée. Elle fera l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

EXAMEN DU COMPOSE AU POINT D'INFLEXION D.

Le point d'inflexion est d'autant plus marqué que le programme de chauffage est lent.

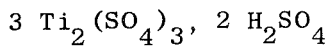
Il est situé sur la courbe au tiers de la perte CE. Si on considère que cette perte correspond au départ de la molécule de H_2SO_4 contenue dans une molécule gramme de sulfate acide, il reste en D le composé : $3 Ti_2(SO_4)_3$, $2 H_2SO_4$ non encore signalé.

L'analyse confirme cette composition théorique :

% Titane total	:	21,35
% Titane Ti^{3+}	:	21,33
% SO_4^-	:	78,60

Le tableau XIV donne les caractéristiques de son cliché de diffraction X, obtenu par la méthode DEBYE-SCHERRER, l'échantillon étant placé dans un tube de Lindeman.

Tableau XIV



4θ	I/I_0	d
19,65	mF	9,0946
22,81	FF	7,7518
37,60	ff	4,7160
43,62	mf	4,0724
45,79	mf	3,8809
52,30	FF	3,4048
68,69	ff	2,6088
74,20	F	2,4212
85,32	ff	2,1178
88,21	f	2,0515
92,00	ff	1,9713
95,49	f	1,9032
99,37	ff	1,8334
121,05	mf	1,5171
133,51	mf	1,2001



Il aurait été intéressant de le préparer d'une seconde façon. Des mélanges de sulfate bleu $Ti_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 et de sulfate vert $Ti_2(SO_4)_3$ en proportions calculées sont longuement broyés en boîte à gants. Ils sont chauffés en tubes de verre scellés sous vide à 120° 140° 160° 180° et 200° . Au bout de deux semaines, les dosages et les clichés de rayons X montrent qu'au dessous de 180° se retrouve le mélange des deux sulfates. Pour les températures plus élevées, il y a dégradation avec formation de SO_3 , oxydation en titane tétravalent conduisant à un mélange de sulfates et d'oxyde de composition mal définie.

En résumé, la réduction par l'hydrogène du sulfate acide $Ti_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 , $5 H_2O$ conduit :

- en un premier stade à un sulfate acide anhydre stable jusque 160° :
 $Ti_2(SO_4)_3$, H_2SO_4
- en un second stade, vers 190° , au sulfate $3 Ti_2(SO_4)_3$, $2 H_2SO_4$ dont le domaine d'existence est très restreint. Ce nouveau composé, caractérisé en particulier par son spectre de diffraction X n'a pu être obtenu par une autre méthode.
- à 230° , au sulfate normal vert $Ti_2(SO_4)_3$ dont elle constitue une préparation très rapide et surtout très sûre.

LE SULFATE $Ti_2(SO_4)_3$

Le sulfate de titane trivalent est connu depuis très longtemps. Les méthodes de préparation, malgré le grand nombre de travaux ayant trait à ce sujet, restent en tout petit nombre.

La méthode la plus courante est celle décrite par EBELMEN (43) dès 1847, $Ti_2(SO_4)_3$ précipite par évaporation sous vide ou sous atmosphère non oxydante d'une solution sulfurique du sulfate acide violet.

De nombreux perfectionnements de détail ont été amenés par la suite, en particulier par SCHMIDT et ses collaborateurs (41) puis STAHLER (42) à qui nous avons emprunté les proportions pour la préparation de quelques échantillons.

Avant de la détailler, signalons deux autres méthodes plus récentes et moins répandues.

La première consiste en une attaque du titane métal en poudre très fine par l'acide sulfurique à 80 % en volume. Il se forme une solution bleue qui, par concentration, laisse déposer de fins cristaux de sulfate.

La seconde est l'attaque, toujours par H_2SO_4 concentré, et à chaud, du cyanonitrite de titane. Un solvant organique, tel que l'acétone, ajouté à la solution refroidie, précipite le sulfate vert $Ti_2(SO_4)_3$.

PREPARATION DU SULFATE DE TITANE TRIVALENT.

Le sulfate violet $Ti_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 , 5 H_2O est dissous sous courant de gaz carbonique dans une solution sulfurique à 20 % en volume, qui est réchauffée avec précaution. Après évaporation de la moitié de la solution, de beaux cristaux

violetts se déposent dans le ballon. Par chauffage prolongé, ils deviennent bleus et enfin verts. La température doit être maintenue plusieurs heures à 200° maximum pour éliminer tout risque de décomposition du sulfate. En se refroidissant, ce composé doit rester vert.

Toujours sous CO₂, le sel vert est filtré et lavé par l'acide sulfurique concentré pour dissoudre le sulfate de titane tétravalent pouvant s'être formé au cours du chauffage. Il est ensuite lavé à l'acide acétique, à l'alcool absolu et à l'éther puis séché à 140°.

Malheureusement, cette méthode ne nous a jamais donné un sel rigoureusement pur. D'après l'analyse chimique, il contient en moyenne 90 % en titane III le reste s'étant oxydé sans doute pendant le chauffage. Il est en effet difficile de maintenir la température constante du fait de la diminution de volume. Malgré le lavage avec H₂SO₄ il est impossible d'enlever toute trace de sulfate de Ti⁴⁺.

Ce Ti₂(SO₄)₃ est, d'après l'analyse radiocristallographique identique au sulfate obtenu à 240° lors de la réduction par l'hydrogène du sel acide violet comme nous l'avons indiqué précédemment.

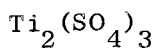
Seule cette méthode, que nous avons toujours adoptée, permet de préparer par voie sèche et de manière très simple un sulfate de titane trivalent absolument pur.

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

Le cliché de poudre est obtenu sur une chambre type NONIUS, ou sur une chambre DEBYE-SCHERRER, pour la radiation K α ₁ du cuivre (Tableau XV).

L'isomorphisme entre Cr₂(SO₄)₃ et Ti₂(SO₄)₃ nous a permis de déterminer les paramètres de la maille de Ti₂(SO₄)₃.

Tableau XV.



4 θ	I/I _o	d	h k l
29,05	mF	6,0930	1 0 2
40,28	mf	4,4052	1 0 4
41,85	f	4,2917	1 1 0
48,68	FF	3,6537	1 1 3
58,62	mF	3,0445	2 0 4
64,63	mF	2,6779	1 1 6
65,35	ff	2,7382	2 1 1
72,77	mF	2,4671	2 1 4
73,81	mf	2,4335	3 0 0
77,83	f	2,3123	3 0 3
85,00	mf	2,1252	1 1 9
87,07	f	2,0777	2 1 7
89,25	f	2,0266	3 0 6
91,00	f	1,9918	3 1 2
93,00	mf	1,9513	2 1 8
95,66	f	1,9001	2 0 10
99,73	f	1,8272	3 1 4
102,15	ff	1,7892	2 2 6
106,15	mf	1,7240	4 0 4
107,25	mf	1,7076	2 1 10
112,46	ff	1,6345	3 1 7
114,62	f	1,6042	3 1 8
115,60	f	1,5938	3 2 4
118,00	f	1,5642	4 1 0
121,89	f	1,5189	4 1 6
124,35	f	1,4917	4 1 7



Le sulfate de chrome III cristallise dans le système hexagonal. Ses paramètres sont :

$$a = 8,12 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$c/a = 2,692$$

$$Z = 6 \text{ molécules par maille}$$

Nous avons donc attribué à $Ti_2(SO_4)_3$ la symétrie hexagonale. Si d est la distance interréticulaire des plans d'indices (hkl) , a et c les paramètres de sa maille, nous savons que :

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

soit encore :

$$\frac{1}{d^2} = a^{o2} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 c^{o2} \quad (1)$$

$$\text{avec } a^{o2} = \frac{4}{3 a^2} \quad \text{et } c^{o2} = 1/c^2$$

L'indexation des raies du sulfate de titane III les plus intenses par analogie avec celles du sulfate de chrome permet de connaître pour chaque famille de plans, la distance d correspondante. La résolution des systèmes d'équations obtenus en groupant les expressions (1) deux à deux permet le calcul de a^{o2} et c^{o2} . Les résultats sont rassemblés dans le tableau XVI

Ces deux constantes ont pour valeurs moyennes :

$$a^{o2} = 0,01871$$

$$c^{o2} = 0,00208$$

Les paramètres sont donc, compte tenu des valeurs extrêmes de a^{o2} et c^{o2}

$$a = 8,44 \pm 0,05 \text{ \AA}$$

$$c = 21,95 \pm 0,5 \text{ \AA}$$

Tableau XVI

h k l	$1/d^2$	$a^{\circ 2}$	$c^{\circ 2}$
1 0 2	0,0268	0,01868	0,00210
1 0 4	0,0512	0,01867	0,00210
1 1 3	0,0749	0,01886	0,00203
2 0 4	0,1072	0,01868	0,00210
1 1 6	0,1305	0,01848	0,00216
2 1 4	0,1642	0,01866	0,00210
3 0 0	0,1688	0,01875	0,00207
1 1 9	0,2214	0,01868	0,00210
2 1 8	0,2625	0,01885	0,00204

La densité, mesurée à l'aide d'un picnomètre, à 20°C, dans le tétrachlorure de carbone de densité 1,593, est de :

$$d = 2,78$$

Les dimensions de la maille étant connues, la relation :

$$Z = \frac{V.d. 6,02 \cdot 10^{23}}{M}$$

avec : Z = volume de la maille unité, en cm^3

d = densité

M = masse moléculaire

donne le nombre Z de molécules de sulfate dans la maille. Le calcul donne $Z = 5,96$ soit dans la réalité 6 molécules par maille comme dans le cas du chrome.

Inversement, en prenant $Z = 6$, la densité calculée est : $d = 2,80$.

LES HYDRATES DE $Ti_2(SO_4)_3$

Tous les sulfates titaneux rencontrés sont très avides d'eau. Sans précaution spéciale, leur réhydratation s'accompagne d'une décomposition quasi instantanée, ce qui explique sans doute pourquoi aucune étude systématique de ce phénomène n'ait jamais été entreprise.

Seul, GLATZEL (5) signale l'hydrate $Ti_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ qu'il obtient par attaque du titane par l'acide sulfurique concentré.

Nous avons pu réhydrater le sel anhydre sans risque d'oxydation en opérant dans une enceinte vidée d'air, en communication avec un récipient plein d'eau.

L'étude de la déshydratation est ensuite effectuée suivant les techniques classiques, en opérant sous vide ou sous hydrogène.

Etude thermogravimétrique :

La balance UGINE-EYRAUD permet de préparer sous hydrogène le sulfate anhydre pur, de le réhydrater puis d'étudier le composé obtenu sans qu'il soit nécessaire de sortir l'échantillon.

$Ti_2(SO_4)_3$ est obtenu à 240° par réduction du sulfate acide violet $Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 5 H_2O$ comme nous l'avons décrit précédemment.

Après refroidissement, le tube de silice est mis sous vide. Un dispositif permet alors de le mettre en communication avec un ballon plein d'eau distillée. En présence de cette vapeur saturante, le sulfate fixe de l'eau comme le montre la partie AB de la figure (22).

La quantité d'eau adsorbée peut être très importante pour conduire à une solution marron foncé si le sulfate est laissé longtemps en présence de la vapeur d'eau. L'équilibre solide - solution est atteint pour un gain de poids équivalent à environ $25 H_2O$ par molécule - gramme de sulfate. Nous verrons par la suite qu'il est inutile de dépasser 10 à 12 H_2O . Un dosage à ce stade indique que tout le titane est encore à la valence trois.

A ce moment, l'enceinte réactionnelle est isolée du réservoir d'eau. Elle est soit mise en relation avec une pompe à palettes à deux étages, soit balayée par un courant d'hydrogène sec.

La courbe sous vide à température ordinaire est reproduite sur la deuxième partie de la figure (22), qui donne les variations de masse en fonction du temps de pompage.

La perte d'eau, très rapide au début, se ralentit et le palier est atteint au bout de quatre heures.

L'analyse chimique du composé final, violet, prouve que tout le titane est resté à l'état trivalent. D'après les résultats, il s'agit du pentahydrate : $Ti_2(SO_4)_3 \cdot 5 H_2O$. non encore signalé.

	% Théoriques	% Trouvés
Ti ⁴⁺	0	0
Ti ³⁺	20,255	20,20
SO ₄ ⁼	60,765	61,25
H ₂ O (par différence)	18,98	18,55

A température ambiante, cet hydrate est stable, même sous oxygène sec.

Sous courant d'hydrogène, la déshydratation suit un mécanisme rigoureusement identique.

Sur les deux courbes, il faut remarquer un changement de pente pour $n = 8 H_2O$, qui peut être dû au passage par cet hydrate, signalé en 1829 par GLATZEL. Les mesures de tension de vapeur confirmeront son existence. Cet hydrate est peu stable. Sous vide ou sous hydrogène et sans chauffage, il perd spontanément de l'eau pour donner le pentahydrate.

La figure (23) reproduit la courbe de déshydratation de l'octahydrate, pour un programme de chauffage de 50°/heure, sous courant d'hydrogène. Cet hydrate

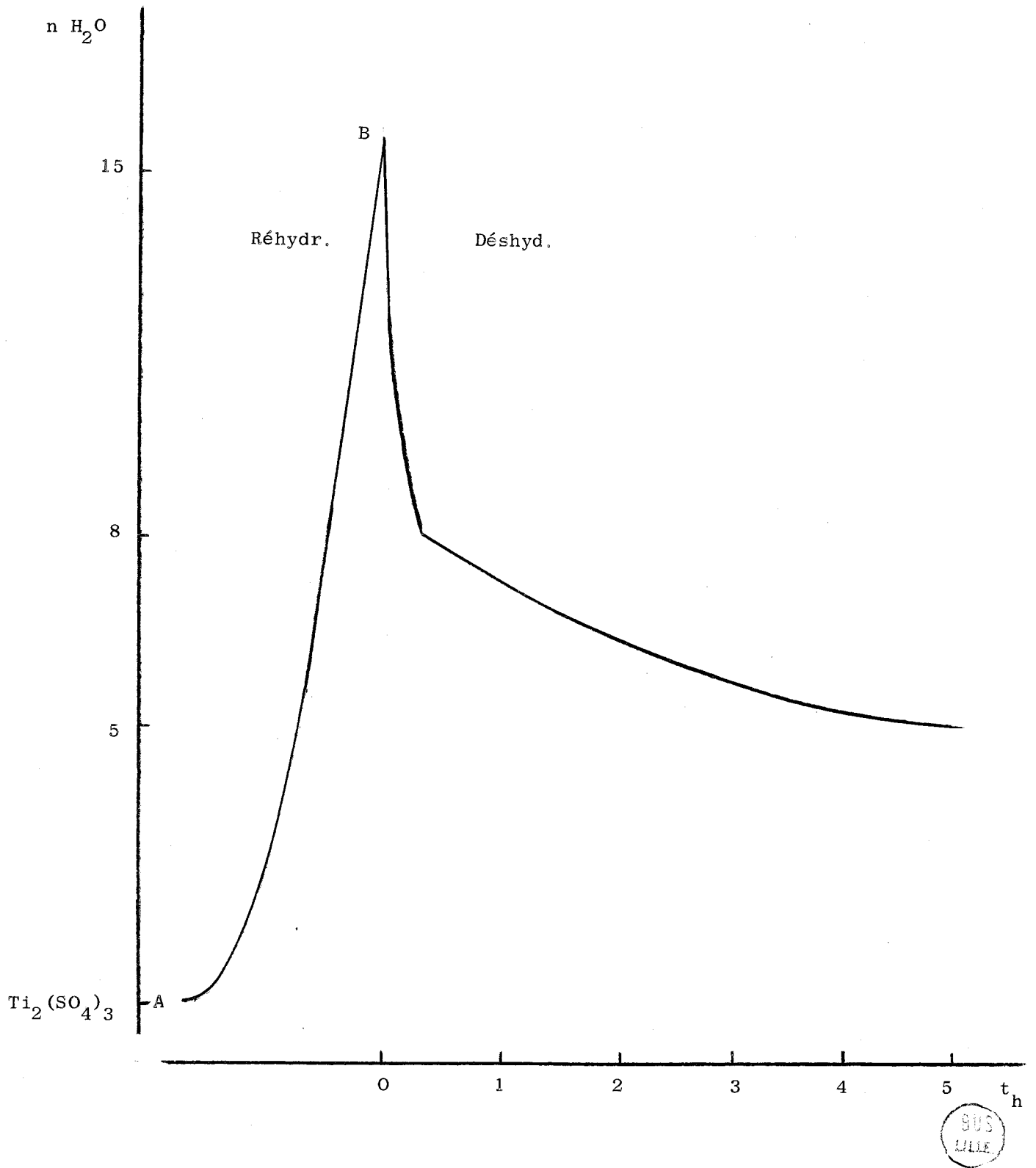


Figure 22.



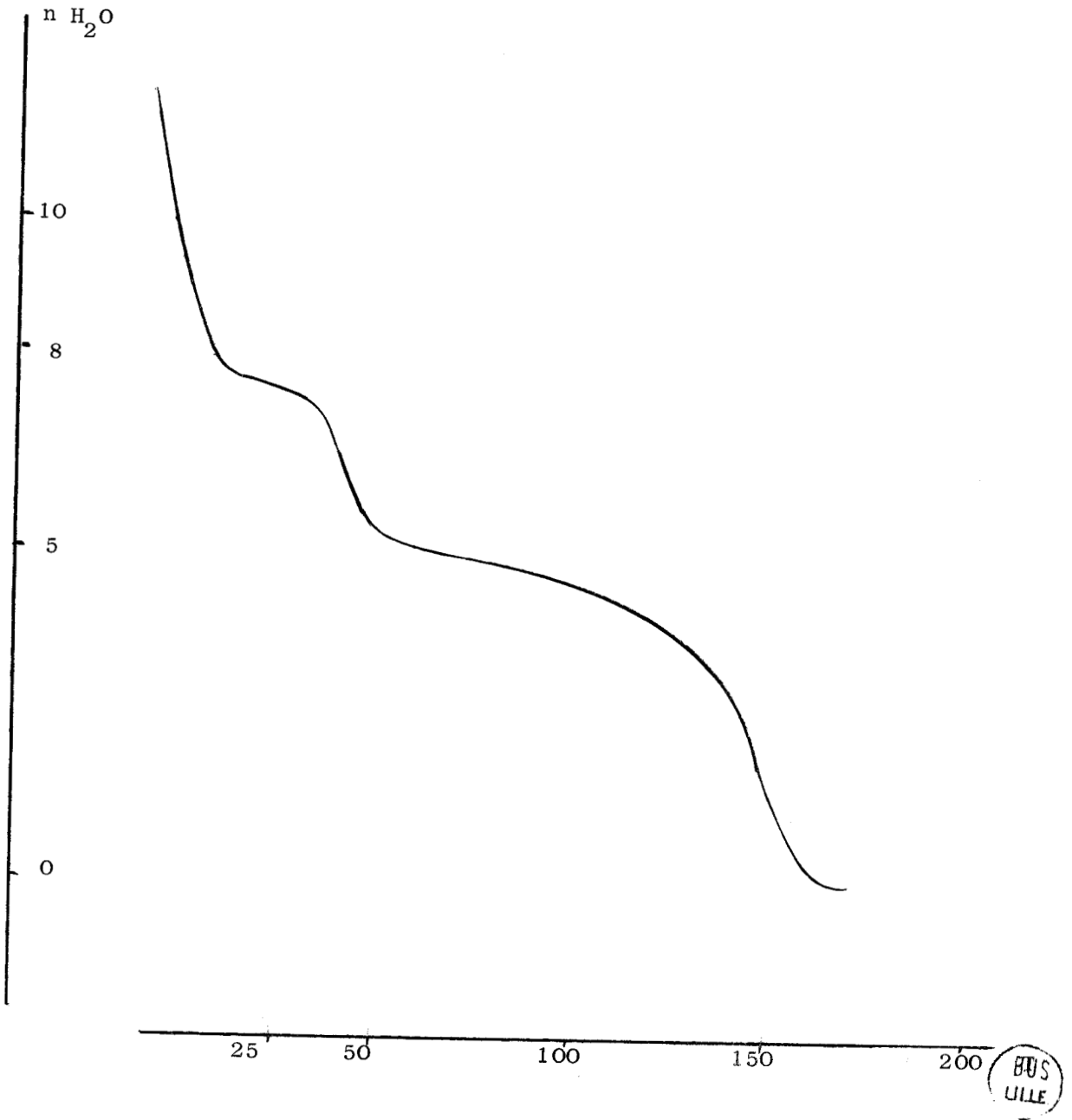


Figure 23.

est préparé dans la thermobalance mise sous pression saturante de vapeur d'eau, à partir du sulfate vert. La perte de poids sous vide est alors suivie à température ordinaire jusque la cassure pour $8 \text{ H}_2\text{O}$. L'atmosphère d'hydrogène une fois établie, le chauffage est mis en marche.

Dès 40° , $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$ se décompose rapidement pour conduire à 180° au sulfate anhydre, en passant par le pentahydrate stable entre 60° et 80° .

Cette étude a été continuée avec des programmes de chauffage encore plus lents : $30^\circ/\text{heure}$ et $20^\circ/\text{heure}$. Tout se déroule de la même façon et rien ne permet d'envisager la présence d'hydrates inférieurs à $5 \text{ H}_2\text{O}$.

Les deux hydrates ainsi isolés sont caractérisés par leur cliché de diffraction X, reportés dans le tableau XVII. Il est nécessaire d'opérer en tubes de Lindemann, à l'abri de l'air humide car ces composés sont eux-mêmes avides d'eau et s'oxydent alors très vite.

Mesure des tensions de vapeur :

Nous avons décrit l'appareil plus haut. Les courbes :

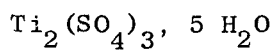
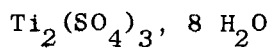
- variation de masse en fonction du temps de pompage
- variation de pression en fonction du temps de pompage

sont tracées à $25^\circ \pm 0,5^\circ$. A la fin de chaque manipulation, l'analyse permet de vérifier la nature du sulfate prévue d'après la perte de masse.

La figure (24) représente ces deux courbes. Pendant les premières minutes de pompage, la perte de l'eau libre est très rapide. Sur la courbe de pression, le palier AB correspond à l'équilibre entre la solution saturée et le sel le plus hydraté, jusqu'à formation de ce dernier. Alors se produit la chute de tension BC et une cassure sur la courbe de masse, qui a lieu pour n voisin de $8 \text{ H}_2\text{O}$. L'existence de cet hydrate est donc vérifiée.

Au bout de une heure, après une nouvelle chute de tension DE, le composé final est le pentahydrate $\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$.

Tableau XVII.



4 θ	I/I _o	d
19,00	FF	9,3016
24,37	mf	7,2573
26,10	mf	6,7782
35,47	mF	4,9968
40,27	f	4,4041
41,95	f	4,2317
43,72	F	4,0623
49,60	mf	3,5870
52,30	mF	3,4048
53,95	F	3,3025
56,64	F	3,1481
61,26	mf	2,9162
63,71	ff	2,8068
66,89	f	2,6769
69,05	f	2,5956
79,78	mf	2,2580
88,00	ff	2,0562
97,05	ff	1,8745

4 θ	I/I _o	d
14,55	f	12,1410
18,85	FF	9,3755
26,48	f	6,6864
36,94	mF	4,7995
43,45	F	4,0872
50,85	mF	3,5002
52,58	mF	3,3255
56,10	mF	3,1783
68,37	f	2,6207
71,93	ff	2,4949
74,24	ff	2,4199
75,31	f	2,3867
78,23	f	2,3010
85	ff	2,1252
89,63	mf	2,0206

BUS
VILLE

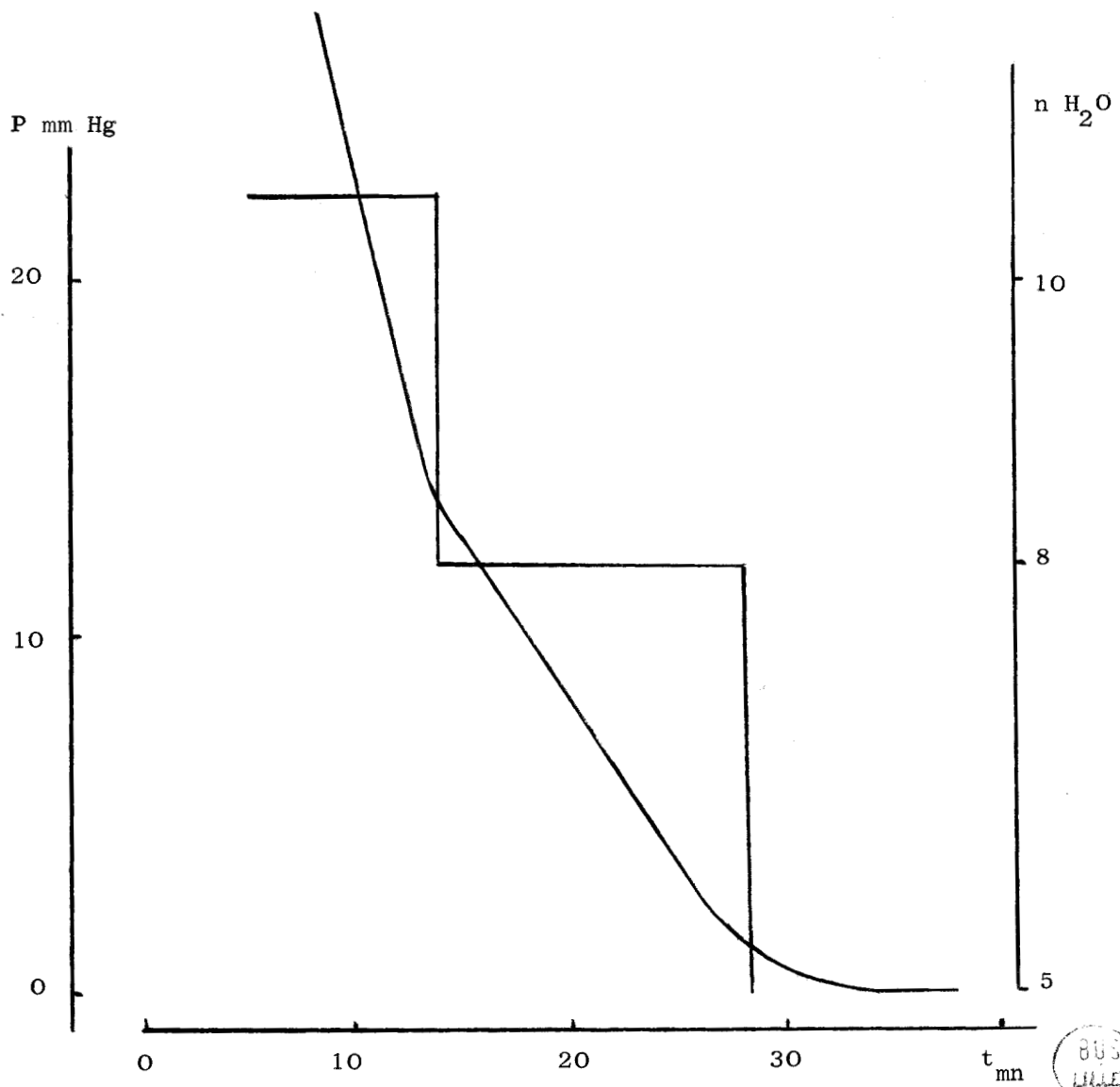


Figure 24.

Les tensions de vapeur, en millimètres de mercure, pour la solution saturée et les deux hydrates à 8 et 5 H₂O sont données ci-dessous:

Degré d'hydratation :	Sol. sat.	8	5
Pression :	21,8	12	≈ 0

EVOLUTION DU SULFATE ANHYDRE SOUS HYDROGENE ET SOUS OXYGENE.

Sous hydrogène, Ti₂(SO₄)₃ est stable jusqu'aux environs de 300°. Il évolue ensuite lentement. Entre 420° et 480°, la décomposition brutale conduit à l'oxyde TiO₂ comme le confirment la perte de poids et le cliché de diffraction X.

Le passage par un sulfate de titane IV n'a jamais été décelé. En particulier, les spectres radiocristallographiques des produits entre 300° et 500° sont constitués des raies du sulfate vert de départ, de celles de l'anatase, ou du mélange des deux.

La figure (25) reproduit la courbe obtenue sous oxygène pur et sec, pour un programme de chauffage de 100°/heure (courbe a). La courbe d'analyse thermique différentielle (b) enregistrée dans les mêmes conditions montre un seul phénomène endothermique.

De tous les résultats d'analyse, on peut déduire l'équation :



Si la température dépasse 900°, le pic de transition anatase - rutilé apparaît.

La formation intermédiaire du sulfate de titane tétravalent n'apparaît sur aucune courbe. Des essais d'oxydation avec des vitesses de chauffage très lentes donnent les mêmes résultats. Une étude radiocristallographique à divers stades de la décomposition n'apporte aucun élément nouveau. Entre le sulfate trivalent et TiO₂, le composé est amorphe et il n'a pas été possible de le faire cristalliser.

La stabilité de ce sulfate trivalent jusque 400° explique que nous avons pu le garder plusieurs semaines à l'air sec. Par contre, en présence de traces d'humidité, il s'oxyde en quelques instants en un sulfate de titane tétravalent plus ou moins hydraté.

ACTION DE H_2S SUR LE SULFATE DE TITANE TRIVALENT.

La réduction du sulfate de titanyle anhydre $TiOSO_4$ par le sulfure d'hydrogène conduit, comme nous l'avons vu au chapitre II, à la phase disulfure TiS_2 . En partant du sulfate de titane trivalent, nous avons pensé préparer le sulfure correspondant Ti_2S_3 , toujours obtenu auparavant soit par réduction de TiS_2 soit par union directe des éléments en tubes de silice scellés sous vide et chauffés à haute température.

Nous avons appliqué au sulfate $Ti_2(SO_4)_3$ les techniques mises au point au cours de notre travail sur $TiOSO_4$.

La phase sulfurée obtenue sous H_2S est ici encore le disulfure TiS_2 et le mécanisme de cette réaction est identique en tout point à celui rencontré pour $TiOSO_4$. Dès 200° , $Ti_2(SO_4)_3$ se décompose en donnant un produit blanc sale. Bien que mal cristallisé, ce composé peut être identifié par son diagramme de rayons X à l'oxyde TiO_2 anatase. Ceci est confirmé par un recuit sous courant d'oxygène, vers 500° , qui provoque sans changement de poids, la cristallisation de cet oxyde.

Sa grande réactivité permet sa transformation en sulfure suivant une évolution en deux temps : d'abord absorption croissante de soufre, puis, au-dessus de 650° , sulfuration proprement dite.

A partir de ce moment, nous retrouvons les mêmes phénomènes que dans le cas du sulfate de titanyle. En particulier, le rapport S/Ti varie dans les mêmes proportions en fonction de la température de préparation.

La phase TiS_2 présente des propriétés analogues à celles du sulfure préparé à partir du sulfate de titanyle.

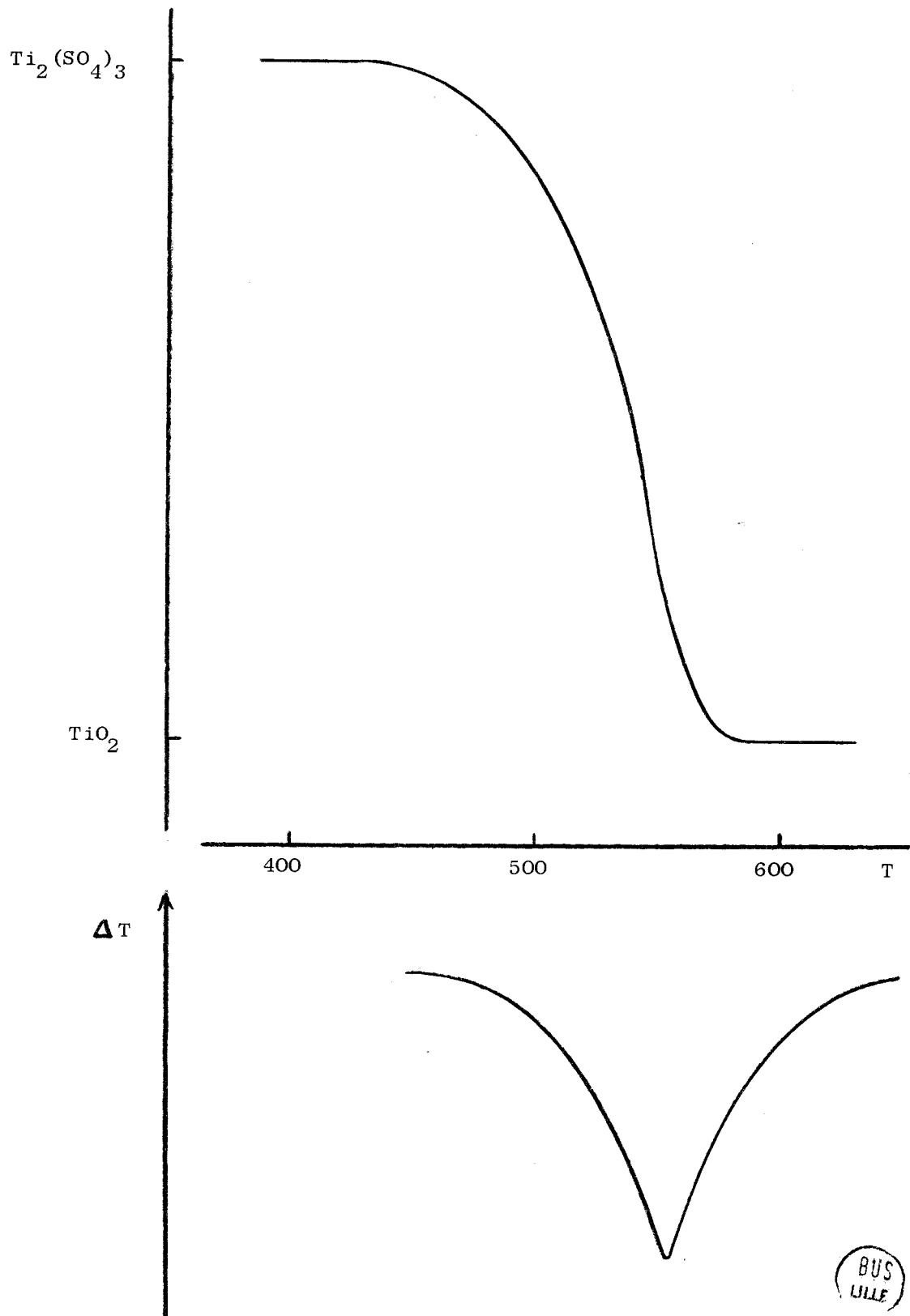


Figure 25

Le sulfate acide violet $Ti_2(SO_4)_3 \cdot H_2SO_4 \cdot 5 H_2O$ se comporte de la même façon sous sulfure d'hydrogène. Dès 80° , il y a départ d'eau, comme lors de la réduction par l'hydrogène. Mais à partir de 120° , le départ de l'acide sulfurique s'accompagne de la décomposition en oxyde TiO_2 . Du soufre se fixe sur cet oxyde entre 200° et 650° . Nous retrouvons au-delà la phase TiS_2 .

R E S U M E E T C O N C L U S I O N

Ce travail porte sur l'étude des sulfates de titane IV et III.

Les conditions de préparation sont à chaque fois précisées ainsi que leur comportement sous diverses atmosphères.

Dans le cas des composés de titane trivalent, une méthode simple d'obtention du sulfate anhydre s'est dégagée de l'ensemble des résultats.

Le sulfure d'hydrogène, plus réducteur que l'hydrogène à basse température, permet, après formation d'un oxyde TiO_2 très réactif, d'isoler dès $650^\circ C$ la phase TiS_2 . A partir de ce composé, nous avons pu étudier le système Ti - S sous un angle nouveau.

Dans ces réactions de type solide - gaz, ou solide - solide, les techniques expérimentales les plus utilisées sont : l'analyse thermogravimétrique, l'analyse thermique différentielle, la diffraction X. L'analyse chimique a confirmé l'existence de tous les composés ainsi mis en évidence.

SUR LE SULFATE DE TITANYLE ANHYDRE.

A l'ébullition, une solution d'hydroxyde de titane fraîchement préparé dans l'acide sulfurique à 50 % en volume, laisse précipiter un composé blanc, qui filtré, lavé et séché, s'identifie à $\text{TiOSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Sous courant d'azote ou d'oxygène sec, il y a élimination d'eau qui à 250°C conduit au sulfate de titanyle anhydre.

Sous oxygène, TiOSO_4 se décompose vers 600°C . Il se forme, sans intermédiaire, l'oxyde TiO_2 sous forme anatase.

Le mécanisme de la décomposition du sulfate de titanyle est sensiblement le même sous hydrogène pur et sec, ou sous vide dynamique de 5.10^{-3} mm de Hg. Sous hydrogène, la réaction est brutale à 480°C , alors que sous vide le sulfate reste stable jusqu'à 550°C . Dans les deux cas, il se forme l'oxyde TiO_2 sous forme anatase.

SUR LES SULFURES DE TITANE.

Trois étapes distinctes apparaissent sur la courbe thermogravimétrique de réduction du sulfate de titanyle anhydre par le sulfure d'hydrogène :

- à 350°C , il se forme l'oxyde TiO_2 anatase, qui d'après l'examen radiocristallographique est presque amorphe.

- entre 450°C et 650°C , cet oxyde qui apparaît comme beaucoup plus réactif que celui préparé sous hydrogène ou sous oxygène, fixe une quantité croissante de soufre. A 600°C , le rapport TiO_2/S atteint 1/0,8. Le soufre semble inséré dans le réseau lâche de l'oxyde, car il ne part qu'au-dessus de 500°C , pour donner TiO_2 anatase bien cristallisé, alors que dans le cas d'une simple absorption, le soufre partirait dès $110 - 120^\circ\text{C}$.

- Au-dessus de 600°C, la phase TiS_2 apparaît. Elle est obtenue pure au-dessus de 650°C. Sa maille hexagonale de type CdI_2 , a les paramètres suivants :

$$a = 3,4048 \pm 0,0004 \text{ \AA}$$

$$c = 5,6904 \pm 0,0007 \text{ \AA}$$

Les isothermes de préparation de ce sulfure, pour des températures comprises entre 650°C et 900°C, sont ensuite tracés point par point. Ils confirment le mécanisme envisagé et ont permis une étude cinétique de la sulfuration de l'oxyde TiO_2 d'abord formé.

$$\text{La loi cinétique s'écrit : } \log \frac{x}{1-x} = Kt + c$$

De la valeur de la pente de la courbe $\log K$ en fonction de $\frac{1}{T}$ nous avons pu déduire une valeur approchée de l'énergie d'activation apparente :

$$\Delta H_a = 2850 \text{ cal . mole}^{-1}$$

L'action du sulfure de carbone sur le sulfate de titanyle anhydre conduit aux mêmes résultats, mais TiS_2 se forme alors dès 450°C.

ETUDE DE LA PHASE TiS_2 .

La réduction par l'hydrogène débute à 425°C et conduit dans un premier temps à une nouvelle phase Ti_3S_4 basse température dont les limites sont $TiS_{1,47}$ à 575°C et $TiS_{1,30}$ à 800°C. Au-dessus de 800°C la réduction mène au monosulfure TiS .

La combinaison du titane et du soufre en tubes scellés sous vide à basse température donne les résultats suivants. A 500°C il n'existe que trois phases :

- le monosulfure forme basse température entre TiS et $TiS_{1,20}$

- la phase Ti_3S_4 basse température entre $TiS_{1,20}$ et $TiS_{1,50}$
- la phase TiS_2

Ces trois phases se retrouvent encore à 600°C. Mais le domaine de Ti_3S_4 basse température se restreint à $TiS_{1,25}$, $TiS_{1,45}$.

A partir de 700°C, cette phase a complètement disparu et nous retrouvons les résultats publiés pour les températures plus élevées.

L'oxydation par l'oxygène pur et sec de TiS_2 et de ses produits de réduction débute à 250°C. Juste avant la combustion, le sulfure fixe une quantité d'oxygène d'autant plus grande que la teneur en soufre au départ est petite. De 350°C à 700°C, il faut admettre que du soufre est inclus dans le réseau désorganisé de l'oxyde TiO_2 anatase. A 750°C, après départ du soufre le produit final est l'oxyde TiO_2 rutile : ainsi la disparition du soufre dégrade le réseau anatase et abaisse la température de transformation anatase - rutile.

SUR LA PHASE TiS_3 .

Des mélanges de sulfure TiS_{2-x} , venant de la réduction sous H_2S du sulfate de titanyle, et de soufre dont la composition s'étend de TiS_3 à TiS_7 sont chauffés pendant plusieurs semaines sous vide à des températures allant de 350°C à 600°C : aucun autre sulfure supérieur à la phase TiS_3 n'a pu être isolé.

Sous hydrogène TiS_3 évolue vers TiS , mais les phases TiS_2 et Ti_3S_4 basse température n'apparaissent sur la courbe de réduction que pour des vitesses de chauffage de l'ordre de 25°/h, et Ti_3S_4 ne peut être isolé pur.

SUR LES SULFATES DE TITANE TRIVALENT

La réduction électrolytique sous courant de CO_2 d'une solution de sulfate de titane tétravalent dans l'acide sulfurique concentré entraîne la précipitation du sel violet clair $Ti_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 , 5 H_2O . La réhydratation, puis la

déshydratation, suivies par thermogravimétrie et mesure des tensions de vapeur ne mettent en évidence aucun autre hydrate.

Ce sulfate acide violet n'est stable que sous atmosphère sèche. Le mécanisme de l'oxydation ne peut être expliqué simplement que si le produit de départ est le sel acide anhydre $Ti_2(SO_4)_3$, H_2SO_4 , première étape de la réduction du sel violet par l'hydrogène. Il se forme alors vers $250^\circ - 300^\circ C$, un sulfate acide de titane tétravalent ($2 TiO_2, 3 SO_3$) qui évolue en $TiOSO_4$ à $530^\circ C$. Ce dernier se décompose très vite en donnant l'oxyde TiO_2 anatase.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) J.M. LEROY, Thèse de Doctorat, Lille, 1966.
- (2) NOEL, TUDO, TRIDOT, Bull. Soc. Chim. Fr., 3, 753, 1967.
- (3) J. TUDO, Thèse de Doctorat, Lille, 1964.
- (4) J. TUDO, Thèse d'Université, Lille, 1959.
- (5) GLATZEL, Ber. Deutsch. Chem., 9, 491, 1829.
- (6) LUTSCHINSKY, Z. Anorg. Chem., 226, 333, 1936.
- (7) HAYECK, ENGELBRECHT, Monatsch., 80, 640, 1940.
- (8) CHUCKLANTCHEV, Zhim. Neorg. Khim., 2, 2014, 17, 1957.
- (9) MERZ, J. Prakt. Chem., 99, 157, 1861.
- (10) ROSENHEIM, SCHUTTE, Z. anorg. Chem., 26, 239, 1901.
- (11) MEYER, NEISSMEN, J. Prakt. Chem., (2), 143, 70, 1935.
- (12) LIGORIO, WORK, Ind. Eng. Chem., 29, 213, 1937.
- (13) HIXSON, STETKEWICZ, Ind. Eng. Chem., 32, 1009, 1940.
- (14) HIXSON, FREDRICKSON, Ind. Eng. Chem., 37, 678, 1945.
- (15) HANRAHAN, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 1757, 1964.
- (16) KATO, KUBO, Tokyo Institut of Technology, 1959.
- (17) JEANNIN, Thèse de Doctorat Paris, 1962.
- (18) EBELMEN, Ann. Chim. Phys., (3), 20, 395, 1847.
- (19) STAHLER, BACHRAN, Ber., 44, 2912, 1911.
- (20) BILTZ, EHRLICH, MEISEL, Z. anorg. Chemie, 234, 97, 1937.
- (21) OFTEDAL, Z. Physik Chem., 134, 301, 1928.
- (22) GOLDSCHMIDT, Skr. Akad. Oslo, 2, 8, 53, 1926.
- (23) PICON, Bull. Soc. Chim., 920, 1934.
- (24) G. TRIDOT, Pure and applied chemistry, 13, 543, 1966.
- (25) BLONDEL, TUDO, TRIDOT, Bull. Soc. Chim., 5, 1470, 1967.
- (26) BERTHIER, Ann. Chim. Phys., 50, 372, 1832.

98 p.

- (27) VAN ARKEL, BOER, Z. Anorg. Chemie, 148, 345, 1925.
- (28) HAGG, SCHONNBERG, Ark. für Chemie, 7, 40, 371, 1954.
- (29) HAHN, HARDER, Z. Anorg. Chemie, 288, 239, 1956.
- (30) WADSLEY, Aust. J. Chem., 11, 445, 1958.
- (31) ABENDROTH, SCHLECHTEN, Trans. of Metal Soc. of Aime., 215, 145, 1959.
- (32) KOZHINA, POPOV, TOLKACHEV, Ser. Fiz. i. Khim., 4, 115, 1964.
- (33) JEANNIN, JACQUIN, C.R. Acad. Sc., 5362, 1963.
- (34) HAHN, Angew. chem., 66, 335, 1954.
- (35) NOEL, TUDO, TRIDOT, Bull. Soc. Chim., 1, 91, 1968.
- (36) VALLET, PARIS, C. R. Acad. Sc. 264, 2, 203, 1967.
- (37) NAKAZONO, Sci. Reports, Tohoku, 1, 14, 109, 1925.
- (38) SOMEYA, Z. Anorg. Chem., 138, 291, 1924.
- (39) TOMICEK, Chem. Listy, 34, 162, 1940.
- (40) HOLEMANN, Z. Anorg. Chem., 220, 33, 1934.
- (41) SCHMIDT, DUMONT, BROJA, Z. Anorg. Chem., 258, 307, 1949.
- (42) STÄHLER, WIRTHWEIN, Ber., 38, 2619, 1905.
- (43) EBELMEN, Ann. Chim. Phys., 2, 20, 385, 1847.
- (44) PATSCHEKE, SCHALLER, Z. Anorg. Chem., 235, 257, 1938.
- (45) DIETHLEM, FOERSTER, Z. Physik Chem., 62, 129, 1908.
- (46) MASAO YUNONAKA, Yakuyaku Zanshy, 80, 236, 9, 1960.
- (47) MILYUTINA et Coll., Zhur. Neorg. Khim., 2, 465, 7, 1957.
- Tr. Institut. Khim. Akad. Nauk. SSR, Ural'sk Filial, 7, 85, 1963
- (48) BLONDEL, TUDO, TRIDOT, Bull. Soc. Chim., 1, 101, 1968.
- (49) PARSONS, SEAMAN, Analyt. Chem., 27, 210, 1955.
- (50) MALMSTADT, ROBERTS, Analyt. Chem., 27, 741, 1955.
- (51) LINGANE, Ann. Chem. Acta, 13, 465, 1955.
- 15, 294, 1956.
- (52) BLONDEL, Bull. Soc. Chim., 3, 21, 262, 1899.

