

N° d'ordre : 1

50 376

1968

23

50.376

1968

23

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ES SCIENCES APPLIQUEES

par

Henri PREVOST

Licencié ès-Sciences

Ingénieur E.N.S.C.L.

Assistant à la Faculté des Sciences de Lille:

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ETUDE DES URANIMOLYBDATES

EN SOLUTION AQUEUSE.



DEUXIEME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 28 septembre 1968 devant la Commission d'examen.

M. TRIDOT, Président

Mme DRAN
M. GOUDMAND Examineurs

UNIVERSITE DE LILLE
FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES.

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES.

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

PROFESSEURS.

MM. 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
DELATTRE 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
	MORIAMAZ 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 Ladislav	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 mon Fils.

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 sa bienveillante direction nous ont constamment aidé et encouragé. Qu'il veuille bien trouver ici la preuve de notre immense gratitude et de nos sentiments respectueux et dévoués

Nous tenons à exprimer à Madame DRAN, Professeur à la Faculté des Sciences de Lille, notre profonde reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de notre Jury.

Monsieur le Professeur GOUDMAND a bien voulu examiner ce travail et faire partie de notre Jury. Nous lui présentons toute notre respectueuse gratitude.

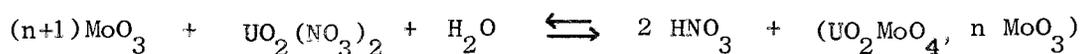
Mademoiselle OLIVIER, Monsieur BENOIT et Monsieur GASPARD ont réalisé l'impression de ce mémoire avec soin et diligence. Qu'ils en soient remerciés.

Que tous nos camarades et le personnel du Laboratoire soient ici assurés du plaisir que nous avons eu à travailler parmi eux.

Les molybdates d'uranyles, bien que constituant une partie des minerais secondaires de l'uranium (UMOHOITE et IRIGINITE) n'ont pratiquement pas été étudiés.

En 1907, LANCIEN (1) (2), faisant réagir du nitrate d'uranyle sur du molybdate d'ammonium, aboutit à un composé de formule $\text{MoO}_3, \text{UO}_3$. Par la suite, il signale l'existence de deux autres composés auxquels il attribue les formules $7 \text{MoO}_3, 3 \text{UO}_3$ et $8 \text{MoO}_3, \text{UO}_3$.

En 1937, MONTIGNIE (3), reprenant l'étude de LANCIEN, parvient à la conclusion qu'il n'existe pas de composés définis. En outre, il décrit les deux réactions d'équilibre conditionnant l'action de l'anhydride molybdique sur les sels d'uranyles :



La découverte de nouveaux gisements en U.R.S.S., semble avoir provoqué un regain d'intérêt pour cette étude.

En 1963, KOVBA et TRUNOV (4), par mélange d'hydroxyde d'uranyle et de MoO_3 en solution aqueuse, à ébullition pendant environ 50 heures, mettent en évidence deux molybdates d'uranyles : UO_2MoO_4 et $\text{UO}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$. Ils signalent d'autre part la complexité des composés obtenus par interaction des molybdates alcalins ou alcalino-terreux sur les sels d'uranyles mais aucune étude conductimétrique ou potentiométrique n'est signalée.

Notre travail se propose de contrôler et d'étendre nos connaissances sur la formation des composés uranimolybdiques en solution aqueuse. Il est conduit par similitude avec les recherches faites par J. NICOLE (5) concernant l'action des ions uranyles et vanadiques.

Nos recherches portent sur les composés obtenus par action des ions uranyles sur les divers ions molybdiques.

Les réactions sont suivies de façon systématique par conductimétrie et potentiométrie ; l'analyse chimique permet de dresser le bilan des éléments U, Mo, Na en solution ou dans les diverses phases solides, et de contrôler ainsi les résultats obtenus par les deux méthodes physico-chimiques. En effet, les courbes obtenues sont insuffisantes pour définir de façon précise l'ensemble des phénomènes, un accident sur ces courbes ne correspondant pas toujours à la formation d'un composé ; et inversement, une évolution de ce composé ne se traduit pas obligatoirement par un accident sur ces courbes.

Ce mémoire comprend 4 parties :

- I - TECHNIQUES OPERATOIRES - METHODES ANALYTIQUES.
- II - INTERACTION DES IONS URANYLES ET MOLYBDIQUES.
- III - ETUDE DES COMPOSES URANIMOLYBDIQUES IDENTIFIES.
- IV - RESUME ET CONCLUSION.

TECHNIQUE OPERATOIRE

ET

METHODES ANALYTIQUES

TECHNIQUE OPERATOIRE.

Les précipitations s'effectuent dans un vase de titration Métrohm dont le couvercle, muni de 5 ouvertures rodées, permet l'introduction des électrodes potentiométriques et conductimétrique, d'une burette et d'un thermomètre. La température est maintenue constante à l'aide d'une circulation d'eau.

Les mesures de pH sont faites avec un pHmètre Radiometer type 22, dont la précision est de 0,05 unités de pH.

Les électrodes utilisées sont de deux types :

- Electrodes basse température permettant de travailler dans un domaine de température allant de 0 à 30°.

- Electrodes haute température dont le domaine de travail va de 30 à 100°.

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

METHODES ANALYTIQUES.

Les tentatives dans le sens d'une réduction sélective de l'un ou l'autre des deux cations en présence, se révélant sans résultat, nous sommes amenés à séparer l'uranium du molybdène, afin de pouvoir les doser avec une bonne précision.

1 - Séparation des deux cations.

Les méthodes citées dans la littérature sont peu nombreuses, et ne donnent pas, à l'expérience, de résultats reproductibles.

De nombreux essais nous ont conduits à retenir comme précipitant le phosphate monoammonique. Nous employons de préférence ce dernier car il donne des précipités plus purs et plus faciles à filtrer que les autres sels de l'acide phosphorique.

L'uranium est précipité sous forme d'orthophosphate d'uranyle et d'ammonium $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$. Après filtration, le précipité peut être, soit calciné à $900 - 1000^\circ$ puis pesé, soit redissous dans l'acide concentré puis dosé par oxydo-réduction. Nous préférons la seconde méthode, car les résultats obtenus par calcination ne sont pas toujours reproductibles, $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ retenant les métaux alcalins.

Mode opératoire.

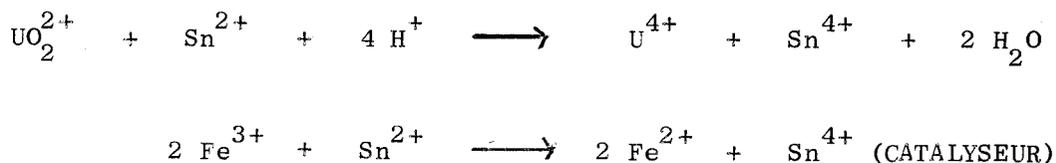
Le précipité, de composition inconnue, est dissous dans le minimum d'acide sulfurique.

A la solution ainsi obtenue, nous ajoutons un excès de phosphate monoammonique 0,2 M. Le pH est ajusté aux environs de 5 à 6 à l'aide d'une solution d'ammoniaque, en employant le rouge de méthyle comme indicateur.

A ce pH, $\text{UO}_2\text{NH}_4\text{PO}_4$ précipite. La solution est portée à ébullition pendant quelques minutes, puis le précipité est filtré sur verre fritté n° 4 et ensuite lavé à l'aide d'une solution 0,02 M de perchlorate de sodium.

II - Dosage de l'uranium.

Les méthodes générales utilisent comme réducteurs les métaux (Pb, Zn, Ag...), ou des amalgames, mais elles sont toujours longues, ou donnent des réductions ne s'arrêtant pas un degré d'oxydation déterminé. Aussi préférons nous utiliser comme réducteur, le chlorure stanneux en milieu chlorhydrique 6 N. La réduction de UO_2^{2+} en U^{4+} par le chlorure stanneux n'est quantitative qu'en présence d'acide phosphorique, et de traces d'ions ferriques qui catalysent la réaction à la température de 90° .



Après destruction du chlorure stanneux en excès par le chlorure mercurique, l'addition de sel ferrique réoxyde l'uranium.



Le sel ferreux libéré par l'oxydation de l'uranium au degré 6 est alors dosé par le bichromate de potassium en présence de diphénylaminesulfonate de baryum comme indicateur.

De cette quantité ainsi trouvée, il faut déduire les ions ferreux formés lors de la réduction catalytique.

III - Dosage du molybdène.

Il est dosé par gravimétrie de l'oxinate.

Le molybdène VI donne avec la 8 - hydroxyquinoléine un complexe jaune paille dont la formule, confirmée par plusieurs auteurs est $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$.

Au filtrat obtenu lors de la séparation de l'uranium, est ajouté un léger excès de 8 - hydroxyquinoléine. Le tout est porté à ébullition pendant quelques minutes, puis le précipité est filtré sur verre fritté n° 4, lavé à l'eau chaude, et séché à 120 - 130°C.

Le molybdène est alors déterminé par pesée.

IV - Dosage du sodium.

Il est dosé par spectrophotométrie de flamme.

Cette méthode, bien que n'étant pas rapide, présente l'avantage de donner des résultats reproductibles.

Dans tous les cas, la précision obtenue est de l'ordre de 1 %.

I N T E R A C T I O N D E S I O N S U R A N Y L E S

E T M O L Y B D I Q U E S

INTRODUCTION.

Avant d'étudier l'action des ions uranyles sur les solutions molybdiques, il semble opportun de rappeler les divers résultats obtenus, relatifs au comportement des molybdates en solution aqueuse, ainsi que ceux relatifs à l'hydrolyse des ions uranyles.

I - Comportement des molybdates en solution.

Il est généralement admis, qu'en solution alcaline, l'ion prédominant est MoO_4^{2-} , et que, par acidification, les ions molybdates polycondensés sont formés. Cependant, les formules attribuées à ces derniers diffèrent selon les auteurs.

Des travaux de JANDER (6), BYE (7), ROSENHEIM (8), Mme FREY (9), LINDQVIST (10), CARPENI (11), pour ne citer que les principaux, il ressort en effet qu'aucune conclusion certaine ne peut être formulée sur l'état des ions molybdiques en solution. Selon CARPENI, différents facteurs entrent en jeu :

- concentration
- acidité
- âge de la solution

En ce qui concerne l'influence de la force ionique, un travail récent de M. HAERINGER, G. GOLDSTEIN, P. LAGRANGE et J.P. SCHWING (12) montre que la présence d'un sel de fond peut empêcher la précipitation d'un ion prédominant dans la solution en la faveur d'un autre ion. La connaissance de cet ion prédominant ne peut donc nous apporter aucun renseignement précis sur la nature du complexe précipité, dans le cas où nous opérons en présence d'un sel de fond. Or, la présence d'un tel sel est souvent nécessaire, le précipité se présentant sous une forme colloïdale qui rend la filtration pratiquement impossible. De plus, le sel de fond élimine les erreurs, parfois importantes, dues à l'hydrolyse du précipité.

Pour toutes ces raisons, nous avons mené notre étude de la façon suivante.

Les solutions molybdiques de départ sont préparées par acidification du molybdate neutre Na_2MoO_4 .

L'interaction de ces solutions et des solutions d'ions uranyles est étudiée pour des proportions de réactifs $\text{H}^+/\text{MoO}_4^{2-}$ comprises entre 0 et 2. Les ions H^+ sont ajoutés sous forme d'acide perchlorique.

En opérant de cette façon, nous couvrons toute la gamme des ions molybdates susceptibles de se former en solution. De plus, cette méthode nous permet d'atteindre des concentrations suffisantes en particulier pour MoO_3 , dont la solubilité dans l'eau est très faible.

Nous indiquons chaque fois les conditions de précipitation, c'est-à-dire la présence ou l'absence de sel de fond.

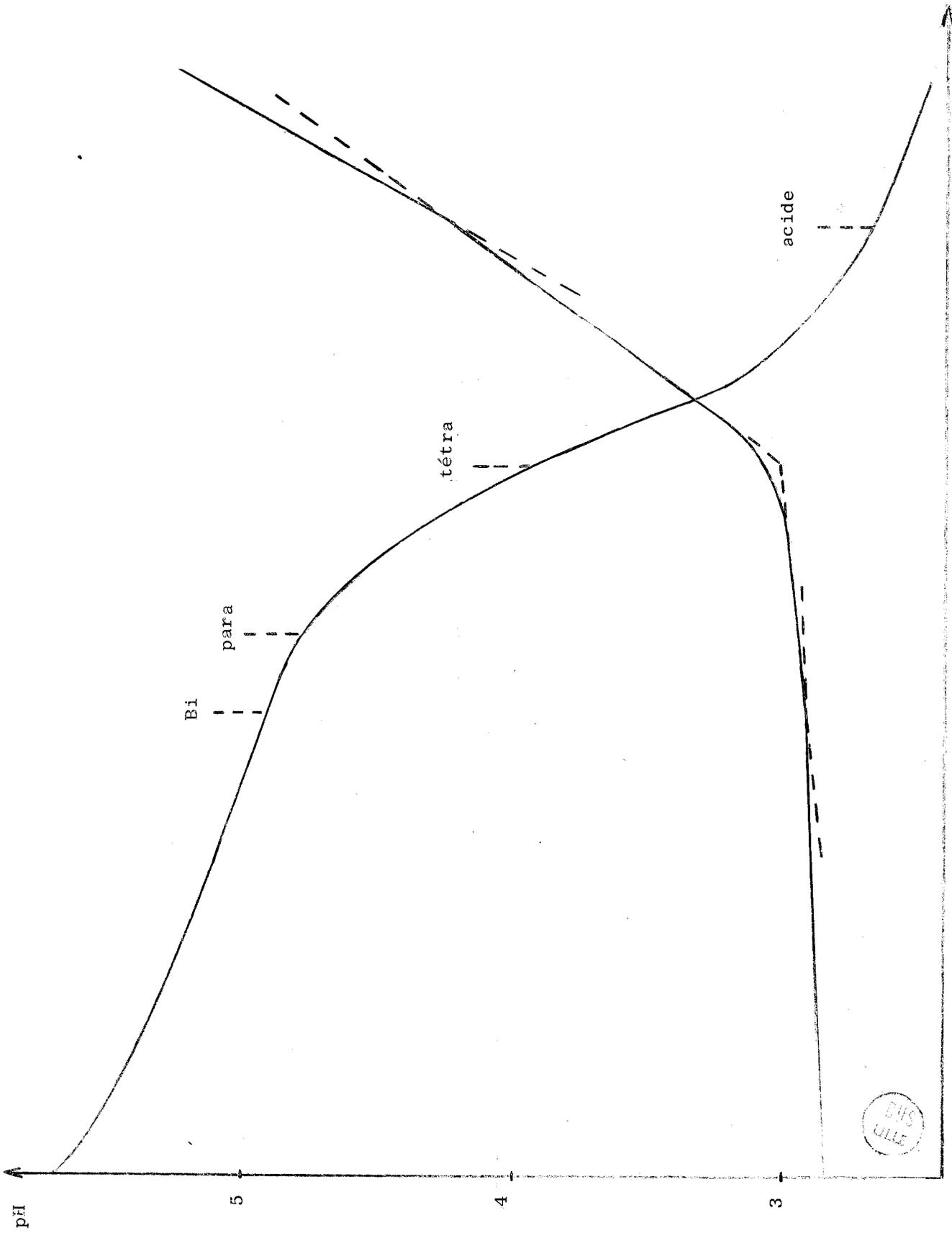
Nous représentons ici les résultats relatifs à des valeurs de $\text{H}^+/\text{MoO}_4^{2-}$ égales à 2, 3/2, 8/7, 1 et 0, qui, selon les données bibliographiques, correspondent respectivement au molybdate acide (ou MoO_3), le tétramolybdate, paramolybdate, bimolybdate, et molybdate neutre.

La figure 1 représente les courbes potentiométrique et conductimétrique obtenues lors de l'acidification de 100 cc d'une solution 10^{-2} en at-g par litre par de l'acide perchlorique 0,114 N.

II - Hydrolyse des ions uranyles.

La suite de cette étude montre que l'hydrolyse des ions uranyles joue un grand rôle dans la formation des composés uranimolybdiques. Rappelons les résultats obtenus relatifs aux divers équilibres s'établissant en solution aqueuse en fonction du pH.

Une solution de perchlorate d'uranyle possède un caractère acide indiscutable. Si le pH d'une telle solution croît progressivement, il s'établit successivement plusieurs équilibres dont l'étude fait l'objet de nombreux travaux. Nous limitons ce rappel aux deux premières étapes de l'hydrolyse, qui seules nous intéressent dans le domaine de pH étudié.

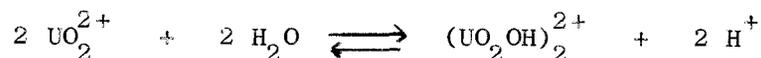


cc HClO₄

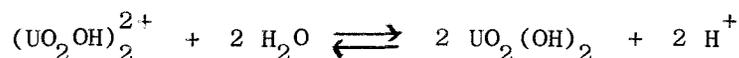
figure 1



La première étape, confirmée par AHRLAND, HIETANEN et SILLEN (13) NIKOLAEVA (14), GUITTER (15) et FAUCHERRE (16) est la suivante :



Cette étape est suivie de la formation d'hydroxyde d'uranyle $\text{UO}_2(\text{OH})_2$ suivant la réaction :



G. TRIDOT (17) avait remarqué un phénomène identique par action des ions OH^- sur les solutions de nitrate d'uranyle.

Il est alors normal de penser que les ions réagissant ne seront pas les mêmes suivant le pH. Cette hypothèse sera confirmée par la suite.

Les pourcentages de ces différents composés, en fonction du pH, sont consignés dans le tableau suivant (18).

pH	$10^3 (\text{UO}_2^{2+})_t$	$10^4 (\text{UO}_2\text{OH})_2^{2+}$	10^4UO_2^{2+}
3,60	1,99	3,24	13,6
3,95	1,97	3,85	12
3,85	1,96	4,60	10,4
3,90	1,95	5,48	8,6
4,00	1,95	6,35	6,8
4,05	1,95	7,25	5,0
4,10	1,94	8,10	4,0
pH	$10^3 (\text{UO}_2^{2+})_t$	$10^4 (\text{UO}_2\text{OH})_2^{2+}$	$10^4 \text{UO}_2(\text{OH})_2$
4,4	1,91	7	5,10
4,5	1,91	6,50	6,10
4,6	1,90	5,65	7,70
4,7	1,89	4,70	9,50
5,1	1,88	3,25	12,20

$(\text{UO}_2^{2+})_t$ représente la concentration totale en uranium.

C H A P I T R E I

INTERACTION DES IONS URANYLES ET DE

L'ANHYDRIDE MOLYBDIQUE.

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

I - ADDITION D'IONS URANYLES A UNE SOLUTION D'ANHYDRIDE MOLYBDIQUE.

Les essais à la température de 25°C montrent que la réaction est rapide. Les mesures physico-chimiques sont donc effectuées à cette température. Nous verrons par la suite que la vitesse de réaction devient de plus en plus faible au fur et à mesure que nous nous rapprochons du molybdate neutre.

La figure 2 représente les courbes de pH(a) et de conductimétrie (b) en absence de sel de fond, et la courbe de pH (c) en présence de perchlorate de sodium (milieu M).

La courbe (a) indique que le pH décroît constamment lors de l'addition d'ions uranyles, ceci jusqu'au rapport des réactifs $\text{UO}_2^{2+}/\text{MoO}_3 = 1/2$, puis se stabilise. Il n'apparaît pas de point d'inflexion.

Les deux courbes de pH manifestent le même phénomène, à l'exception d'une remontée de pH pour la courbe (a), au début de la précipitation.

La courbe de conductimétrie (c), est constituée de deux branches présentant une cassure pour le rapport $\text{UO}_2^{2+}/\text{MoO}_3 = 1/2$.

Le précipité, apparu dès la première addition d'ions uranyles, est blanc jaunâtre. Il floccule beaucoup mieux en présence de perchlorate de sodium, mais l'analyse nous prouve qu'il s'agit du même composé dans les deux cas.

La réaction est en effet également suivie par analyse chimique, en dressant les bilans des éléments Mo et U dans la phase précipitée (U_p et Mo_p) et dans la solution (U_f et Mo_f).

La figure 3 montre le bilan de ces éléments dans les deux phases au cours de l'avancement de la réaction.

Le molybdène est presque totalement précipité pour le rapport $UO_2^{2+}/MoO_3 = 1/2$; la partie restant en solution représente environ 2 % du molybdène introduit initialement. La réaction est donc pratiquement quantitative.

La courbe relative à l'uranium indique que ce dernier se retrouve dans la phase précipitée jusqu'au même rapport $UO_2^{2+}/MoO_3 = 1/2$. Pour des rapports supérieurs, il se partage entre la solution et le précipité.

L'analyse chimique et les mesures physico-chimiques conduisent au même résultat; l'action des ions uranyles sur une solution d'anhydride molybdique se traduit donc par la formation d'un composé unique de rapport $U/Mo = 1/2$.

Interprétation.

L'examen des courbes de pH indique que ce dernier est décroissant jusqu'au rapport considéré. Ceci implique nécessairement l'apparition d'ions H^+ dans la solution.

Afin de vérifier la présence d'acide libéré au cours de la réaction nous avons effectué le titrage en retour par conductimétrie, à l'aide d'une solution de soude, pour des rapports UO_2^{2+}/MoO_3 différents. La figure 4 représente un tel dosage pour le rapport $UO_2^{2+}/MoO_3 = 1/2$. Ces courbes montrent que la conductance diminue jusqu'à $OH^-/MoO_3 = 1$. Après cette valeur, elle croît en présentant une cassure pour $OH^-/MoO_3 = 2$. La première partie de ces courbes correspond au dosage de l'acide libéré, ce qui nous donne 2 H^+ libérés par UO_2^{2+} ajouté.

La seconde partie correspond à la neutralisation de l'acidité du composé et montre que ce dernier présente un rapport $H^+/MoO_3 = 1$. La fin de cette réaction se caractérise par une redissolution complète du précipité.

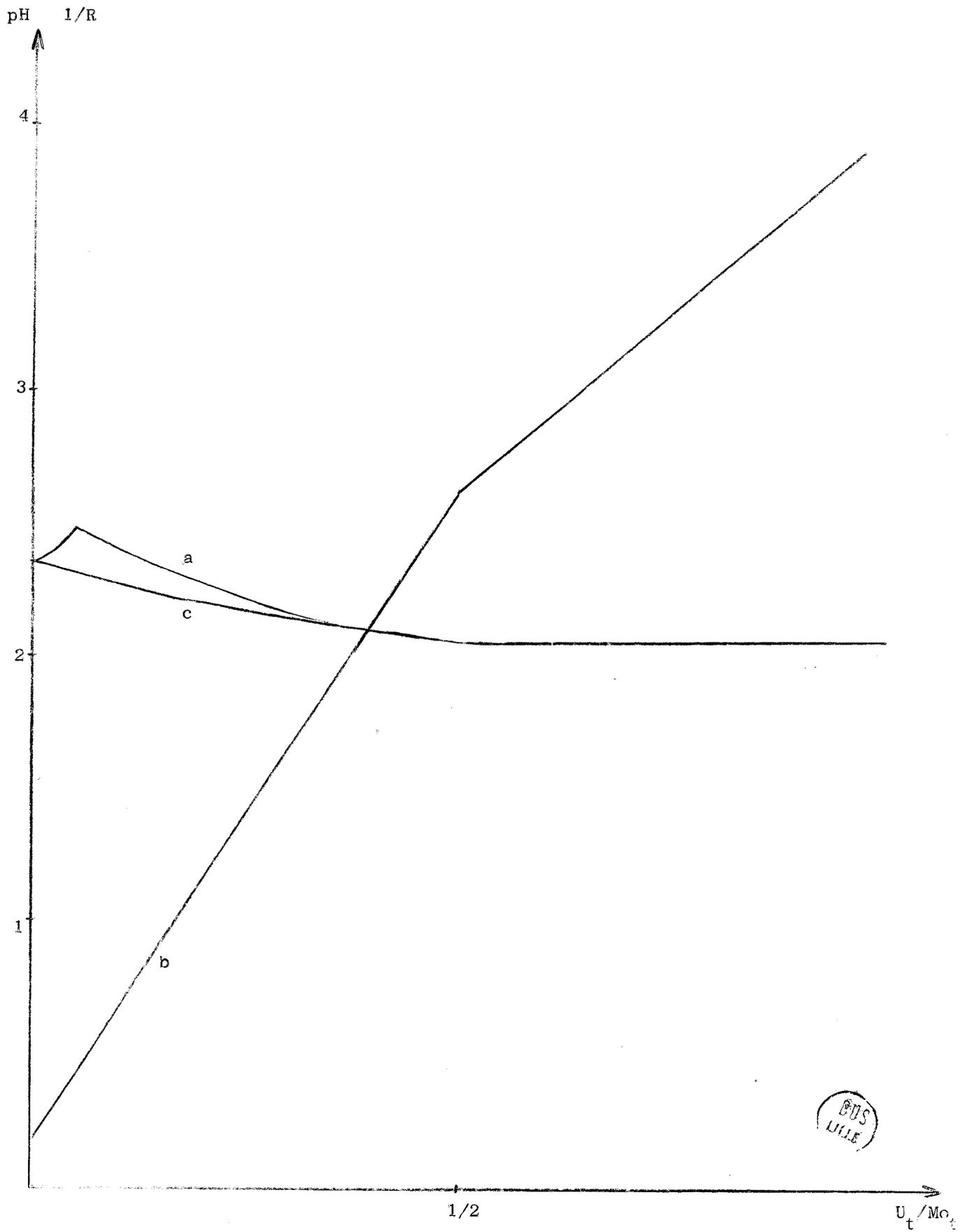


figure 2.

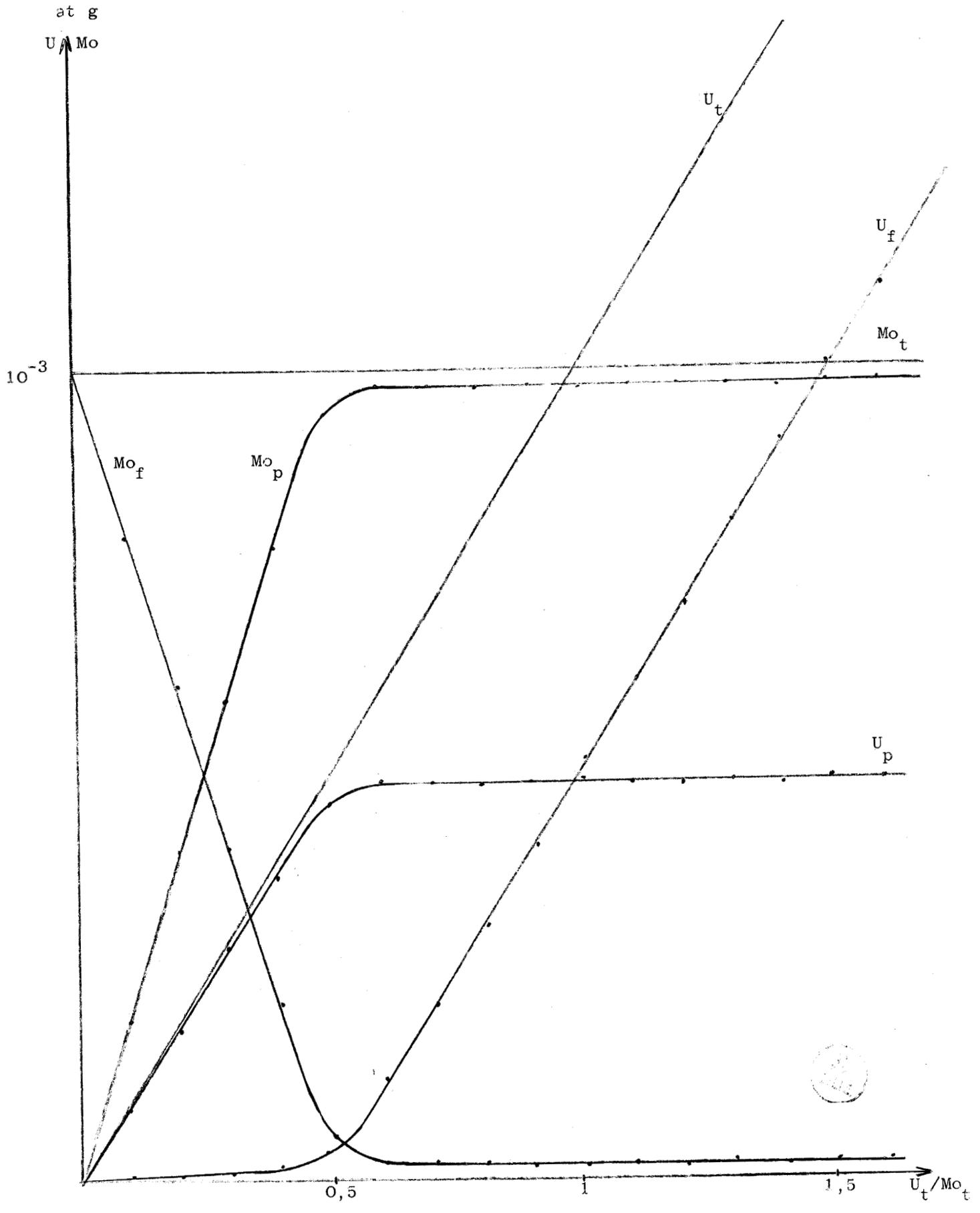


figure 3.

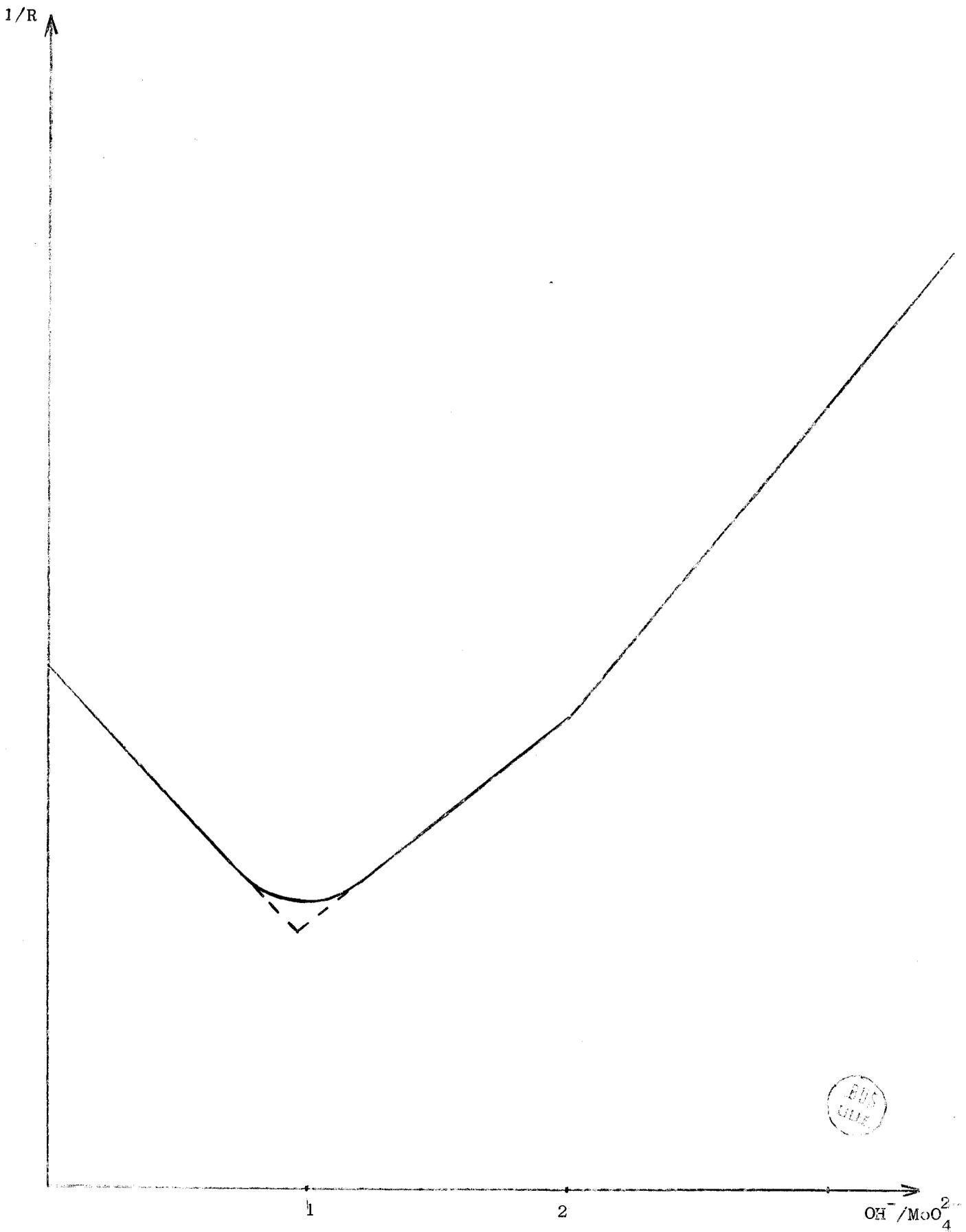


figure 4.

L'analyse chimique indique de plus que la phase précipitée ne contient pas d'ions sodium.

L'action des ions uranyles sur une solution d'anhydride molybdique peut donc se traduire par la réaction suivante :



Le composé $\text{H}_2 [\text{UO}_2 (\text{MoO}_4)_2]$ est un acide que nous nommons acide uranibimolybdique. Nous verrons par la suite que cet acide est le plus stable des composés obtenus par interaction des ions uranyles et des solutions molybdiques.

Il est à noter que, dans ce cas, le pH de départ étant peu élevé, l'hydrolyse des ions uranyles est pratiquement nulle, et l'ion réagissant est UO_2^{2+} .

L'acide uranibimolybdique est caractérisé également par son spectre de diffraction X, après séchage sur P_2O_5 . Dans ce spectre, figurent la plupart des raies attribuées par TRUNOV et KOVBA au composé $\text{UO}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$, mais des raies supplémentaires apparaissent. Nous ne pouvons donc dire de façon certaine, si nous sommes en présence du même composé. Toutefois, ce dernier étant obtenu en solution aqueuse par interaction de MoO_3 et d'hydroxyde d'uranyle, il nous semble peu probable qu'il puisse exister sous la forme $\text{UO}_2\text{Mo}_2\text{O}_7$.

Nous donnons les tableaux comparatifs dans la troisième partie de cette étude.

II - ADDITION D'ANHYDRIDE MOLYBDIQUE A UNE SOLUTION DE SEL D'URANYLE.

A 100 cc de solution de perchlorate d'uranyle de concentration 10^{-2} at-g/litre en U, nous ajoutons régulièrement toutes les 30 minutes 0,5 cc de solution d'anhydride molybdique de concentration 10^{-1} at-g de Mo par litre, à la température de 25°C.

Dès les premières additions de MoO_3 , il se forme un précipité blanc jaunâtre qui décante très facilement en présence de perchlorate de sodium, mais beaucoup plus lentement en absence de ce dernier.

Pour des additions supplémentaires d'anhydride molybdique, la quantité de précipité augmente, mais son aspect ne change pas.

La figure 5 représente la courbe de pH en présence (a) et en absence (b) de sel de fond, et la courbe de conductimétrie (c).

La courbe de pH décroît constamment jusqu'au rapport $UO_2^{2+}/MoO_3 = 1/2$, ce qui indique une libération d'acide.

La courbe de conductance présente une cassure pour ce même rapport.

La figure 6 représente les variations des éléments U et Mo dans la phase précipitée (U_p et Mo_p) et dans la solution (U_f et Mo_f).

Les courbes relatives au molybdène montrent que ce dernier se retrouve dans la phase précipitée, jusqu'au rapport $UO_2^{2+}/MoO_3 = 1/2$. Au-delà de ce rapport, le molybdène se partage entre le précipité et la solution.

Les courbes de l'uranium indiquent que celui-ci est totalement précipité pour $UO_2^{2+}/MoO_3 = 1/2$.

D'autre part, l'analyse montre que le précipité ne contient pas de sodium.

Toutefois, ces courbes présentent une anomalie au début des additions c'est-à-dire pour des valeurs de UO_2^{2+}/MoO_3 élevées (> 10). En effet, dans cette zone, U_p tend vers zéro beaucoup plus rapidement que Mo_p , ce qui veut dire que le rapport U_p/Mo_p est inférieur à $1/2$.

Il semble donc que pour de très faibles additions de MoO_3 , il se forme des composés molybdiques plus condensés.

Nous avons repris l'étude pour des valeurs de MoO_3/UO_2^{2+} allant de 0 à $1/10$.

A une solution de sel d'uranyle de concentration 10^{-2} at-g d'uranium par litre, concentration identique à celle utilisée précédemment, nous ajoutons une solution d'anhydride molybdique à 10^{-2} at-g Mo/l.

La figure 7 (a) représente la courbe de conductibilité obtenue. Cette courbe présente deux cassures, l'une pour $MoO_3/UO_2^{2+} = 1/100$, l'autre pour MoO_3/UO_2^{2+} voisine de $1/10$.

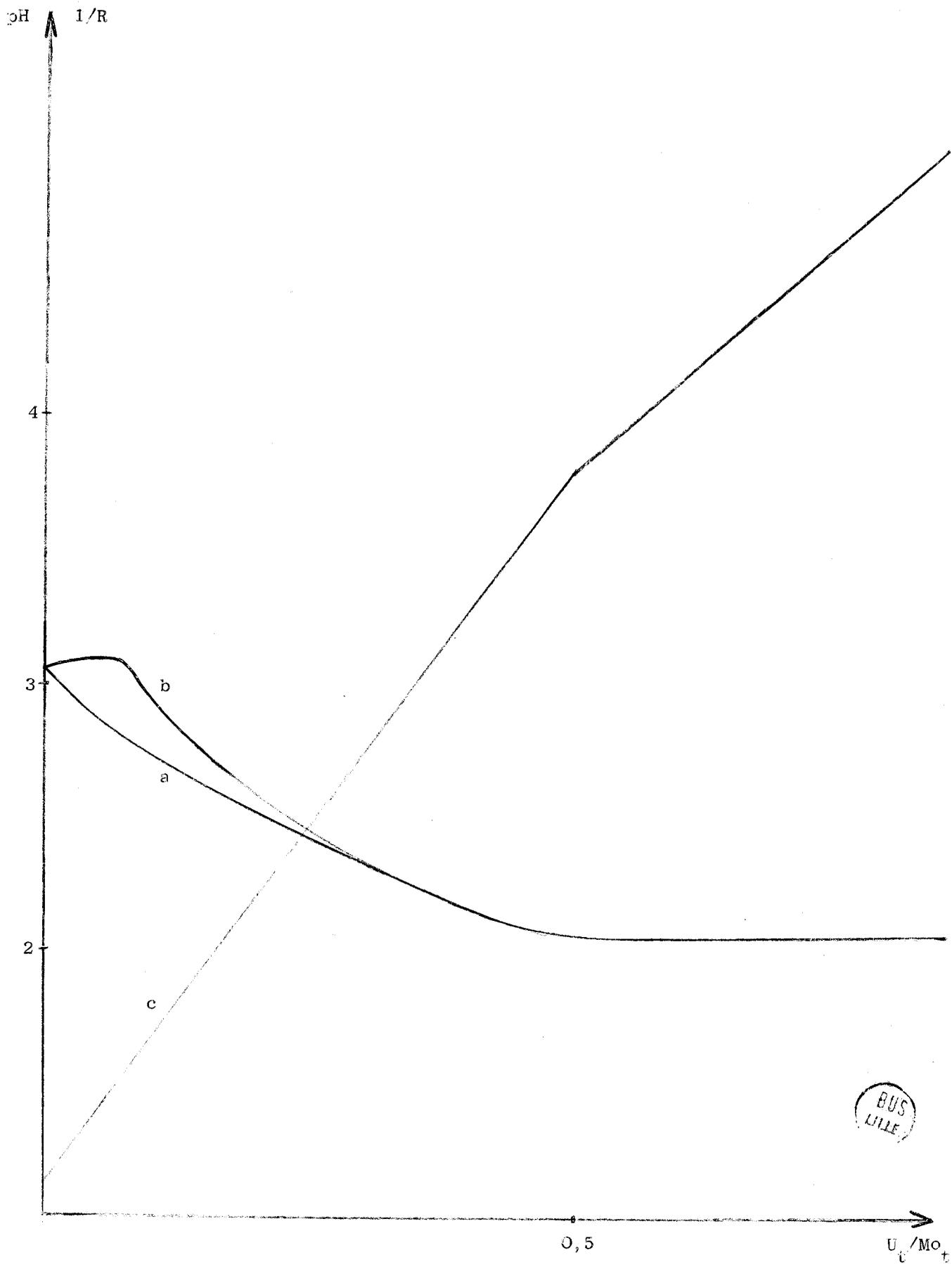


figure 5

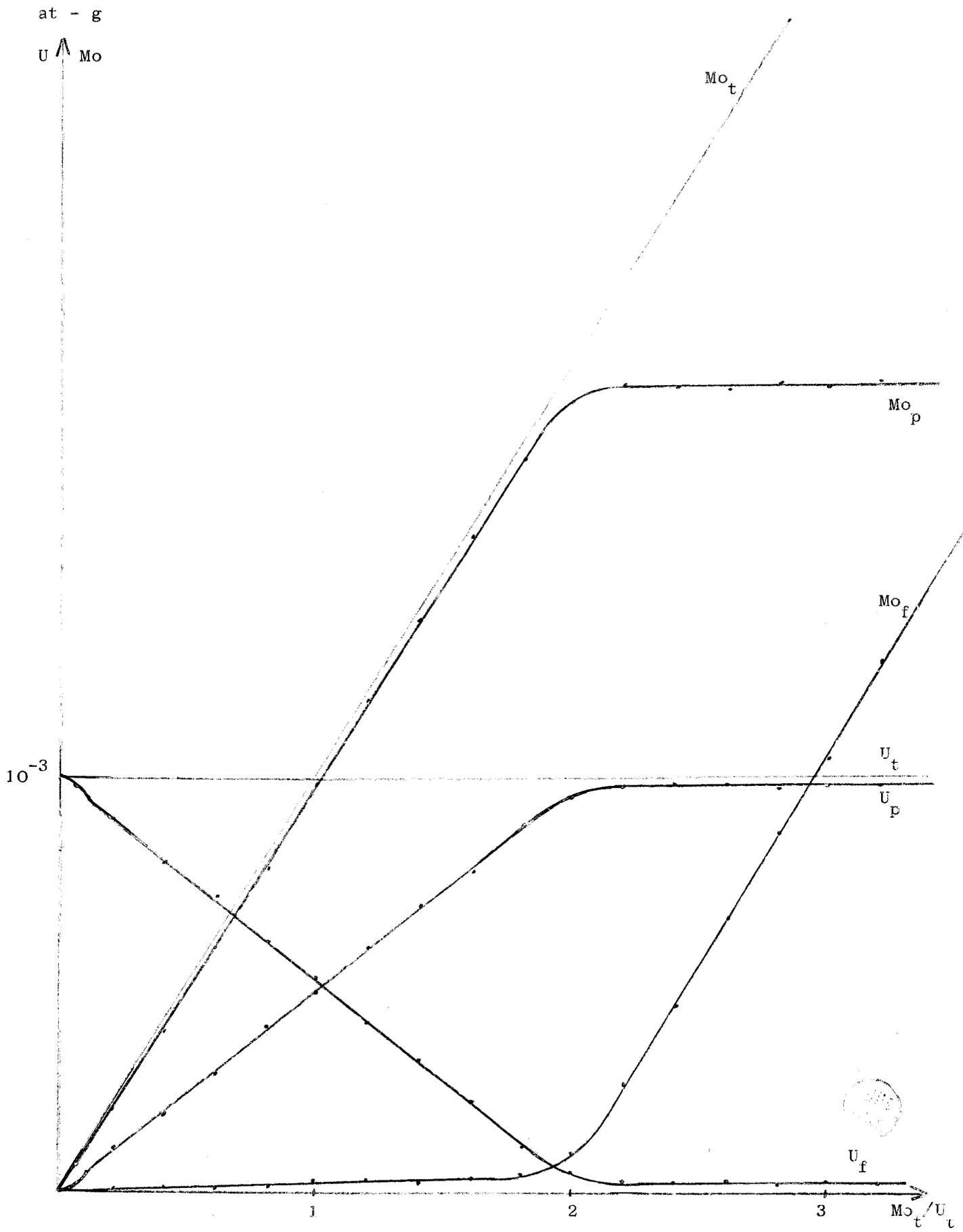


figure 6.

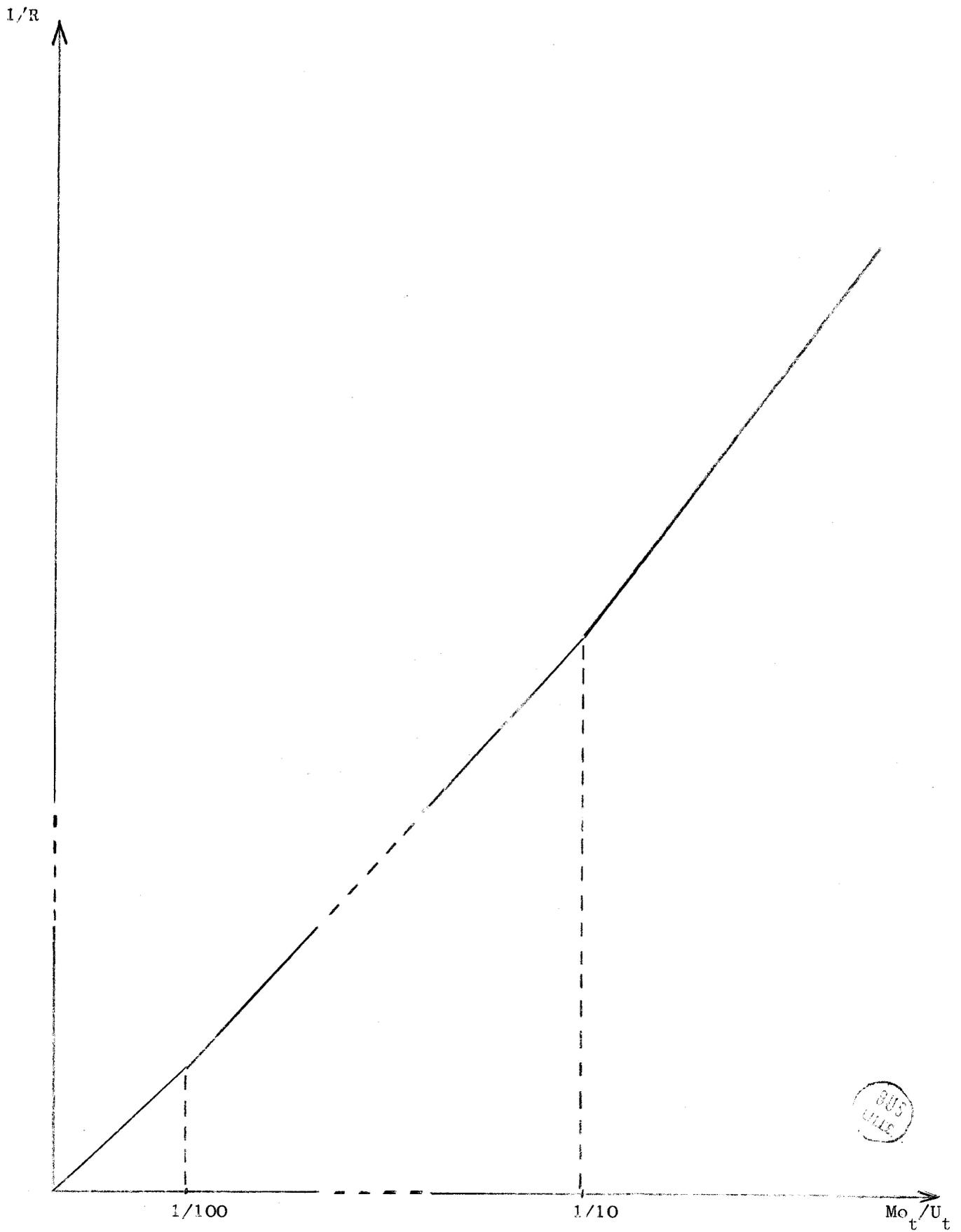


figure 7.

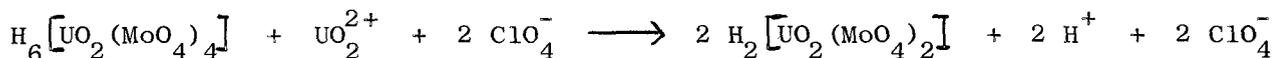
La précipitation débute lorsque nous avons environ 1 MoO₃ pour 33 UO₂²⁺. Les analyses effectuées permettent d'amorcer la courbe (Mo_p/U_p) = f (Mo_t/U_t) (figure 8), Mo_t et U_t étant les quantités de molybdène et d'uranium totales, dans le mélange. Si nous extrapolons cette courbe, nous remarquons qu'elle coupe l'axe des ordonnées pour un rapport Mo_p/U_p légèrement supérieur à 4. D'autre part, pour Mo_t/U_t = 1/100, correspondant à la cassure observée sur la courbe de conductimétrie la courbe extrapolée indique un rapport Mo_p/U_p très voisin de 4.

Il est alors logique de donner l'interprétation suivante : dès l'addition de MoO₃, il se forme un composé de rapport Mo/U = 4, lequel se dégrade rapidement, pour aboutir à l'acide uranibimolybdique, ceci pour un rapport des réactifs égal à 1/10.

La réaction initiale peut s'écrire :



L'acide uranitétramolybdique formé, instable, se dégrade en réagissant sur les UO₂²⁺ libres :

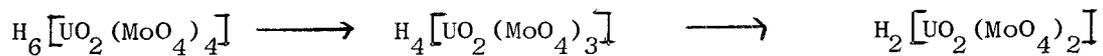


Les dosages d'acide libre effectués montrent que le rapport H⁺ libre/MoO₃ diminue quand MoO₃/UO₂²⁺ tend vers zéro, ce qui confirme les réactions précédentes.

Toutefois, l'absence de cassure sur la courbe de conductimétrie entre Mo_t/U_t = 1/100 et Mo_t/U_t = 1/10, ne permet pas de conclure qu'il n'existe pas de composé intermédiaire entre le complexe tétramolybdique et l'acide uranibimolybdique.

L'hypothèse d'un passage par des composés de rapport Mo/U compris entre 4 et 2 n'est donc pas à exclure, et une série homologue à celle trouvée pour les sulfates (19) peut être envisagée.

Les différentes étapes seraient alors :



Au-delà du rapport $\text{Mo}_t/\text{U}_t = 1/10$, la seule réaction observée est la suivante :



Il ressort de cette étude que seul l'acide uranibimolybdique est stable dans les conditions opératoires choisies.

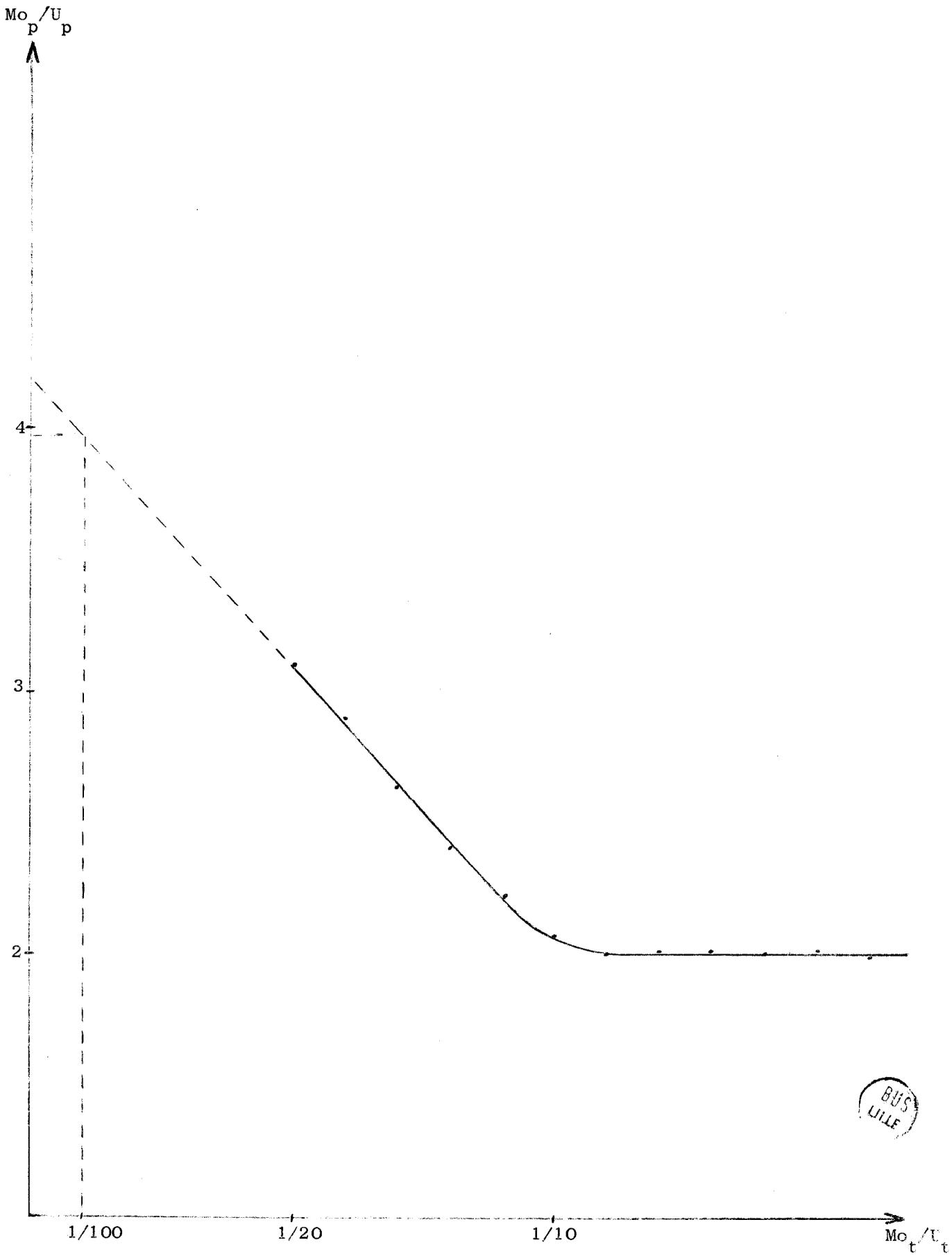


figure 8.

C H A P I T R E I I

INTERACTION DES IONS URANYLES ET DES

IONS TETRAMOLYBDIQUES

L'ion tétramolybdique ne peut être formulé de façon certaine. Seul le rapport M^+/Mo permet de le définir.

I - ADDITION D'IONS URANYLES A UNE SOLUTION DE TETRAMOLYBDATE DE SODIUM.

Comme précédemment, les réactions sont suffisamment rapides pour opérer à la température de 25°C.

A 100 cc d'une solution de tétramolybdate de sodium, de concentration 10^{-2} at-g de Mo par litre, nous ajoutons régulièrement 0,5 cc d'une solution de perchlorate d'uranyle de concentration 10^{-1} at-g d'U/l.

Dès la première addition de sel d'uranyle, il y a formation d'un précipité colloïdal. Pour des additions supplémentaires, ce précipité garde sa couleur blanc jaunâtre, mais décante de plus en plus facilement au cours de l'avancement de la réaction.

Le pH de la solution (courbe a, figure 9), décroît constamment jusqu'au rapport $U_t/Mo_t = 1/2$. Nous remarquons qu'en absence de sel de fond (courbe b, fig 9) le pH indique le même phénomène, mais reste supérieur en début de réaction à celui obtenu en milieu perchlorate de sodium M.

Le bilan analytique représenté par les courbes de la figure 10, montre que l'uranium se retrouve dans la phase précipitée jusqu'au rapport $U_t/Mo_t = 1/2$, et que le molybdène est totalement précipité pour ce même rapport.

Le précipité contient donc le molybdène et l'uranium dans les proportions de 2 Mo pour 1 U.

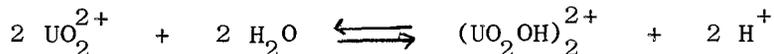
La courbe de conductimétrie (courbe c, fig. 9), présente une cassure pour $U_t/Mo_t = 1/2$; toutefois, pour de faibles additions d'ions UO_2^{2+} , la courbe n'est pas droite. Cette partie est identique à celle observée lors du début de l'acidification du tétramolybdate de sodium. En effet, les ions H^+ libérés par les diverses réactions, acidifient le molybdate restant en solution. Il n'y a donc pas d'acide libre tant que tout le tétramolybdate restant n'est pas transformé en acide molybdique.

D'autre part la suite de cette étude, ainsi que l'aspect colloïdal du précipité obtenu au début des additions d'ions uranyles nous font penser que, pour des rapports Mo_t/U_t élevés, il se forme des composés autres que l'acide uranibimolybdique.

L'analyse indique que dans ce domaine, le précipité obtenu contient lui aussi le molybdène et l'uranium dans le rapport 2.

Interprétation.

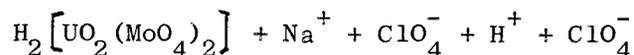
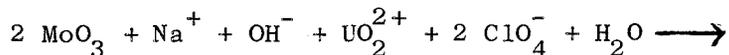
Si nous observons le pH de la solution initiale nous nous apercevons qu'il est légèrement supérieur à 3,8. Or, à cette solution, nous ajoutons des ions UO_2^{2+} . Le tableau reproduit p. 13, montre que à ce pH, UO_2^{2+} s'hydrolyse suivant la réaction :



Cette réaction étant très rapide, il n'y a plus en solution des ions UO_2^{2+} uniquement, mais un mélange de UO_2^{2+} et de $(UO_2OH)_2^{2+}$.

Il y a alors deux réactions simultanées, le tétramolybdate réagissant sur l'un et l'autre des ions en présence.

Si nous ne faisons aucune supposition sur l'ion molybdate de départ, c'est-à-dire si nous considérons le tétramolybdate sous la forme $(2 MoO_3, NaOH)$, les réactions sont les suivantes :



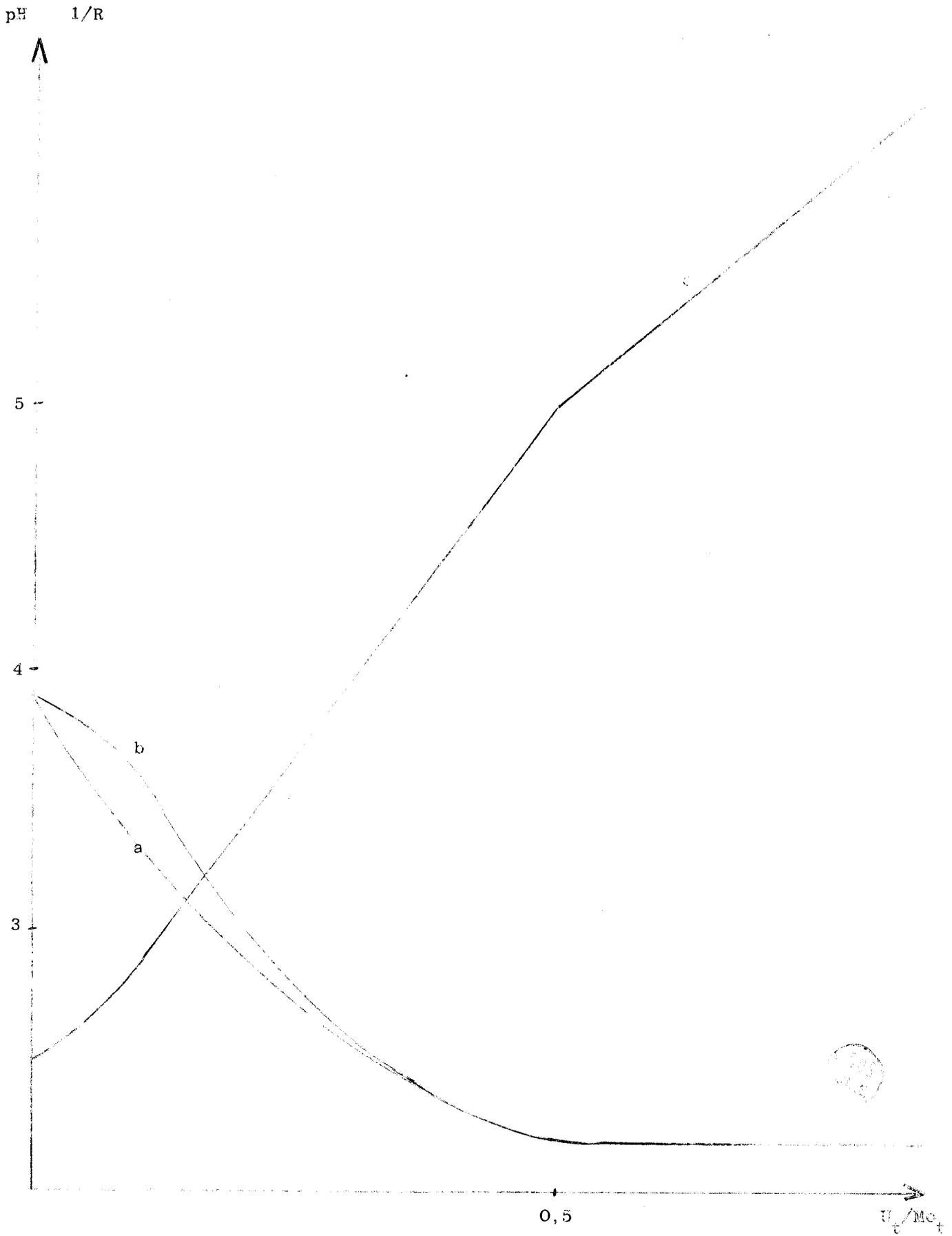


figure 9.

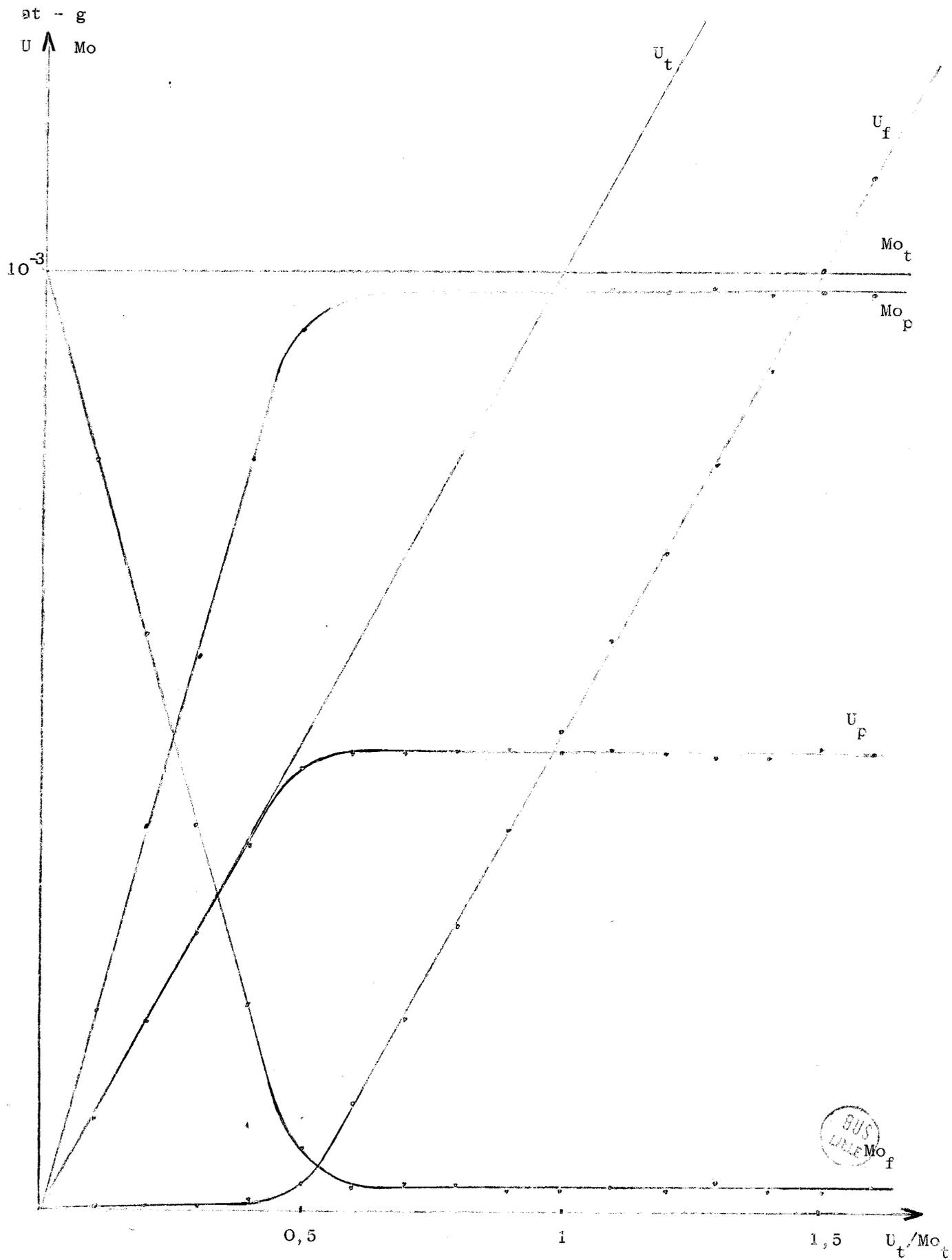
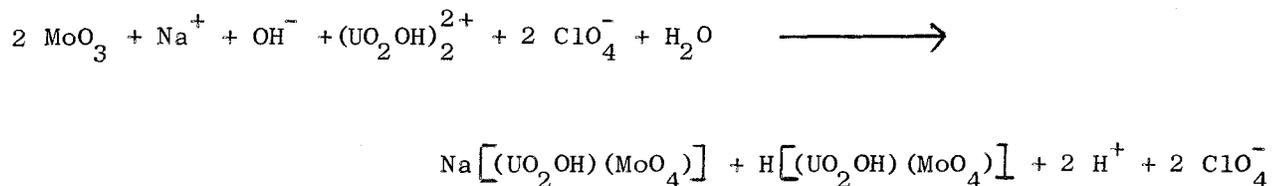
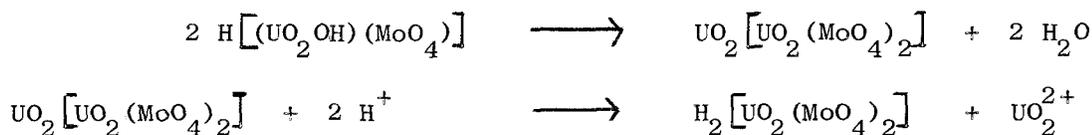


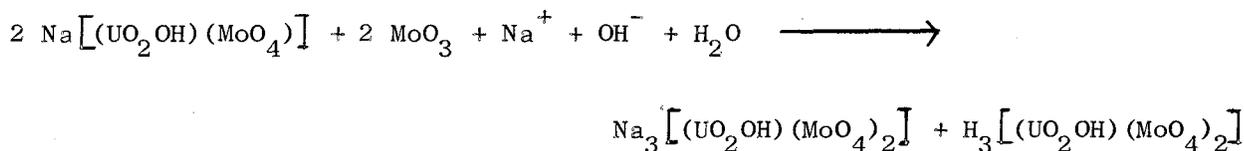
figure 10



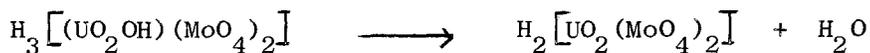
L'acide $\text{H}[(\text{UO}_2\text{OH})(\text{MoO}_4)]$ n'étant pas stable, se décompose en sel d'uranyle de l'acide uranibimolybdique, lequel réagit sur les ions H^+ libérés pour donner l'acide correspondant.



Enfin, $\text{Na}[(\text{UO}_2\text{OH})(\text{MoO}_4)]$ réagit sur le molybdate en excès :



Comme précédemment, $\text{H}_3[(\text{UO}_2\text{OH})(\text{MoO}_4)_2]$ instable se décompose :



Pour de faibles additions d'ions UO_2^{2+} , nous obtenons donc un mélange de $\text{Na}_3[(\text{UO}_2\text{OH})(\text{MoO}_4)_2]$ et d'acide uranibimolybdique.

Il n'est malheureusement pas possible d'effectuer une étude quantitative, le précipité étant colloïdal, donc impossible à séparer de la solution. Le dosage des éléments U et Mo n'a pu être fait qu'en opérant en milieu perchlorate de sodium M. Dans ces mêmes conditions, le dosage du sodium n'a plus aucune signification. Seul le dosage de l'acidité du précipité nous permet de vérifier que le rapport H^+/Mo est bien inférieur à 1.

L'existence des composés $\text{Na}[(\text{UO}_2\text{OH})(\text{MoO}_4)]$ et $\text{Na}_3[(\text{UO}_2\text{OH})(\text{MoO}_4)_2]$ est vérifiée lors de l'étude de l'interaction des ions uranyles et du molybdate neutre Na_2MoO_4 . Nous verrons de même que l'acidification de ces composés conduit bien, non pas aux acides correspondants, mais à l'acide uranibimolybdique.

Les réactions que nous venons d'écrire libèrent des ions H^+ . Au cours de l'avancement de la réaction, ces derniers se partagent probablement entre les deux réactions suivantes :



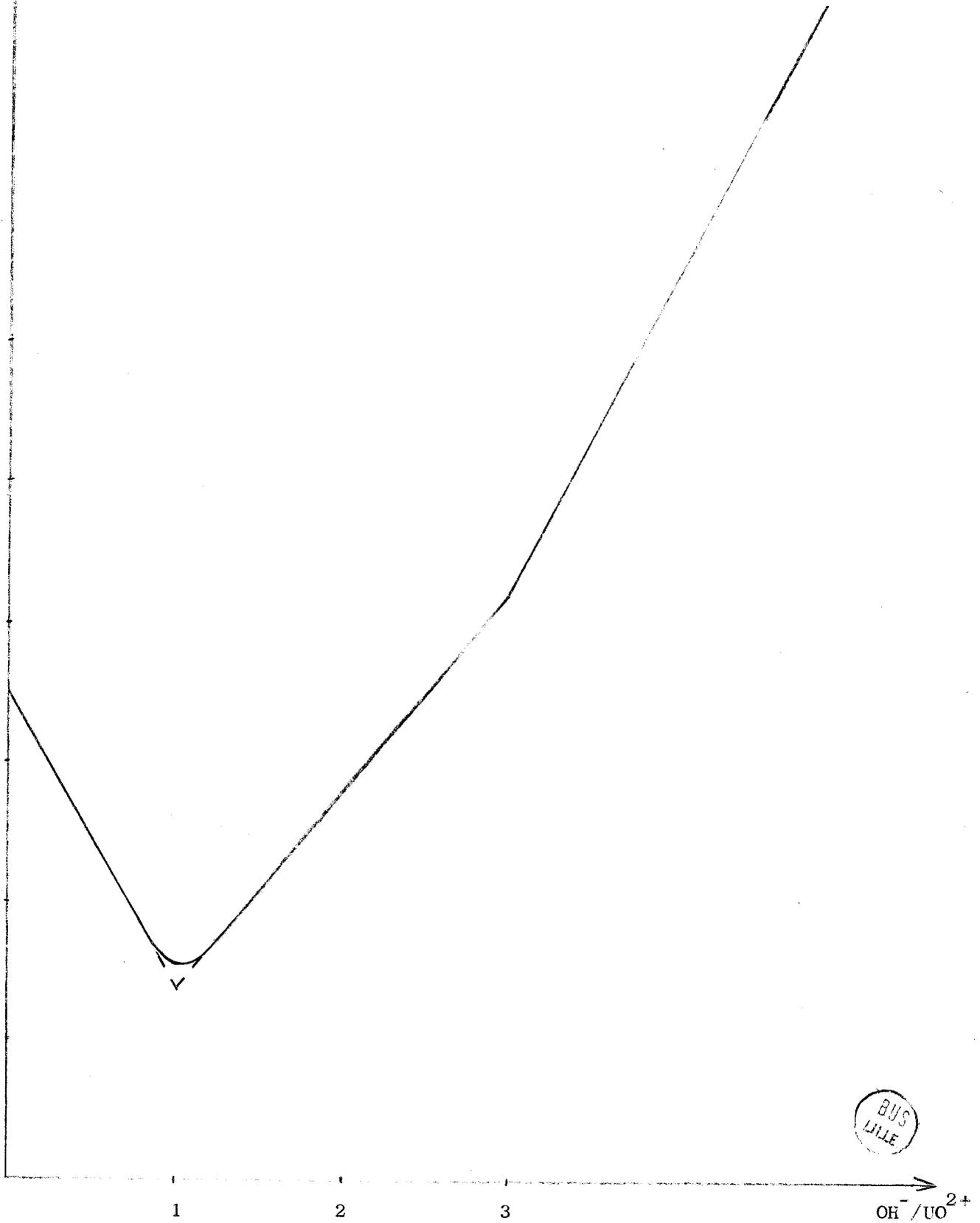
Les courbes potentiométrique et conductimétrique traduisent donc principalement le phénomène d'acidification du tétramolybdate restant. Pour des additions supplémentaires d'ions UO_2^{2+} , le pH continue à décroître et le pourcentage d'ions $(\text{UO}_2\text{OH})_2^{2+}$ diminue.

La réaction prédominante devient donc celle de la formation directe de l'acide uranibimolybdique. Simultanément se fait l'évolution du composé $\text{Na}_3[(\text{UO}_2\text{OH})(\text{MoO}_4)_2]$. Lorsque tout le tétramolybdate restant est transformé en acide molybdique, nous nous trouvons dans le cas de l'étude précédente.

La réaction est terminée pour le rapport des réactifs égal à 1/2. A ce rapport, tout le molybdène ainsi que tout l'uranium ajouté sont précipités sous forme d'acide uranibimolybdique, et le dosage de l'acide libre montre qu'il s'est libéré un H^+ pour un UO_2^{2+} (fig. 11).

En conclusion, l'action des ions uranyles sur le tétramolybdate de sodium conduit donc à l'acide uranibimolybdique avec formation pour de faibles additions de UO_2^{2+} , de composés basiques $\text{Na}[(\text{UO}_2\text{OH})(\text{MoO}_4)]$ et $\text{Na}_3[(\text{UO}_2\text{OH})(\text{MoO}_4)_2]$. Ces composés se dégradent sous l'action des ions H^+ libérés, pour conduire, non pas aux acides correspondants, mais à $\text{H}_2[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2]$ stade final de la réaction.

1/R \uparrow



BUS
LILLE

figure 11.

II - ADDITION D'UNE SOLUTION DE TETRAMOLYBDATE A UN SEL D'URANYLE.

A 100 cc d'une solution de perchlorate d'uranyle de concentration 10^{-2} at-g d'uranium/litre, nous ajoutons régulièrement 0,5 cc d'une solution de tétramolybdate de sodium de concentration 10^{-1} at-g de Mo/litre à la température de 25°C.

Dès les premières additions de tétramolybdate, il se forme un précipité de teinte jaune pâle qui décante facilement. Pour des additions supplémentaires la quantité de précipité augmente, mais son aspect ne change pas.

Le pH de la solution (courbe a, fig. 12), décroît régulièrement jusqu'au rapport $Mo_t/U_t = 2$, U_t et Mo_t étant les quantités totales en uranium et en molybdène. Au-delà de ce rapport il se stabilise puis remonte graduellement, cette remontée étant due au fait que le pH tend vers celui de la solution de tétramolybdate ajoutée.

La courbe de conductimétrie (courbe b, fig. 12), a le même aspect que celle obtenue lors de l'addition d'anhydride molybdique à un sel d'uranyle. Elle présente une cassure nette pour le rapport $Mo_t/U_t = 2$.

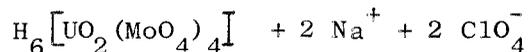
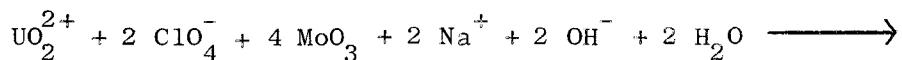
Les courbes traduisant le bilan des divers éléments sont représentées sur la figure 13.

Comme dans le cas de l'addition d'anhydride molybdique, nous avons repris l'étude pour de faibles concentrations en tétramolybdate.

La courbe $(Mo_p/U_p) = f(Mo_t/U_t)$ (fig. 14), monte rapidement quand la concentration en molybdène tend vers zéro. Extrapolée, elle coupe l'axe des ordonnées pour un rapport Mo_p/U_p légèrement supérieur à 4.

Nous pouvons supposer que pour de faibles additions de tétramolybdate, il y a formation d'un composé de rapport $Mo/U = 4$. Ce composé, instable quand la concentration en tétramolybdate augmente, se dégrade rapidement pour aboutir à l'acide uranibimolybdique.

Les réactions peuvent se traduire par les équations suivantes :



puis



Comme précédemment, le passage par un composé de rapport Mo/U égal à 3 n'est pas à exclure.

L'addition d'une solution de tétramolybdate à un sel d'uranyle conduit donc en premier lieu à un composé contenant le molybdène et l'uranium dans le rapport 4. Ce dernier n'est stable que pour de faibles concentrations en molybdène. Pour des concentrations plus élevées, il se dégrade très rapidement en réagissant sur les UO_2^{2+} libres, pour donner l'acide uranibimolybdique. Ce dernier apparaît donc, ainsi que nous l'avons dit précédemment, comme le composé le plus stable obtenu lors de l'interaction de solution molybdique et de sel d'uranyle.

pH \wedge 1/R

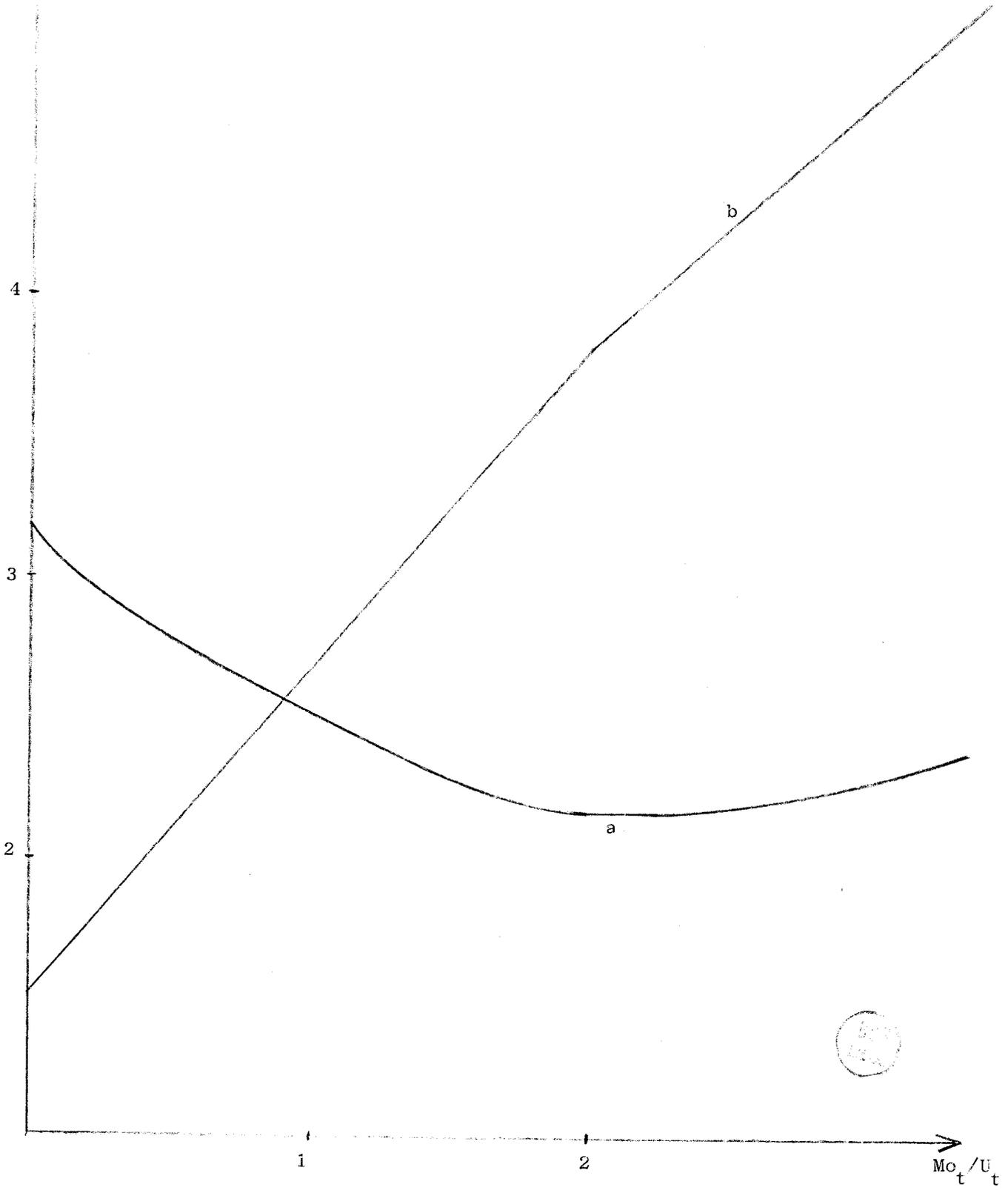


figure 12

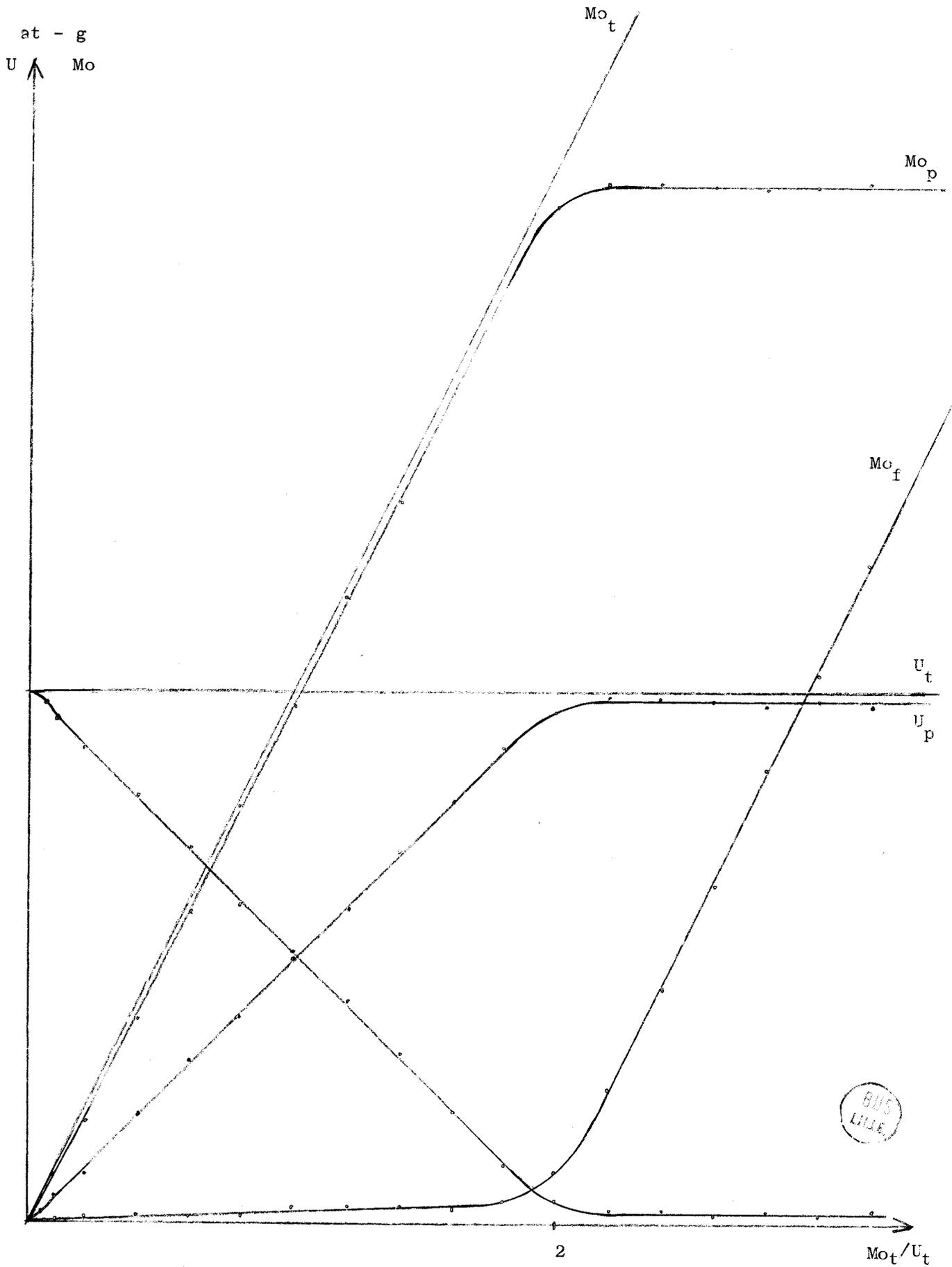


figure 13.

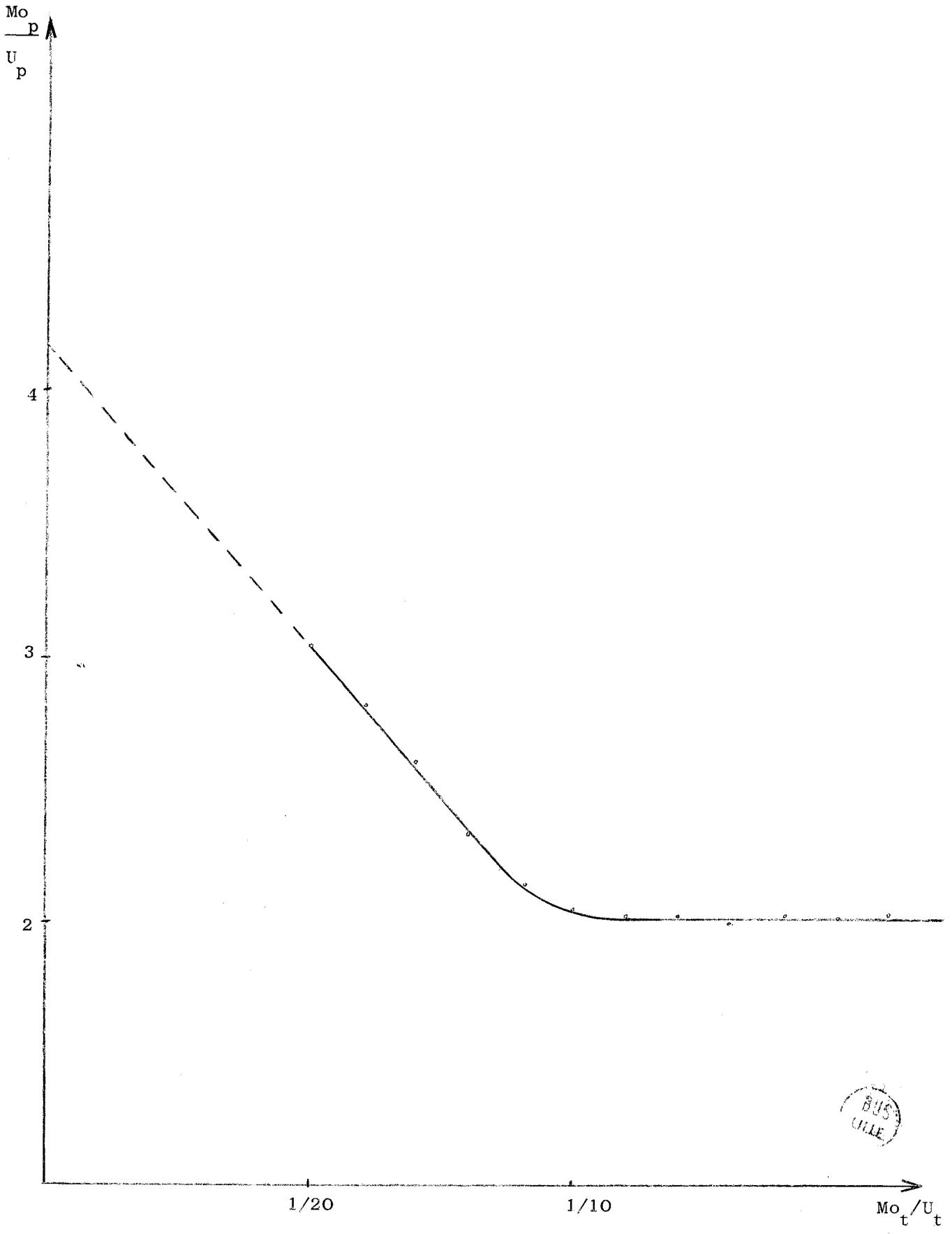


figure 14.

C H A P I T R E I I I

INTERACTION DES IONS URANYLES ET DU

PARAMOLYBDATE DE SODIUM.

L'ion paramolybdate est le mieux connu des ions molybdates. Les données bibliographiques permettent de lui attribuer la formule de DELAFONTAINES $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, celle de ROSENHEIM étant incompatible avec les poids moléculaires trouvés par cryoscopie saline.

I - ADDITION D'IONS URANYLES A UNE SOLUTION DE PARAMOLYBDATE DE SODIUM.

Les essais effectués à 25°C, montrent qu'à cette température les réactions sont lentes ; c'est pourquoi l'étude est faite à 60°C.

Le pH de la solution décroît d'abord lentement, puis brutalement. Il se stabilise ensuite pour un rapport des réactifs U_t/Mo_t légèrement supérieur à 1/2. La figure 15 représente les courbes potentiométriques en présence (a) et en absence (b) de perchlorate de sodium.

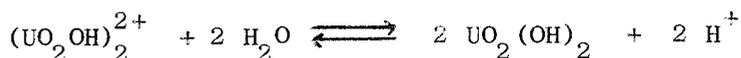
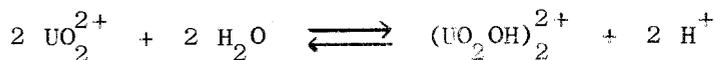
La courbe de conductimétrie (figure 15 c) présente deux cassures correspondant, la première à $U_t/Mo_t = 0,3$, la seconde à $U_t/Mo_t = 1/2$.

L'analyse chimique est effectuée sur des mélanges laissés en contact pendant environ huit jours, à une température de 60°C. Les résultats obtenus sont consignés sur la figure 16. Comme lors des deux premières études, le précipité contient le molybdène et l'uranium dans le rapport 2.

L'analyse du sodium est ici encore impossible en début de réaction, le précipité étant colloïdal et ne se séparant pas de la solution. Le bilan des éléments U et Mo est fait en effectuant la précipitation en milieu perchlorate de sodium M. Par la suite, c'est-à-dire pour des rapports U_t/Mo_t supérieurs à 1/2, le précipité décante facilement. Ceci nous a permis de constater que, en fin de réaction, tout le sodium se retrouve dans la solution.

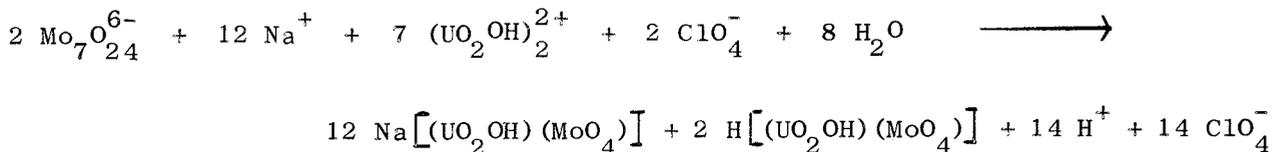
Interprétation.

Le phénomène observé lors des premières additions de sel d'uranyle, est identique à celui rencontré dans l'étude précédente. En effet, le pH de départ est ici voisin de 4,8 ; les ions UO_2^{2+} ajoutés s'hydrolysent suivant les réactions :

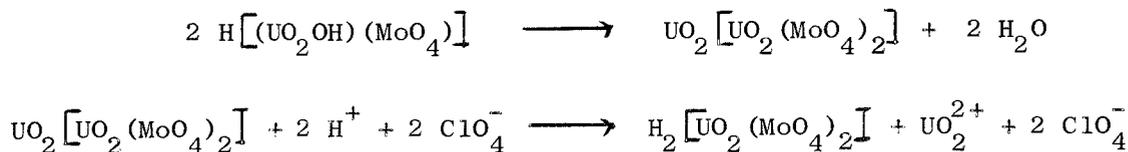


L'ion $(UO_2OH)_2^{2+}$ est en équilibre avec l'hydroxyde d'uranyle. Le premier, existant en solution, réagit beaucoup plus rapidement que l'hydroxyde, ce qui revient à dire que l'équilibre se déplace dans le sens de formation de l'ion $(UO_2OH)_2^{2+}$. Nous pouvons alors considérer que ce dernier est l'ion réagissant.

Dans ce cas, l'action du paramolybdate se traduit par la réaction suivante :

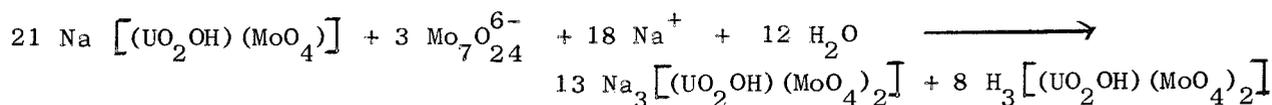


Puis



Les UO_2^{2+} libérés s'hydrolysent à leur tour pour donner la même suite de réactions.

Le paramolybdate en excès réagit ensuite sur le composé $Na[(UO_2OH)(MoO_4)]$:



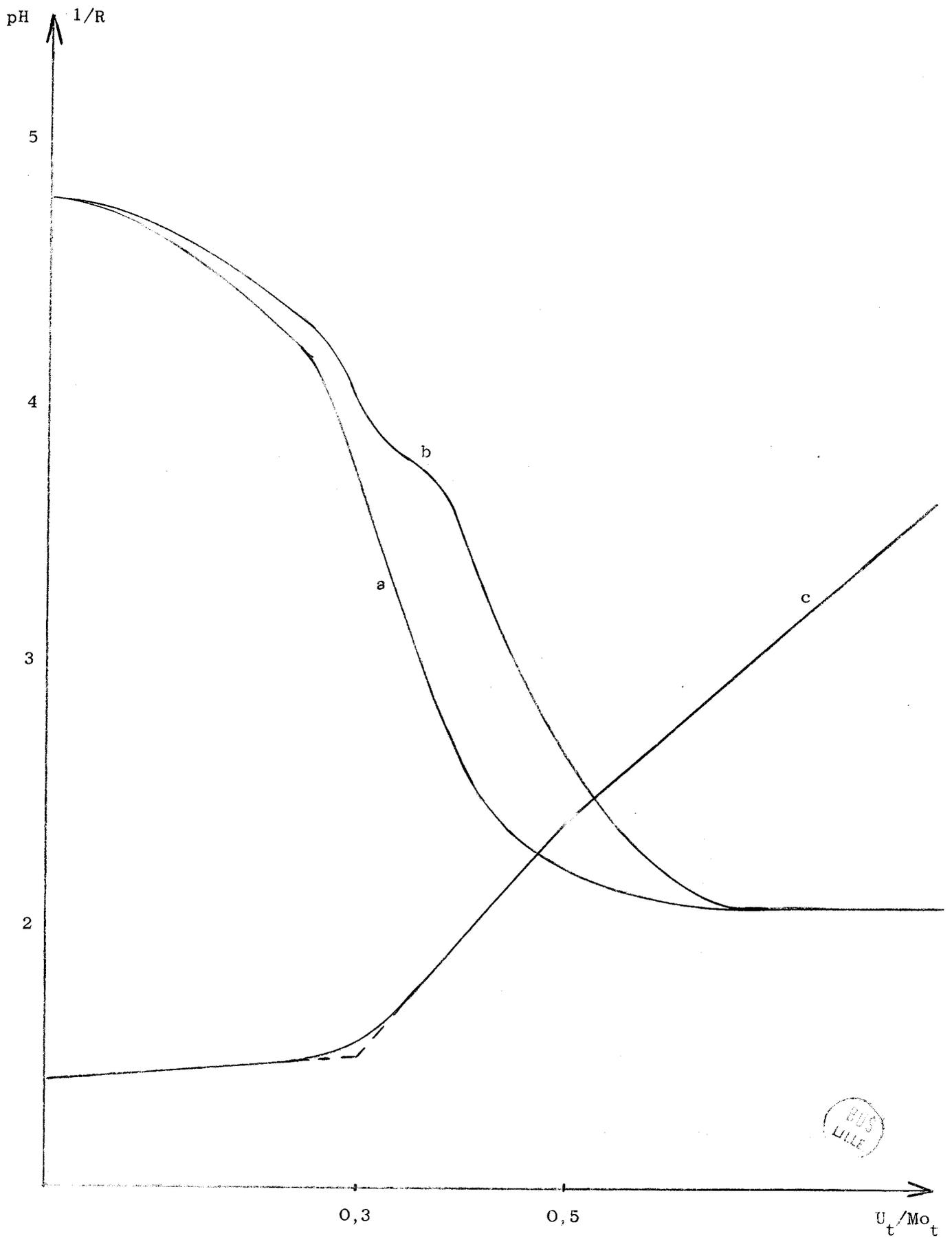


figure 15

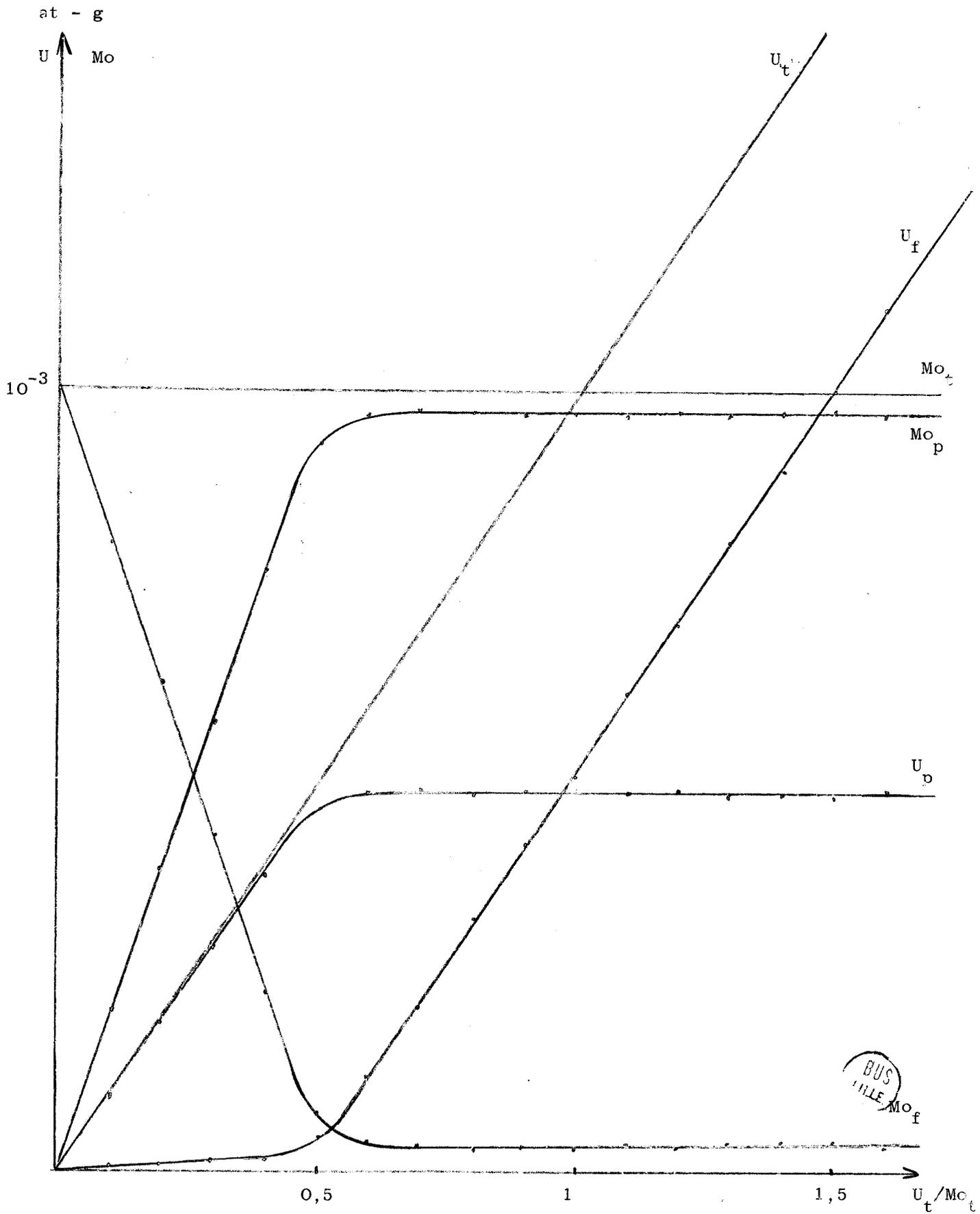
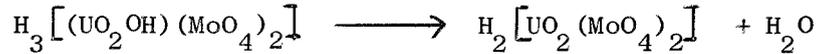


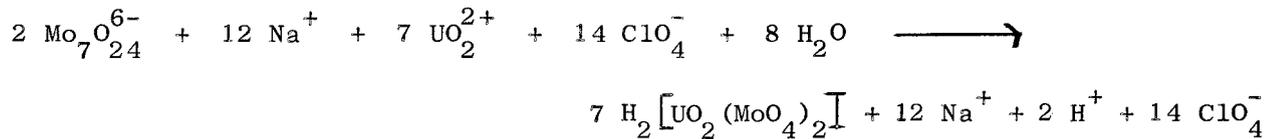
figure 16.



Les ions H^+ en excès acidifient le molybdate restant. La courbe de conductimétrie traduit cette action, la première cassure correspondant à la formation du tétramolybdate de sodium. Ceci est vérifié par le dosage en ce point à l'aide d'une solution de soude (figure 17).

La première partie de la courbe de conductance obtenue, représente la neutralisation du tétramolybdate en solution, la seconde partie la transformation de l'acide uranibimolybdique en son sel de sodium $\text{Na}_2 \left[\text{UO}_2 (\text{MoO}_4)_2 \right]$. Des additions supplémentaires de soude conduisent à une destruction des composés en molybdate neutre Na_2MoO_4 et hydroxyde d'uranyle $\text{UO}_2(\text{OH})_2$, puis en diuranate. Ces dernières réactions seront traitées dans l'étude des composés uranimolybdiques.

D'autre part, la transformation totale du paramolybdate restant en tétramolybdate correspond à un rapport U_t/Mo_t égal à 0,3 ce qui confirme l'hypothèse de l'hydrolyse des ions uranyles. En effet, supposons que la seule réaction soit celle de la formation directe de l'acide uranibimolybdique :



Le rapport H^+ libre/ U_t est alors égal à 2/7. Si x est le nombre d'ions UO_2^{2+} ajoutés, compte tenu de la réaction d'acidification du paramolybdate en tétramolybdate, il faut $\text{Mo}_t - 2x/2,8$ ions H^+ , soit :

$$\frac{2x}{7} = \frac{\text{Mo}_t - 2x}{2,8}$$

Etant parti de 100 cc de solution 10^{-2} en atome-gramme de Mo par litre, soit de 10^{-3} atome-gramme de Mo :

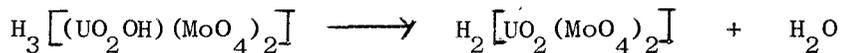
$$\frac{2x}{7} = \frac{10^{-3} - 2x}{2,8}$$

$$5,6x = 7 \cdot 10^{-3} - 14x$$

$$x = \frac{7 \cdot 10^{-3}}{19,6}$$

$$x = 3,6 \cdot 10^{-4}$$

Ce qui donne un rapport $U_t/Mo_t = 0,36$. Or, nous observons l'acidification totale du paramolybdate restant en tétramolybdate pour un rapport $U_t/Mo_t = 0,3$. Ceci implique nécessairement une libération d'ions H^+ , qui ne peuvent provenir que de l'hydrolyse des ions uranyles. Le gain est ici peu important, la majeure partie de l'acide libéré disparaissant dans la réaction de dégradation du composé $Na_3[(UO_2OH)(MoO_4)_2]$, réaction qui se traduit par les équations suivantes :



Pour des rapports U_t/Mo_t supérieurs à 0,3, nous retombons dans le cas de l'étude précédente. La concentration en ions $(UO_2OH)_2^{2+}$ diminue, et la réaction principale devient celle de la formation directe de l'acide uranibimolybdique. En solution, le tétramolybdate se transforme en acide molybdique.

Pour $U_t/Mo_t = 1/2$, tout le molybdène et tout l'uranium ajouté sont précipités à l'état de $H_2[UO_2(MoO_4)_2]$, ce qui correspond à la seconde cassure observée sur la courbe de conductimétrie. En ce point, le rapport H^+ libre/ U_t est égal à 2/7 (figure 18).

En conclusion, l'action des ions uranyles sur le paramolybdate de sodium, conduit à l'acide uranibimolybdique avec en début de réaction, formation de composés basiques qui se détruisent sous l'action des ions H^+ libérés. Nous verrons que ce phénomène, dû à l'hydrolyse des ions uranyles, devient de plus en plus important au fur et à mesure que nous nous rapprochons du molybdate neutre Na_2MoO_4 , ce qui s'explique par le fait que le pH de départ est de plus en plus élevé.

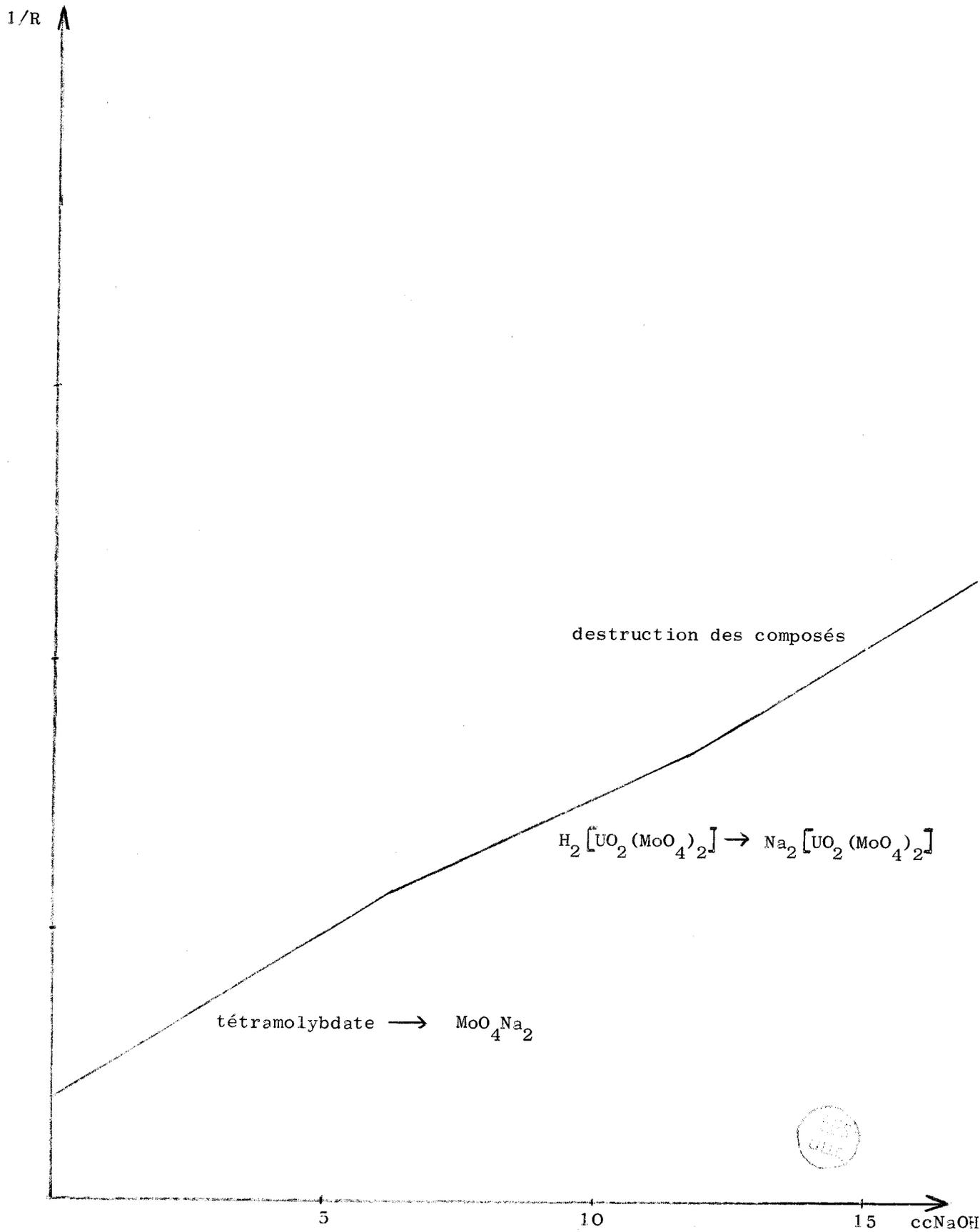


figure 17

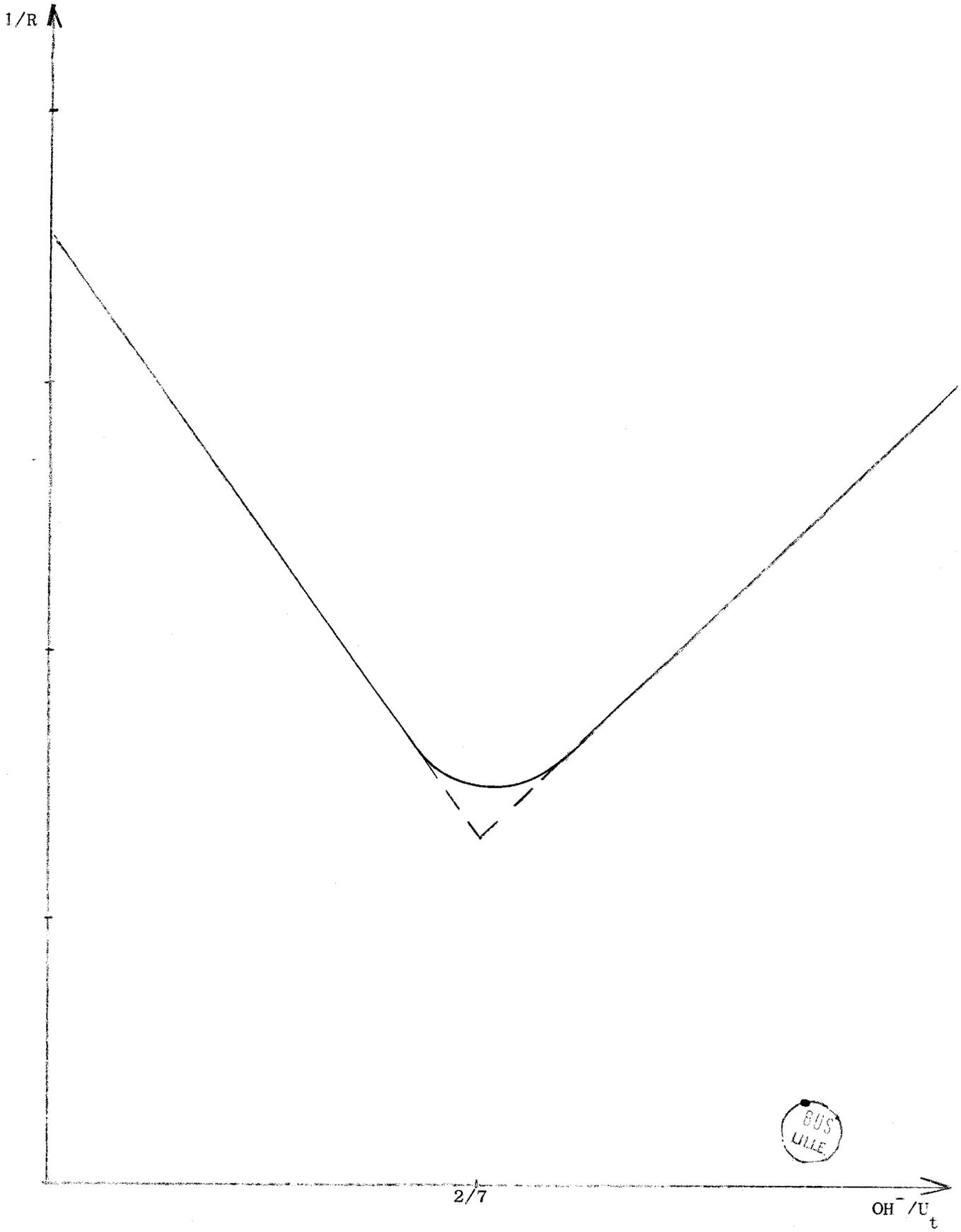


figure 18.

II - ADDITION DE PARAMOLYBDATE DE SODIUM A UN SEL D'URANYLE.

A 100 cc d'une solution de perchlorate d'uranyle de concentration 10^{-2} atome-gramme d'uranium par litre, nous ajoutons des quantités croissantes de paramolybdate de sodium de concentration 10^{-1} at-g de Mo par litre, à la température de 60°C.

Dès la première addition de paramolybdate, il y a formation d'un précipité jaune pâle qui se dépose rapidement.

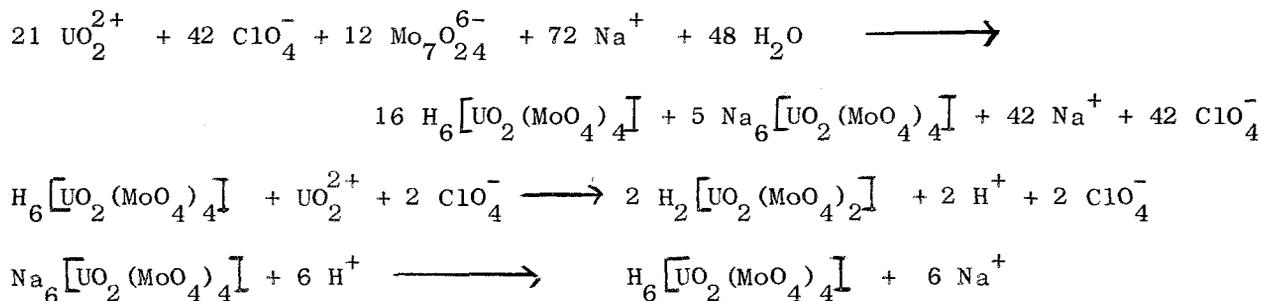
Le pH de la solution (figure 19 a) décroît d'une façon régulière jusqu'au rapport $\text{Mo}_t/\text{U}_t = 2$, puis remonte lentement. Pour des additions supplémentaires, il tend vers le pH de la solution de paramolybdate ajoutée.

La courbe de conductimétrie présente une cassure nette pour ce même rapport (figure 19 b).

L'analyse chimique, dont le bilan est représenté par les courbes de la figure 20 montre que les phénomènes observés sont identiques à ceux rencontrés lors de l'addition de tétramolybdate de sodium, ou d'anhydride molybdique, à une solution de sel d'uranyle.

L'étude effectuée pour de faibles concentrations en paramolybdate, conduit elle aussi à des résultats identiques à ceux obtenus précédemment.

Les réactions se traduisent par les équations suivantes :



L'acide uranitétramolybdique se détruit donc sous l'action des UO_2^{2+} libres, pour donner finalement l'acide uranibimolybdique.

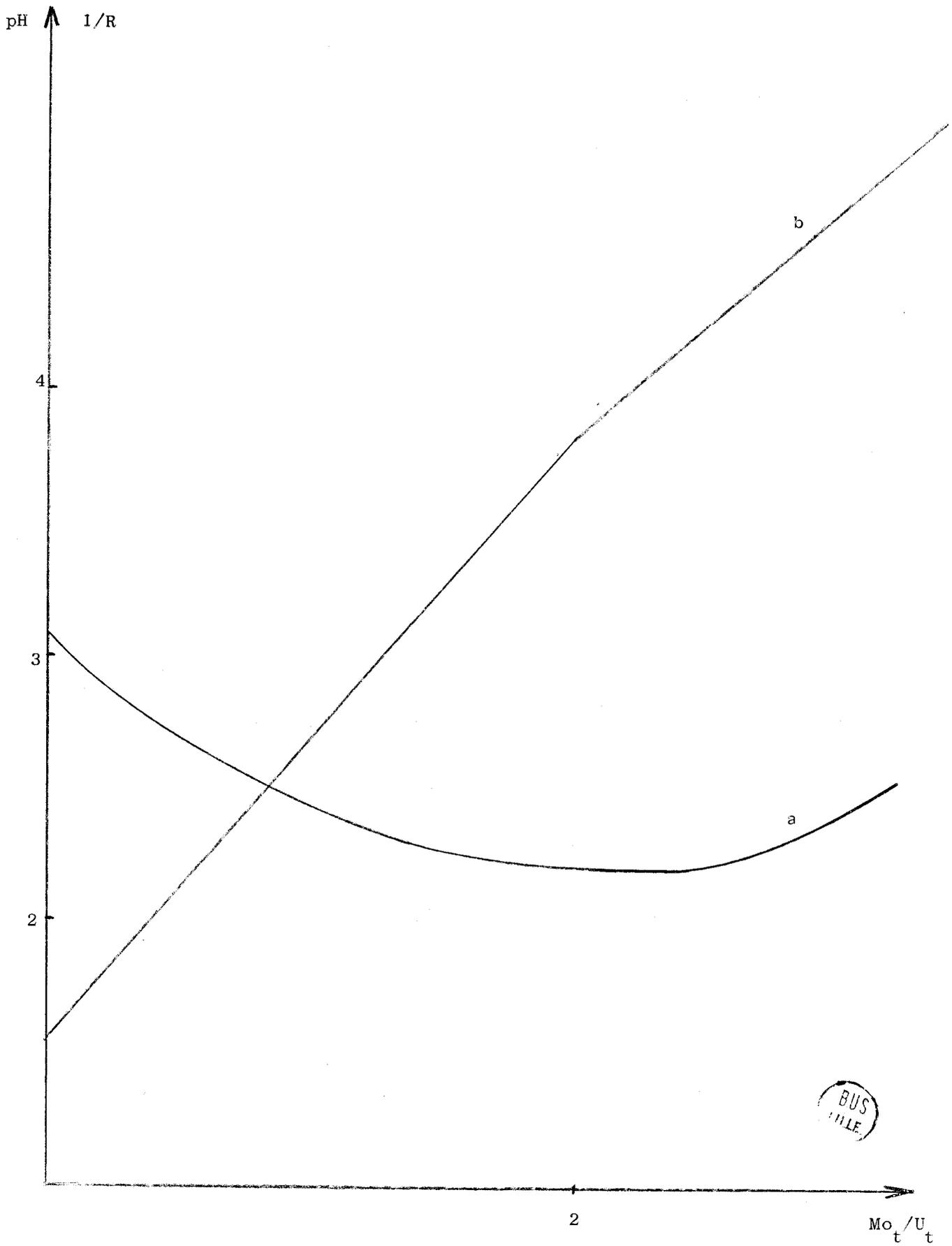


figure 19

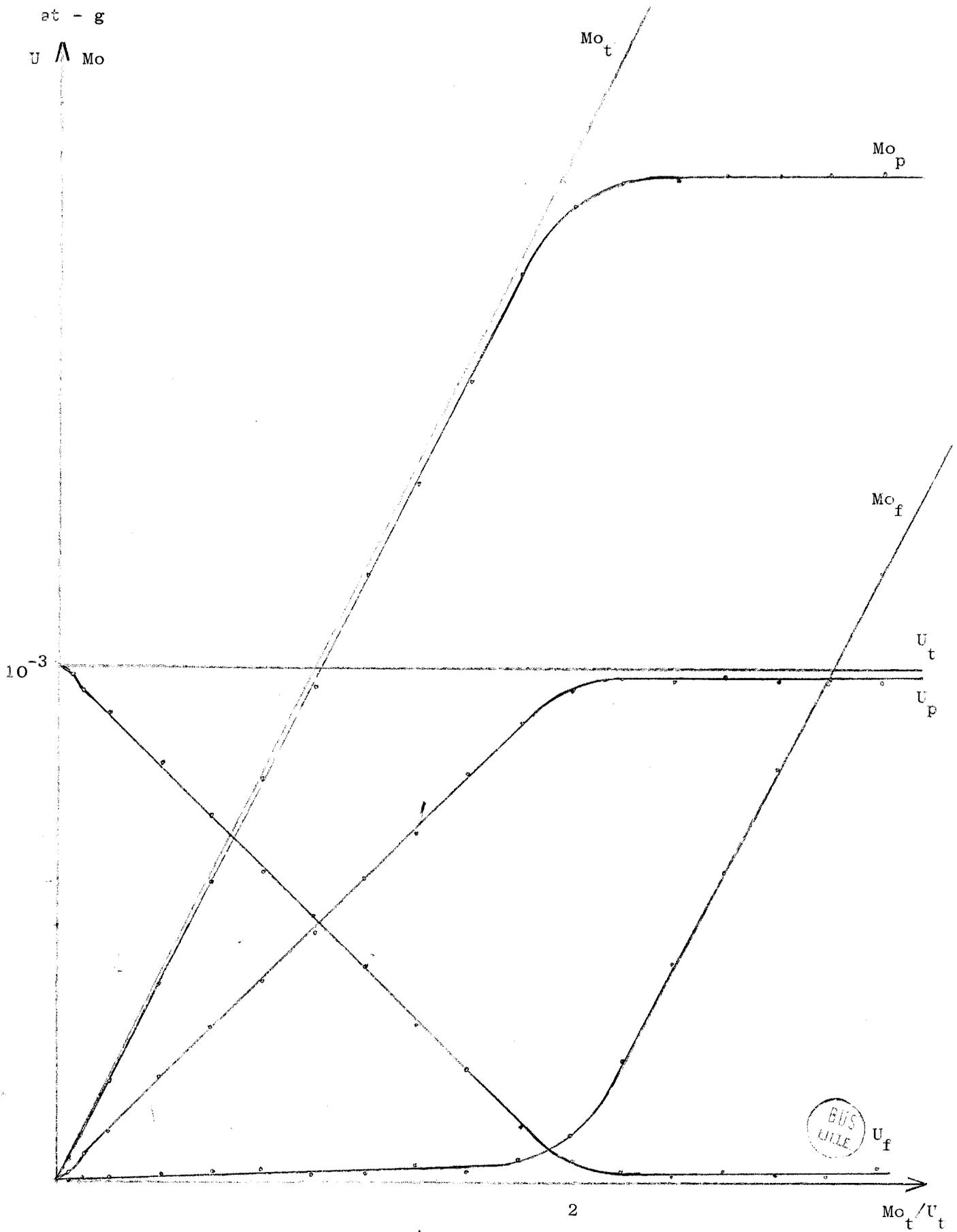


figure 20

C H A P I T R E I V

INTERACTION DES IONS URANYLES ET DU

BIMOLYBDATE DE SODIUM

L'ion bimolybdique, comme l'ion tétramolybdique, ne peut être formulé de façon certaine. Nous le définirons donc par le rapport H^+/Mo égal à 1.

I - ADDITION D'IONS URANYLES A UNE SOLUTION DE BIMOLYBDATE DE SODIUM.

Les mesures sont, comme dans l'étude précédente, effectuées à la température de 60°C. A 100 cc de bimolybdate de sodium, de concentration 10^{-2} at-g de Mo/litre, 0,5 cc de perchlorate d'uranyle de concentration 10^{-1} at-g d'U/litre sont ajoutés toutes les trente minutes.

La courbe de pH (figure 21 a et b) présente des analogies avec celle de la dégradation acide du bimolybdate, de même que nous l'avons déjà observé dans le cas du paramolybdate.

La courbe de conductimétrie (figure 21 c) révèle l'existence de deux cassures, l'une pour le rapport $U_t/Mo_t = 0,35$, l'autre pour $U_t/Mo_t = 1/2$.

L'analyse (figure 22), effectuée sur des mélanges maintenus à 60°C pendant huit jours, montre que, comme dans les cas précédents, le précipité contient le molybdène et l'uranium dans les proportions de deux Mo pour un U. Pour les raisons déjà citées dans les chapitres précédents, le sodium n'a pu être dosé pour des rapports de réactifs U_t/Mo_t inférieurs à 1/2. Au-delà, il a pu être vérifié que le composé obtenu est exempt de sodium.

Interprétation.

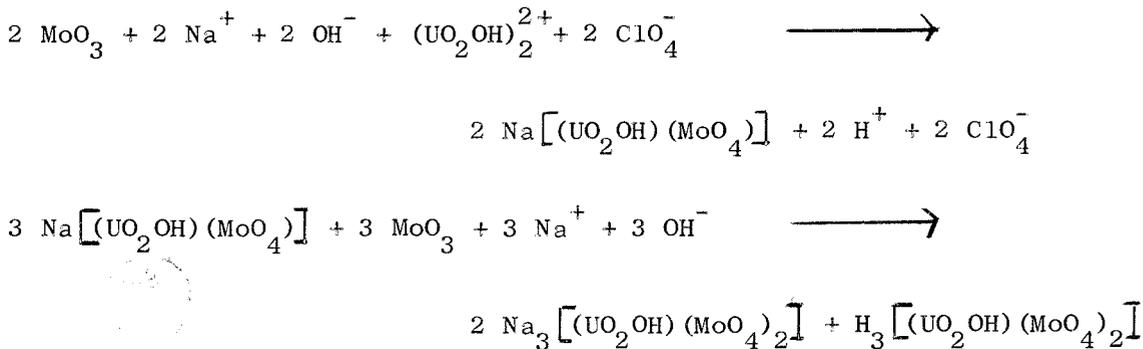
Le phénomène observé pour des rapports U_t/Mo_t inférieurs à 0,35, est identique à celui déjà remarqué lors des deux études précédentes. L'addition

d'ions UO_2^{2+} à une solution de bimolybdate, provoque leur hydrolyse en $(UO_2OH)_2^{2+}$ et $UO_2(OH)_2$. Cependant, $(UO_2OH)_2^{2+}$ réagissant beaucoup plus rapidement que l'hydroxyde, peut être considéré comme étant le seul ion actif.

L'hydrolyse des ions uranyles, et par suite la formation d'ions H^+ qui en résulte, sont ici nettement vérifiées par l'allure des courbes de mesures physico-chimiques. En effet, le pH évolue de la même façon que lors de l'acidification d'un bimolybdate, avec des différences de pente dues à l'évolution des composés formés. La courbe de conductimétrie traduit dans sa première partie la transformation du bimolybdate restant en tétramolybdate. Cette transformation est terminée pour le rapport $U_t/Mo_t = 0,35$. Pour des rapports supérieurs, nous observons l'acidification du tétramolybdate en acide molybdique, et l'évolution des composés. La réaction est totalement terminée pour $U_t/Mo_t = 1/2$.

Afin de vérifier l'existence du tétramolybdate en solution, nous avons, pour le rapport $U_t/Mo_t = 0,35$, effectué le dosage en retour à l'aide d'une solution de soude. La courbe de conductimétrie obtenue (fig. 23) traduit en premier lieu la neutralisation du tétramolybdate, puis celle de l'acide uranibimolybdique. Des additions supplémentaires de soude conduisent à une destruction des composés. Nous remarquons que le rapport H/Mo dans le précipité, est inférieur à 1, ce qui suppose l'existence d'un composé autre que l'acide uranibimolybdique, ce composé étant $Na_3[(UO_2OH)(MoO_4)_2]$.

En ne faisant aucune supposition sur l'ion bimolybdique, c'est-à-dire en le considérant sous la forme $(MoO_3, NaOH)$, les réactions successives sont les suivantes :



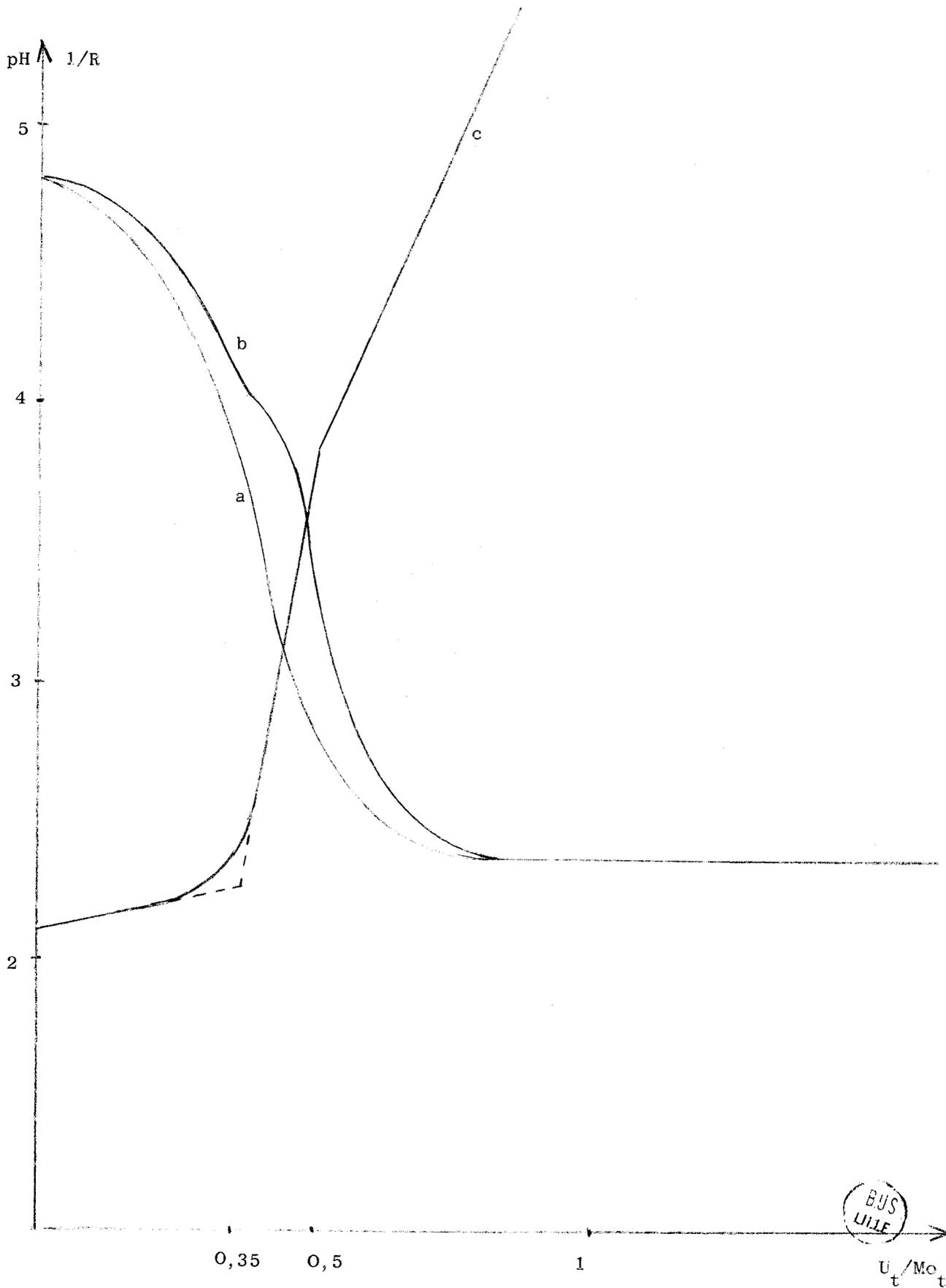


figure 21



U_t/Mo_t

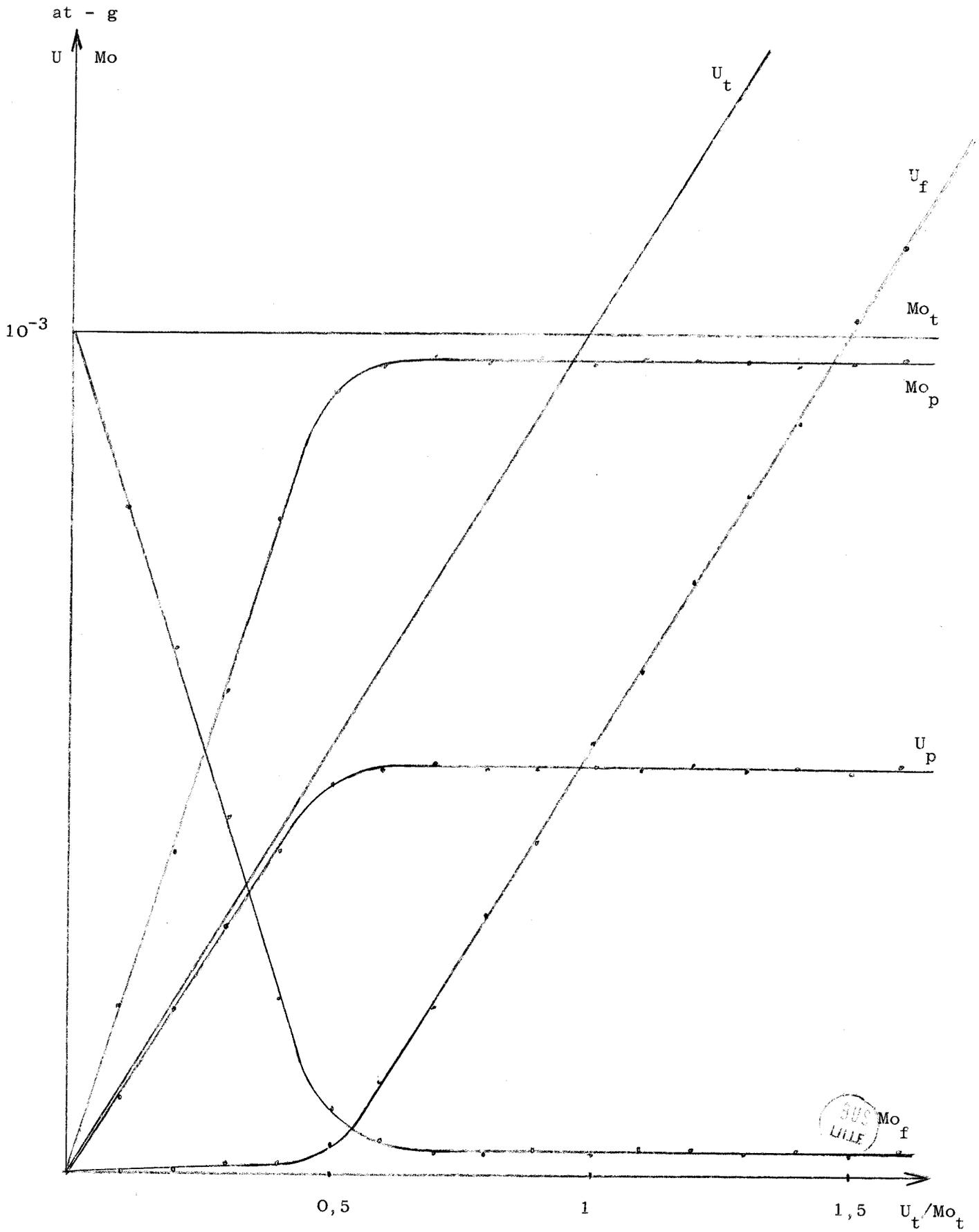


figure 22.

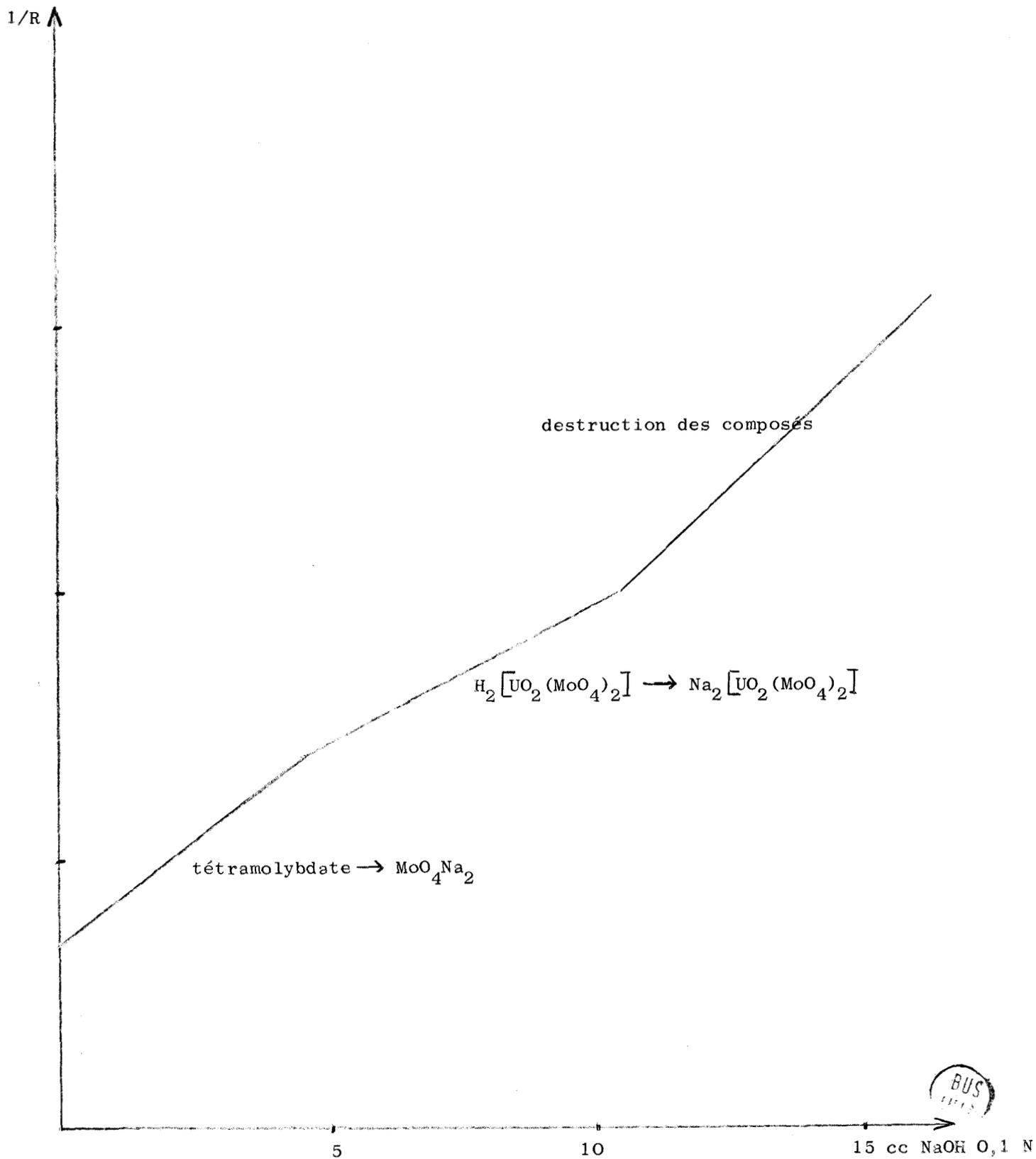


figure 23.

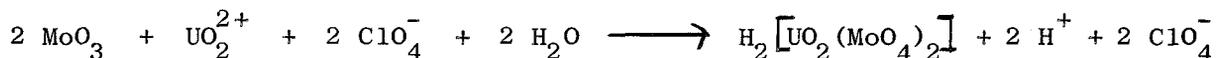
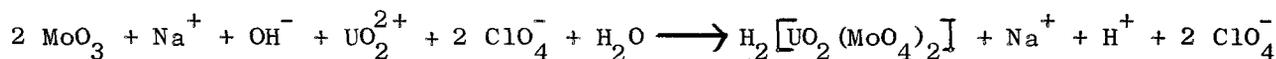


puis :



Les ions H^+ dégagés se partagent entre l'acidification du molybdate restant, et l'évolution de $\text{Na}_3 \left[(\text{UO}_2\text{OH}) (\text{MoO}_4)_2 \right]$.

Au cours de l'avancement de la réaction, le pH décroît et l'hydrolyse des ions uranyles conduit à un mélange de UO_2^{2+} et de $(\text{UO}_2\text{OH})_2^{2+}$, le pourcentage de ce dernier diminuant de plus en plus. La réaction évolue donc pour aboutir finalement à la formation directe de l'acide uranibimolybdique à partir du tétramolybdate, puis de l'acide molybdique existant en solution :



Un dosage en retour par la soude pour le rapport $\text{U}_t/\text{Mo}_t = 1/2$ indique qu'il n'existe plus d'ions H^+ en solution. En ce point, la totalité du molybdène et de l'uranium ajouté, sont précipités sous forme d'acide uranibimolybdique.

Au cours des trois derniers chapitres, nous avons pu observer le même phénomène : l'hydrolyse des ions uranyles ajoutés. Celle-ci devient de plus en plus importante au fur et à mesure que le pH de la solution molybdique de départ croît. L'action du perchlorate d'uranyle sur des solutions de bimolybdate, paramolybdate, tétramolybdate et d'anhydride molybdique, ne sont donc que des cas particuliers d'une réaction générale dont les différentes étapes sont décrites plus haut.

II - ADDITION D'UNE SOLUTION DE BIMOLYBDATE DE SODIUM A UN SEL D'URANYLE.

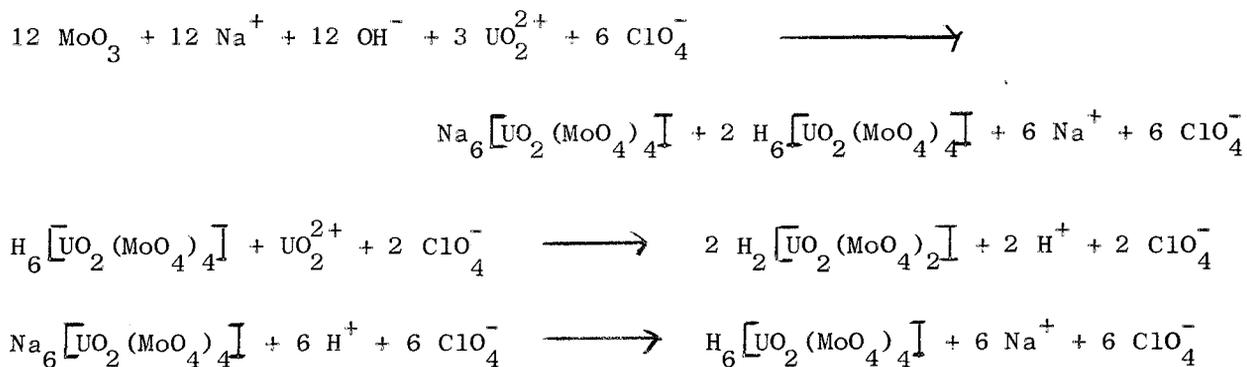
A 100 cc d'une solution de perchlorate d'uranyle, de concentration 10^{-2} at-g d'uranium/litre, sont ajoutés régulièrement 0,5 cc de bimolybdate de sodium de concentration 10^{-1} at-g de Mo/litre à la température de 60°C .

Le pH décroît constamment jusqu'au rapport Mo_t/U_t voisin de 1,5, puis remonte graduellement (figure 24 a).

La courbe de conductimétrie (figure 24 b), présente une cassure pour le rapport $Mo_t/U_t = 2$.

L'analyse chimique (figure 25), montre que les réactions sont identiques à celles rencontrées dans les trois premiers chapitres. Il se forme, pour de faibles additions de bimolybdate, un composé de rapport $Mo/U = 4$ lequel se détruit rapidement lorsque la concentration en molybdène croît. Le stade final est l'acide uranibimolybdique.

Les réactions se traduisent par les équations suivantes :



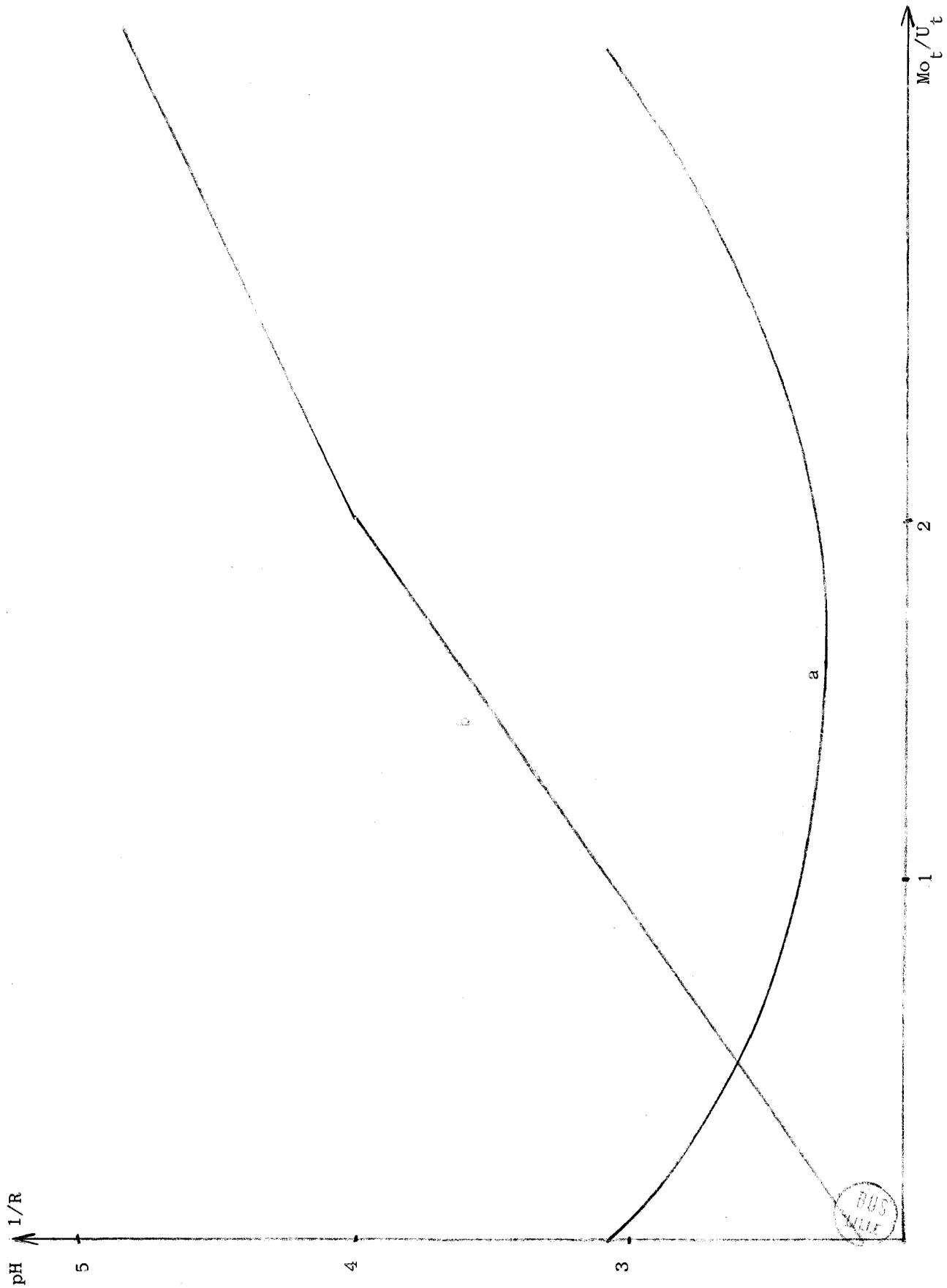


figure 24

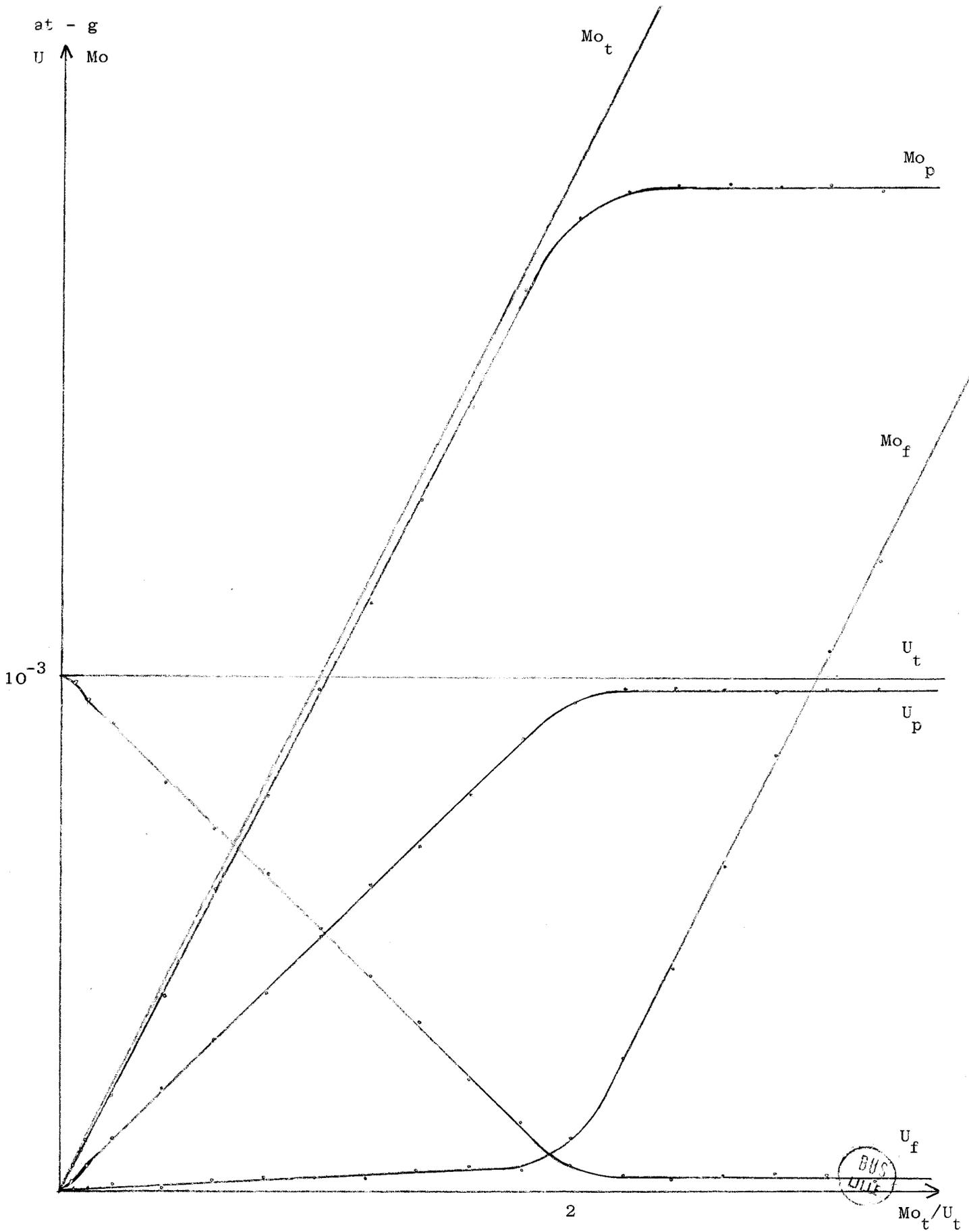


figure 25

C H A P I T R E V

INTERACTION DES IONS URANYLES ET DU

MOLYBDATE NEUTRE Na_2MoO_4

I - ADDITION D'IONS URANYLES A UNE SOLUTION DE MOLYBDATE DE SODIUM.

Les vitesses de réaction sont très lentes, du fait de l'évolution des composés intermédiaires formés. C'est pourquoi les mesures sont effectuées à 60°C.

A 100 cc de molybdate de sodium à 10^{-2} at-g de Mo/l, nous ajoutons toutes les 30 minutes, 0,5 cc de perchlorate d'uranyle de concentration 10^{-1} at-g d'U par litre.

La courbe de pH (fig. 26 a) en milieu perchlorate de sodium M, est analogue à celle de la dégradation acide du molybdate neutre, avec toutefois des anomalies de pente que nous attribuons à l'évolution des composés formés. En absence de perchlorate de sodium (fig. 26 b), la courbe indique le même phénomène, à l'exception d'une remontée de pH correspondant à une précipitation importante.

Le pH décroît lentement jusqu'au rapport $U_t/Mo_t = 1/2$, puis brutalement, jusqu'à $U_t/Mo_t = 0,75$. Au-delà, il continue à décroître, mais beaucoup plus lentement, pour tendre vers une valeur voisine de 2,80.

La courbe de conductance (fig. 26 c) est d'abord décroissante jusqu'au rapport des réactifs $U_t/Mo_t = 1/2$. Elle remonte ensuite en présentant deux cassures pour $U_t/Mo_t = 0,75$ et 1,25.

L'analyse chimique représentée sur la figure 27 indique que la précipitation commence immédiatement après la première cassure observée sur la courbe de conductimétrie. En deçà, tout le molybdène ainsi que tout l'uranium ajouté, se retrouvent dans la phase liquide. La précipitation est totale pour $U_t/Mo_t = 0,75$.

Afin de mieux comprendre les divers phénomènes, nous avons divisé cette étude en trois parties :

$$0 < U_t/Mo_t < 1/2$$

$$1/2 < U_t/Mo_t < 0,75$$

$$U_t/Mo_t > 0,75$$

1°) Etude de la première partie.

Dans ce domaine, des additions d'ions UO_2^{2+} ne provoquent aucune précipitation. Nous pouvons donc supposer qu'il se forme un complexe soluble. Des essais effectués à l'aide de ferrocyanure de potassium sont négatifs ; la coloration rouge sang caractéristique de l'uranium, n'apparaît pas, ce qui revient à dire que les ions UO_2^{2+} ajoutés sont complexés par le molybdène.

Ce fait est vérifié par les diverses études effectuées.

Addition d'un sel de baryum.

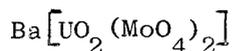
Nous avons tenté la précipitation du complexe formé, en ajoutant divers cations alcalins et alcalino-terreux. Tous les cations alcalins ont donné un résultat négatif, le composé formé restant en solution. L'addition d'un sel de baryum provoque une précipitation immédiate.

L'analyse des divers précipités obtenus pour des rapports U_t/Mo_t différents, indiquent qu'ils constituent un mélange de molybdate de baryum et d'un composé contenant le molybdène et l'uranium dans le rapport 2, mais aussi du baryum dans les proportions de 1 Ba pour 1 U.

Les résultats sont consignés dans le tableau suivant.

Mo_t/U_t	$U \cdot 10^4$	$Mo \cdot 10^4$	$Ba \cdot 10^4$
4	2,15	6,64	4,49
3	2,68	8,69	6,00
7/3	3,49	8,66	5,18
2	4,76	9,60	4,77

On peut remarquer que la précipitation du molybdate de baryum n'est pas complète. Toutefois ces résultats nous permettent de supposer l'existence d'un sel dont la formule peut s'écrire :



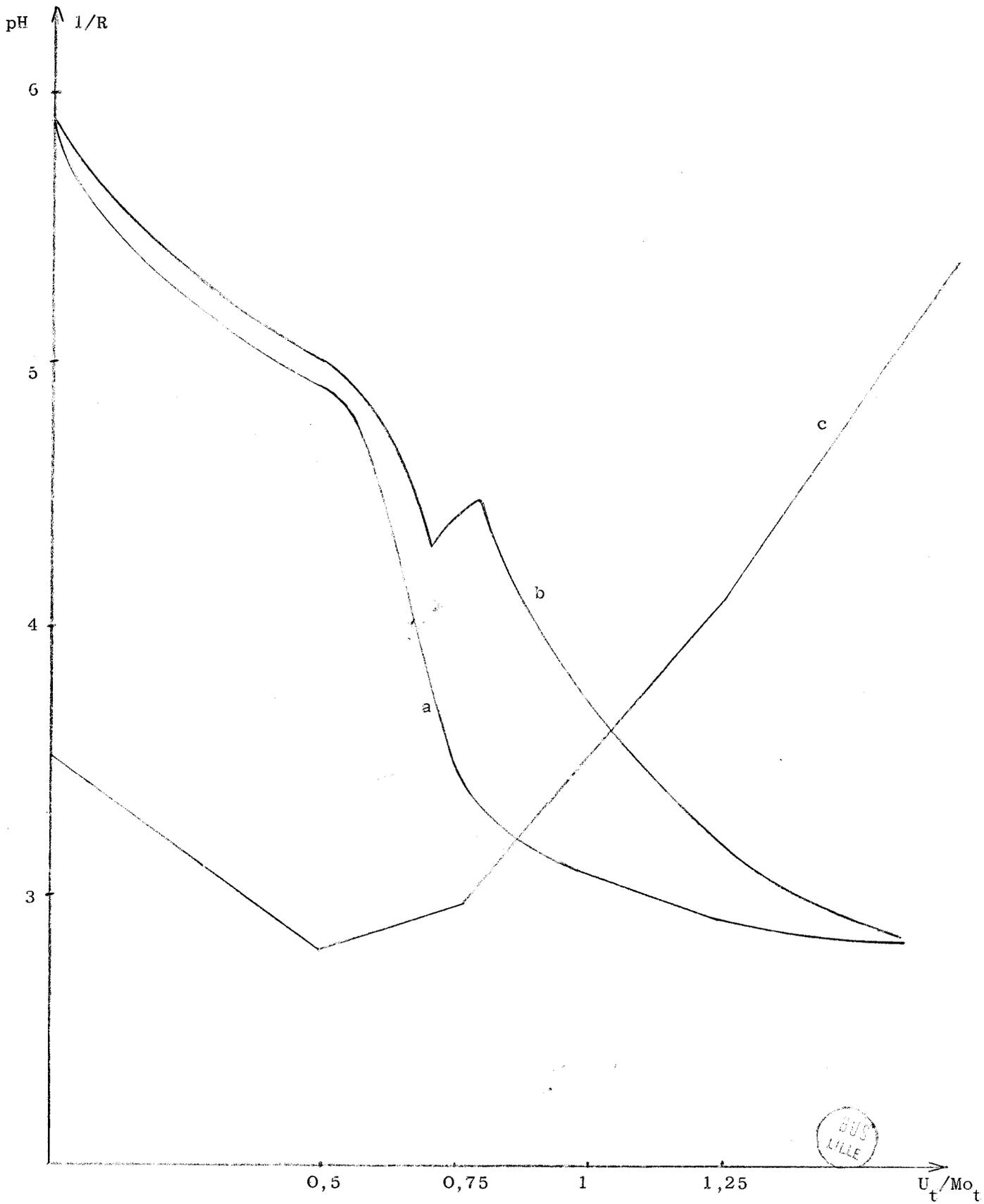


figure 26

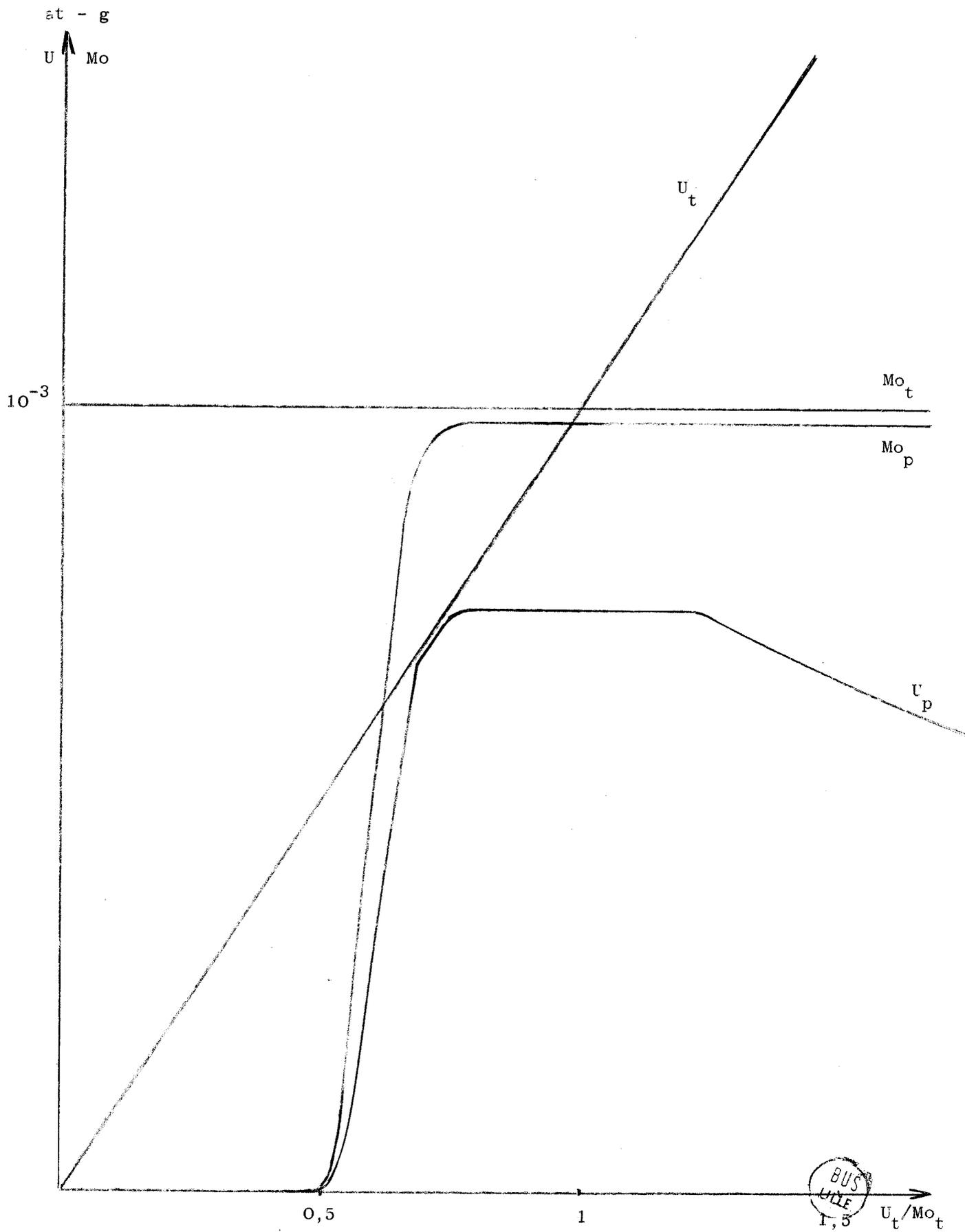
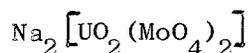


figure 27.

et par suite le sel de sodium correspondant est :



Cristallisation du sel de sodium.

En opérant sur des solutions suffisamment concentrées, il est possible de cristalliser par évaporation, un sel qui, à l'analyse, donne les résultats suivants :

$$\text{Mo} = 11.10^{-4} \text{ at.g} \qquad \text{U} = 5,55.10^4 \text{ at.g} \qquad \text{Na}^+ = 11,1.10^{-4} \text{ at.g}$$

$$\text{Soit Mo/U} = 1,98 \quad \text{et Mo/Na} = 0,99$$

Ces valeurs concordent avec le sel de sodium que nous venons de formuler.

Acidification des mélanges $\text{U}_t/\text{Mo}_t < 1/2$.

Dans le but de vérifier les résultats obtenus par déplacement par un sel de baryum, puis par cristallisation du sel de sodium, nous avons étudié l'acidification de mélanges contenant l'uranium et le molybdène dans des rapports $\text{U}_t/\text{Mo}_t < 1/2$.

La figure 28 a représente la courbe de pH obtenue pour le rapport $\text{U}_t/\text{Mo}_t = 1/4$, en milieu perchlorate 4 M. En supposant deux molybdènes complexés pour un uranium ajouté, ce qui correspond au sel de sodium précédemment formulé ; il doit rester du molybdate libre en solution. La courbe d'acidification de ce molybdate, à concentration identique est représentée par la figure 28 b.

La comparaison des deux courbes potentiométriques ainsi tracées, montre qu'elles sont identiques, avec toutefois des différences de pente dans la partie nettement décroissante.

On peut donc dire que l'acidification du mélange $\text{U}_t/\text{Mo}_t = 1/4$ débute par la dégradation du molybdate non complexé. C'est la seule réaction observée, jusqu'à obtention du bimolybdate. Au-delà, le bimolybdate formé se transforme en molybdates plus acides, mais à cette réaction vient se greffer la destruction du sel de sodium $\text{Na}_2 \left[\text{UO}_2 (\text{MoO}_4)_2 \right]$, ce qui entraîne la précipitation de composés uranimoxybdiqques, composés dont l'étude fera l'objet de la seconde partie de ce chapitre.

Les deux courbes de pH ne sont superposables que jusqu'au rapport H^+/Mo libre = 1. Pour des valeurs supérieures, la courbe a s'écarte de la courbe b, cette différence de pente étant due à l'évolution des composés uranimo-lybdiques formés.

Les résultats sont en accord avec ceux trouvés précédemment, en ce sens qu'il vérifient le pourcentage de molybdène et d'uranium dans le précipité. Ils ne sont toutefois pas exploitables pour le dosage précis du molybdate libre, la réaction de destruction du sel $Na_2[UO_2(MoO_4)_2]$ venant se greffer à la dégradation acide du molybdate neutre.

Etude spectrophotométrique.

Cette étude nous permet de vérifier qu'il ne se forme pas d'autre composé que le sel de sodium de l'acide uranibimolybdique.

Les mesures sont effectuées de deux manières différentes, soit point par point, des solutions de rapports U_t/Mo_t différents étant préparées puis laissées en repos pendant 24 heures de façon à attendre l'équilibre, soit en continu. Ces dernières sont obtenues en ajoutant régulièrement x cc d'une solution de perchlorate d'uranyle, à du molybdate neutre, le laps de temps séparant deux pointés étant de 30 minutes.

La concentration du molybdate de départ est de 10^{-3} at.g de Mo/l. L'étude est faite en milieu perchlorate de sodium M. La solution de référence est constituée par le molybdate seul, en milieu perchlorate. Les cuves utilisées sont des cuves de 1 cm. Dans ces conditions, le spectre d'absorption dans l'ultra violet, est du type indiqué sur la figure 29.

La figure 30 représente la variation de la densité optique en fonction du rapport U_t/Mo_t , les mesures étant effectuées point par point. Les longueurs d'onde choisies sont égales à 223 m μ , 233 m μ et 253 m μ .

Les courbes obtenues ne présentent aucune cassure avant $U_t/Mo_t = 1/2$. Au-delà, il n'est plus possible d'effectuer de nombreuses mesures, celles-ci étant perturbées par l'apparition de précipité.

Toutefois l'absence de point caractéristique sur les courbes avant $U_t/Mo_t = 1/2$, permet de conclure qu'il se forme un composé unique jusqu'à ce rapport.

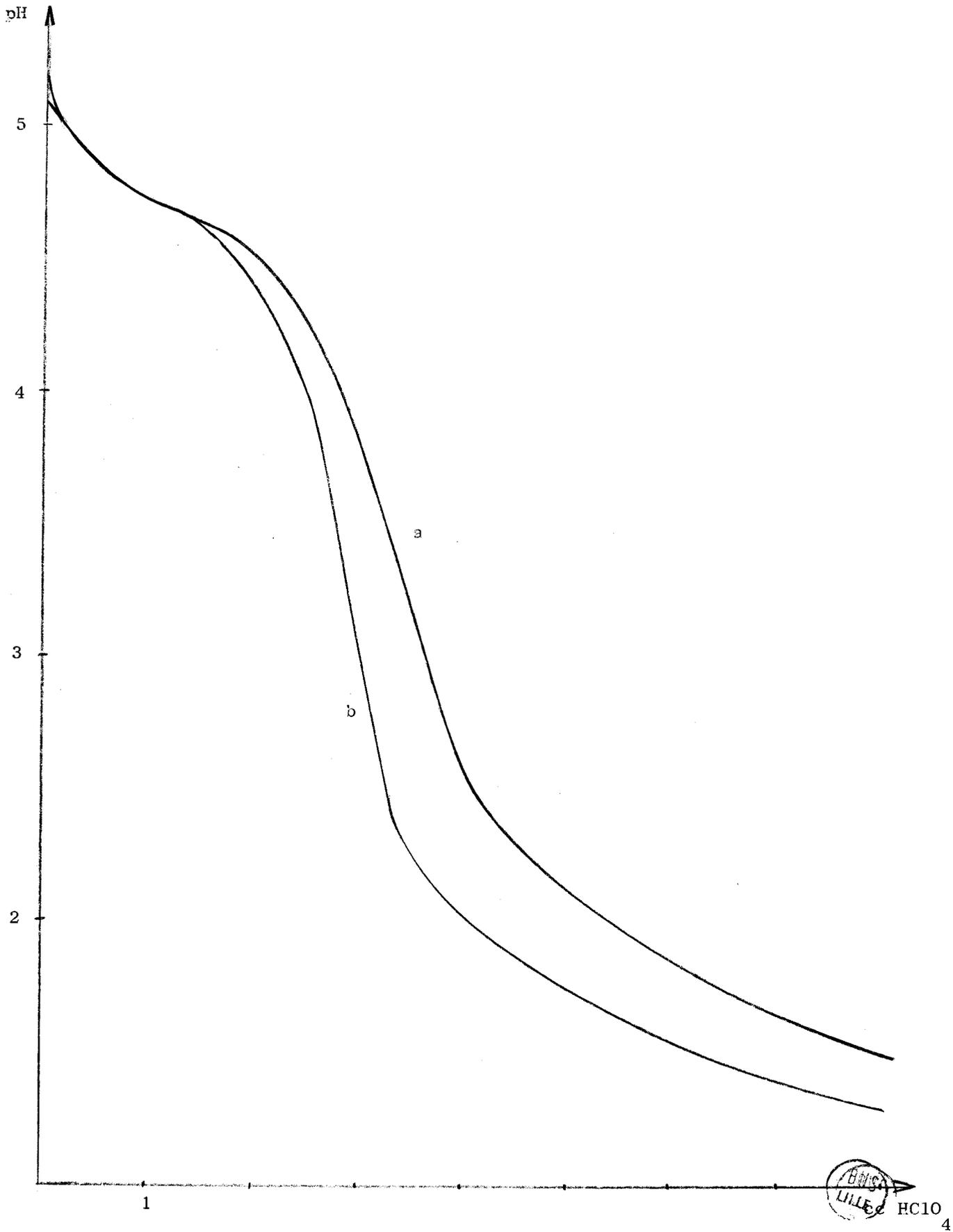


figure 28

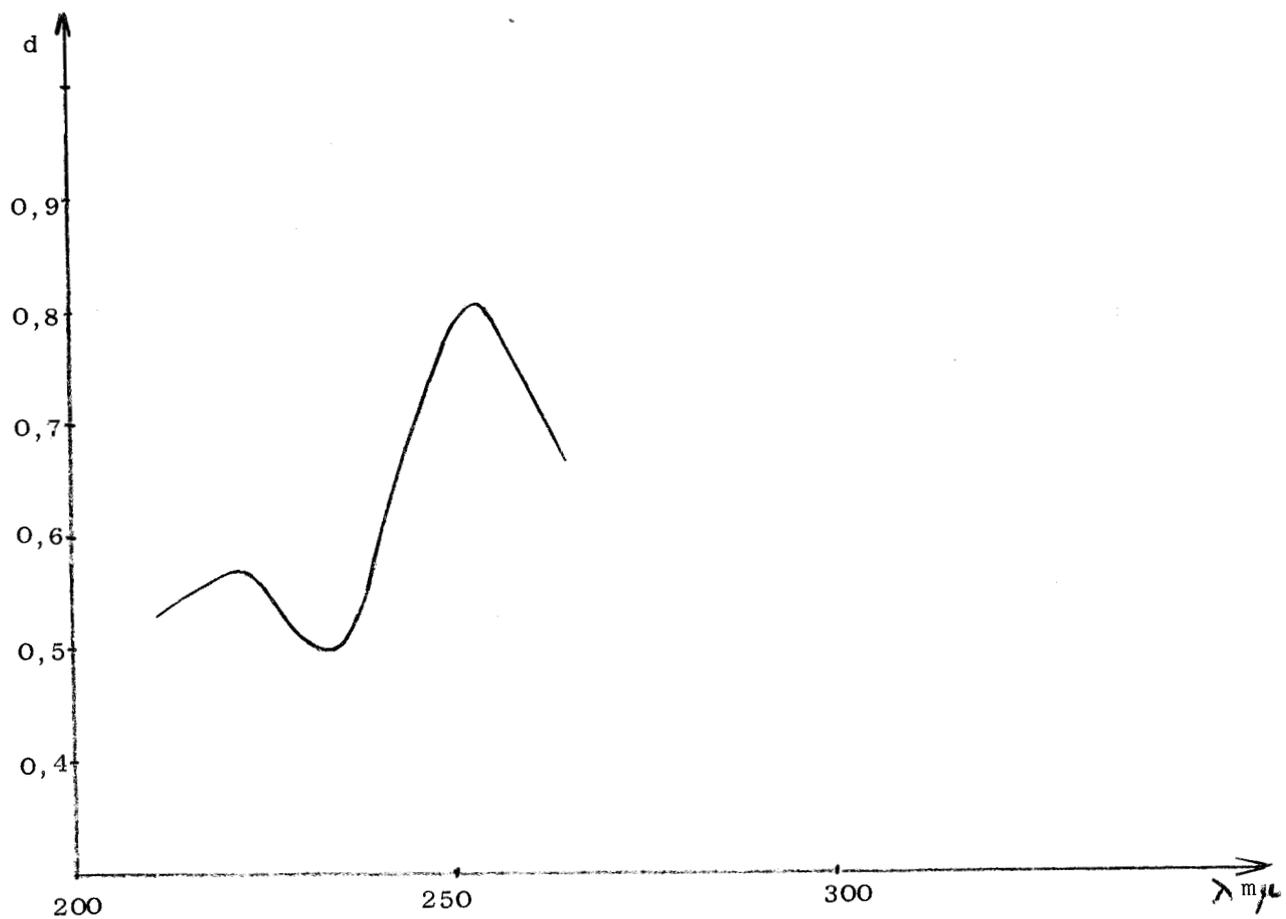


figure 29

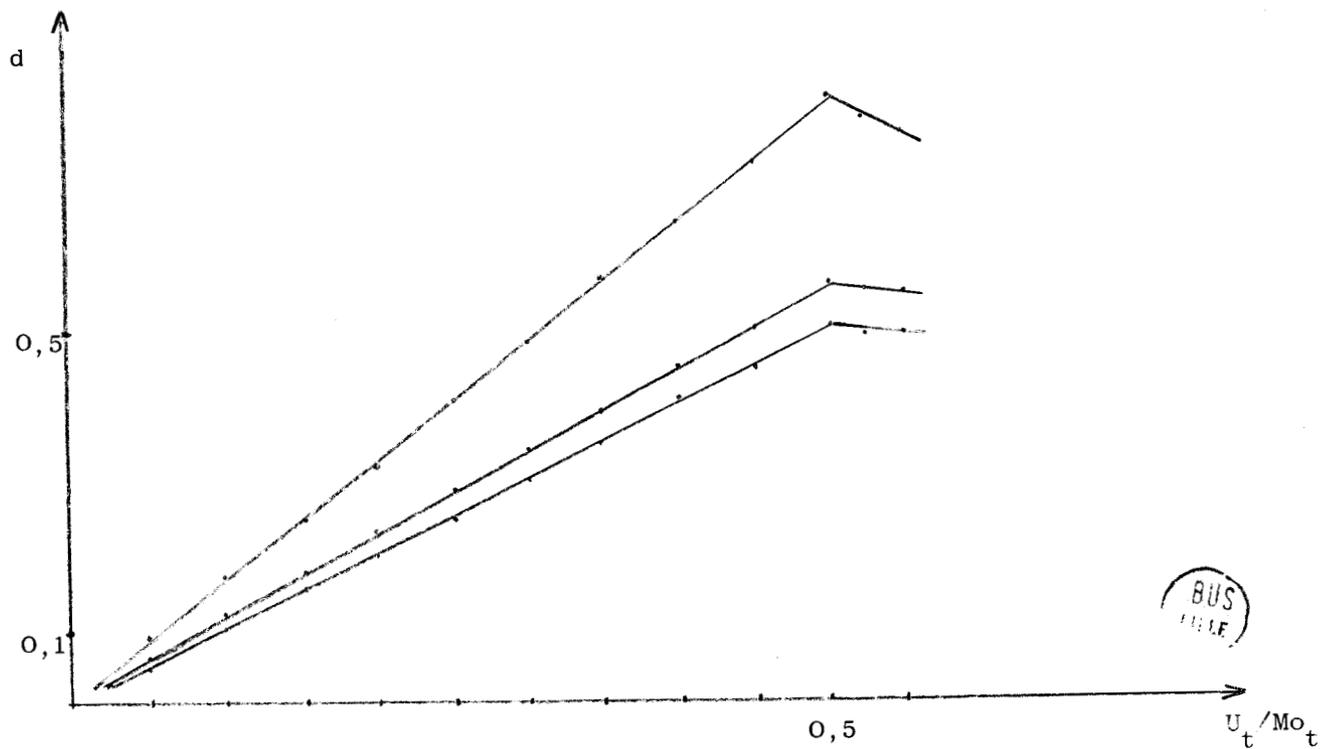


figure 30

Les mesures effectuées en continu aboutissent au même résultat.

Interprétation des résultats.

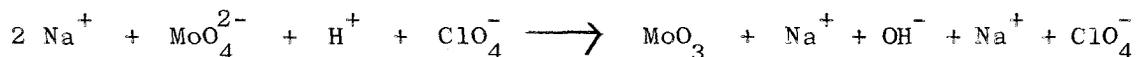
L'addition d'un sel d'uranyle à une solution de molybdate neutre, conduit donc à un composé, identifié comme étant le sel de sodium de l'acide uranibimolybdique : $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2]$.

Le pH de la solution de molybdate étant voisin de 6, les ions UO_2^{2+} ajoutés sont immédiatement hydrolysés suivant la réaction :



L'uranium réagit donc sous forme d'hydroxyde d'uranyle. Le mécanisme est alors probablement le suivant.

Acidification du molybdate par les ions H^+ dégagés.



Action du bimolybdate sur l'hydroxyde d'uranyle.



Cette réaction se poursuit jusqu'au rapport $U_t/\text{Mo}_t = 1/2$. Elle conduit à la formation du sel de sodium de l'acide uranibimolybdique, lequel est soluble dans les conditions opératoires choisies.

2°) $\underline{1/2 < U_t/\text{Mo}_t < 0,75}$.

Nous venons de voir que jusqu'au rapport $U_t/\text{Mo}_t = 1/2$, l'action du perchlorate d'uranyle se traduit par la formation du sel de sodium de l'acide uranibimolybdique. Des additions supplémentaires provoquent l'apparition d'un précipité. Pour $U_t/\text{Mo}_t = 0,75$, tout le molybdène et tout l'uranium ajouté, se retrouvent dans la phase solide. Cette valeur correspond à la seconde cassure observée sur la courbe de conductimétrie.

L'analyse chimique effectuée sur les composés obtenus en milieu perchlorate M, indique que le rapport Mo/U partant d'une valeur très proche de deux (environ 1,85), décroît progressivement jusqu'à 1,33, cette variation n'étant toutefois pas linéaire.

Afin de mieux comprendre le phénomène, nous avons fait appel à l'analyse radiocristallographique, l'analyse chimique seule ne permettant pas de conclure.

Des mélanges contenant le molybdène et l'uranium dans des rapports compris entre 1/2 et 0,75 sont préparés en milieu perchlorate de sodium M, puis maintenus à 60°C pendant environ un mois, ceci en vue d'obtenir des composés suffisamment cristallisés. Les précipités sont ensuite filtrés, lavés à l'aide d'une solution de perchlorate de sodium 0,1 M, puis séchés sous vide sur P_2O_5 . Les clichés de diffraction X révèlent l'existence de deux spectres, l'un correspondant à un composé dont la concentration diminue quand le rapport U_t/Mo_t croît, l'autre identifié comme étant celui de l'acide uranibimolybdique, dont l'intensité croît en même temps que U_t/Mo_t .

Pour $U_t/Mo_t = 1/2$, le seul spectre visible est celui de l'acide uranibimolybdique. Or l'analyse indique que le rapport Mo/U dans le précipité est égal à 1,33. Il faut donc admettre l'existence d'un composé amorphe, contenant le molybdène et l'uranium dans un rapport très proche ou égal à un.

L'existence du spectre de l'acide uranibimolybdique nous fait penser que l'action principale des ions UO_2^{2+} sur le sel $Na_2[UO_2(MoO_4)_2]$ se traduit par une acidification. Nous sommes donc amenés à étudier l'action des ions H^+ sur ce sel.

Etude de l'acidification de $Na_2[UO_2(MoO_4)_2]$.

A des solutions contenant du molybdate de sodium et du perchlorate d'uranyle dans les proportions de 2 Mo pour 1 U, nous ajoutons de l'acide perchlorique. La concentration en molybdène est égale à 10^{-2} .

Les mesures électrochimiques, ainsi que l'analyse, sont effectuées après maintien à 60°C pendant huit jours. L'analyse chimique est faite sur les composés précipités en milieu perchlorate de sodium M.

La courbe de pH obtenue (fig. 31 a) en présence de sel de fond, indique que celui-ci décroît brutalement en début de réaction, puis plus lentement, en présentant toutefois un point d'inflexion pour le rapport $H^+/Mo = 1$. En absence

de sel de fond (fig. 31 b) le pH manifeste le même phénomène tout en étant légèrement supérieur en début de réaction.

La courbe de conductimétrie (fig. 31 c) présente une cassure pour ce même rapport $H^+/Mo = 1$.

L'analyse chimique (fig. 32) montre que la précipitation se fait de façon irrégulière. En effet, elle est très importante pour de faibles additions d'ions H^+ , mais diminue pour des additions supplémentaires. En d'autres termes, la quantité de molybdène précipité, n'est pas proportionnelle à la quantité d'ions H^+ ajoutés. Le rapport Mo_p/H^+ décroît quand la concentration en H^+ augmente. L'uranium est totalement précipité pour $H^+/Mo_t \simeq 0,34$, le molybdène pour $H^+/Mo_t \simeq 0,8$.

À priori, ces résultats ne nous permettent pas d'interpréter les divers phénomènes. Nous avons donc fait appel à l'analyse radiocristallographique. Des mélanges de sels de sodium et d'acide perchlorique sont préparés puis laissés en contact pendant un mois. Les spectres de diffraction X obtenus sont identiques dans leur évolution à ceux rencontrés lors de l'addition d'ions UO_2^{2+} à une solution de $Na_2[UO_2(MoO_4)_2]$. Le spectre de l'acide uranibimolybdique devient de plus en plus net au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

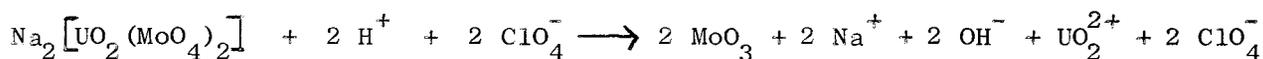
Au-delà du rapport $H^+/Mo_t = 1/2$, il est pratiquement le seul observé.

L'analyse radiocristallographique, confirmée par l'analyse chimique indique donc que le stade final de la réaction est l'acide uranibimolybdique.

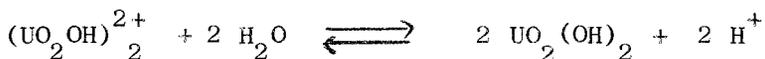
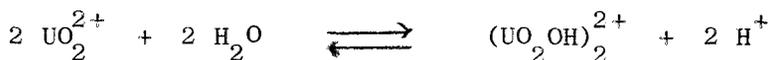
Toutefois, l'existence d'un spectre différent en début de réaction suppose la présence d'un ou de plusieurs composés dont l'évolution conduit à l'acide uranibimolybdique. Le dosage des éléments U et Mo montre que le rapport Mo_p/U_p partant d'une valeur voisine de 1,85 évolue lentement vers deux. Cette valeur est atteinte pour $H^+/Mo_t = 0,8$.

Interprétation des résultats.

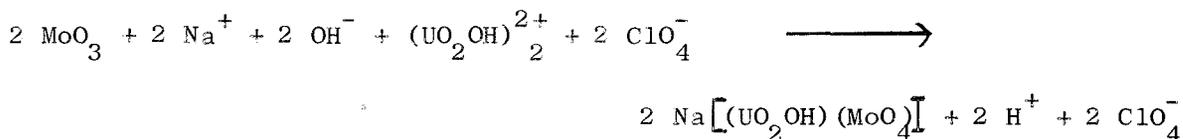
La précipitation brutale pour de faibles additions d'acide perchlorique, ainsi que la chute de pH, supposent une libération d'ions H^+ . Ce dégagement ne pouvant provenir que de l'hydrolyse des ions uranyles, il implique la destruction préliminaire du sel de sodium suivant la réaction :



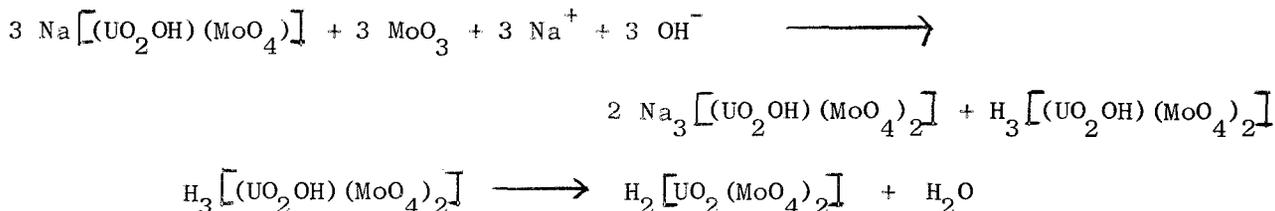
Les ions UO_2^{2+} ainsi libérés s'hydrolysent comme suit :



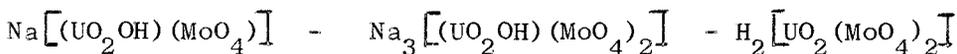
Comme dans les deux études précédentes, concernant le paramolybdate et le bimolybdate, $(\text{UO}_2\text{OH})_2^{2+}$ peut être considéré comme étant le seul ion réagissant. Ce dernier en présence de bimolybdate, conduit à la formation d'un composé 1/1 avec libération d'acide :



Puis



La seconde réaction n'est pas complète, les réactifs étant dans les proportions stoechiométriques ; elle n'est totale qu'en excès de molybdate, ainsi que nous avons pu le constater lors des études sur les molybdates plus acides. Dans le cas présent, le précipité à l'équilibre, ne contient donc pas le molybdène et l'uranium dans le rapport 2, mais dans un rapport inférieur à 2 (environ 1,85) correspondant à un mélange de :



Une faible partie des ions H^+ libérés par l'hydrolyse des UO_2^{2+} et par la formation du composé 1/1, disparaît dans les réactions de dégradation des composés basiques :



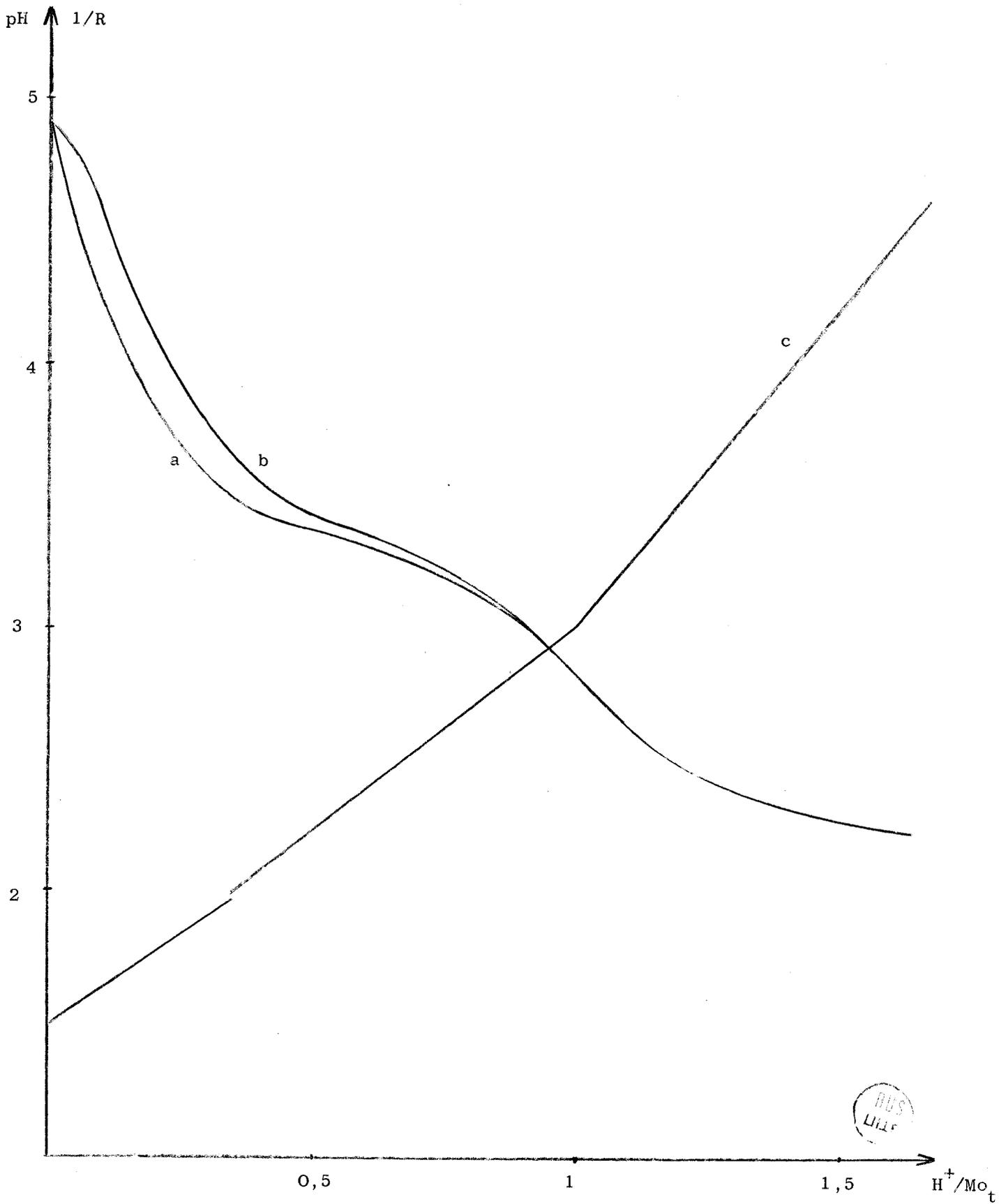
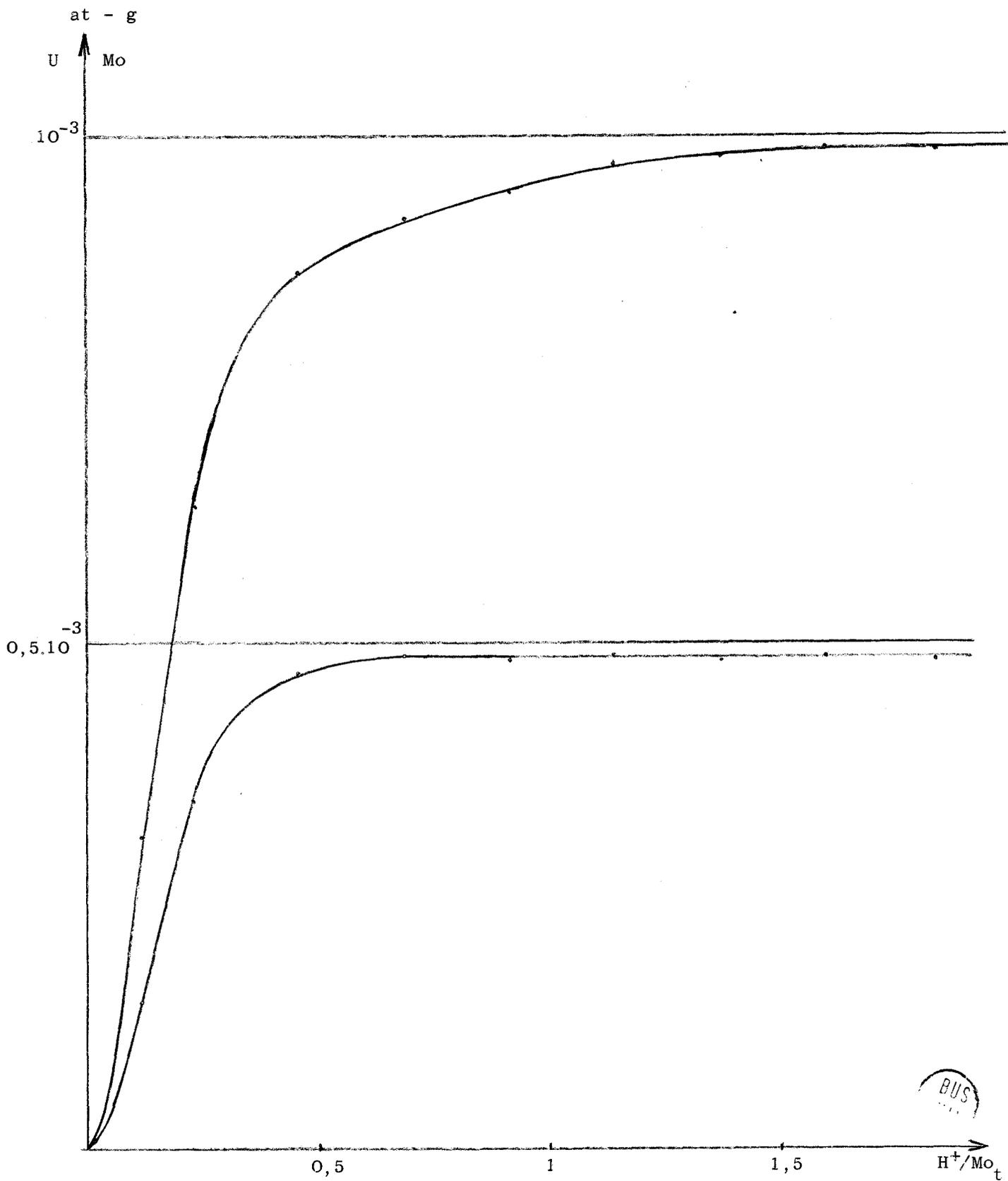
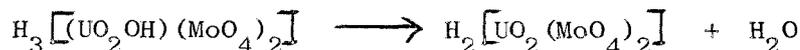


figure 31



BUS

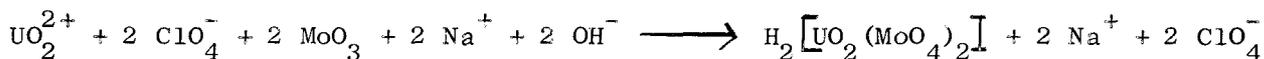
figure 32



Mais la majeure partie de l'acide libéré, sert à détruire le sel de sodium $\text{Na}_2 \left[\text{UO}_2 (\text{MoO}_4)_2 \right]$, le même cycle de réactions se reproduisant.

Au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, le pH décroît ce qui a pour résultat la diminution de l'hydrolyse des ions UO_2^{2+} ajoutés et par suite, la quantité d'ions H^+ libérés est de moins en moins importante. Ceci explique la décroissance du rapport Mo_p/H^+ ajoutés. Le molybdène précipité, est proportionnel, non pas à la quantité d'acide perchlorique ajouté, mais au taux d'hydrolyse des ions UO_2^{2+} , ce taux d'hydrolyse étant fonction du pH de la solution.

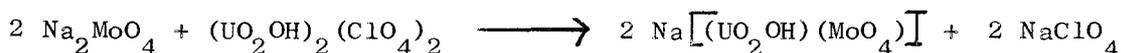
Des additions supplémentaires d'acide perchlorique, conduisent donc à la destruction totale du sel de sodium de l'acide uranibimolybdique, et par suite à un mélange de UO_2^{2+} et de $(\text{UO}_2\text{OH})_2^{2+}$. Ce dernier réagit suivant le processus décrit précédemment, UO_2^{2+} conduisant directement à $\text{H}_2 \left[\text{UO}_2 (\text{MoO}_4)_2 \right]$.



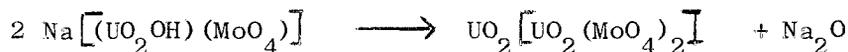
L'étape finale se traduit par l'évolution des composés basiques, sous l'action des ions H^+ , évolution dont le stade final est l'acide uranibimolybdique. Cette dernière étape est terminée pour le rapport $\text{H}^+_{\text{ajoutés}}/\text{Mo} = 1$.

Le mécanisme de l'acidification étant posé, l'existence de chaque composé formulé, est vérifiée. Pour ce faire une solution de $(\text{UO}_2\text{OH})_2 (\text{ClO}_4)_2$ est préparée par addition de soude à du perchlorate d'uranyle, le rapport $\text{OH}^-/\text{UO}_2^{2+}$ étant égal à 1. A cette solution est ajouté du molybdate neutre Na_2MoO_4 . L'étude menée en milieu perchlorate M, aboutit aux résultats suivants :

- Pour le rapport $\text{MoO}_4^{2-} / (\text{UO}_2\text{OH})_2^{2+} = 2$, il y a formation d'un composé contenant le molybdène et l'uranium dans le rapport 1. La réaction peut donc se traduire par l'équation suivante :

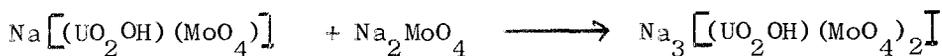
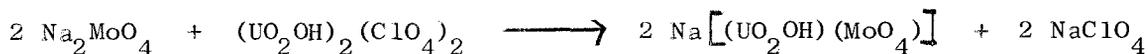


Ce composé, séché sous vide sur P_2O_5 , se révèle amorphe aux rayons X. Si le temps de séchage sous vide est trop long (supérieur à 12 heures), il se décompose, et le spectre de diffraction X obtenu est identique à celui du sel d'uranyle de l'acide uranibimolybdique que nous rencontrerons ultérieurement :



Le spectre de Na_2O n'est pas visible, ce produit étant en général amorphe.

- Pour le rapport $\text{MoO}_4^{2-} / (\text{UO}_2\text{OH})^{2+} = 4$, il y a formation d'un composé de rapport Mo/U voisin de 1,85. Pour des additions supplémentaires de molybdate neutre, le rapport $\frac{\text{Mo}}{\text{U}}$ tend vers 2, ce qui confirme l'hypothèse que la réaction n'est complète qu'en excès de molybdate :

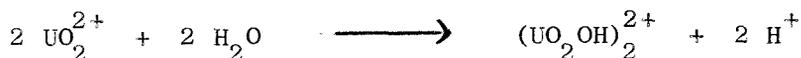


Ce composé séché sous vide sur P_2O_5 , donne un spectre de diffraction X identique à celui trouvé lors du début des additions d'ions H^+ (ou d'ions UO_2^{2+}) à une solution de sel de sodium $\text{Na}_2 \left[\text{UO}_2 (\text{MoO}_4)_2 \right]$.

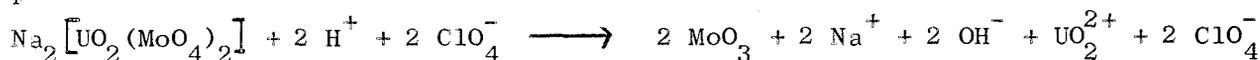
En conclusion, la vérification de l'existence des composés basiques, confirme l'hypothèse du processus d'acidification du sel de sodium de l'acide uranibimolybdique. Le passage de ce sel à l'acide correspondant se fait donc par l'intermédiaire de composés résultant de l'hydrolyse des ions uranyles, ces composés se détruisant sous l'action de l'acide libéré par les diverses réactions.

Application à l'addition d'ions UO_2^{2+} au sel de sodium $\text{Na}_2 \left[\text{UO}_2 (\text{MoO}_4)_2 \right]$.

Il est constaté que le processus est identique à celui de l'acidification par l'acide perchlorique, les ions H^+ provenant dans ce cas de l'hydrolyse des ions uranyles suivant la réaction :



L'acide ainsi libéré réagit sur le sel de sodium de la même façon que précédemment :



Les UO_2^{2+} résultant de cette réaction s'hydrolysent à leur tour. La même suite de réactions que précédemment se reproduit, avec la différence importante, que dans ce cas il existe un excès de sel d'uranyle. La formation du composé 1/1 prend donc une part beaucoup plus importante, son pourcentage augmentant au fur et à mesure des additions d'ions UO_2^{2+} . Pour le rapport $U_t/Mo_t = 0,75$ deux composés restent en présence :



le molybdène étant réparti également entre les deux.

La totalité du sel $Na_3 \left[(UO_2OH)(MoO_4)_2 \right]$ est détruite par les ions H^+ libérés, ainsi que le confirme l'évolution du spectre de diffraction X.

La seconde étape de l'interaction des ions uranyles et du molybdate neutre conduit donc à la formation de deux composés, l'un dérivant de $(UO_2OH)_2^{2+}$, l'autre de UO_2^{2+} , la totalité du molybdène et de l'uranium ajouté étant précipitée pour $U_t/Mo_t = 0,75$.

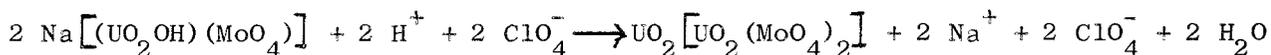
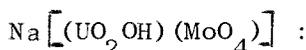
3°) Etude de la troisième partie : $U_t/Mo_t > 0,75$.

Au-delà de cette valeur, l'analyse chimique indique que Mo_p/U_p reste constant et égal à 1,33 jusqu'à $U_t/Mo_t \simeq 1,25$, l'uranium ajouté se retrouvant dans la phase liquide.

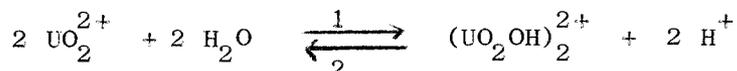
Dans ce domaine, il apparaît un précipité jaune bien cristallisé, qui décante très facilement même en absence de perchlorate de sodium. Ce précipité a pu être isolé. Après lavage à l'eau pour éliminer toute trace de perchlorate de sodium, il donne à l'analyse les résultats suivants :

$$U/Mo = 1 \quad Na = 0$$

Il est caractérisé également par son spectre de diffraction X. Ce composé, contenant le molybdène et l'uranium dans le rapport 1, est le sel d'uranyle de l'acide uranibimolybdique. Il résulte de la dégradation acide de



Cette réaction implique une libération d'acide, et par suite un déplacement de l'équilibre d'hydrolyse des ions UO_2^{2+} dans le sens 1.



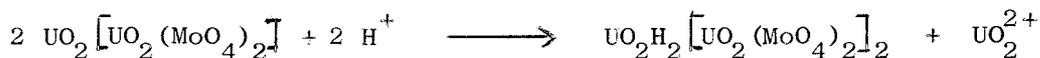
Ce fait est confirmé par la teinte jaune foncé de la solution, teinte caractéristique de l'ion $(UO_2OH)_2^{2+}$. Tout l'uranium ajouté est hydrolysé.

L'autre partie de la phase solide ne révèle à l'analyse radiocristallographique que la présence de l'acide uranibimolybdique. Ce dernier, existant déjà, ne subit donc aucune modification ; ce qui est normal puisque l'action des ions UO_2^{2+} se traduit par une acidification.

Cette action se poursuit au-delà du rapport $U_t/Mo_t = 1,25$ mais beaucoup plus lentement. Les ions UO_2^{2+} ne sont plus hydrolysés dans leur totalité, ceci du fait même que le pH décroît au fur et à mesure de l'avancement de la réaction. L'équilibre d'hydrolyse est toujours déplacé dans le sens 1, mais de plus en plus difficilement.

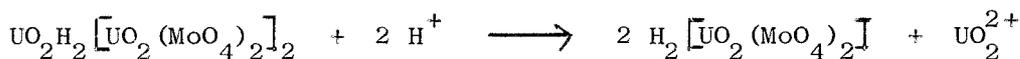
Toutefois, on constate que au-delà du rapport $U_t/Mo_t = 1,25$, de l'uranium repasse en solution, alors que le dosage en retour par une solution de soude indique que H_p/Mo_p croît et tend vers 1. Il y a donc substitution des UO_2^{2+} par les ions H^+ .

L'analyse radiocristallographique révèle l'existence d'un composé intermédiaire entre le sel d'uranyle et l'acide uranibimolybdique. Il faut donc supposer une étape pouvant se traduire par l'équation suivante :



L'existence de ce composé provenant de la demi-substitution des ions UO_2^{2+} sera confirmée dans l'étude suivante concernant l'addition de molybdate neutre à un sel d'uranyle.

L'acidification se poursuit ensuite pour aboutir à l'acide :



Cette réaction n'est toutefois pas complète dans cet ordre d'addition des réactifs. Le rapport Mo_p/U_p tend vers 2, mais très lentement.

En conclusion, nous pouvons dire que l'action des ions UO_2^{2+} sur une solution de molybdate neutre, conduit à l'acide uranibimolybdique qui constitue le stade final de toutes les réactions étudiées jusqu'à présent. Cette action se traduit donc principalement par une acidification, un excès d'ions uranyles ne donnant pas le sel d'uranyle, mais l'acide. Ce fait a d'ailleurs déjà été constaté lors des études précédentes.

II - ADDITION DE MOLYBDATE NEUTRE DE SODIUM A UN SEL D'URANYLE.

A 100 cc d'une solution de perchlorate d'uranyle, de concentration 10^{-2} at-g d'uranium par litre sont ajoutés régulièrement toutes les trente minutes 0,5 cc de molybdate neutre de sodium à 10^{-1} at-g de Mo par litre. Les mesures sont effectuées à 60°C .

Le pH (fig. 33a) de la solution, en milieu perchlorate de sodium M croît progressivement, puis brutalement. Il se stabilise ensuite aux environs de 5,5. En absence de sel de fond, le phénomène est identique (fig. 33 b).

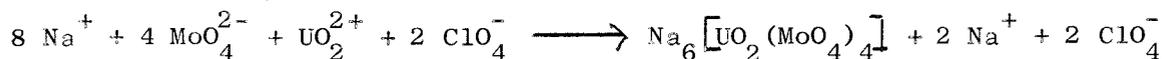
La courbe de conductimétrie (fig. 33 c), présente trois cassures pour les rapports $\text{Mo}_t/\text{U}_t = 0,5, 1,2, \text{ et } 2$.

Nous distinguons trois parties correspondant aux régions délimitées par la courbe de conductance.

1) $\frac{\text{Mo}_t}{\text{U}_t} < 1/2$.

Dans ce domaine, l'analyse chimique (fig. 34) montre que le rapport Mo_p/U_p varie énormément au cours de l'avancement de la réaction.

Une étude similaire à celles effectuées dans les chapitres précédents indique qu'il se forme en premier lieu un composé contenant le molybdène et l'uranium dans les proportions de 4 Mo pour 1 U, ce qui correspond à la réaction :



Par ailleurs, il est probable que les ions Na^+ soient substitués en partie par les H^+ libérés par l'hydrolyse des UO_2^{2+} . En effet, des additions supplémentaires de molybdate de sodium conduisent à une destruction du composé

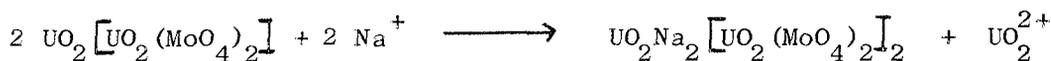
BUS
LILLE

tétramolybdique, pour aboutir à l'acide uranibimolybdique dont l'existence est confirmée à la fois par l'analyse chimique et par l'analyse radiocristallographique. Il faut donc admettre le fait que les ions sodium sont substitués.

L'acide uranibimolybdique se dégrade ensuite, Mo_p/U_p tendant vers 1 lorsque la concentration en molybdate augmente. Cette variation, brutale au début, devient de plus en plus lente. Ceci s'explique par le fait que, la concentration en molybdate de sodium augmentant, il y a compétition entre les ions UO_2^{2+} et les ions Na^+ . Ces réactions peuvent se traduire par les équations suivantes :



et



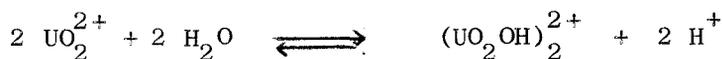
Il ne se forme pas de sel de sodium $Na_2 [UO_2 (MoO_4)_2]$. En effet, ce dernier étant soluble dans les conditions opératoires choisies, une partie du molybdène ajouté serait présent dans la phase liquide, ce qui est contraire aux résultats analytiques.

Pour $Mo_t/U_t = 1/2$ le rapport Mo_p/U_p atteint la valeur 1,2. Le sel d'uranyle de l'acide uranibimolybdique n'est donc pas obtenu quantitativement.

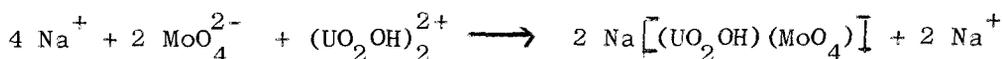
2) $1/2 < Mo_t/U_t < 1,2$

Dans ce domaine, l'analyse chimique montre que le rapport Mo_p/U_p reste sensiblement constant et égal à 1,2, ce qui correspond à un mélange de $Na_2 UO_2 [UO_2 (MoO_4)_2]_2$ et de $UO_2 [UO_2 (MoO_4)_2]$, dont l'existence est confirmée par l'analyse radiocristallographique. Le mécanisme est probablement le suivant :

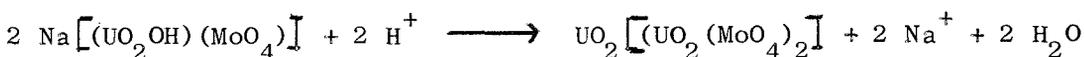
- Hydrolyse des ions uranyles



- Action du molybdate de sodium sur $(UO_2OH)_2^{2+}$



- Destruction par les ions H^+ libérés



les ions Na^+ substituant en partie les UO_2^{2+} .

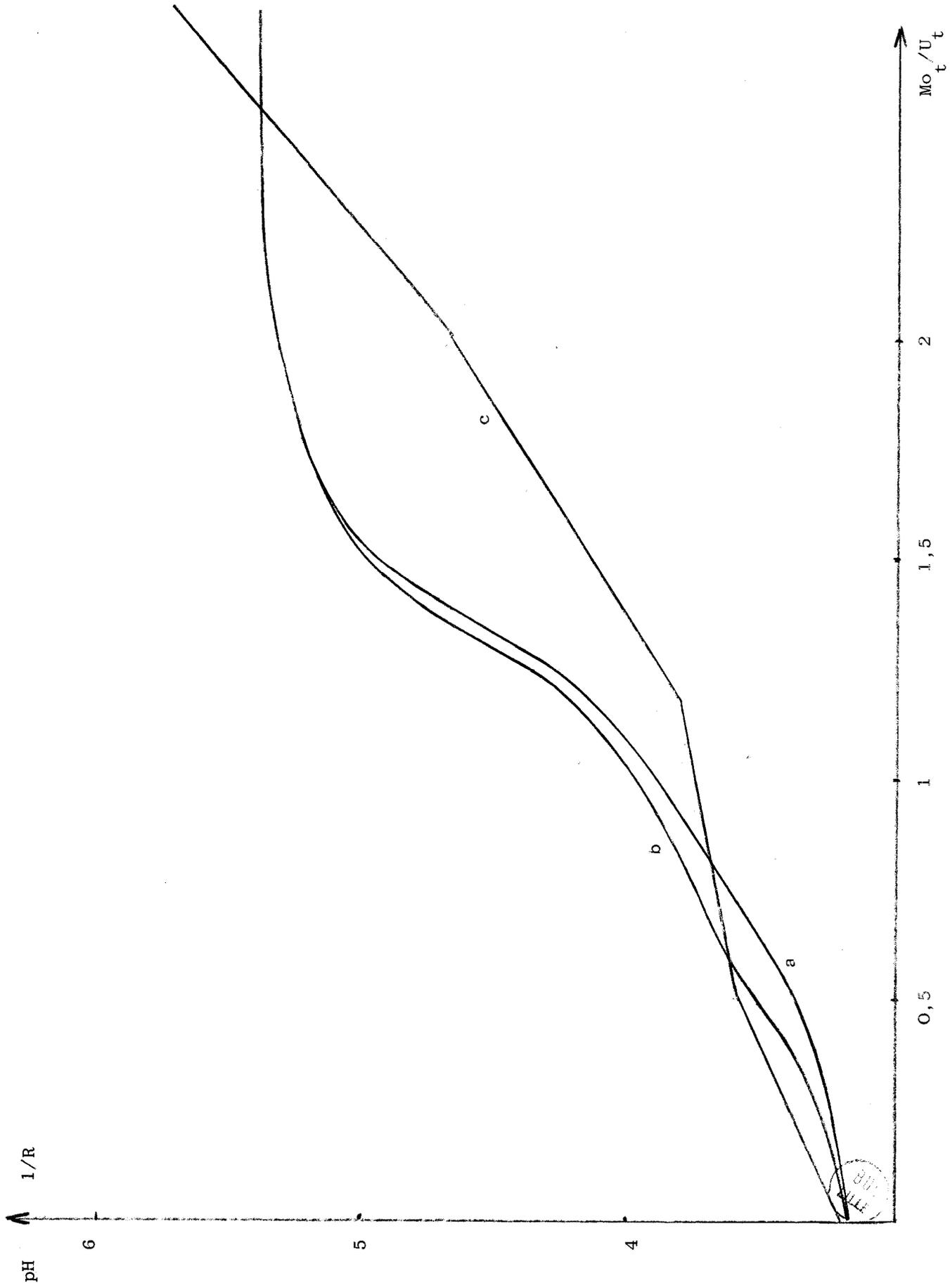


figure 33

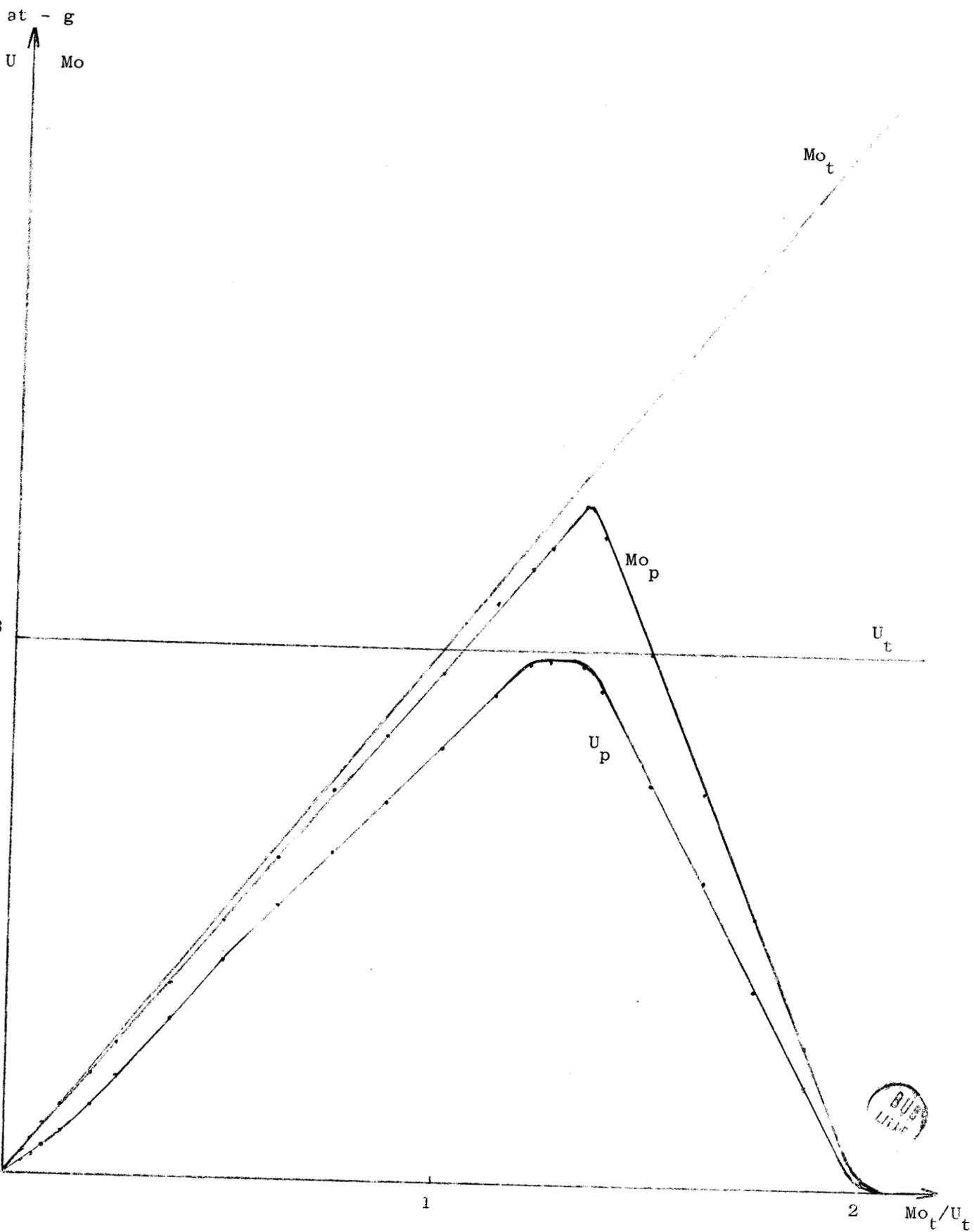


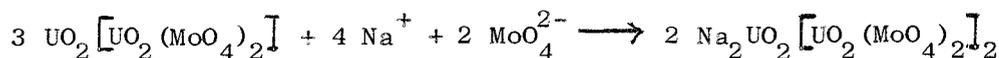
figure 34

Au total, tout se passe comme si la réaction d'hydrolyse des UO_2^{2+} n'avait pas lieu.

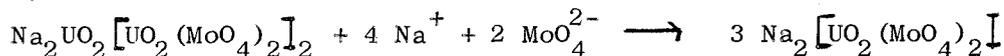
Pour $\text{Mo}_t/\text{U}_t = 1,2$, tout l'uranium et tout le molybdène ajouté se retrouvent dans la phase solide.

3) $\text{Mo}_t/\text{U}_t > 1,2$.

En ce point, il y a en présence les deux composés cités précédemment. Des additions supplémentaires de molybdate de sodium conduisent à la formation quantitative de $\text{Na}_2\text{UO}_2[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2]_2$. Le molybdène ajouté se retrouve dans la phase solide jusqu'à $\text{Mo}_t/\text{U}_t = 1,33$.



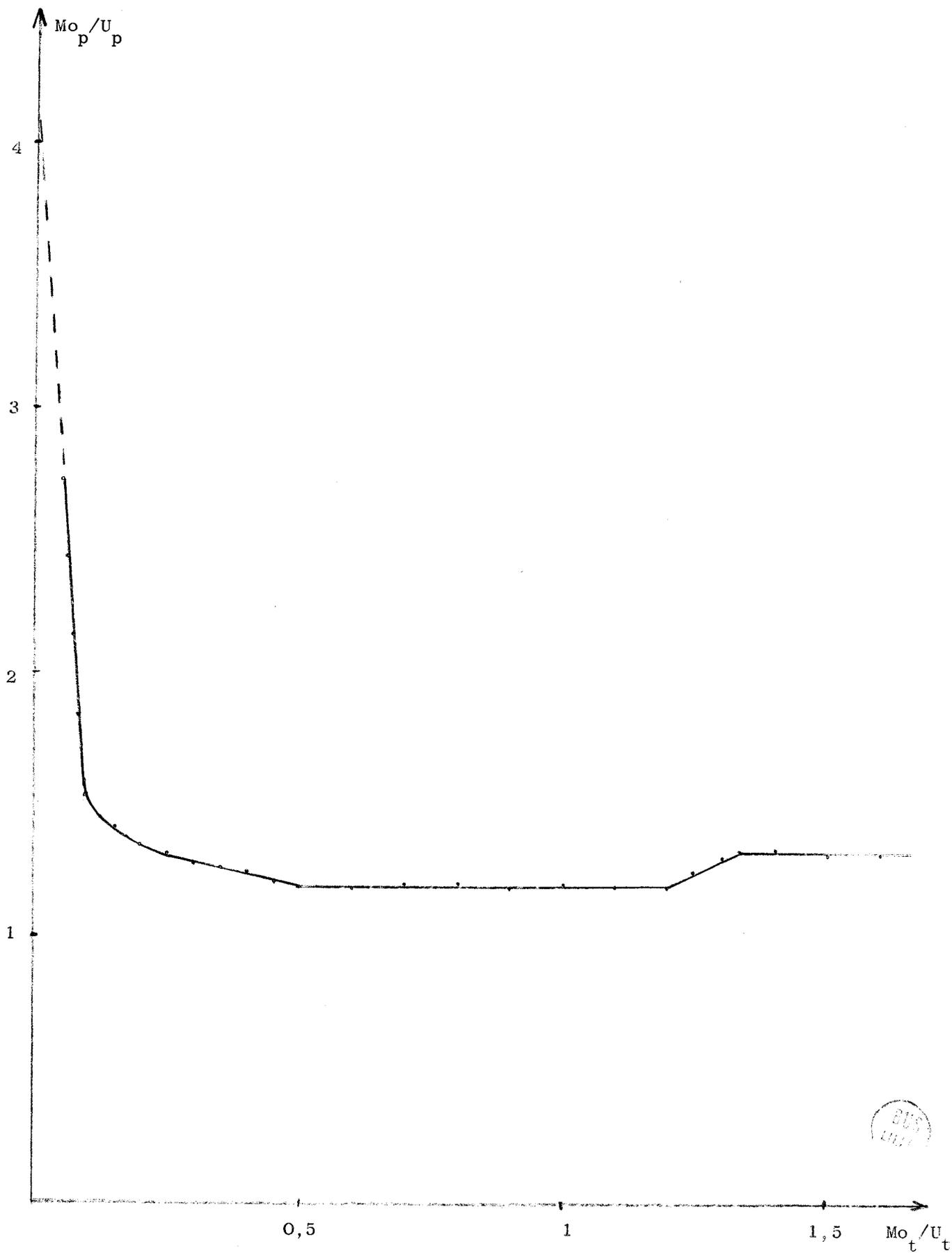
Au-delà du rapport $\text{Mo}_t/\text{U}_t = 1,33$, on constate que le précipité repasse en solution, alors que dans la phase solide Mo_p/U_p reste égal à 1,33. Cette dernière étape correspond à la formation du sel de sodium à l'acide uranibimolybdique



Pour $\text{Mo}_t/\text{U}_t = 2$, la totalité du précipité est repassée en solution.

La figure 35 représente les variations de Mo_p/U_p .

En conclusion, dans cet ordre d'addition des réactifs, le passage par des composés dérivant de $(\text{UO}_2\text{OH})_2^{2+}$ est supprimé. S'il s'en forme, ceux-ci sont immédiatement détruits par les ions H^+ libérés. Par la suite, il y a substitution directe des UO_2^{2+} par les Na^+ , comme dans le cas de la neutralisation de l'acide uranibimolybdique.



BUS
4/1/77

Figure 35.

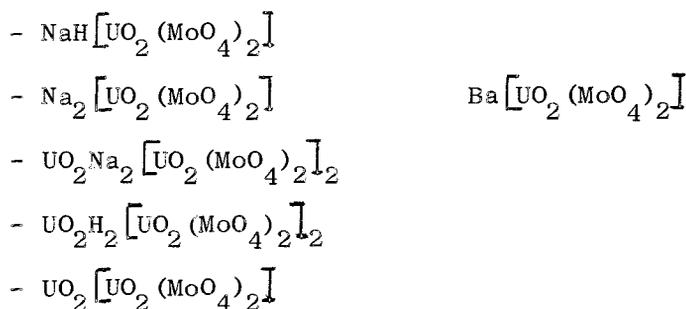
ETUDE DES COMPOSES

URANIMOLYBDIQUES IDENTIFIES

Après l'étude de l'interaction des ions uranyles et molybdiques, il est intéressant d'étudier les composés obtenus, en solution aqueuse.

A) COMPOSES URANIMOLYBDIQUES DERIVANT DE L'ION UO_2^{2+}

Tous dérivent de l'acide uranibimolybdique $H_2[UO_2(MoO_4)_2]$. Nous avons pu identifier les composés suivants :

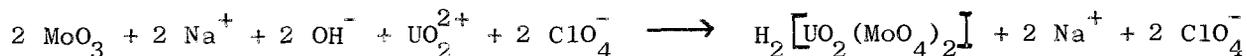


I - ACIDE URANIMOLYBDIQUE. : $H_2[UO_2(MoO_4)_2]$

1) Obtention.

L'étude de l'interaction des ions uranyles et molybdiques montre que l'acide uranibimolybdique est le plus stable de tous les composés obtenus. C'est celui qui est le plus facilement obtenu à l'état précipité. Il constitue le stade final de presque toutes les études effectuées.

Le moyen le plus simple, et le plus rapide, de l'obtenir, est l'action du perchlorate d'uranyle sur le bimolybdate. Si les proportions sont stoechiométriques, il est possible de l'obtenir pur, c'est-à-dire non souillé, soit de sel d'uranyle, soit de bimolybdate :



Par ailleurs, nous avons vu qu'il était possible de l'obtenir par interaction de tous les molybdates acides, et d'un sel d'uranyle ; mais dans ce cas, il existe toujours de l'acide libre.

2) Analyse radiocristallographique.

L'analyse radiocristallographique de l'acide uranibimolybdique permet de déterminer son spectre de diffraction X. Celui-ci présente une analogie certaine avec le spectre attribué par TRUNOV et NOVBA au composé $UO_2Mo_2O_7$ (3).

Dans le tableau I sont reportées les raies des clichés de poudre de $H_2[UO_2(MoO_4)_2]$ et de $UO_2Mo_2O_7$.

Tableau I - $H_2[UO_2(MoO_4)_2]$

$H_2[UO_2(MoO_4)_2]$		$UO_2Mo_2O_7$
4 θ	d (Å)	d (Å)
26,5	6,676	
28	6,32	{ 6,38
30,70	5,767	{ 6,24
33,70	5,257	{ 5,77
40,70	4,36	{ 5,26
41,68	4,258	{ 4,36
49,60	3,587	{ 4,26
53,5	3,33	
55,35	3,22	3,22
		3,12
57,55	3,099	
		2,97
60,60	2,947	
61,93	2,885	
67,65	2,647	
68,5	2,615	2,619
84	2,149	2,147
87,3	2,071	{ 2,079
		{ 2,066
92,20	1,967	{ 1,976
		{ 1,960
94,4	1,923	1,916
97	1,875	1,874
99	1,839	1,836

L'examen de ce tableau montre que les raies de $UO_2Mo_2O_7$ se retrouvent pratiquement toutes dans le cliché de l'acide uranibimolybdique, mais aussi que d'autres raies apparaissent. Nous ne pouvons alors donner de conclusion certaine sur l'analogie présentée par les deux clichés. Toutefois, $UO_2Mo_2O_7$ étant obtenu en milieu aqueux, il nous semble peu probable qu'il puisse exister sous cette forme.

3) Addition de divers réactifs

- Addition de sel d'uranyle.

Nous avons vu que l'addition de perchlorate d'uranyle à l'acide uranibimolybdique ne se traduit pas par un déplacement des ions H^+ . Seul un grand excès conduit à la formation de composés molybdiques plus condensés, le stade final étant l'acide uranitétramolybdique $H_6[UO_2(MoO_4)_4]$.

- Addition de molybdate neutre Na_2MoO_4 .

L'action du molybdate neutre sur l'acide est très lente. Toutefois, en opérant à 70 - 80°C, avec un temps de contact de huit jours, nous observons la redissolution du précipité, ce qui correspond à la formation du sel de sodium $Na_2[UO_2(MoO_4)_2]$. Intermédiairement se forme le composé $HNa[UO_2(MoO_4)_2]$. Mais cette réaction n'est quantitative qu'en excès de molybdate de sodium.

L'action du molybdate de sodium sur l'acide uranibimolybdique conduit donc à un déplacement des ions H^+ par les ions Na^+ , cette réaction étant très lente même à haute température.

- Addition de soude.

Cette étude nous permet de mettre en évidence le composé $HNa[UO_2(MoO_4)_2]$ que nous n'avons pu isoler jusqu'à présent.

L'acide uranibimolybdique est obtenu en faisant réagir du perchlorate d'uranyle sur du bimolybdate de sodium. A cet acide nous ajoutons des quantités croissantes de soude.

La réaction lente à froid, s'amorce rapidement à haute température (60-70°C). Dans ce dernier cas, elle est terminée au bout de quelques heures.

Le bilan analytique est représenté sur la figure 36. La redissolution débute pour $\text{Na}^+/\text{Mo}_t = 1/2$, c'est-à-dire après la demi neutralisation de l'acide. Il y a d'abord formation du sel $\text{HNa}[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2]$ insoluble, lequel se transforme en sel de sodium $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2]$. La fin de cette réaction se caractérise par la redissolution complète du précipité.

II - SELS DE SODIUM.

Nous venons de voir la méthode d'obtention des sels de sodium de l'acide uranibimolybdique. Rappelons que $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2]$ est également obtenu au début des additions d'ions uranyles au molybdate neutre Na_2MoO_4 .

Le tableau II représente les raies du cliché de poudre du sel neutre de sodium ; le tableau III, les raies du sel de baryum $\text{Ba}[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2]$ que nous avons accessoirement rencontré.

Tableau II $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2]$

4 θ	d (Å)	4 θ	d (Å)
21	8,418	52,30	3,404
25,75	6,869	54,10	3,293
27,75	6,377	56,10	3,178
30,70	5,767	56,90	3,134
31,77	5,574	58,5	3,050
37,1	4,779	59,5	3,000
39,15	4,531	60,70	2,942
42,2	4,206	61,2	2,919
48	3,704	61,80	2,891
50,80	3,503	62,75	2,848

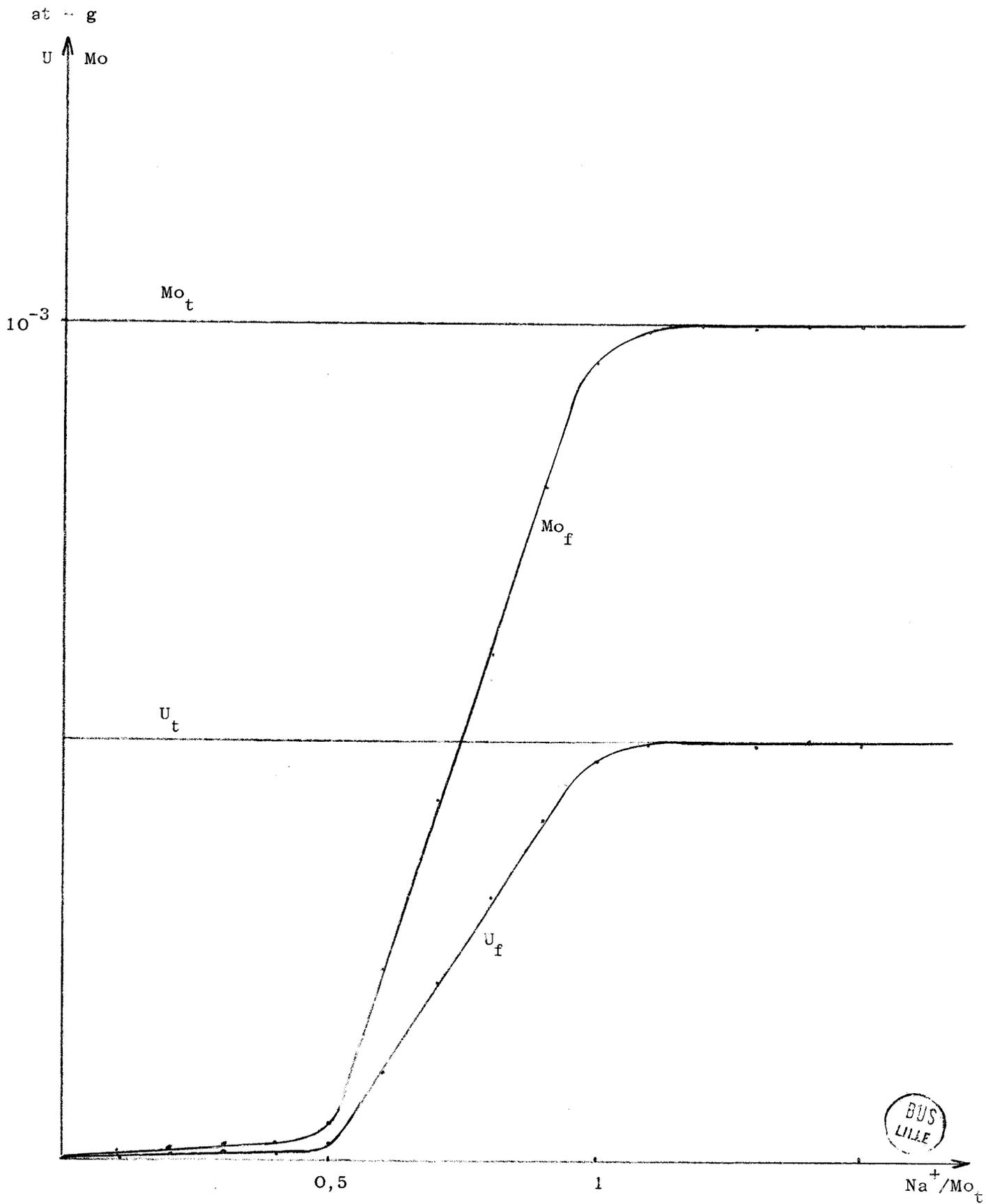
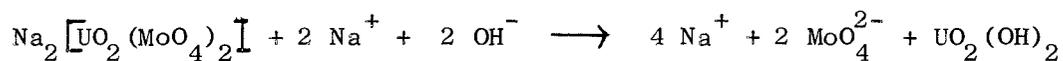


figure 36

Tableau III : $\text{Ba}[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2]$

4 θ	d (Å)		4 θ	d (Å)
21,2	8,338		42,75	4,153
26,1	6,778		43,35	4,096
27,5	6,434		44,4	4,000
28,85	6,135		47,35	3,754
30,5	5,804		51,35	3,466
32,4	5,466		52	3,424
33,2	5,335		52,9	3,366
35,4	5,006		54	3,299
36	4,923		56	3,183
37,3	4,753		58,5	3,050

Au cours des chapitres précédents, nous avons pu étudier l'action de l'acide perchlorique et d'un sel d'uranyle sur le sel de sodium. Il est donc inutile d'y revenir. Nous nous bornons à l'étude du comportement du sel de sodium en présence de soude. Cette dernière provoque la destruction du composé en molybdate neutre et en hydroxyde d'uranyle.

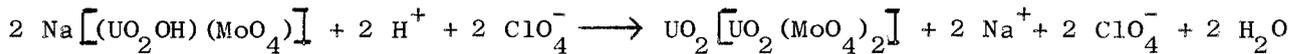


L'hydroxyde d'uranyle se transforme ensuite en uranates.

Cette réaction de destruction est lente même à chaud ; elle n'est complète qu'en excès de soude.

III - SEL D'URANYLE : $\text{UO}_2 [\text{UO}_2 (\text{MoO}_4)_2]$

Il n'est obtenu que d'une seule façon : par la dégradation acide de $\text{Na} [(\text{UO}_2\text{OH}) (\text{MoO}_4)]$



Il est relativement facile de l'obtenir pur. Cristallisant très bien, il peut être isolé, et après de nombreux lavages à l'eau l'analyse chimique et l'examen radiocristallographique peuvent être effectués avec une bonne précision. Le tableau IV donne les raies de son cliché de poudre.

Tableau IV : $\text{UO}_2 [\text{UO}_2 (\text{MoO}_4)_2]$

4 θ	d (Å)		4 θ	d (Å)
18	9,817		52,45	3,395
19,5	9,063		53,15	3,351
23,5	7,525		55,2	3,229
32,25	5,491		56	3,183
35,08	5,051		56,75	3,142
36	4,923		58,2	3,066
37	4,791		60,65	2,944
38,7	4,583		61,25	2,916
39,2	4,525		62,30	2,868
43,5	4,082		63,4	2,820
49,15	3,619		64,8	2,760
50,2	3,544		66,4	2,696

Addition de quelques réactifs.

- L'addition de molybdate neutre conduit à la formation du sel de sodium de l'acide uranibimolybdique avec passage par le sel double d'uranyle et de sodium.

- L'action de la soude se traduit par une substitution des ions UO_2^{2+} par les ions Na^+ . Des additions supplémentaires provoquent une destruction en molybdate neutre et hydroxyde d'uranyle.

- L'acide perchlorique conduit à l'obtention de l'acide uranibimolybdique.

Toutes ces réactions sont lentes et nécessitent un temps de contact de plusieurs jours à une température voisine de $70^\circ C$.

B - COMPOSES URANIMOLYBDIQUES DERIVANT DE $(UO_2OH)_2^{2+}$

Ces composés sont au nombre de deux :

- $Na [(UO_2OH)(MoO_4)]$
- $Na_3 [(UO_2OH)(MoO_4)_2]$

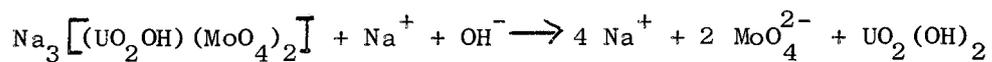
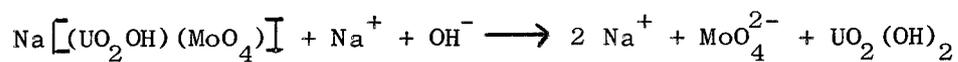
Les acides correspondants ne peuvent être obtenus. En effet, ils se décomposent immédiatement pour donner l'acide uranibimolybdique.

L'analyse radiocristallographique réalisée sur ces composés obtenus en solution aqueuse, ne nous permet pas de donner les raies des clichés de poudre. En effet, le premier est amorphe, et le second donne des raies beaucoup trop diffuses pour effectuer une mesure précise. Le cliché de ce dernier ne nous a permis que de vérifier son existence, et de suivre son évolution dans les mélanges.

Ils sont obtenus par action du molybdate neutre sur une solution de $(UO_2OH)_2(ClO_4)_2$. Un excès de molybdate en présence de $Na_3 [(UO_2OH)(MoO_4)_2]$ ne se traduit par aucune action.

L'addition de sel d'uranyle à l'un ou l'autre de ces composés équivaut à une acidification, le stade final étant l'acide uranibimolybdique.

La soude les détruit avec formation de molybdate neutre d'hydroxyde d'uranyle :



L'hydroxyde d'uranyle se transforme ensuite en uranate.

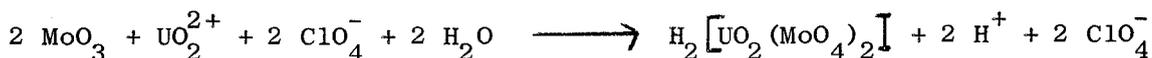
Ces réactions sont très lentes et ne sont quantitatives qu'en excès de soude.

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

Le présent travail sur l'interaction des ions uranyles et molybdiques a permis de mettre en évidence les composés uranimolybdiques et de suivre leur évolution en fonction du pH. Les techniques expérimentales les plus appropriées ont été utilisées : potentiométrie, conductimétrie, spectrophotométrie. Ces dernières ont toujours été contrôlées par l'analyse chimique.

L'analyse radiocristallographique nous a apporté une aide précieuse dans le sens où elle nous a permis de vérifier l'existence de certains composés dans les mélanges, et de suivre leur évolution. Nous n'avons pas cherché à faire une étude cristallographique ; c'est pourquoi nous ne donnons que les clichés de poudre des composés suffisamment cristallisés pour permettre l'exploitation des spectres.

L'addition de perchlorate d'uranyle à une solution d'anhydride molybdique se traduit par la formation d'un composé unique : l'acide uranibimolybdique avec apparition d'ions H^+ en solution.

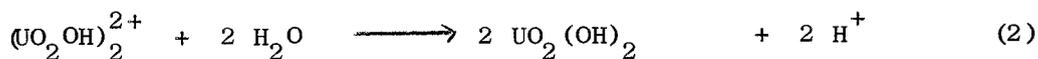
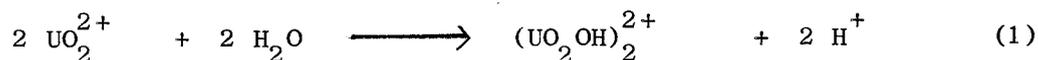


La réaction inverse (addition d'anhydride molybdique à UO_2^{2+}) conduit au même résultat, mais avec précipitation préliminaire d'acide uranitétramolybdique $\text{H}_6 [\text{UO}_2 (\text{MoO}_4)_4]$. Ce dernier se détruit très rapidement quand la concentration en molybdène croît.

Quand à l'interaction des solutions de perchlorate d'uranyle et de molybdates, les composés obtenus dépendent étroitement du pH de la solution de molybdate considérée.

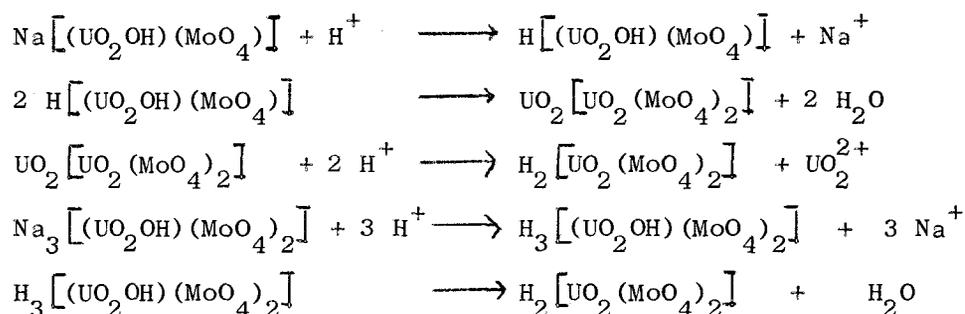
a) Avec les ions tétramolybdique, paramolybdique, et bimolybdique, les mêmes composés se forment, suivant un processus identique dans les trois cas :

- Hydrolyse des ions uranyles



Cette hydrolyse se limite à la réaction (1) dans le cas du tétramolybdate. En ce qui concerne le paramolybdate et le bimolybdate, s'il se forme de l'hydroxyde d'uranyle, celui-ci disparaît par déplacement d'équilibre. En effet, $(\text{UO}_2\text{OH})_2^{2+}$ existant en solution réagit immédiatement, ce qui provoque un déplacement de la réaction (2) dans le sens de sa formation. On peut donc considérer $(\text{UO}_2\text{OH})_2^{2+}$ comme étant le seul ion réagissant.

- Les divers ions en présence réagissent pour donner les composés basiques $\text{Na}[(\text{UO}_2\text{OH})(\text{MoO}_4)]$ et $\text{Na}_3[(\text{UO}_2\text{OH})(\text{MoO}_4)_2]$. Ceux-ci sont ensuite détruits par l'acide libre, le stade final étant l'acide uranibimolybdique :



Lorsque le pH décroît, le taux d'hydrolyse des UO_2^{2+} diminue, et la réaction prédominante devient celle de la formation directe de l'acide uranibimolybdique.

b) Avec le molybdate neutre de sodium, le perchlorate d'uranyle donne en premier lieu le sel de sodium $\text{Na}_2[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2]$ soluble dans les conditions opératoires choisies. Des additions supplémentaires provoquent sa destruction, avec formation des composés cités plus haut, suivant un processus identique à celui de l'acidification directe par l'acide perchlorique. Le stade final est ici encore l'acide uranibimolybdique. Ce dernier apparaît donc comme étant le plus stable et le plus facilement obtenu à l'état précipité des composés uranimolybdiques.

En outre, l'étude des composés uranimolybdiques a permis de préciser leurs conditions d'obtention, et de vérifier les résultats précédents.

- $\text{Na}[(\text{UO}_2\text{OH})(\text{MoO}_4)]$ et $\text{Na}_3[(\text{UO}_2\text{OH})(\text{MoO}_4)_2]$ peuvent être obtenus par action du molybdate neutre sur une solution de $(\text{UO}_2\text{OH})_2(\text{ClO}_4)_2$. Par cette méthode on supprime l'interférence des ions H^+ libérés par l'hydrolyse des UO_2^{2+} .

- Le sel d'uranyle $\text{UO}_2[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2]$ est obtenu pur par acidification de $\text{Na}[(\text{UO}_2\text{OH})(\text{MoO}_4)]$.

Enfin, il est intéressant de mettre en parallèle les résultats obtenus pour les molybdates et ceux cités dans la littérature pour les sulfates. Le tableau suivant rassemble les composés uranimolybdiques et leurs homologues dans la série des sulfates.

Molybdates	Sulfates
$[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_4]^{6-}$	$[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_4]^{6-}$
$[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_3]^{4-}$	$[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3]^{4-}$
$[\text{UO}_2(\text{MoO}_4)_2]^{2-}$	$[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2]^{2-}$
$[(\text{UO}_2\text{OH})(\text{MoO}_4)_2]^{3-}$	
$[(\text{UO}_2\text{OH})(\text{MoO}_4)]^{-}$	$[(\text{UO}_2\text{OH})(\text{SO}_4)]^{-}$
	UO_2SO_4

La comparaison de ces deux séries montre qu'elles sont pratiquement identiques. A aucun moment de l'étude, nous n'avons pu mettre en évidence le molybdate d'uranyle UO_2MoO_4 .

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) A. LANCIEN, C.R. de l'Académie des Sciences, 1907, (144), 1434.
- (2) A. LANCIEN, Bull. Sc. Pharmacol., 1908, (15), 132-40.
- (3) E. MONTIGNIE, Bull. Soc. Chim., 1937, (5)-(4), 1142-4.
- (4) V.K. TRUNOV et L.M. KOVBA, Vest. Moskov. Univ. Ser. Khim., 1963, (6), 34-5.
- (5) J. NICOLE, Thèse Docteur ès-Sciences, Lille, 1967.
- (6) JANDER, K.F. JAHR et W. HEUKESHOVEN, Z. Anorg. Chem., 1930, (194) 383.
- (7) BYE, Ann. Chim., 1945, (20) 463
C.R. Acad. Sci. Paris, 1954, 238, 239.
- (8) ROSENHEIM, Z. Anorg. Chem., 1916, (96), 143.
- (9) Mme FREY, Ann. Chim., 1943, (11), 18-5.
- (10) LINDQVIST, Acta. Chem. Scand., 1951, (5), 568.
- (11) CARPENI, Bull. Soc. Chim., 1947, 501.
- (12) Mme HAERINGER, G. GOLDSTEIN, P. LAGRANGE, J.P. SCHWING, Bull. Soc. Chim.,
1967, 723.
- (13) AHRIAND, HIETANEN, SILLEN, Acta. Chem. Scand., 1954, (8), 1907.
- (14) N. NIKOLAEVA, V. PARAMANOVA et V. KOLYCHEV, Izvest. Sibirsk. Otdel.,
Acad. Nauk. SSSR, 1962, (3), 70.
- (15) GUITTER, Bull. Soc. Chim., 1947, (14) 64.
- (16) FAUCHERRE, C.R. Acad. Sci., 1948, (227), 1367.
- (17) G. TRIDOT, Thèse Ingénieur Docteur, Paris, 1949.
- (18) Y.J. ISRAELI, Bull. Soc. Chim., 1965, (1), 193.
- (19) Analytical Chemistry of Uranium - Israel Program for Scientific Translations
(Distribué par Oldbourne Press), p. 15.

