

50376

1968

4

N° d'ordre 88

50.376

1968

4

# THESE

PRÉSENTÉE

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

POUR OBTENIR LE TITRE DE

DOCTEUR 3<sup>ème</sup> CYCLE

Mention Chimie Structurale

PAR

Daniel BRANLY

Licencié ès sciences

---

CONTRIBUTION A L'ETUDE DU SYSTEME VANADIUM - OXYGENE

REDUCTION DE L'HEMIPENTOXYDE PAR LE SULFURE D'HYDROGENE



soutenue le 30 avril 1968 devant la Commission d'examen.

MM. G. TRIDOT, Président

F. MARION  
J. TUDO Examineurs

J. L. BERNARD, Membre invité



UNIVERSITE DE LILLE

FACULTE DES SCIENCES

DOYENS HONORAIRES.

MM. H. LEFEBVRE, M. PARREAU

PROFESSEURS HONORAIRES.

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

PROFESSEURS.

M.	BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
	BEAUFILS Jean-Pierre	Chimie Générale
	BECART Maurice	Physique
	BLOCH Vincent	Psychophysiologie
	BONNEMAN Pierre	Chimie et Physico-chimie Industrielles
	BONTE Antoine	Géologie Appliquée
	BOUGHON Pierre	Mathématiques
	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
	BOURIQUET Robert	Botanique
	CELET Paul	Géologie
	COMBET	Mathématiques
	CONSTANT Eugène	Radioélectricité
	CORSIN Pierre	Paléobotanique
	DECUYPER Marcel	Mathématiques
	DEDECKER Paul	Mathématiques
	DEFRETIN René	Biologie Maritime (WIMEREUX)
	DEHORS Roger	Physique Industrielle
	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
	MORIAMEZ Michel	Physique
	MOUVIER Gérard	Chimie SAINT-QUENTIN
	PARREAU Michel	Mathématiques
	PEREZ Jean-Pierre	Physique
	PHAM MAU QUAN	Mathématiques
	POUZET Pierre	Calcul Numérique
	PROUVOST Jean	Géologie et Minéralogie
	SAVARD Jean	Chimie Générale
	SCHALLER François	Zoologie
	SCHILTZ René	Physique
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
MM.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
	TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
	VAZART Bernard	Botanique AMIENS
	VIVIER Emile	Zoologie
	WATERLOT Gérard	Géologie et Minéralogie
	WERTHEIMER Raymond	Physique Générale

#### MAITRES DE CONFERENCES.

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

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



A M O N M A I T R E

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à la Faculté des Sciences de Lille.

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

Témoignage de ma respectueuse gratitude.





A M E S P A R E N T S

A M A F E M M E

Témoignage d'affection.



Ce présent travail a été effectué au laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur G. TRIDOT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

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

Monsieur le Professeur MARION, Directeur du C.S.U. d'Amiens nous a fait l'honneur d'accepter de faire partie de notre Jury. Nous lui exprimons nos profonds remerciements.

Que Monsieur le Professeur TUDO trouve ici le témoignage de notre profonde et sincère reconnaissance pour la bienveillance qu'il nous a manifestée et pour la constante attention avec laquelle il a suivi nos recherches.

Monsieur J.L. BERNARD, Professeur à la Faculté des Sciences de BESANCON, nous a fait l'insigne honneur d'accepter de participer au Jury de cette thèse. Nous le prions de croire à nos sentiments de déférente gratitude.

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

Nous sommes très reconnaissant à tous nos camarades et au personnel du laboratoire pour leur aide amicale et le réel plaisir que nous avons eu à travailler avec eux.



L'utilisation en catalyse d'oxydes de vanadium ou d'oxydes mixtes de vanadium et d'autres métaux de transition a suscité ces dernières années un important développement de la chimie du vanadium.

Dans ce but des travaux ont été réalisés au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille sur le système vanadium-oxygène (1-2), sur le système vanadium - oxygène - molybdène (3-4) ou sur les composés sulfurés du vanadium (5). Ces derniers ont été préparés par action du sulfure d'hydrogène sur le sulfate de vanadyle ou sur des oxydes inférieurs du vanadium.

Le présent travail s'intéresse à l'action du sulfure d'hydrogène sec sur l'hémipentoxyde de vanadium solide, dont le produit final à 750°C est le sesquisulfure  $V_2S_3$ . L'étude systématique de cette réaction apparemment simple a permis de mettre en évidence un mécanisme complexe qui ne peut s'expliquer que par le rôle réducteur du sulfure d'hydrogène à basse température.

L'oxydation, la réduction par l'hydrogène et l'examen du comportement sous vide des différents produits obtenus ont complété ce travail.

Le plan suivant a été adopté pour notre étude.

CHAPITRE I : Techniques expérimentales

Méthodes analytiques

CHAPITRE II : Préparation de  $V_2O_5$

Etude thermogravimétrique.

- Etude du composé final
- Etude du produit obtenu à température ordinaire
- Etudes statiques à températures constantes
- Action du sulfure d'hydrogène sur  $NH_4VO_3$ .
- Bilan

CHAPITRE III : Etude du composé obtenu à température constante

- Oxydation
- Réduction par l'hydrogène.
- Comportement sous vide.

RESUME ET CONCLUSIONS.

- C H A P I T R E    I -

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

E T

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

Les réactions hétérogènes entre gaz et solides se traduisant par des variations de poids, l'analyse thermogravimétrique apparaît toute indiquée comme technique fondamentale. La nécessité de connaître et de définir à tout instant la composition chimique des produits isolés est satisfaite par l'analyse chimique. Le nombre et la nature des phases en présence, souvent non stoechiométriques, sont déterminés par l'analyse radiocristallographique qui complète ainsi la connaissance des composés obtenus. Une étude sommaire par Infra-Rouge confirme la présence d'hydrates.

#### TECHNIQUES EXPERIMENTALES

##### ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.

Cette technique très connue est universellement employée dans les laboratoires. Elle donne les variations de poids en fonction du temps ou de la température. La finesse des grains est obtenue par broyage dans un mortier d'agate. La température au niveau de l'échantillon est mesurée par un thermocouple Chromel-Alumel. Selon l'atmosphère gazeuse utilisée il a été fait usage de 3 types d'appareils :

- Thermobalance ADAMEL à enregistrement graphique avec un four à régulation CHEVENARD. Elle a été utilisée pour l'étude des oxydations et des déshydratations. Les vitesses de chauffe les plus généralement adoptées ont été 30, 50, 80, 100 et 150°C/heure. La sensibilité, réglable, est pratiquement de 1/2 mg/mm.

- Thermobalance UGINE-EYRAUD adoptée pour les expériences sous hydrogène ou sous vide, avec un four à régulation électronique. Un programmateur, associé à un variac, assure des montées linéaires en température. La gamme des vitesses de chauffage s'étend de 20 à 200°C/heure. Le schéma (1) représente l'appareil équipé d'un dispositif permettant d'effectuer les purges.



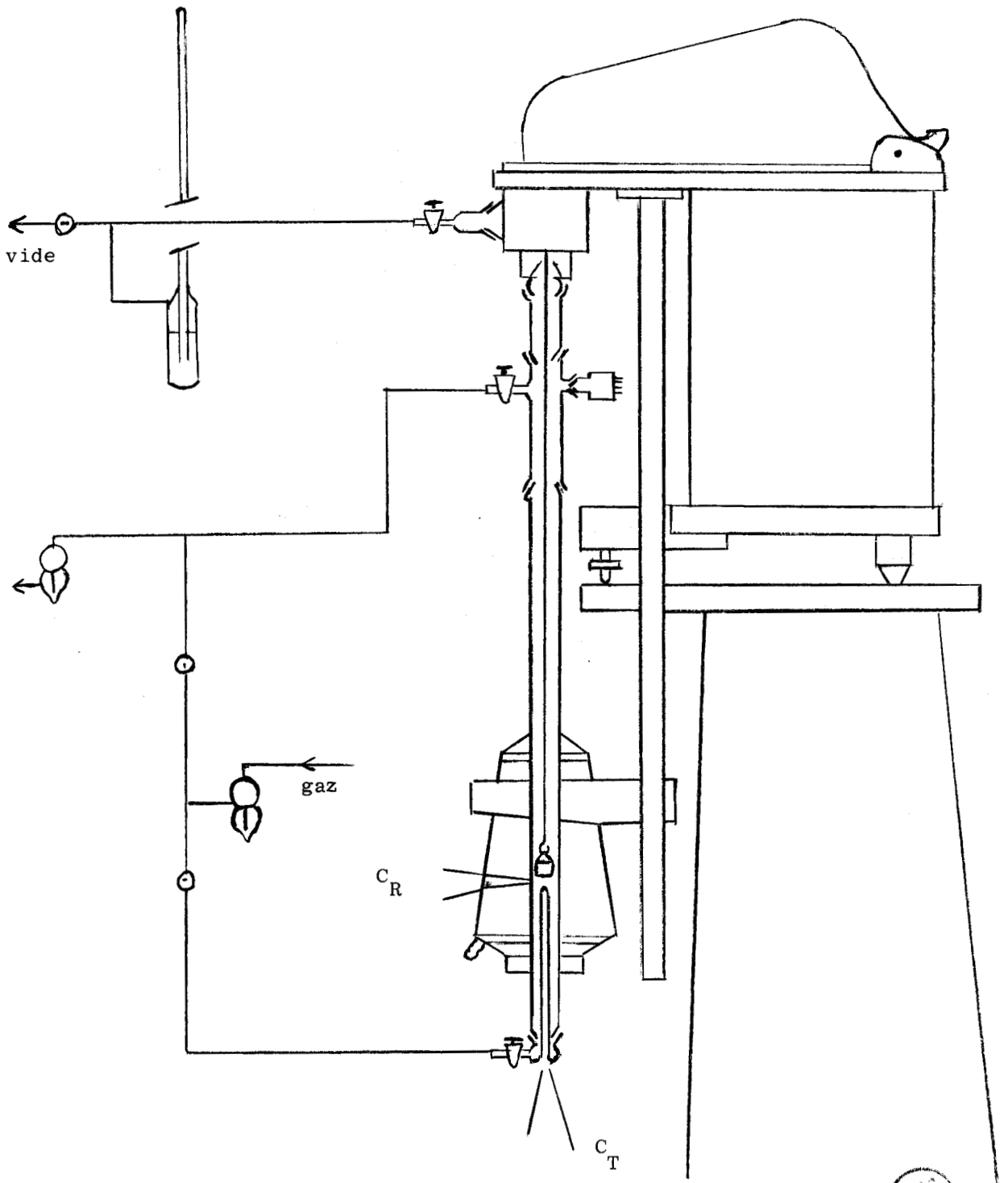


Figure 1

Thermobalance UGINE-EYRAUD - Schéma du montage.

- Thermobalance MAC BAIN ; elle est employée pour les sulfurations par le sulfure d'hydrogène et les réactions sous atmosphère corrosive. Un dispositif optique permet d'enregistrer les variations de poids. La spirale de quartz de manipulation délicate a été avantageusement remplacée par un ressort en acier inoxydable. La mauvaise conductibilité thermique est la cause d'importants courants de convection, sources des oscillations du ressort qui se répercutent sur la courbe.

Une courbe à blanc permet de corriger l'erreur due au dépôt de soufre sur le ressort.

#### ANALYSE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X.

Le générateur de rayons X utilisé est monté avec une anticathode de cuivre. Les diagrammes de poudre ont été effectués sur une chambre NONIUS équipée d'un monochromateur à cristal courbe isolant la radiation  $K_{\alpha 1}$  du cuivre :  $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ .

L'échantillon, toujours finement broyé, est placé sur son support entre deux bandes de ruban adhésif.

#### ANALYSE INFRA-ROUGE.

L'appareil utilisé est un spectrographe PERKIN-ELMER à double faisceau. Deux techniques ont été employées : pastillage de l'échantillon avec KBr spectroscopique ou mise en suspension dans des huiles entre deux disques de NaCl.

#### ETUDES STATIQUES.

L'analyse thermogravimétrique définit les différents stades de l'évolution des composés en fonction de la température, détermine les conditions opératoires, mais elle ne fournit que de faibles quantités de produits. Pour

confirmer les résultats et pour préparer des masses plus importantes de composé il a été nécessaire d'effectuer des études statiques, tout en respectant les conditions thermogravimétriques.

L'appareillage utilisé représenté sur la figure 2 permet :

- de purger l'appareil après introduction de la nacelle, le tube étant sorti du four. Le vide est contrôlé par un manomètre à mercure.

- d'introduire le tube dans le four à régulation de température. Pour des opérations à température constante, le four est porté auparavant à cette température.

- d'établir le courant gazeux.

- de retirer le tube du four, sans qu'il soit nécessaire d'arrêter le chauffage, pour un refroidissement plus rapide.

#### PURIFICATION DES GAZ.

Le sulfure d'hydrogène est séché par passage sur une colonne de sulfure d'aluminium  $Al_2S_3$ , les autres gaz, hydrogène et oxygène, le sont sur chlorure de calcium anhydre et sec et sur anhydride phosphorique  $P_2O_5$ . L'hydrogène est désoxygéné par passage à travers une colonne de cuivre activé porté à  $200^\circ C$ .

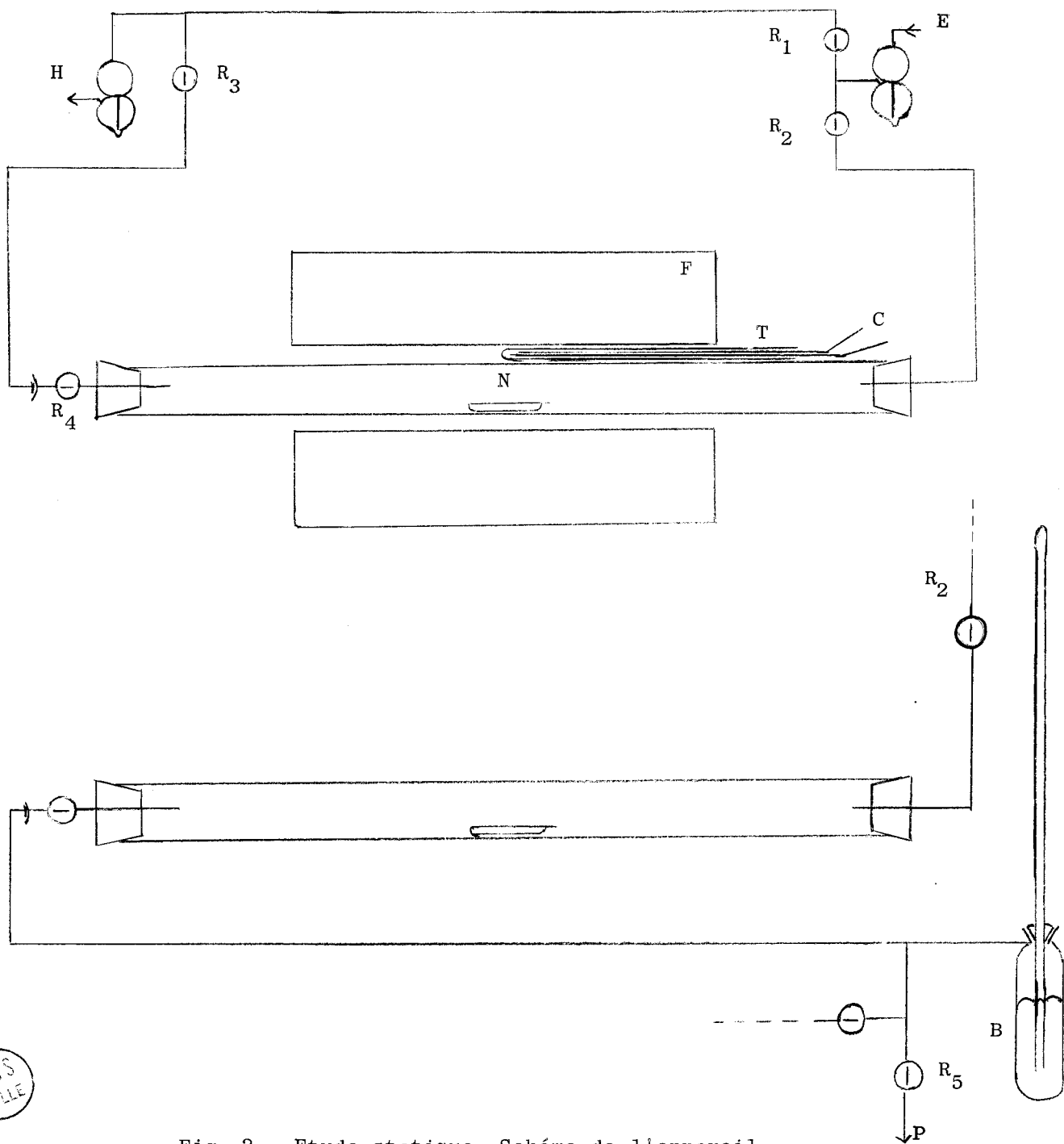


Fig. 2 - Etude statique. Schéma de l'appareil

- |  |                         |
|--|-------------------------|
| R <sub>1</sub> à R <sub>5</sub> : robinets | N : nacelle             |
| F <sup>1</sup> : fours                     | C : thermocouple        |
| T : tube laboratoire                       | B : baromètre à mercure |
| E : entrée des gaz                         | P : pompe à palettes    |
| H : hotte                                  |                         |

MS  
JLLE

## METHODES ANALYTIQUES.

Au cours de ce travail l'analyse chimique a porté essentiellement sur des composés oxydés ou sulfurés du vanadium. Les dosages sont pratiqués simultanément sur le vanadium, le soufre et éventuellement sur l'eau, l'oxygène étant calculé par différence.

### DOSAGE DU VANADIUM.

Deux méthodes ont donné entièrement satisfaction.

#### Dosage gravimétrique.

Le terme final de l'oxydation des sulfures de vanadium (5) comme celui des oxydes inférieurs est l'hémipentoxyde  $V_2O_5$ . La calcination à l'air vers 630°C s'est avérée une méthode de choix pour le dosage du vanadium à l'état de sulfure ou d'oxyde. Il faut éviter la fusion à 685°C de l'hémipentoxyde formé qui conduit à un oxyde moins riche en oxygène par suite du phénomène de rochage.

#### Dosage volumétrique.

- Dosage du vanadium tétravalent : le vanadium IV est oxydé à l'état de vanadium V par une solution de permanganate de titre connu. Il faut opérer en milieu acide (pH inférieur à 2) pour éviter l'oxydation des sels de vanadyle.

- Dosage du vanadium pentavalent : le vanadium V est réduit en vanadium IV par le sel de Mohr en milieu sulfurique et phosphorique et en présence de diphénylamine sulfonate de baryum.

- Dosage d'un mélange de vanadium IV et V : le vanadium V est déterminé par réduction et le vanadium IV par oxydation. Il est facile de connaître

le vanadium total : le zinc en milieu sulfurique transforme tout le vanadium en vanadium III et partiellement en vanadium II que l'on réoxyde en vanadium III par barbotage d'air pendant 5 minutes. L'oxydation totale par le permanganate conduit au vanadium V.

#### DOSAGE DU SOUFRE.

Le soufre sous forme sulfure est oxydé par le mélange brome, acide nitrique fumant, à l'état d'ion sulfurique après un contact de douze heures à température ordinaire. L'excès de brome est chassé par chauffage, l'acide nitrique est éliminé par l'acide chlorhydrique. L'opération est arrêtée avant siccité pour éviter toute destruction partielle du sulfate. Deux méthodes ont été envisagées pour le dosage des ions sulfuriques.

#### Dosage par gravimétrie de BaSO<sub>4</sub>.

Les ions sulfuriques sont précipités à l'état de sulfate de baryum à chaud et en milieu chlorhydrique par une solution de chlorure de baryum à 5 %. Après un repos de 24 heures à 30 - 60°C pour faire grossir les grains, le précipité est filtré, lavé à l'eau bouillante et calciné à 800°C.

La précision varie suivant les quantités de soufre à doser ; elle est inférieure à 1 % pour des masses importantes de sulfate mais elle tombe à 5 ou 6 % pour les dosages de traces. Une autre méthode a été alors envisagée.

#### Dosage par le rhodizonate de sodium (6).

Le rhodizonate, réactif des ions Ba<sup>++</sup> donne un précipité rouge en milieu neutre ou peu acide. Le réactif est composé de :

- Rhodizonate de sodium 0,1 g.
  - Chlorure d'ammonium 20 g
  - Chlorure de baryum titré
  - Nitrate d'argent à 2 %.
- } mélangés intimement

La solution est neutralisée juste à décoloration de la phénol phtaléine. On amène à environ 25 ml, on ajoute un volume égal d'alcool et 0,1 g de réactif au rhodizonate. Puis on ajoute 2 - 3 ml de nitrate d'argent, on titre lentement par le chlorure de baryum en agitant énergiquement jusqu'à apparition de la coloration rose rendue plus visible par absorption du composé rouge sur le précipité de chlorure d'argent.

Cette méthode sensible n'a pas donné les résultats espérés, car au pH indiqué en présence de vanadium un précipité colloïdal de  $V_2O_5$  masque la coloration rouge de l'indicateur.

#### DOSAGE DE L'EAU.

L'eau mise en évidence dans certains composés a été dosée selon deux méthodes.

##### Dosage par calcination.

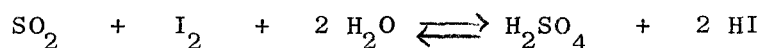
Nous avons essayé de doser l'eau par calcination sous courant d'oxygène sec qui entraîne l'eau libérée. Cette méthode présentait l'avantage de doser simultanément l'eau et éventuellement les groupements oxhydriles transformés en eau par oxydation.

L'eau formée est recueillie dans un tube en U rempli de chlorure de calcium anhydre et placé après le tube laboratoire chauffé à environ 200°C.

Cette méthode a été abandonnée par suite de sa faible précision : il reste toujours des traces d'eau dans l'oxygène et il est difficile de retenir sur le desséchant toute l'eau libérée, une partie se condensant, malgré les précautions prises, sur les parois froides du tube.

##### Dosage par la méthode de Karl FISCHER (7).

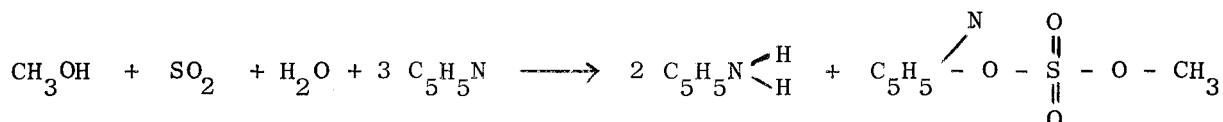
Elle est basée sur le fait que l'iode et l'anhydride sulfureux ne réagissent entre eux qu'en présence d'eau selon la réaction :



Il faut solubiliser et diluer le réactif dans des milieux non aqueux. Pour rendre la réaction irréversible et quantitative avec l'eau il faut ajouter les substances basiques neutralisant les acides libérés ou les complexant. Le mélange méthanol - pyridine répond à ces exigences. Alors que Karl FISCHER donne la réaction globale suivante :



SMITH, BRYANT et MITCHELL (8) arrivent à la conclusion qu'il fallait une mole d'eau pour une mole d'iode suivant :



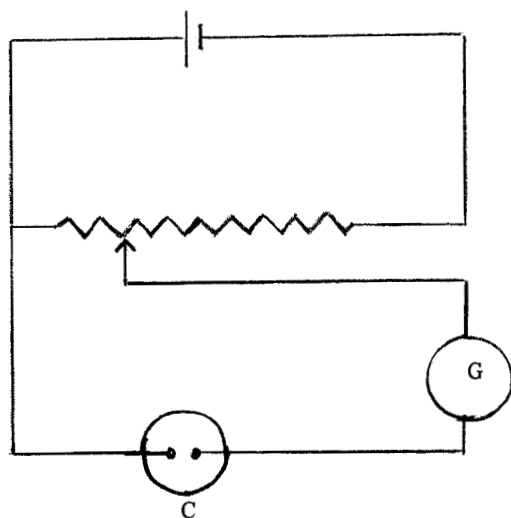
Nous avons utilisé le réactif de la Société PROLABO, prêt à l'emploi après addition d'iode en quantité calculée pour manipuler avec précision. Le réactif préparé est conservé dans une burette automatique à l'abri de l'humidité atmosphérique. Le dosage est effectué dans un récipient complètement clos. Les échantillons de produits solides sont mis en contact avec 25 cc de méthanol anhydre dans le récipient de dosage. La fin de réaction est indiquée par le passage d'une teinte jaune à la coloration brune de l'iode en excès.

Mais les produits à doser au cours de nos travaux présentant une couleur noire, nous avons été amenés à suivre les dosages par une méthode électrochimique D.S.E.P.

La tension imposée de 15 mV est fournie par un potentiostat Tacussel. L'intensité est lue 30 secondes après l'addition du réactif, sur un galvanomètre placé en série (figure 3).

Le réactif évoluant au cours du temps, il est nécessaire de l'étalonner tous les jours. Après plusieurs témoins effectués sur le méthanol, on titre des quantités connues d'acétate de sodium  $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{Na}$ , 3  $\text{H}_2\text{O}$  en solution dans les mêmes quantités de méthanol 25 cc. En défalquant le résultat de l'essai à blanc sur le méthanol du résultat de l'essai dans la solution d'acétate puis de celui sur le composé à doser, on connaît le titre du réactif, puis la quantité d'eau contenue dans ce produit. La méthode de la D.S.E.P. donne dans ce cas une très grande précision.





G : galvanomètre  
 C : cellule de dosage

Schéma du montage



Allure des courbes

Figure 3.





C H A P I T R E    I I

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

S U R    L ' H E M I P E N T O X Y D E    D E    V A N A D I U M

Des travaux antérieurs effectués au laboratoire ont montré que le sulfure d'hydrogène se comportait soit comme un agent sulfurant ou un agent réducteur, soit à la fois comme un agent réducteur et sulfurant. Il était donc intéressant d'étudier la sulfuration de l'hémipentoxyde de vanadium pour continuer l'édification d'une systématique de la substitution de l'oxygène par le soufre dans les composés oxydés des métaux de transition (9, 10, 11, 12, 13, 14, 15).

Si le vanadium forme avec le soufre de nombreuses combinaisons dont plusieurs sont encore controversées, ces sulfures ont été très souvent préparés soit par réaction à l'état solide entre le métal ou un sulfure inférieur et du soufre (16, 17, 18, 19, 20), soit par réaction en solution entre un sulfure alcalin ou le sulfure d'hydrogène et des solutions de vanadium (21), mais très rarement par action de l'hydrogène sulfuré sur un oxyde de vanadium (16,20).

Récemment TUDO a examiné la sulfuration du sulfate de vanadyle anhydre par le sulfure d'hydrogène et a entrepris une étude systématique des sulfures de vanadium (5, 22). Ses travaux ont permis d'atteindre à 280°C le tétrasulfure de vanadium  $VS_4$ , dont l'existence avait été constatée par KLEMM et HOSCHEK (16), par BILTZ et KOCHER (17), par GAUDEFROY (18), la structure ayant été déterminée par PEDERSEN (19). La réaction conduit au sesquisulfure de vanadium  $V_2S_3$  signalé par KLEMM (16) avec intermédiairement le sulfure  $V_3S_5$  de faible domaine de stabilité, mais encore signalé par JELLINEK (23) qui le différencie du disulfure  $VS_2$ . La décomposition sous vide du tétrasulfure de vanadium (24) mène au sesquisulfure avec passage par l'hémipentasulfure  $V_2S_5$ , signalé par BUISINE et TRIDOT (25), et par le sulfure  $V_3S_5$ .

Si les mémoires signalent la formation du sesquisulfure de vanadium à 750°C par action du sulfure d'hydrogène sur un oxyde de vanadium le mécanisme de la réaction n'est pas connu et aucune étude systématique n'a encore été entreprise.

Notre travail a pour but d'élucider ce mécanisme et d'examiner la filiation des différents composés obtenus.

PREPARATION DE L'HEMIPENTOXYDE DE VANADIUM

L'hémipentoxyde de vanadium est préparé par calcination à l'air du métavanadate d'ammonium. Le métavanadate du commerce est purifié par dissolution dans l'eau chaude, puis par précipitation par une solution saturée de chlorure d'ammonium après addition d'ammoniaque. Cette opération est renouvelée deux fois afin d'obtenir un sel parfaitement pur.

La calcination du métavanadate d'ammonium dans l'air ou dans l'oxygène conduit à l'hémipentoxyde de vanadium. Lors de cette opération il faut éviter la fusion de l'hémipentoxyde à 685°C qui aboutit à des oxydes moins riches à cause du phénomène de rochage.

Cet oxyde est caractérisé par sa teinte rouge orangé et par son spectre de diffraction X résumé dans le tableau I ci-dessous.

4 $\theta$	I/I <sub>0</sub>	d mes Å	d the Å	4 $\theta$	I/I <sub>0</sub>	d mes Å	d the Å
30,8	40	5,75	5,76	95,88	70	1,896	1,900
40,48	100	4,38	4,38	97,80	13	1,861	1,864
43,90	35	4,07	4,09	99,00	13	1,840	1,840
52,32	90	3,41	3,40	102,48	5	1,781	1,778
62,08	65	2,88	2,88	104,08	30	1,756	1,757
64,92	35	2,76	2,76	111,52	11	1,647	1,648
66,80	15	2,680	2,687	112,80	7	1,630	1,632
68,80	40	2,606	2,610	116,20	9	1,576	1,576
72,12	7	2,489	2,432	118,00	11	1,564	1,564
74,88	7	2,399	2,405	120,20	11	1,538	1,539
82,60	17	2,184	2,185	122,20	17	1,515	1,514
84,20	11	2,146	2,147	124,20	17	1,493	1,492
91,12	17	1,990	1,992	129,00	7	1,444	1,444
94,80	25	1,916	1,919	132,08	7	1,413	1,412

### ETUDE THERMOGRAVIMETRIQUE.

La sulfuration de l'hémipentaoxyde de vanadium par le sulfure d'hydrogène a été tout d'abord étudiée à la thermobalance à ressort du type MAC BAIN afin d'obtenir l'allure générale de la courbe.

La mauvaise conductibilité thermique du sulfure d'hydrogène rend cette étude difficile. Les oscillations dues aux courants de convection sont reproduites sur l'enregistrement graphique : les courbes ainsi tracées sont larges et trop peu précises pour en déduire des résultats quantitatifs. Cependant elles laissent apparaître différents paliers.

Le gaz sulfhydrique est détendu, puis séché par passage dans une colonne de sulfure d'aluminium.

La courbe de la figure (4) tracée pour une vitesse de chauffe de 100°C/heure, laisse apparaître deux paliers : l'un vers 150°C et l'autre à partir de 400°C, avec intermédiairement une perte de poids vers 200°C. La réaction globale est caractérisée par un gain de poids et l'examen des courbes obtenues montre qu'elle est assez complexe. A partir de 300°C la dissociation du sulfure d'hydrogène entraîne un dépôt de soufre. Un essai à blanc permet de corriger la courbe enregistrée.

Il a donc été jugé bon de compléter l'étude de la réaction en traçant des courbes point par point pour différentes températures, sauf en ce qui concerne le produit final facilement identifiable.

#### ETUDE DU COMPOSE FINAL A 520°C.

C'est une poudre noire, très fine rappelant un peu le graphite. L'analyse chimique montre qu'il s'agit d'un sulfure de vanadium de composition  $VS_{1,58}$  voisine de celle du sesquisulfure  $V_2S_3$ .

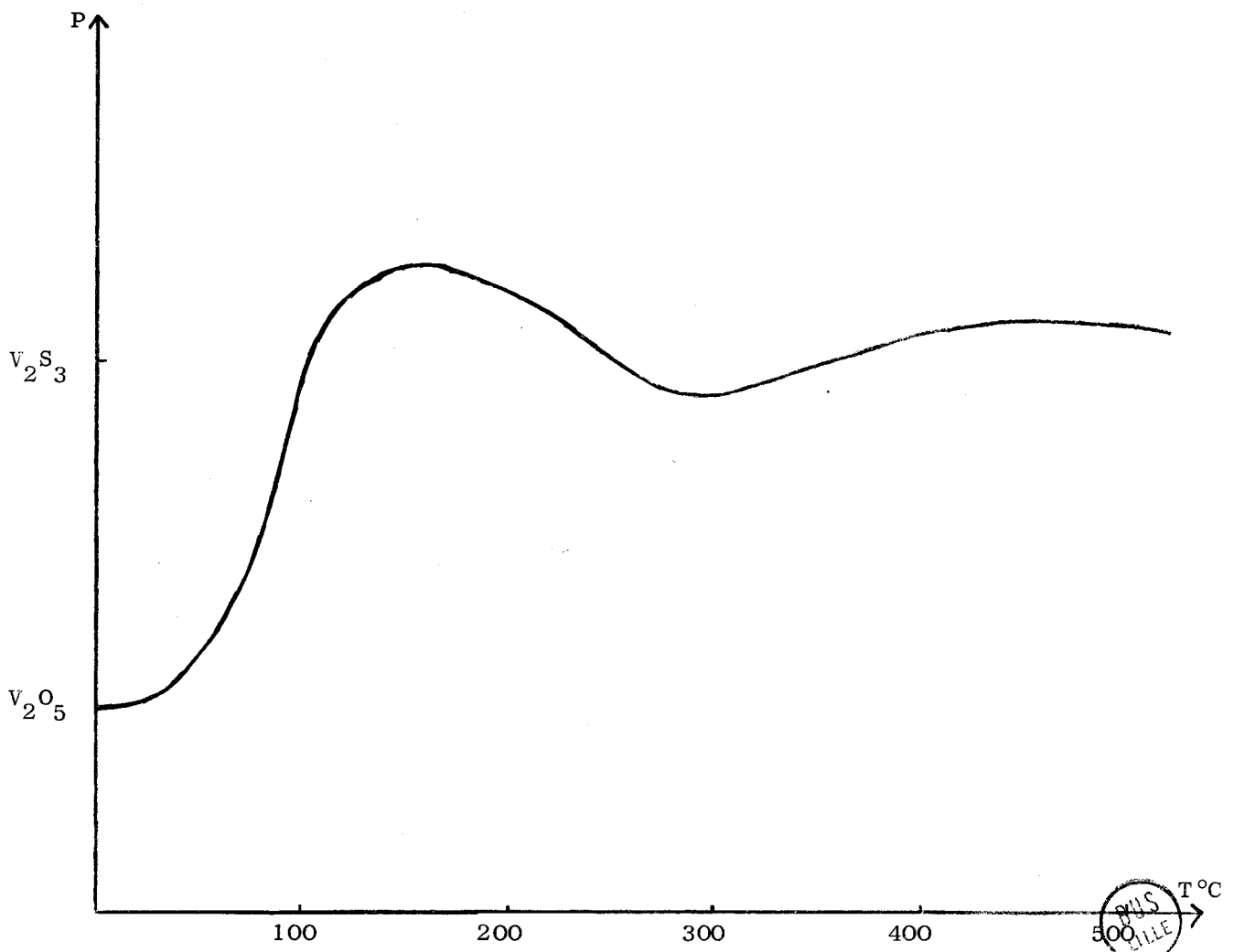


Figure 4

Thermogravimétrie de  $H_2S - V_2O_5$ .

	S	V
% obtenu lors des dosages	49,9	49,9
% théorique dans $V_2S_3$	48,5	51,5

L'analyse cristallographique de ce composé est résumée dans le tableau II.

4 $\theta$	I/I <sub>o</sub>	d (Å)	4 $\theta$	I/I <sub>o</sub>	d (Å)
30,752	65	5,758	83,36	10	2,159
34,048	25	5,203	85,10	10	2,123
39,80	10	4,458	84,016	10	2,111
41,348	15	4,292	88,50	60	2,045
43	10	4,129	89,90	55	2,015
44,248	10	4,014	90,90	30	1,994
55,48	10	3,212	95,848	15	1,897
56	15	3,184	105,90	10	1,728
61,40	20	2,910	109,50	25	1,675
69,10	65	2,594	110,48	45	1,639
69,70	100	2,572	115,60	20	1,595
70,80	10	2,533	117,50	5	1,570
72,348	10	2,481	118,48	15	1,562

Tableau II. Spectre de poudre de la phase  $V_2S_3$ .

Le cliché de poudre s'identifie à celui de la phase  $V_2S_3$ , non stoechiométrique, dont le domaine varie entre  $VS_{1,47}$  et  $VS_{1,60}$ . Le composé final est donc la phase  $V_2S_3$ .

Lors du passage de l'hémipentoxyde de vanadium au sulfure  $VS_{1,58}$  le gain de poids théorique est de 11,6 %. Le gain de poids constaté à la fin de la réaction était de 11,4 %.



Pour atteindre la composition  $VS_{1,50}$ , il faut, en accord avec les résultats antérieurs, soit prolonger l'expérience, soit opérer à plus haute température. La phase stoechiométrique  $V_2S_3$  est obtenue par réaction à  $750^\circ C$  pendant 5 heures. En partant d'un sulfure de composition voisine et supérieure à celle du sesquisulfure on peut obtenir la phase  $V_2S_3$  en retirant le soufre excédentaire par chauffage sous vide entretenu à  $250^\circ C$  pendant quelques heures. Cette méthode présente l'avantage de donner un produit de plus basse température, donc plus réactif.

#### ETUDE DU PRODUIT OBTENU A TEMPERATURE AMBIANTE.

Nous avons remarqué lors des purges que l'hémipentoxyde de vanadium changeait de teinte et passait du rouge orangé au noir foncé dès le passage du gaz. Il nous a semblé intéressant de faire l'étude de la réaction à température ambiante, voisine de  $20^\circ C$ . Le dispositif expérimental est celui décrit au début du présent exposé. La courbe (5) tracée point par point, à cette température, représente la variation de poids en fonction du temps de contact  $V_2O_5 - H_2S$ .

La courbe ne présente ni paliers ni cassures. Elle est caractéristique des réactions de surface entre solides et gaz. La saturation est atteinte seulement après 10 jours de contact. Le produit final est pulvérulent et reste noir après broyage dans un mortier d'agate.

Son cliché de poudre est récapitulé dans le tableau III.

$4 \theta$	$I/I_0$	d mes Å	$4 \theta$	$I/I_0$	d mes Å
28,35	40	6,243	66,80	70	2,680
30,55	5	5,795	74,25	5	2,419
42,40	70	4,188	87,09	10	2,076
46,00	5	3,863	88,90	10	2,036
52,75	100	3,376	97,60	5	1,864
57,15	80	3,124	104,40	5	1,750
60,35	15	2,959	115,50	10	1,595

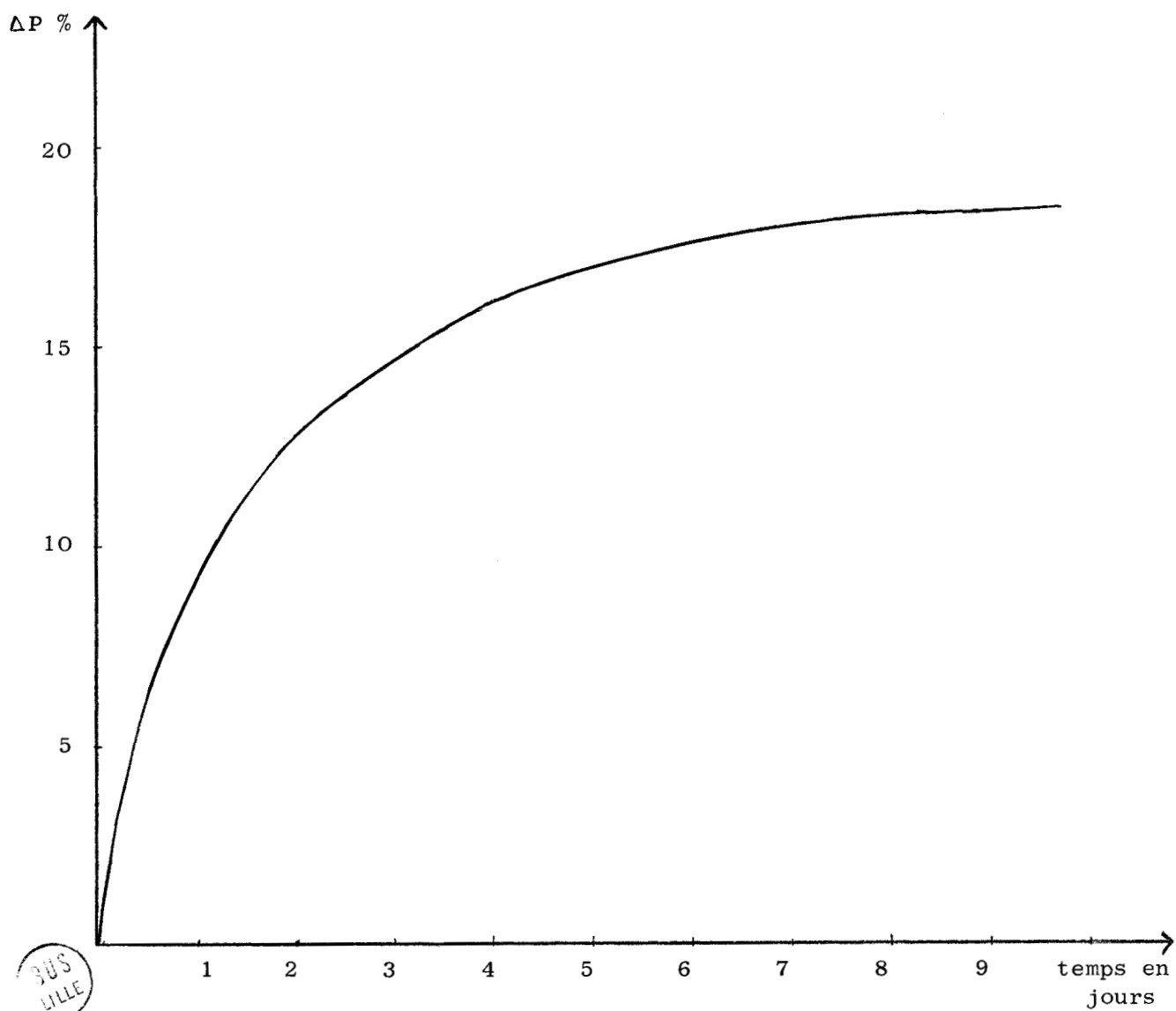


Figure 5.

Sulfuration  $H_2S - V_2O_5$  à température ambiante.

Il est différent de celui de l'hémipentoxyde de départ et de tout composé soufré ou oxydé de vanadium déjà signalé : nous sommes donc en présence d'un nouveau composé. Il est fréquent de déceler dans ce spectre les raies les plus intenses du soufre orthorhombique lorsque l'expérience est prolongée. Il faut donc admettre une adsorption de soufre par le composé formé, soufre qui est éliminé par extraction au sulfure de carbone. L'extracteur utilisé rappelle un Soxhlet simplifié ; il est représenté sur la figure (6). Le sulfure de carbone souillé de soufre est purifié par distillation.

Le produit lavé au sulfure de carbone est ensuite traité sous vide pendant quelques heures pour éliminer complètement le solvant. Bien que des essais aient montré que le produit ainsi purifié était peu sensible à l'oxygène, nous avons préféré conserver une couche de sulfure de carbone au-dessus du précipité pour éviter une éventuelle oxydation.

Les dosages avant, puis après extraction indiquent que le soufre a pratiquement disparu. Les raies du soufre ne figurent alors plus dans le spectre de diffraction X.

#### Analyses chimiques du composé.

Le taux de soufre, déterminé par gravimétrie de  $\text{BaSO}_4$  est au maximum de 0,5 %. La précision du dosage par cette méthode est dans ce cas très faible. La méthode au rhodizonate de sodium ne permet pas de lever cette incertitude.

Le dosage du vanadium par calcination donne 55,3 %.

Un dosage volumétrique du composé mis en solution permet de connaître le degré d'oxydation du vanadium. Des quantités connues de produit sont dissoutes dans l'acide sulfurique concentré. Pour effectuer les dosages, le mélange est dilué à l'eau distillée.

Les résultats suivants :	Vanadium IV	37,8 %
	Vanadium V	17,8 %

montrent que le rapport Vanadium IV / Vanadium V est très voisin de 2. Le vanadium total trouvé par cette méthode est en bon accord avec celui des dosages gravimétriques.

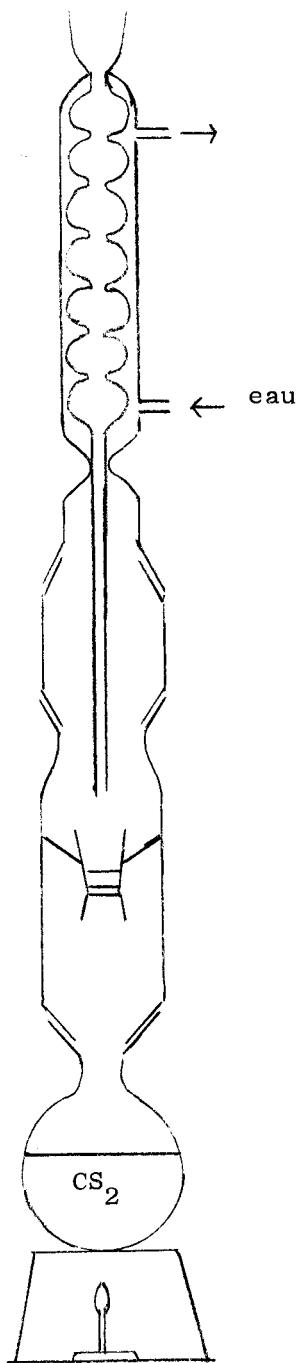


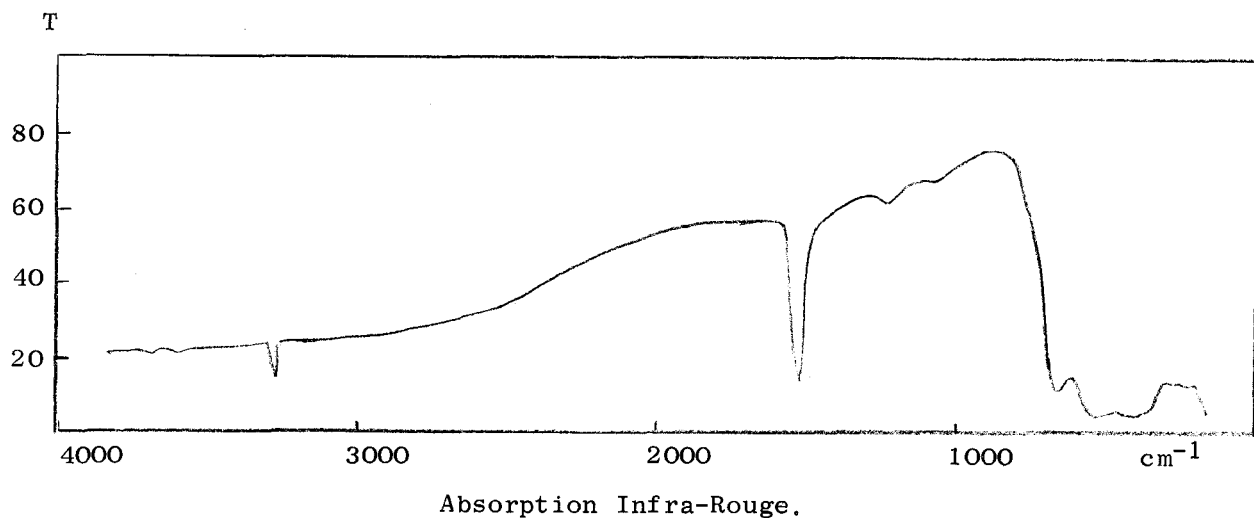
Figure 6

Extracteur au sulfure de carbone



Ceci montre l'action réductrice du sulfure d'hydrogène à basse température. La réduction s'accompagne en effet d'une libération de vapeur d'eau comme permet de le vérifier une colonne d'anhydride phosphorique placée après le tube laboratoire.

Une étude infra-rouge révèle qu'une partie de l'eau formée se fixe également sur le composé. Sur la courbe effectuée sur le produit pastillé avec du bromure de potassium ou en suspension dans une huile appropriée on relève la présence des bandes d'absorption à 3300 et 1620  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques de la molécule d'eau (figure 7).



La preuve étant donnée que le produit contenait de l'eau, nous avons essayé de la doser par la méthode de Karl FISCHER. Les essais se sont avérés négatifs, car le méthanol, solvant utilisé, n'est pas un déshydratant suffisamment énergique pour extraire l'eau, les clichés de poudre du produit récupéré après dosages restant identiques à ceux du produit de départ.

La méthode de préparation ne permet pas d'atteindre un hydrate supérieur : l'action du sulfure d'hydrogène rendu humide par passage à travers un saturateur à température ordinaire donne le même composé tant au point de vue analytique qu'au point de vue diffraction X.

Formule du composé.

L'ordre de grandeur de la masse d'eau résultant de la combustion du produit dans l'oxygène est 7,05 %.

Les dosages de l'eau par thermogravimétrie, ceux du vanadium par calcination en  $V_2O_5$  et par volumétrie permettent de donner au composé les formules  $V_{24}O_{54}H_4 \cdot 7 H_2O$  ou  $V_{24}O_{50}(OH)_4 \cdot 7 H_2O$ .

Une étude par résonance magnétique nucléaire confirme la présence d'eau moléculaire très libre, mais ne peut conclure quant à l'existence de groupements oxhydriles ou d'hydrogène.

Comme d'autre part la courbe de spectrographie Infra-Rouge ne présente pas les bandes d'absorption à 3700, 3500 et 3300  $cm^{-1}$ , caractéristiques des groupements OH, il nous semble préférable d'écrire ce composé  $V_{24}O_{54}H_4 \cdot 7 H_2O$ .

Les études entreprises ultérieurement et faisant l'objet du chapitre suivant sur l'oxydation, la réduction par l'hydrogène, la décomposition sous vide confirment cette formule.

Lors des premières études statiques à température constante, les résultats obtenus étaient différents suivant les temps de réaction. Il était nécessaire d'étudier la réaction du sulfure d'hydrogène sur l'hémipentoxyde de vanadium en fonction du temps de contact.

ETUDES STATIQUES A TEMPERATURE CONSTANTE.

1 - Températures de 50, 75 et 100°C.

Des essais sont effectués aux températures de 50, 75 et 100°C. Les courbes sont rassemblées sur la figure (8). Elles présentent la même allure générale, caractéristique d'une réaction solide-gaz.

Pour un même temps de réaction, l'augmentation de poids croît avec la température. L'accroissement final est de :

T°	50°C	75°C	100°C
$\Delta P$ %	21,5	24,5	26,5

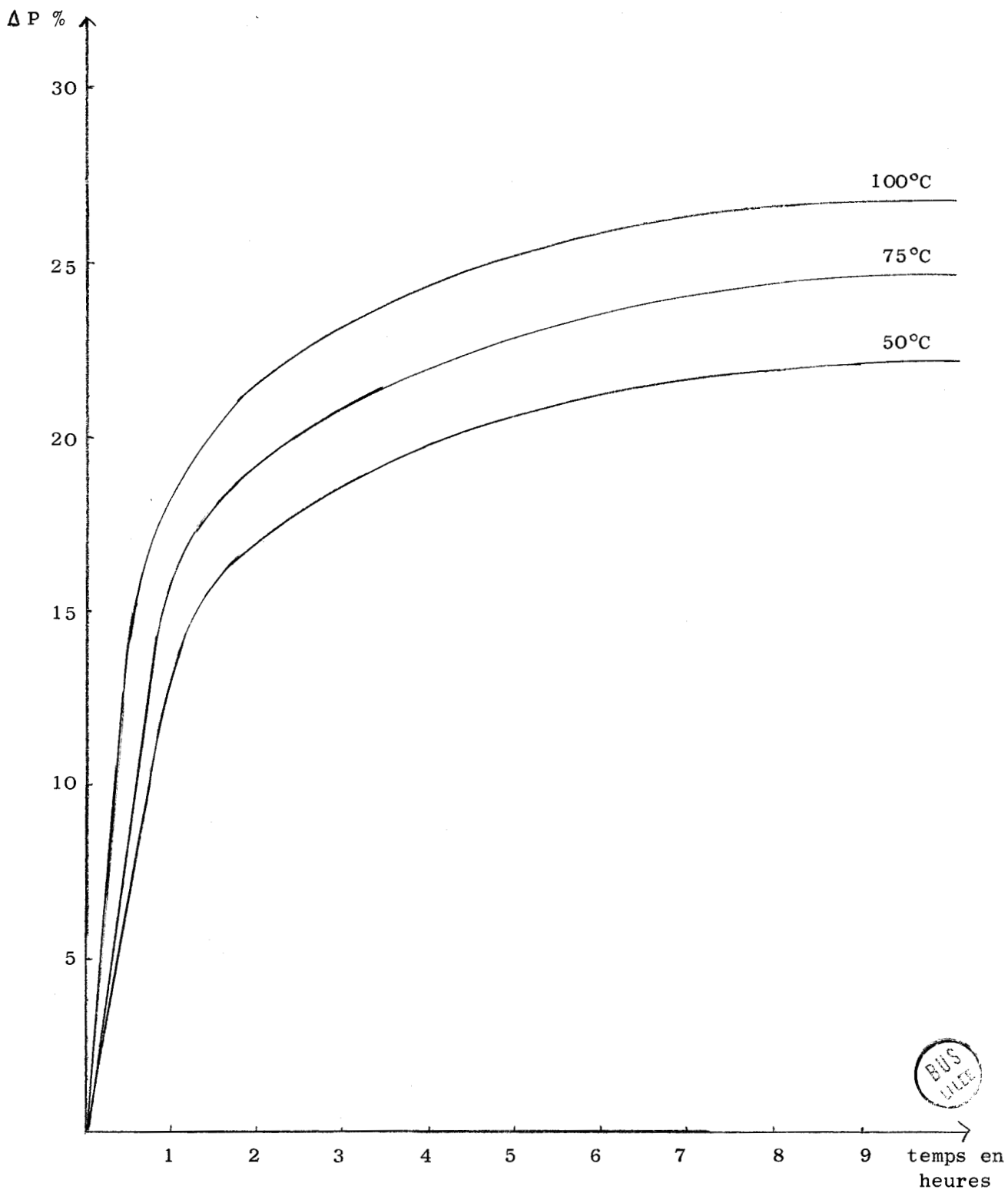


Figure 8

Sulfuration  $H_2S - V_2O_5$  à 50, 75 et 100°C.



L'examen des clichés de poudre effectués sur les composés préparés à 75 et 100°C ne permet de déceler que les principales raies du soufre orthorhombique. Ces composés sont donc amorphes aux rayons X. Par contre, le spectre de diffraction X du produit à 50°C est analogue à celui du composé obtenu à température ambiante.

L'analyse chimique de ces produits a été résumée dans le tableau ci-dessous.

T°	% V	% S	% O	Formule globale
50°C	45,5	18,5	36	$VS_{0,65}O_{2,52}$
75°C	44,2	22	33,8	$VS_{0,79}O_{2,44}$
100°C	43,5	23,5	33	$VS_{0,81}O_{2,40}$

L'oxygène est toujours calculé par différence, abstraction faite de la présence certaine d'hydrogène difficile à évaluer en %.

Tout le soufre n'étant pas ou très peu combiné au vanadium, on ne peut déduire des analyses la composition exacte des produits obtenus. La gain de poids augmente avec la température. Il semble dû à un dépôt de soufre sur le produit de réaction, ce qui explique la diminution du taux de vanadium. Les produits amorphes aux rayons X n'ont pas été étudiés plus profondément.

## 2 - Températures comprises entre 150 et 250°C.

Pour les températures de 150, 175, 200, 250°C les courbes sont rassemblées dans la figure (9).

Elles ont un aspect totalement différent de celui des précédentes. Elles présentent un maximum en début de réaction. Ce maximum a lieu pour des temps de réaction très courts qui diminuent quand la température augmente. Les produits obtenus aux maximums des gains de poids ne diffractent pas les rayons X.



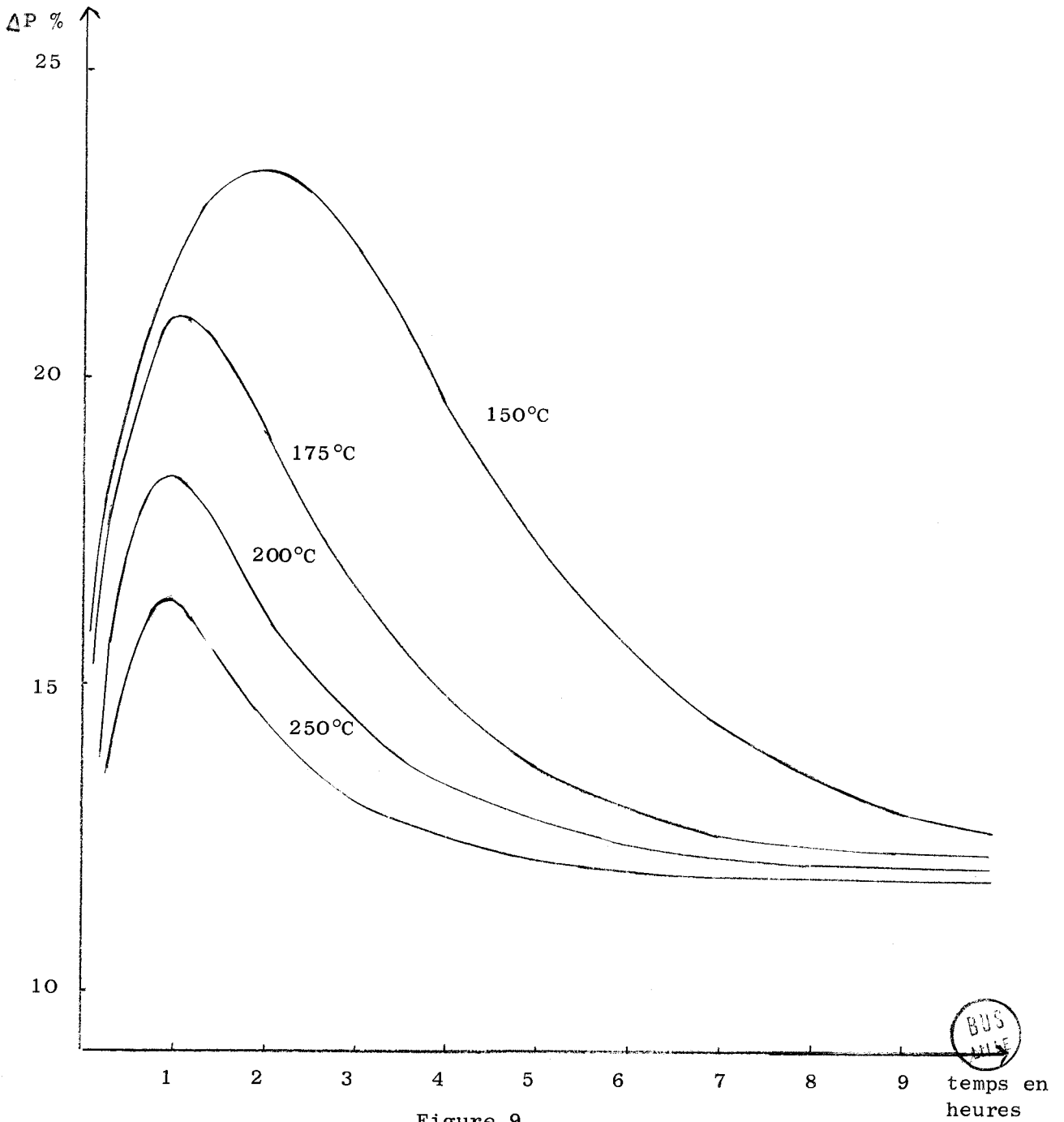


Figure 9  
 Sulfuration  $H_2S - V_2O_5$  à 150, 175, 200 et 250°C.



Leurs analyses chimiques effectuées sont résumées dans le tableau suivant :

	150°C	175°C	200°C	250°C
V	46	46,3	46,6	48
S	13	15	18	20
O	41	38,7	35,4	32

Ces résultats ne permettent pas d'établir une formule exacte, car il est difficile de connaître la nature de liaison du soufre dans ces combinaisons.

Les courbes tendent ensuite vers un même palier. Le tableau ci-dessous rassemble les augmentations de poids en %, par rapport à l'hémipentoxyde de départ, correspondant au palier de chacune de ces courbes.

T°C	150°C	175°C	200°C	250°C
%	12,4	12,1	12	11,8

Etude du composé au palier final : c'est une poudre noire. L'examen des clichés de poudre permet de déceler les raies les plus intenses du tétrasulfure de vanadium  $VS_4$ , préparé par TUDO par action du sulfure d'hydrogène sur le sulfate de vanadyle anhydre à 280°C (5, 22) et signalé par PEDERSEN (19). Ce tétrasulfure s'obtient également en portant le mélange  $V_2S_3 + 5 S$  à 280°C en tubes scellés sous vide pendant 48 heures.

Le spectre de diffraction X obtenu est identique à celui donné par TUDO (Tableau IV). Le gain de poids théorique lors du passage de l'hémipentoxyde au tétrasulfure de vanadium est de 96,6 %. Les gains expérimentaux

4 $\theta$	I/I <sub>0</sub>	d mes Å	4 $\theta$	I/I <sub>0</sub>	d mes Å
31,60	100	5,604	81,36	30	2,216
34,20	65	5,181	83,36	15	2,165
47,20	10	3,766	88,40	25	2,047
56,60	20	3,151	91,20	15	1,988
57,60	15	3,097	92,48	15	1,962
58,92	10	3,029	94,40	15	1,924
60,28	20	2,962	95,72	10	1,899
66,32	20	2,700	107,80	10	1,699
70,40	20	2,547	110,20	10	1,665
72,60	30	2,473	116,32	20	1,585
75,68	10	2,375	120,20	10	1,538

Tableau IV - Spectre de diffraction X du tétrasulfure de vanadium VS<sub>4</sub>

restent toujours éloignés de cette valeur. En effet, à trop basse température la réaction est extrêmement lente, le tétrasulfure VS<sub>4</sub> est mélangé avec des quantités plus ou moins importantes, selon la température, de composés oxygénés du vanadium amorphes aux rayons X. Ceci est prouvé par l'analyse des produits de réaction pour lesquels la somme % de V + % de S est différente de 100. Il faut donc admettre la présence d'oxygène résiduel.

Les résultats des analyses chimiques faites sur les composés obtenus aux différentes températures ont été groupés ci-dessous.

	150°C	175°C	200°C	250°C
V	54	50,2	49	43,1
S	15,8	25,8	28,7	47,6
O	30,2	24	22,3	9,3
composition globale	VS <sub>0,47</sub> O <sub>1,78</sub>	VS <sub>0,82</sub> O <sub>1,52</sub>	VS <sub>0,93</sub> O <sub>1,45</sub>	VS <sub>1,76</sub> O <sub>0,7</sub>

La composition théorique dans le tétrasulfure est de 71,4 % de S et de 28,6 % de V. L'écart observé ne peut s'expliquer que par la présence simultanée de tétrasulfure et d'un oxyde inférieur du vanadium amorphe aux rayons X.

En considérant que tout le soufre est sous forme tétrasulfure les résultats expérimentaux donnent un rendement maximum en  $VS_4$  pour la température de 280°C.

T° C	150°C	175°C	200°C	250°C	280° C
% de $VS_4$	22	36	41	66	76

De petites quantités d'hémipentoxyde de vanadium ont été soumises à l'action du sulfure d'hydrogène pendant des temps plus ou moins longs à 250°C. Ces essais n'ont jamais permis d'atteindre intégralement le tétrasulfure  $VS_4$ .

Evolution de  $VS_4$  dans l'oxygène : Connaissant la courbe d'oxydation du tétrasulfure de vanadium il a été possible de confirmer sa présence dans tous les produits préparés. La courbe thermogravimétrique de l'oxydation de  $VS_4$  est tracée dans la figure (10) pour un programme de chauffe de 80°C/heure.

Le terme final de l'oxydation à 500°C est l'oxyde  $V_2O_5$ . A 165°C, la molécule de tétrasulfure est scindée avec élimination instantanée de soufre dont une partie brûle en donnant  $SO_2$ . Un examen cristallographique indique que le produit bleu-noir obtenu n'est autre que le dioxyde de vanadium  $V_2O_4$ .

Cependant, la réaction n'est pas quantitative car, en présence d'oxygène, le gaz sulfureux formé réagit sur cet oxyde pour donner du sulfate de vanadyle décelable aux rayons X.

- entre 165° et 330°C,  $V_2O_4$  s'oxyde en hémipentoxyde  $V_2O_5$ . Le spectre de diffraction X du composé montre qu'il s'agit, en effet, d'un mélange

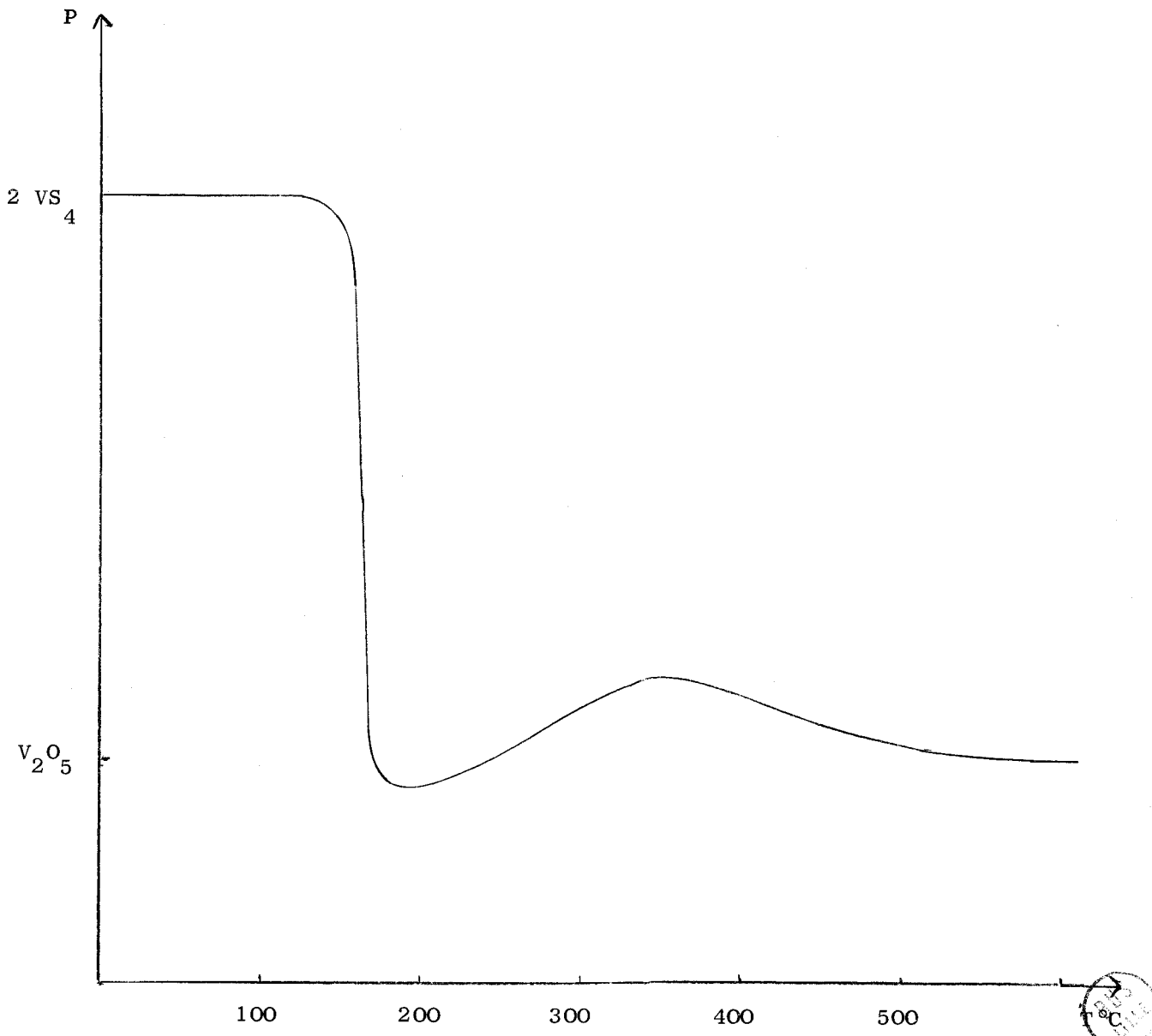


Figure 10

Oxydation de  $VS_4$

de  $V_2O_5$  et de  $VOSO_4$ . La formation du sulfate de vanadyle ne peut s'expliquer que par la grande réactivité du dioxyde formé.

- à partir de  $360^\circ C$  le sulfate de vanadyle se décompose en  $V_2O_5$ .

Les courbes thermopondérales des produits obtenus ont été rassemblées dans la figure (11). On remarque qu'elles peuvent toutes se déduire de la courbe d'oxydation de  $VS_4$ . Le terme final de la réaction est l'hémipentaoxyde  $V_2O_5$ .

Le dosage après combustion du soufre pour les composés obtenus à  $200$ ,  $250$  et  $280^\circ C$  donne des compositions voisines de celles du dioxyde  $V_2O_4$ , ce qui confirme l'examen des clichés de poudre.

La composition des produits peut se déduire des courbes d'oxydation par comparaison avec celle de  $VS_4$ .

	200°C	250°C	280°C
Composition après combustion de S	$VO_{1,99}$	$VO_{2,02}$	$VO_{2,02}$
Produit initial	40 % $VS_4$ 60 % $VO_{1,99}$	65 % $VS_4$ 35 % $VO_{2,03}$	75 % $VS_4$ 25 % $VO_{2,02}$

### 3 - Température entre 250 et $400^\circ C$ .

Les résultats expérimentaux montrent qu'à partir de  $290^\circ C$  la substitution de l'oxygène par le soufre est alors totale, puisque l'analyse révèle uniquement la présence de soufre et de vanadium.

Les analyses chimiques des produits obtenus dans l'intervalle de température  $290 - 380^\circ C$  ont été résumées dans le tableau suivant :

	300°C	330°C	350°C	380°C
% V	47,6	49	49,2	50,1
% S	52,4	51	50,8	49,9
Composition	$VS_{1,75}$	$VS_{1,66}$	$VS_{1,65}$	$VS_{1,60}$

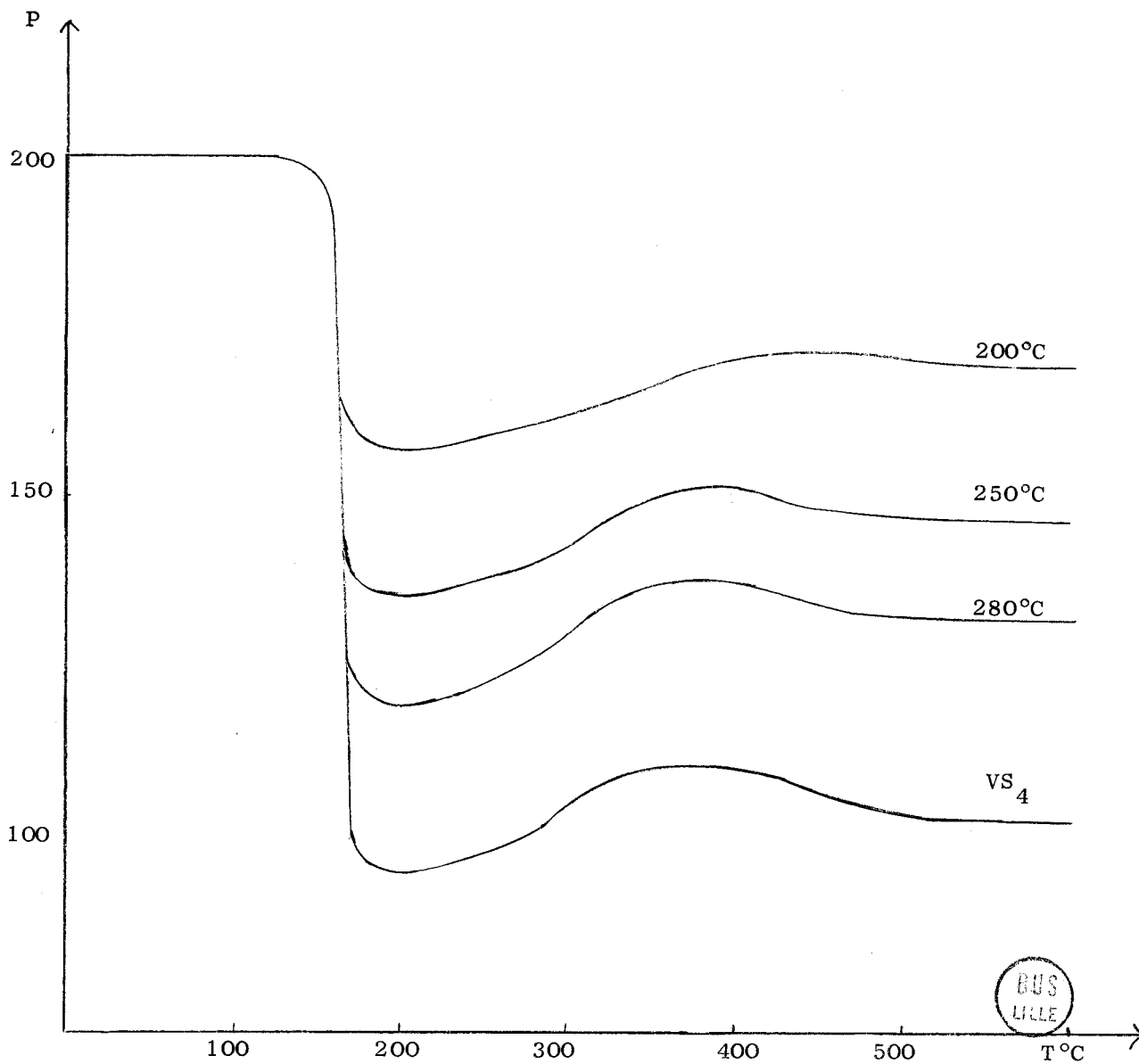


Figure 11

Oxydation de sulfures de vanadium obtenus à 200, 250 et 280°C.  
(courbes tracées pour 200 mg de produit de départ).

Lors du passage de l'hémipentoxyde de vanadium au sulfure  $V_3S_5$ , le gain de poids théorique 14,5 % est en accord avec celui déduit de l'expérience 14,8 %. Ces sulfures de vanadium sont des poudres noires, très fines dont la composition est identique ou très voisine de celle du sulfure  $V_3S_5$ . Cette phase a déjà été signalée par TUDO (5) et JELLINEK (23). Ses limites sont  $VS_{1,70}$  et  $VS_{1,62}$ . Ce sulfure est caractérisé par son spectre de diffraction X placé dans le tableau V.

Malgré les travaux de JELLINEK, les essais de mélanges en tubes scellés de  $V_2S_3$  et de S ont été négatifs.

4 $\theta$	I/I <sub>0</sub>	d mes. Å	4 $\theta$	I/I <sub>0</sub>	d mes. Å
31,09	75	5,695	90,45	60	2,003
34,90	5	5,077	96,40	5	1,886
56,75	5	3,143	108,65	5	1,687
62,69	20	2,851	111,88	25	1,642
70,46	100	2,545	117,38	10	1,571

Tableau V - Spectre de diffraction de la phase  $V_3S_5$

#### Oxydation des composés

L'oxydation de ces produits à la thermobalance suivant des programmes de chauffe de 100°C/heure est reproduite sur la courbe (12). Le terme final de l'oxydation est l'oxyde  $V_2O_5$ . A 180°C, le sulfure  $V_3S_5$  est détruit avec élimination instantanée du soufre qui brûle en partie en donnant  $SO_2$ . Le spectre de diffraction X du produit alors obtenu est celui du dioxyde  $V_2O_4$ . Comme pour le tétrasulfure  $VS_4$ , la réaction n'est pas quantitative, car le gaz sulfureux réagit sur cet oxyde en présence d'oxygène pour former du sulfate de vanadyle décelable aux rayons X. Jusque 330°C,  $V_2O_4$  se transforme en hémipentoxyde  $V_2O_5$  ce qui est prouvé par l'examen des clichés de poudre. A partir de 360°C, le sulfate de vanadyle se décompose en  $V_2O_5$ . Cette courbe d'oxydation



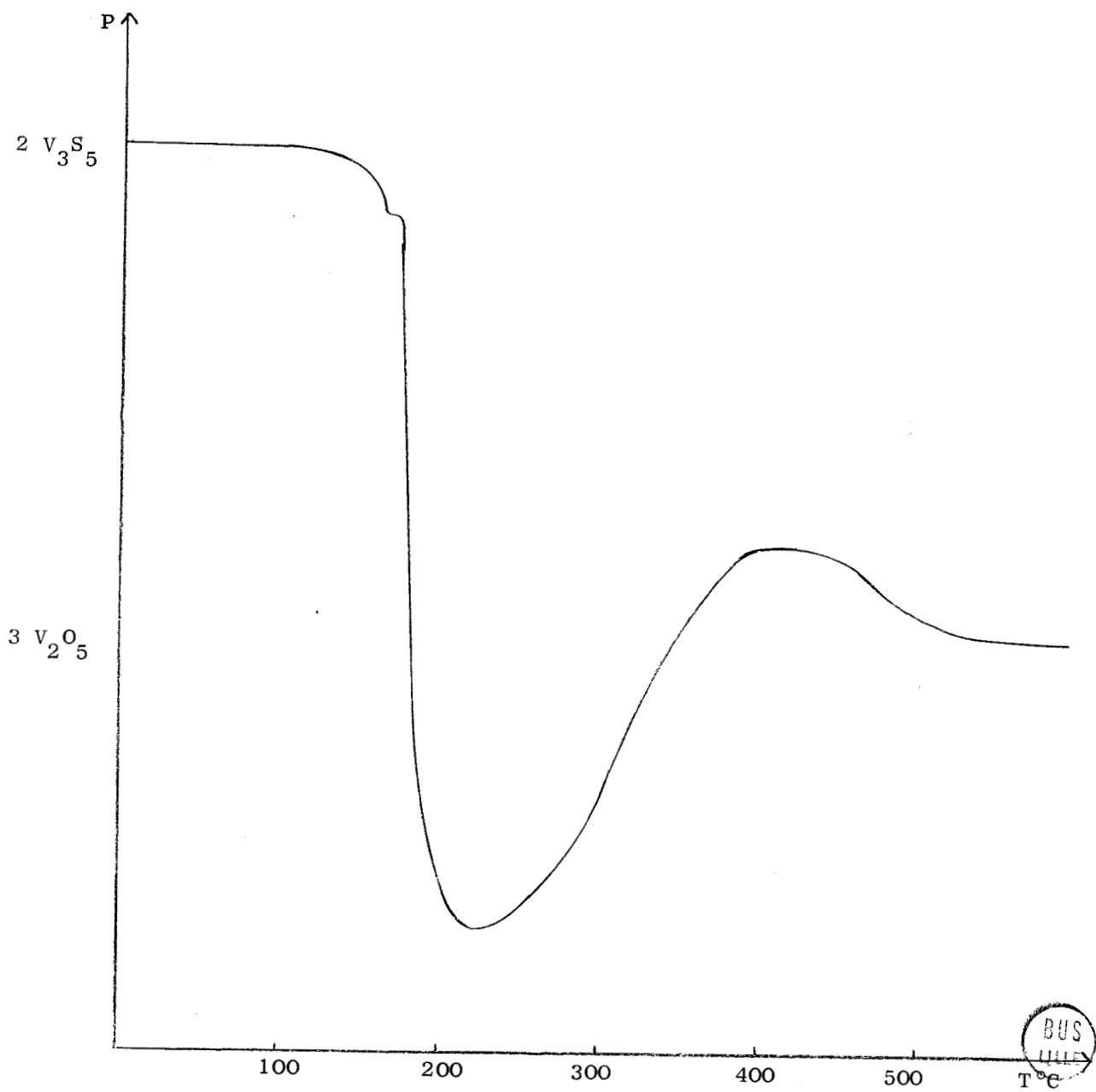


Figure 12. Oxydation de  $V_3S_5$ .



rappelle celle du tétrasulfure  $VS_4$ , mais dans ce cas la perte de soufre est moins brutale et il se forme moins de sulfate de vanadyle.

Pour les composés appartenant à cette phase et renfermant un excès de soufre par rapport à  $V_3S_5$ , cet excédent de soufre brûle à  $165^\circ C$  juste avant la décomposition de  $V_3S_5$ , ce qui explique le petit palier à  $170^\circ C$  sur les courbes d'oxydation de ces produits.

#### 4 - Températures supérieures à $400^\circ C$ .

A partir de  $410^\circ C$  l'examen des clichés de poudre des produits obtenus montre l'apparition de la phase sesquisulfure de vanadium  $V_2S_3$ , comme le confirment les analyses radiocristallographique et chimique.

$T^\circ C$	V	S	Composition
$410^\circ C$	49,9	50,1	$VS_{1,60}$
$420^\circ C$	50,1	49,9	$VS_{1,58}$

Ces composés entrent dans le domaine d'existence de la phase  $V_2S_3$ . Lors du passage de l'hémipentoxyde au sulfure  $VS_{1,60}$ , les gains théoriques et expérimentaux sont respectivement de 12,2 et 12,4 % par rapport au  $V_2O_5$  initial. Le taux de soufre diminue avec la température et atteint celui de la composition stoechiométrique pour un temps de réaction de 5 heures en opérant dans l'intervalle de température  $700 - 750^\circ C$ .

#### Oxydation de ces composés.

L'oxydation de ces produits est suivie par thermogravimétrie. Les courbes obtenues sont reportées sur la figure (13). La réaction débute par un gain de poids régulier à partir de  $135^\circ C$ . A  $310^\circ C$ , il se produit une combustion avec élimination de soufre dont une partie brûle en donnant  $SO_2$ . L'examen aux rayons X du produit bleu-noir révèle la présence de dioxyde de vanadium  $V_2O_4$  et de traces de sulfate de vanadyle. La formation de ce sulfate

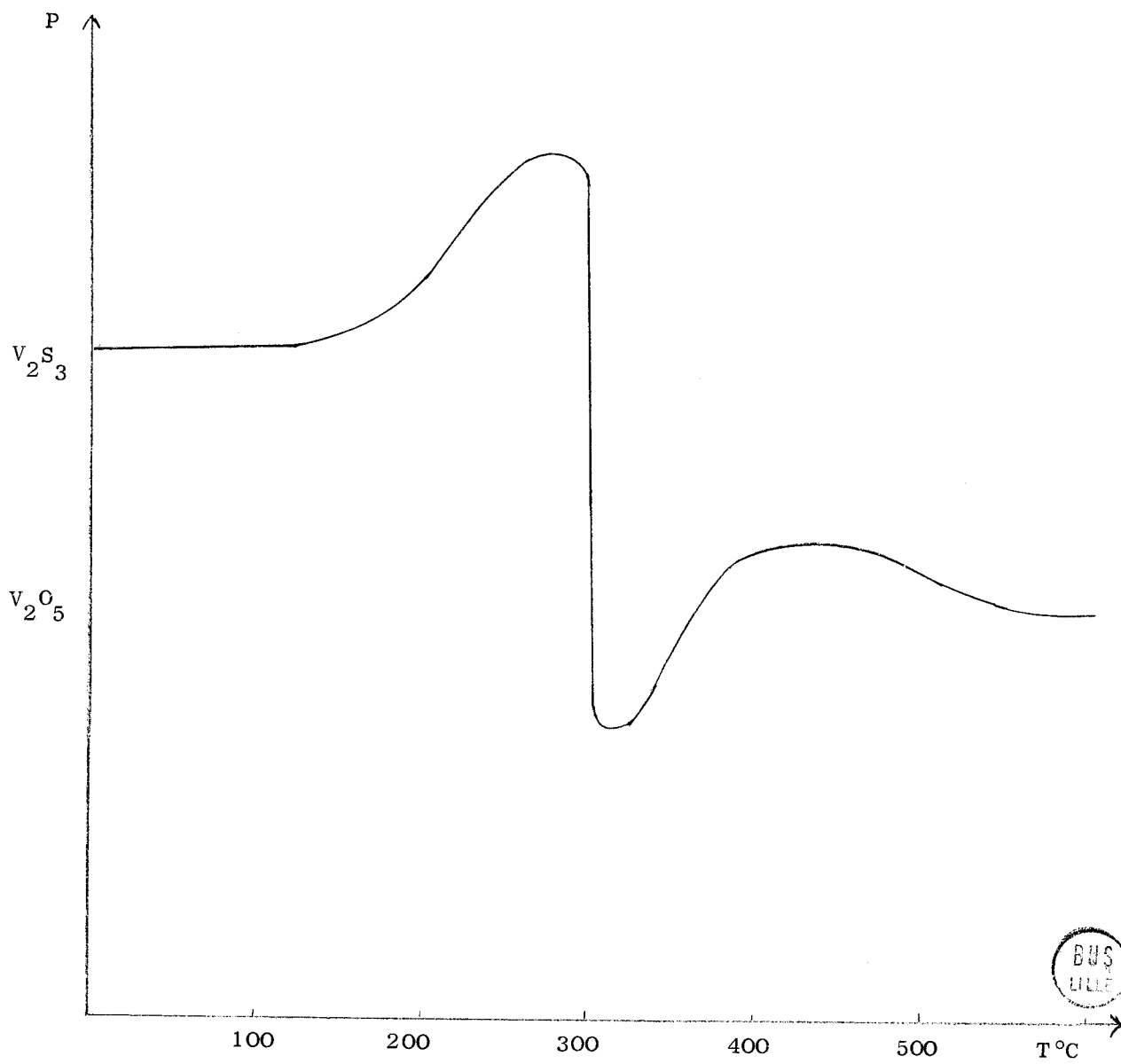


Figure 13 - Oxydation du sesquisulfure  $V_2S_3$ .

s'explique facilement comme pour l'oxydation des sulfures  $VS_4$  et  $V_3S_5$ , par la grande réactivité du dioxyde.

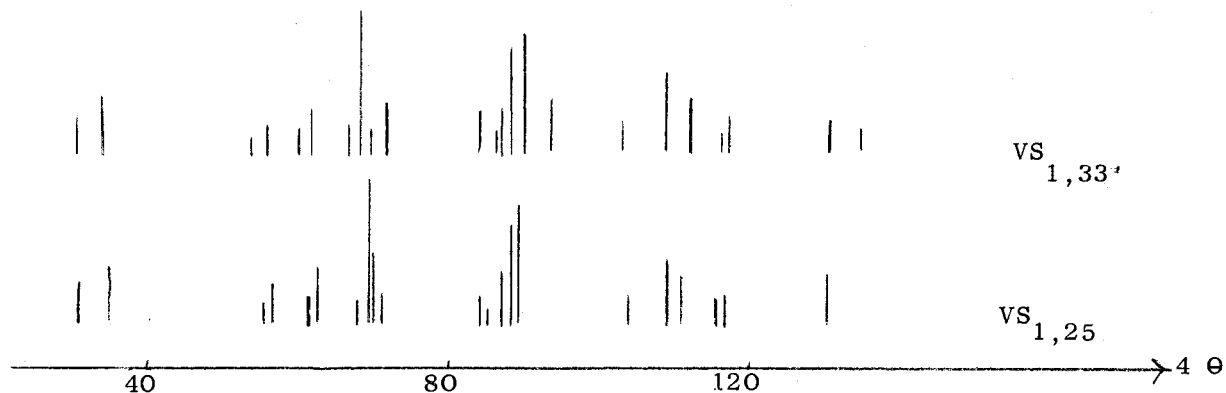
De 135 à 310°C, le spectre de diffraction X du sulfure de départ ne subit aucune modification, à part, un très faible déplacement des raies. TUDO a montré qu'il fallait attribuer le gain de poids à une fixation d'oxygène (26).

Les composés obtenus lors de la sulfuration par le sulfure d'hydrogène à partir de 380°C présentent la même courbe d'oxydation.

#### ACTION DU SULFURE D'HYDROGENE SUR LE METAVANADATE D'AMMONIUM.

Nous avons voulu suivre l'action du sulfure d'hydrogène sur un oxyde de vanadium formé dans le milieu réactionnel. Le métavanadate d'ammonium était tout indiqué, car sa décomposition thermique à l'abri de l'air conduit à des oxydes inférieurs du vanadium.

Avec  $NH_4VO_3$ , nous sommes arrivés aux mêmes résultats qu'avec  $V_2O_5$  pour les domaines de température 200 - 280°C et 300 - 380°C, c'est-à-dire la formation de  $VS_4$  et  $V_3S_5$  respectivement. A 420°C au lieu d'arriver à la phase du sesquisulfure, la réaction aboutit à un sulfure de vanadium dont le spectre de diffraction X est identique à celui de  $V_4S_5$  donné par TUDO lors de la réduction de  $V_2S_3$  par l'hydrogène. En réalité une phase plus riche en soufre  $V_3S_4$  est parfois décelée par un examen détaillé des clichés de poudre. Si les intensités des raies ne sont pratiquement pas perturbées, par contre, elles subissent un léger déplacement non négligeable. La précision du dosage du soufre ne permet pas de préciser le domaine d'existence de ces 2 phases. Le tableau VI récapitule le spectre de diffraction X de  $V_4S_5$  et le schéma ci-dessous reproduit en position et en intensité les spectres des composés  $V_3S_4$  et  $V_4S_5$ .



$4 \theta$	$I/I_0$	$d$ mes Å	$4 \theta$	$I/I_0$	$d$ mes Å
30,60	30	5,786	84,36	40	2,141
34,20	40	5,181	86,40	15	2,092
54,64	15	3,261	86,88	35	2,081
56,00	25	3,184	88,48	75	2,045
60,80	20	2,938	89,80	85	2,017
62,00	40	2,882	94,52	30	1,922
67,60	20	2,650	103,60	20	1,763
69,28	100	2,587	109,00	50	1,682
70,00	20	2,562	111,00	35	1,654
71,60	20	2,506	116,32	15	1,585
83,40	20	2,164			

Tableau VI - Spectre de la phase  $V_4S_5$

BILAN.

Les données fournies par les études statiques lors de la sulfuration de l'hémipentoxyde de vanadium permettent de tracer une courbe (14) représentant le gain de poids à l'équilibre en fonction de la température.

Les étapes importantes sont les suivantes :

- Formation à température ambiante d'un produit de réduction sur lequel du soufre se dépose jusque 100°C.
- Dégradation du composé à partir de 100°C qui s'accompagne d'une diminution du gain de poids.
- Apparition du tétrasulfure entre 150 et 280°C ce qui confirme l'accroissement de poids. L'augmentation due à la formation de  $VS_4$  est limitée par

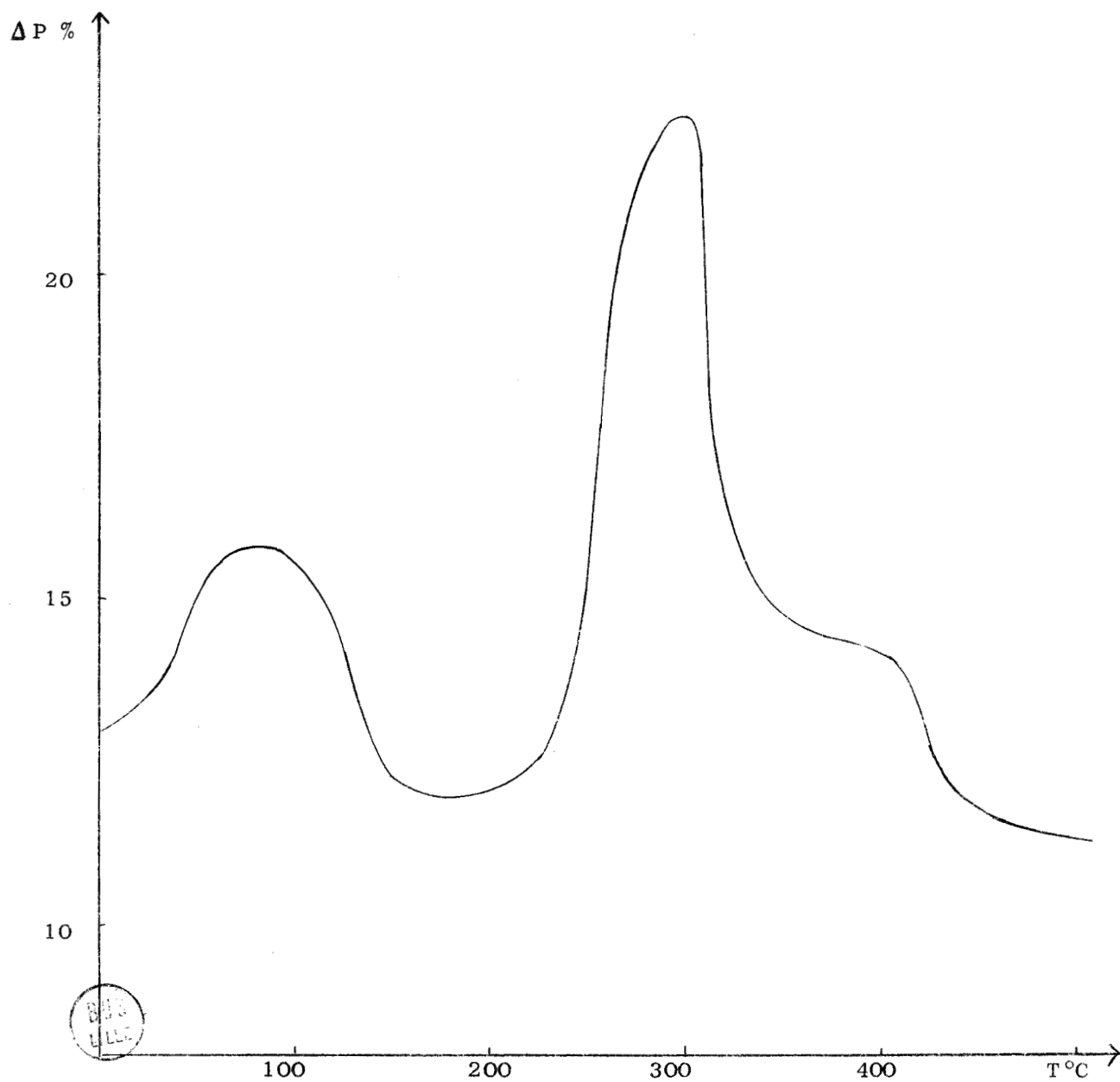


Figure 14 - Sulfuration  $\text{H}_2\text{S} - \text{V}_2\text{O}_5$  . Courbe point par point à l'équilibre.

sa vitesse de formation, elle est ensuite plus marquée par la sulfuration totale de  $V_2O_5$ .

- La réaction continue par la substitution complète de l'oxygène par le soufre. A  $300^\circ C$  une phase riche en soufre  $V_3S_5$  prend naissance et on arrive au sesquisulfure.

Ainsi l'étude systématique de l'action du sulfure d'hydrogène sur l'hémipentoxyde de vanadium a montré que le passage au sesquisulfure, terme de la réaction, était complexe.  $H_2S$  joue deux rôles :

- un rôle réducteur à basse température qui explique la formation d'un nouveau composé contenant du vanadium aux degrés 4 et 5.

- un rôle sulfurant à plus haute température qui confirme l'existence de phases sulfurées obtenues selon d'autres procédés.

En dehors de l'intérêt que présente la connaissance du mécanisme permettant de passer de  $V_2O_5$  à  $V_2S_3$ , l'action du sulfure d'hydrogène sur l'hémipentoxyde de vanadium apporte un autre fait nouveau : c'est le composé formé à la température ordinaire et dont nous avons indiqué la formule.

Le chapitre suivant porte sur l'étude de ce composé.





CHAPITRE III

SUR L'ETUDE DU COMPOSE  $V_{24}O_{54}H_4 \cdot 7H_2O$

SON OXYDATION

SA REDUCTION PAR L'HYDROGENE

SON COMPORTEMENT SOUS VIDE

Puisqu'au cours de notre travail, nous rencontrerons des oxydes de vanadium, il est bon de rappeler certaines données sur ces oxydes.

L'existence de l'hémipentoxyde  $V_2O_5$ , qui cristallise dans le système orthorhombique, est admise par tous.

Le composé  $V_9O_{21}$  a été préparé par TUDO et TRIDOT (1), par chauffage pendant 8 jours à  $600^\circ\text{C}$  de mélanges  $V_2O_3$  et  $V_2O_5$ . Il présente l'aspect de paillettes bleues, brillantes. THOMAS, TUDO et TRIDOT (2) lui attribuent une symétrie monoclinique.

La phase  $V_6O_{13}$  a été préparée par AEBI (27) par chauffage en tubes scellés sous vide du mélange  $V_2O_5$  et  $V_2O_3$  à  $600^\circ\text{C}$ , puis à  $900^\circ\text{C}$  et par TUDO (5) lors de la décomposition sous vide du sulfate de vanadyle. C'est un produit bleu vert, cristallisant dans le système monoclinique et de domaine d'existence compris entre  $VO_{2,08}$  et  $VO_{2,22}$ .

Le dioxyde  $VO_2$  ou mieux  $V_2O_4$  a aussi une existence certaine, bien que son domaine soit très étroit. Il est préparé par action de  $SO_2$  sur l'hémipentoxyde chauffé à  $600^\circ\text{C}$ . ANDERSON lui attribue une symétrie monoclinique.

Les phases  $V_xO_{2x-1}$  où x peut prendre les valeurs 3, 4, 5, 6, 7 et 8 ont été signalées par ANDERSON (28). Elles ne sont stables qu'au-dessus de  $700^\circ\text{C}$ , mais il est possible de les conserver par trempe.

Le sesquioxyde de vanadium  $V_2O_3$  possède une structure hexagonale rhomboédrique du type corindon. Il s'obtient facilement par réduction à l'hydrogène vers  $800^\circ\text{C}$  d'un oxyde plus riche.

Le produit de réduction isolé à température ambiante lors de l'action du sulfure d'hydrogène sur l'hémipentoxyde de vanadium étant un composé nouveau, non encore signalé, il était intéressant de connaître en fonction de la température son comportement sous oxygène, hydrogène et sous vide.

OXYDATION.

La figure (15) représente la courbe thermopondérale de l'oxydation du composé par l'oxygène sec pour une vitesse de chauffe de 80°C/heure. Le terme final de l'oxydation est l'hémipentoxyde  $V_2O_5$

$$\% V = 56 \quad \% O = 44 \text{ (calculé par différence)}$$

Les pertes de poids expérimentale et théorique sont respectivement de 1,41 et 1,40 %.

La courbe est caractérisée par une brusque perte de poids à partir de 100°C. Le composé se dégrade avec élimination d'eau. La perte de poids est maximum à 180°C. Le composé alors obtenu fixe de l'oxygène pour aboutir à l'hémipentoxyde  $V_2O_5$  vers 450°C.

La courbe d'oxydation du produit avant élimination du soufre par le sulfure de carbone est identique, la perte de poids étant plus importante. Il faut noter cependant un départ de soufre qui brûle en donnant  $SO_2$ .

ETUDE DU PRODUIT ISOLE A 180°C.

Après dégradation du composé, la réaction conduit vers 180°C à une poudre noire, très pulvérulente, caractérisée par son spectre de diffraction X dont le dépouillement du cliché de poudre est résumé dans le tableau VII.

L'analyse chimique indique l'absence de soufre et la présence de vanadium dont le pourcentage total est déterminé par calcination.

$$\% S = 0 \quad \% V = 58,5$$

Les dosages volumétriques permettent de montrer que le vanadium existe aux degrés d'oxydation 4 et 5 dans les proportions suivantes :

$$\begin{array}{l} V^{IV} \quad 39 - 39,4 \% \\ V^V \quad 20 - 19,6 \% \end{array}$$

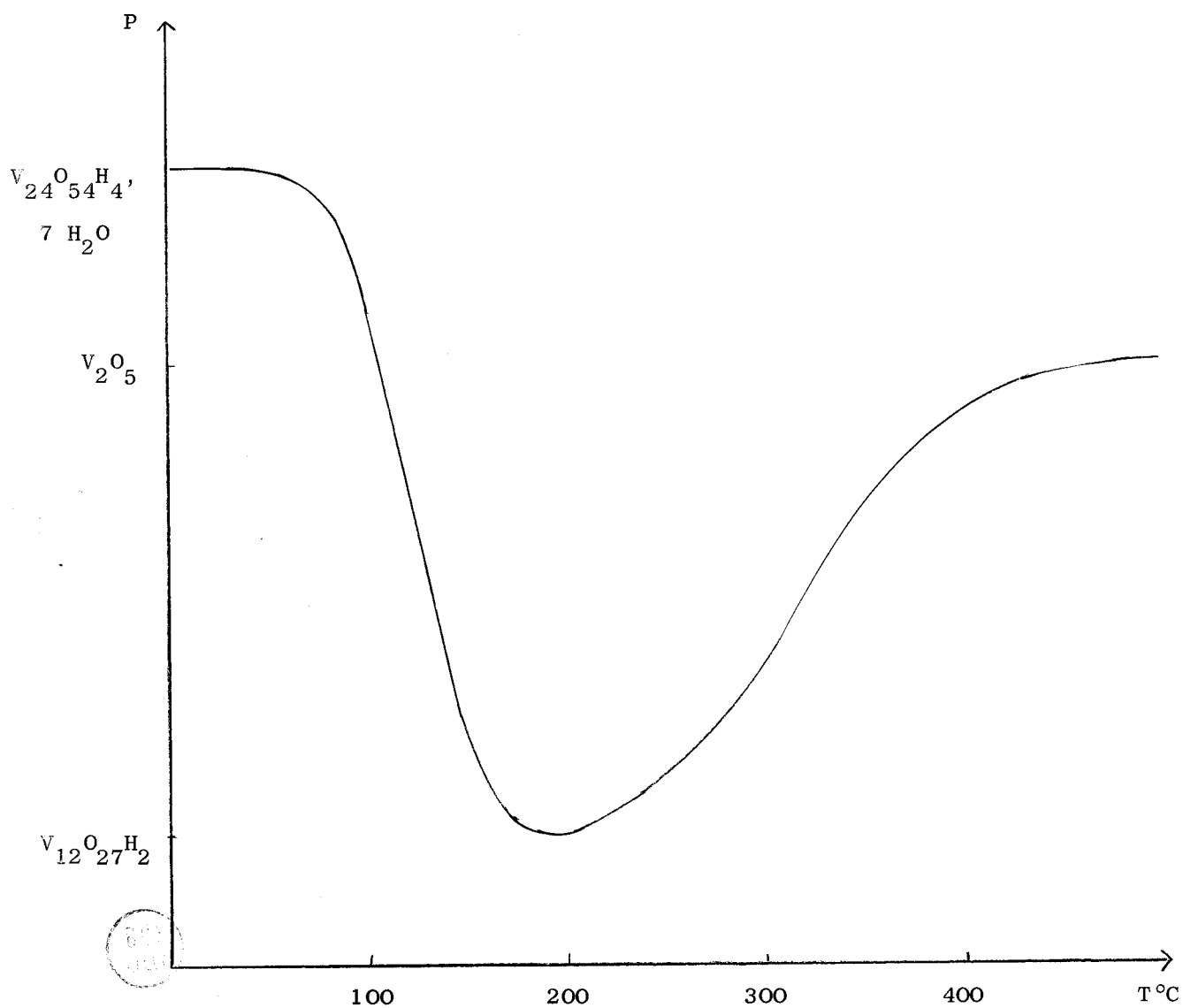


Figure 15.

Oxydation de  $V_{24}O_{54}H_4 \cdot 7H_2O$ .

4 $\theta$	I/I <sub>0</sub>	d mes Å	4 $\theta$	I/I <sub>0</sub>	d mes Å
21,07	15	8,398	70,82	20	2,532
27,33	20	6,474	78,25	5	2,300
40,35	50	4,397	81,72	10	2,206
42,68	90	4,160	85,05	10	2,121
48,15	10	3,690	87,75	10	2,061
51,46	5	3,459	90,67	10	1,990
55,65	100	3,203	95,88	5	1,896
68,00	5	2,634	111,38	25	1,669
69,00	10	2,697	117,24	25	1,572

Tableau VII - Spectre de diffraction X de  $V_{12}O_{27}H_2$

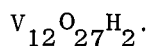
Le dosage du vanadium total ainsi calculé par volumétrie est voisin de 59 %, valeur qui demeure en bon accord avec celle du dosage gravimétrique. Le rapport  $V^{IV}/V^V$  est très proche de deux.



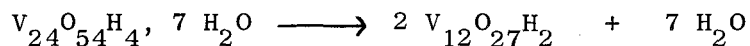
Pour atteindre la formule de ce composé nous avons suivi l'oxydation par thermogravimétrie. Comme il fallait s'y attendre, elle conduit à l'hémipentoxyde  $V_2O_5$ . Le gain de poids est pratiquement de 4,2 %. Mais un fait important est à noter : si on fait passer le courant d'oxygène séché sur un desséchant ( $CaCl_2 + P_2O_5$ ) placé après le tube, on constate un gain de poids de ce dernier. Ceci s'explique par une libération d'eau. Le gain de poids du desséchant est de 1,75 g pour 100 g de départ. Ce résultat est confirmé par une microanalyse effectuée par le C.N.R.S. : la combustion du produit dans l'oxygène donne une masse d'eau de 1,7 g pour 100 g du composé de départ.

Le dépouillement des courbes enregistrées au spectrographe Infra-Rouge n'indique pas la présence des bandes d'absorption à 3300 et 1620  $cm^{-1}$  caractéristiques de la molécule d'eau, ni celle des groupements OH. La résonance magnétique nucléaire ne permet pas de conclure à la présence d'hydrogène ou de groupements oxhydriles.

Ces résultats permettent de donner au composé obtenu la formule



La dégradation sous oxygène vers 180°C peut donc s'écrire :



la perte théorique de 5,68 % étant en bon accord avec celle déterminée expérimentalement.

#### AUTRES PREPARATIONS DE $V_{12}O_{27}H_2$ .

La préparation du composé  $V_{12}O_{27}H_2$  s'effectuant à partir de  $V_{24}O_{54}H_4$ , 7  $H_2O$ , résultat de l'action du sulfure d'hydrogène sur l'hémipentoxyde de vanadium à température ordinaire, s'est avérée peu pratique, car la réaction de départ est longue. Il était donc intéressant de chercher d'autres méthodes de préparation.

Pour cela il a été fait appel aux propriétés réductrices de la vapeur de soufre. Les expériences ont été menées dans un appareillage mis au point par TUDO (29), qui est représenté dans la figure (16).

Après introduction de la nacelle et mise sous vide pendant une demi-heure, le tube isolé de la pompe à vide est placé dans le four porté à la température voulue. Le soufre est alors chauffé jusqu'à apparition de vapeurs. L'expérience terminée, le chauffe-ballon est retiré et le tube sorti du four. Après un refroidissement complet la nacelle est enlevée.

Avant leur introduction dans l'appareil, l'hémipentoxyde est calciné à 600°C et le soufre en fleur utilisé est séché à l'étuve à 85°C.

En opérant à 200°C pendant 5 heures le produit obtenu est une poudre noire. Son spectre de diffraction X et son analyse l'identifient au composé  $V_{12}O_{27}H_2$  issu de la dégradation thermique sous oxygène de  $V_{24}O_{54}H_4$ , 7  $H_2O$ . La présence d'hydrogène ne peut s'expliquer que par l'existence de traces d'eau dans les produits de départ pourtant séchés. Des dosages de l'eau par la méthode de Karl FISCHER ont donné en effet :

$$\begin{aligned} \% H_2O \text{ dans } V_2O_5 &= 3 \\ \% H_2O \text{ dans S} &= 3 \end{aligned}$$

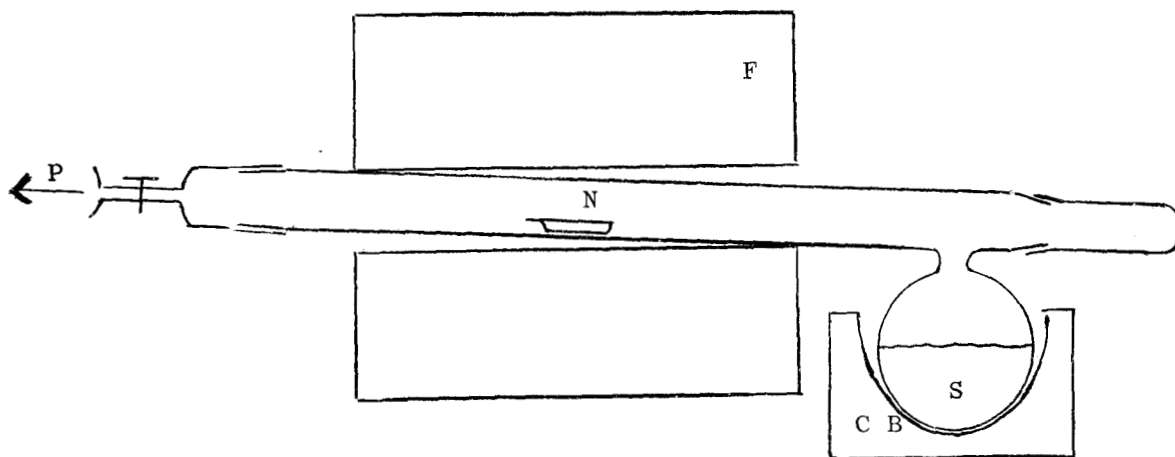
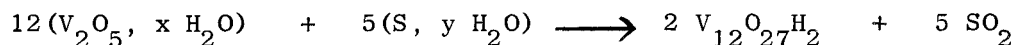


Figure 16 - Appareillage pour la réduction par les vapeurs de soufre.

- P : pompe à palettes
- F : four
- N : nacelle
- C B : Chauffe-ballon



La réaction peut s'écrire :



Les calculs suivants montrent que les produits de départ renferment suffisamment d'eau pour conduire au composé final.

$$\frac{x \cdot 18 \cdot 100}{182 + 18 x} = 3 \quad x = 0,3$$

$$\frac{y \cdot 18 \cdot 100}{32 + 18 y} = 3 \quad y = 0,05$$

On fait réagir  $(12 x + 5 y)$  moles d'eau, soit 3,8 moles d'eau, ce qui est suffisant pour expliquer la présence de l'hydrogène dans le produit obtenu.

Pour compléter ces résultats, une étude du système  $V_2O_5 - S$  a été entreprise. Elle a consisté à porter des mélanges  $V_2O_5 + S$ , de composition différente (rapport  $V_2O_5/S$  compris entre 12 et 1), en tubes de silice scellés sous vide, à diverses températures. Dans le domaine de température 150 - 250°C les résultats de l'analyse radiocristallographique sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

$V_2O_5/S$	12	8	6	4	3	12/5	2	1
150°C								
250°C	$V_2O_5$	$V_2O_5$	$I + V_2O_5$	I	I	I	$I + S$	$I + S$

I représentant la phase  $V_{12}O_{27}H_2$

Les analyses radiocristallographiques montrent que la phase  $V_{12}O_{27}H_2$  apparaît pure aux rayons X pour des compositions  $V_2O_5/S$  comprises entre 4 et 12/5 et pour des pourcentages de vanadium total compris entre 58,5 et 58,8 %.



Soumis pendant 7 jours à des températures plus élevées, les mélanges  $V_2O_5 + S$  ont abouti, comme il fallait s'y attendre, à une série d'oxydes de vanadium. Les phases obtenues, identifiées par examens des clichés de poudre sont mentionnées ci-dessous pour les deux températures de 600 et 700°C.

	600°C	700°C
12 $V_2O_5 - 1 S$	$V_2O_5$	$V_2O_5$
8 $V_2O_5 - 1 S$	$V_2O_5 + V_6O_{13}$	$V_2O_5 + V_6O_{13}$
6 $V_2O_5 - 1 S$	$V_6O_{13}$	$V_6O_{13}$
4 $V_2O_5 - 1 S$		
3 $V_2O_5 - 1 S$	$V_6O_{13} + VO_2$	$V_6O_{13} + VO_2$
12 $V_2O_5 - 5 S$	$VO_2$	$VO_2$
2 $V_2O_5 - 1 S$		
3 $V_2O_5 - 2 S$	$V_3O_5$	$V_3O_5$

Les spectres de diffraction X des composés  $V_6O_{13}$ ,  $V_3O_5$  et  $V_2O_4$  sont rassemblés respectivement dans les tableaux VIII, IX et X.

Tableau VIII.

4 $\theta$	I/I <sub>o</sub>	d mes Å	4 $\theta$	I/I <sub>o</sub>	d mes Å
30,20	30	5,862	80,48	5	2,239
35,48	35	4,993	91,20	60	1,988
50,80	100	3,504	99,00	60	1,840
53,80	70	3,312	110,80	5	1,657
56,00	10	3,184	114,40	30	1,609
63,00	50	2,962	118,00	15	1,564
67,00	60	2,673	119,80	25	1,543
72,20	15	2,486	123,00	10	1,507
73,88	10	2,431	132,00	10	1,414
77,00	10	2,337	135	20	1,351

4 $\theta$	I/I <sub>o</sub>	d mes Å	4 $\theta$	I/I <sub>o</sub>	d mes Å
38,22	50	4,64	74,33	50	2,417
42,78	30	4,15	77,70	10	2,316
54,16	100	3,29	81,44	60	2,214
55,01	30	3,24	81,70	50	2,208
62,50	100	2,86	86,50	50	2,090
68,13	100	2,63	90,75	45	1,997
71,48	50	2,51	91,33	10	1,985
73,05	10	2,458	105,16	60	4,739

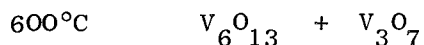
Tableau IX - Spectre de diffraction X de V<sub>3</sub>O<sub>5</sub>.

4 $\theta$	I/I <sub>o</sub>	d mes Å	4 $\theta$	I/I <sub>o</sub>	d mes Å
53,80	30	3,311	110,80	20	1,657
55,68	100	3,200	111,00	30	1,656
66,80	30	2,680	113,80	15	1,617
74,00	60	2,427	115,00	30	1,601
79,40	40	2,268	121,00	10	1,529
84,48	50	2,137	129,48	10	1,438
89,28	10	2,028	130,00	10	1,434
96,88	10	1,863	141,00	15	1,362
105,88	10	1,728	144,00	10	1,310

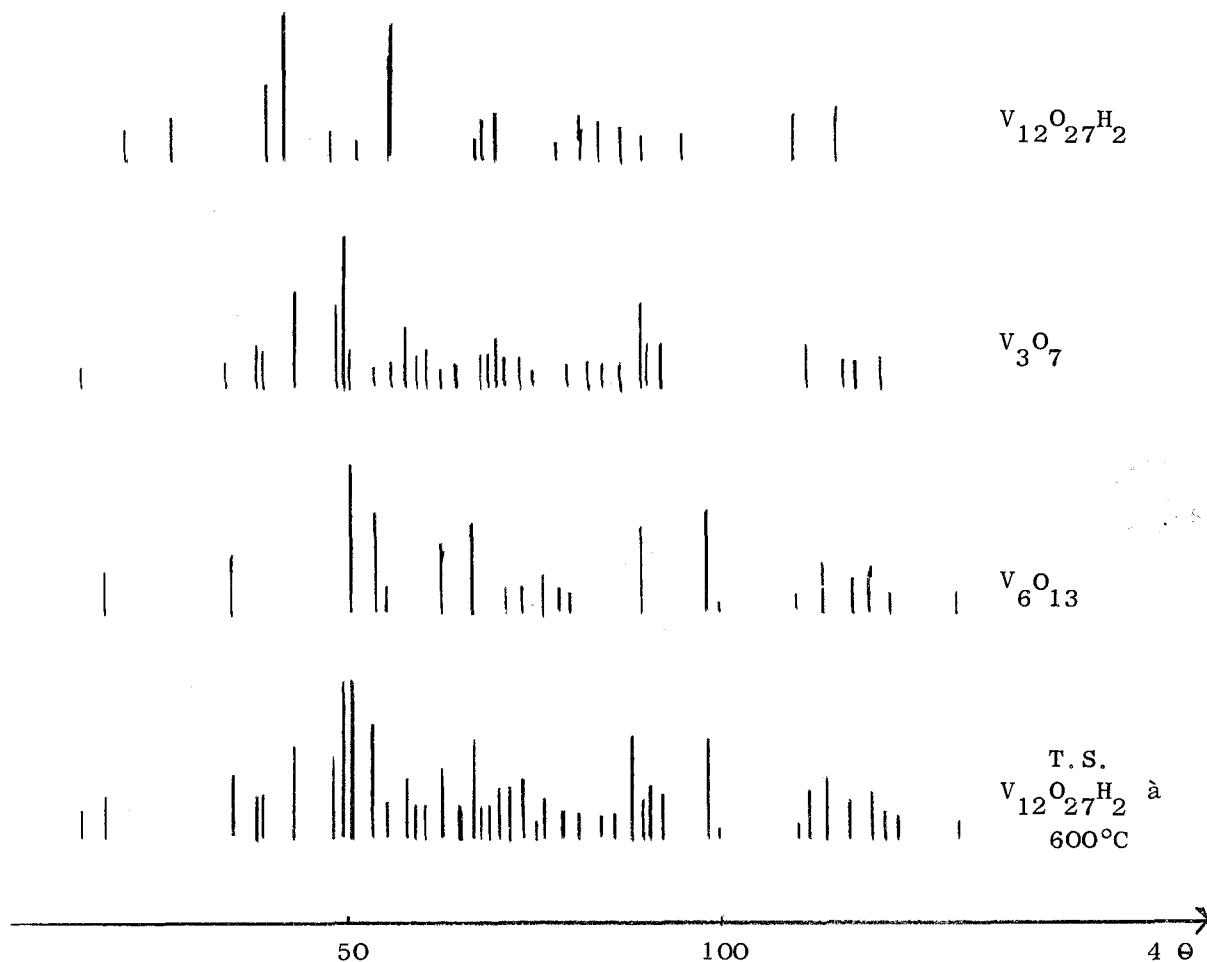
Tableau X - Spectre de diffraction du dioxyde de vanadium V<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

EVOLUTION SOUS VIDE DE  $V_{12}O_{27}H_2$ .

Ce composé porté, pendant 8 jours en tubes scellés sous vide conduit aux phases suivantes pour les 2 températures de 600 et 750°C.



Ces produits ont perdu leur teinte noire pour prendre un aspect bleu noir, brillant. Ce schéma ci-dessous reproduit en intensité et en position les diagrammes de diffraction X superposés des composés  $V_{12}O_{27}H_2$ ,  $V_6O_{13}$ ,  $V_3O_7$  et celui obtenu à 600° en tube scellé.



Le dépouillement du cliché de poudre de la phase  $V_3O_7$  est résumé dans le tableau XI.

4 $\theta$	I/I <sub>0</sub>	d mes Å	4 $\theta$	I/I <sub>0</sub>	d mes Å
15,68	10	11,25	69,64	10	2,60
34,48	5	5,49	70,04	25	2,56
38,48	20	4,61	71,64	10	2,50
39,12	25	4,53	72,88	15	2,46
43,26	60	4,106	75,24	5	2,38
48,64	55	3,656	80,00	5	2,25
49,60	100	3,587	82,48	10	2,18
50,56	25	3,52	84,44	5	2,14
54,40	10	3,27	86,36	5	2,09
56,56	10	3,15	97,92	50	1,859
58,36	40	3,056	99,80	25	1,826
59,12	20	3,02	100,12	15	1,82
60,40	20	2,95	102,20	15	1,78
62,32	15	2,87	111,80	15	1,64
62,80	15	2,84	117,04	10	1,57
65,44	10	2,73	117,64	10	1,56
68,20	10	2,63	121,92	10	1,52

Tableau XI - Spectre de diffraction X de  $V_3O_7$ .

Sous vide dynamique : La dégradation de ce composé a été suivie à la thermobalance UGINE - EYRAUD, sous un vide entretenu de  $10^{-2}$  mm de mercure pour un programme de chauffage de  $100^\circ\text{C}/\text{heure}$ . (figure 17).

La réaction débute dès  $500^\circ\text{C}$  et se termine vers  $650^\circ\text{C}$ . Elle s'effectue en deux étapes.

Le composé obtenu à  $550^\circ\text{C}$  est bleu vert. Son analyse donne un % de vanadium = 59,2. C'est un composé oxydé du vanadium auquel le dosage attribue

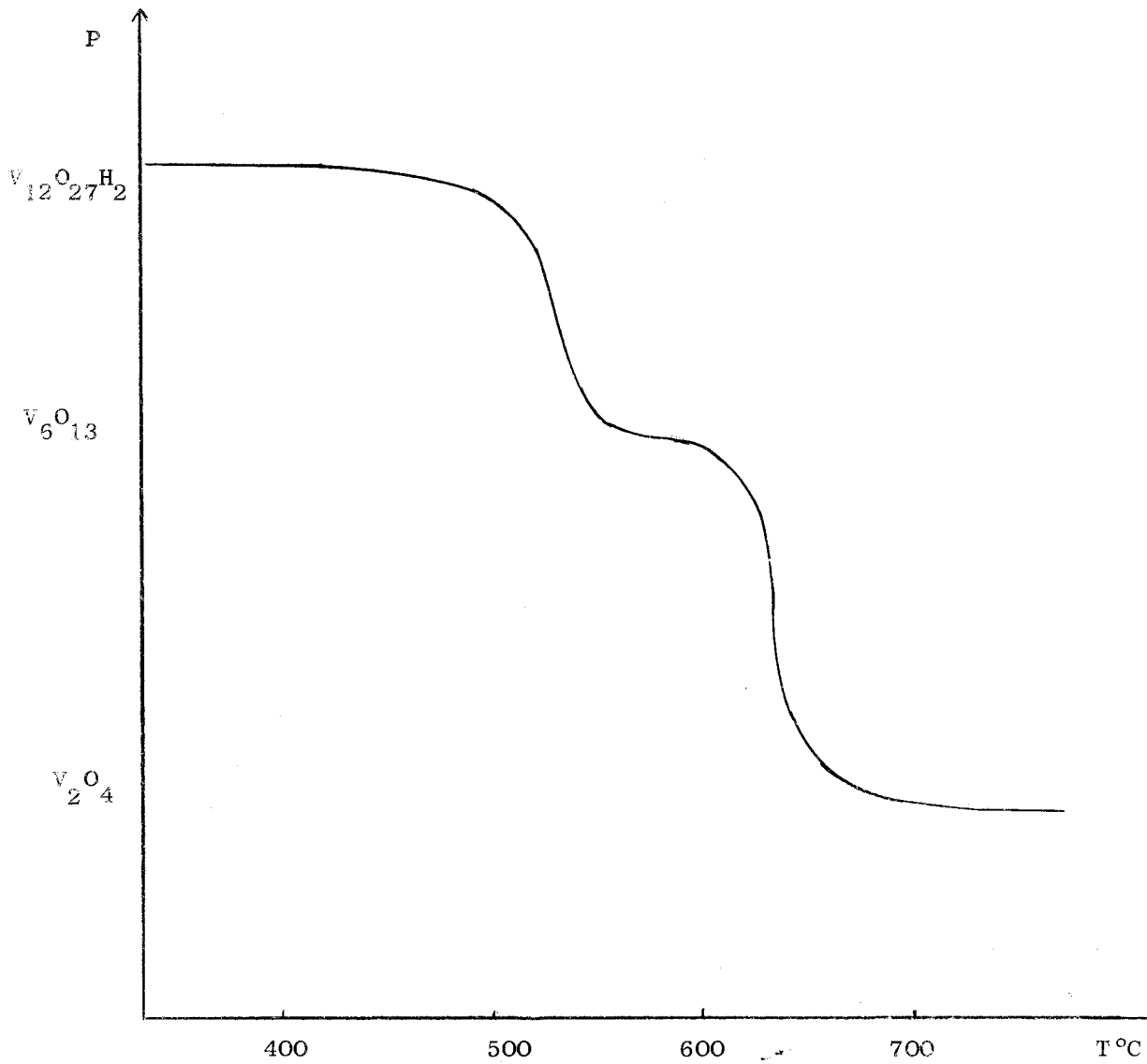


Figure 17.  
 Décomposition de  $V_{12}O_{27}H_2$  sous vide.

la formule  $\text{VO}_{2,20}$ . Son spectre de diffraction X s'identifie à celui de la phase  $\text{V}_6\text{O}_{13}$ , signalée par TUDO(5). Le terme final de la réaction est le dioxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_4$ , ce que confirme l'analyse chimique % V = 61,5 et l'examen du cliché de poudre.

#### OXYDATION A TEMPERATURE ORDINAIRE.

L'évolution à l'air, sur anhydride phosphorique, du composé  $\text{V}_{24}\text{O}_{54}\text{H}_4$ , 7  $\text{H}_2\text{O}$  avant extraction du soufre a montré qu'après quinze jours le poids et le cliché de poudre restent les mêmes.

Par contre, après l'extraction du soufre le produit change lentement de couleur pour prendre la teinte jaune orangé. L'analyse radiocristallographique confirme cette évolution en hémipentoxyde  $\text{V}_2\text{O}_5$  après passage par le composé  $\text{V}_{12}\text{O}_{27}\text{H}_2$ .

Ces deux essais montrent que le soufre adsorbé, présent avant l'extraction au sulfure de carbone, stabilise le réseau cristallin du composé obtenu lors de l'action du sulfure d'hydrogène sur l'hémipentoxyde de vanadium solide.

Dans le cadre de cette étude, des essais d'hydratation ont été effectués à température ordinaire. L'analyse cristallographique indique la formation d'un composé différent qui n'a pu être identifié. Il s'agit certainement d'un produit plus oxydé car l'oxydation domine après quelques jours. En effet, les composés obtenus tirés sous vide pendant plusieurs heures, prennent une teinte jaune-orangé caractéristique de l'hémipentoxyde de vanadium, comme le confirme un examen aux rayons X.

REDUCTION DE  $V_{24}O_{54}H_4 \cdot 7H_2O$  PAR L'HYDROGENE.

La réduction par l'hydrogène du produit après extraction du soufre a été réalisée à la thermobalance UGINE-EYRAUD. L'hydrogène désoxygéné par passage à travers une colonne de cuivre activé est séché sur  $CaCl_2$  et  $P_2O_5$ .

La courbe thermopondérale enregistrée pour une vitesse de chauffage de  $100^\circ C/heure$  est reproduite sur la figure (18).

La réaction qui s'accompagne d'une perte de poids, débute vers  $100^\circ C$ . La courbe présente deux paliers intermédiaires très nets : le premier vers  $220^\circ C$  et le second à  $320^\circ C$  avant d'arriver au terme final de la réaction vers  $500^\circ C$ . L'évolution qui conduit au premier palier semble en réalité plus complexe. Avec un programme de chauffage plus lent de  $50^\circ C/heure$ , certaines courbes révèlent l'existence d'un composé intermédiaire.

ETUDE DU PRODUIT FINAL OBTENU A  $550^\circ C$ .

Les manipulations à la thermobalance UGINE-EYRAUD nécessitent peu de réactifs, de plus grandes quantités de substance sont préparées dans un four en opérant dans les mêmes conditions.

Le produit de réduction à  $550^\circ C$  est une poudre noire très fine. Son analyse chimique donne :

% de S = 0                      % de V = 67

Cette composition correspond à l'oxyde de vanadium  $VO_{1,57}$ . Son spectre de diffraction X est identique à celui de la phase sesquioxyde de vanadium  $V_2O_3$ , dont les limites d'existence varient entre  $VO_{1,48}$  et  $VO_{1,60}$ . Le sesquioxyde est d'ailleurs le terme final de la réduction de l'hémipentoxyde de vanadium par l'hydrogène à  $750^\circ C$ . Les données cristallographiques sont rassemblées dans le tableau XII.

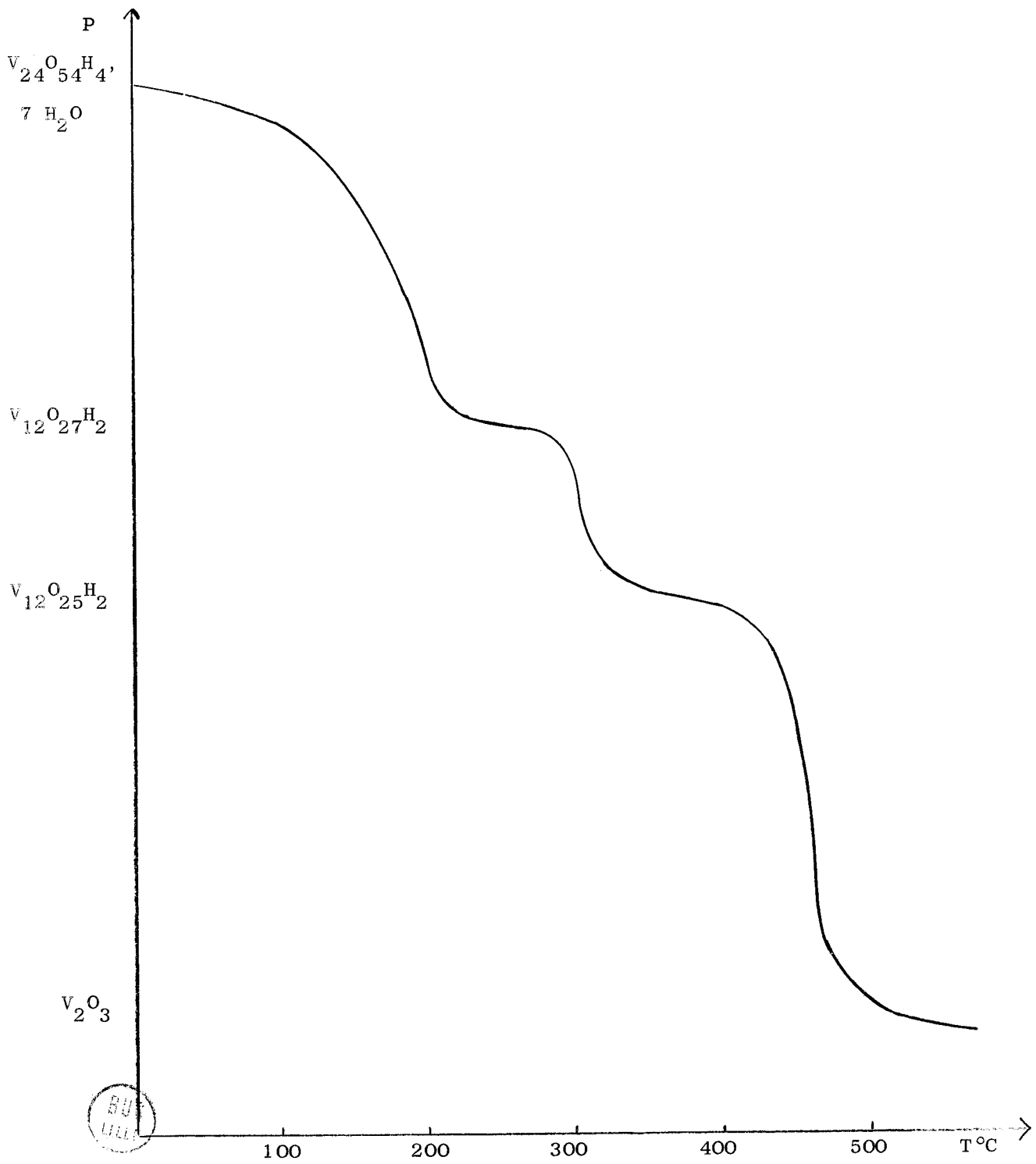


Figure 18.

Réduction par l'hydrogène de  $V_{24}O_{54}H_4, 7 H_2O$ .



4 $\theta$	I/I <sub>0</sub>	d mes Å	d thé. Å
48,68	60	3,652	3,65
66,08	80	2,708	2,70
72,48	60	2,476	2,67
77,28	5	2,328	2,32
82,48	20	2,187	2,18
99,88	25	1,824	1,83
108,40	100	1,691	1,69
126,28	25	1,471	1,47
130,68	30	1,427	1,43
141,80	10	1,328	1,33
154	5	1,237	1,24

Tableau XII - Spectre de diffraction X du sesquioxyde V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Lors de la réduction de V<sub>24</sub>O<sub>54</sub>H<sub>4</sub>, 7 H<sub>2</sub>O en oxyde VO<sub>1,57</sub>

la perte de poids théorique est de 16,40 %

la perte de poids expérimentale est de 16,25 %

#### NATURE DU PRODUIT ISOLE AU PALIER ENTRE 220 ET 280°C.

Après dégradation du produit dès 100°C, la réduction conduit à partir de 250°C à une poudre noire, très pulvérulente. Les analyses chimique et radiocristallographique, la perte de masse confirment la présence du composé V<sub>12</sub>O<sub>27</sub>H<sub>2</sub> déjà isolé lors de l'oxydation

perte de poids théorique 5,56 %

perte de poids expérimentale 5,60 %

Ceci vérifie l'hypothèse émise lors de l'oxydation : la diminution de poids du produit de départ est due à une dégradation thermique traduite par une élimination d'eau.

ETUDE DU PRODUIT ISOLE AU PALIER ENTRE 330°C ET 410°C.

Au-delà de 280°C le composé  $V_{12}O_{27}H_2$  évolue sous l'action de l'hydrogène, vers un produit noir, dont l'analyse chimique, par gravimétrie, donne les résultats suivants :

% de S = 0                      % de V = 60,5

ce qui conduirait à la formule  $VO_{2,07}$  si l'on admettait uniquement la présence de vanadium et d'oxygène. Bien que de composition voisine de  $VO_{2,00}$ , le composé obtenu n'appartient pas à la phase du dioxyde  $V_2O_4$  de faible domaine d'existence, car les spectres de diffraction X sont différents. Le cliché de poudre du composé isolé est résumé dans le tableau XIII.

4 θ	I/I <sub>0</sub>	d mes Å	4 θ	I/I <sub>0</sub>	d mes Å
28,96	70	6,13	67,86	80	2,64
30,74	60	5,76	72,08	10	2,49
34,88	10	4,98	76,50	10	2,351
50,70	100	3,51	90,61	60	1,99
58,42	70	3,055	99,56	80	1,83
60,54	70	2,95	108,11	10	1,695
62,28	10	2,87			

Tableau XIII - Spectre de diffraction de  $V_{12}O_{25}H_2$ .

Le dosage volumétrique indique que tout le vanadium présent est au degré d'oxydation quatre.

Si l'écriture  $VO_{2,07}$  rend compte du pourcentage de vanadium, elle ne correspond pas à la réalité puisque tout le vanadium est au degré quatre. Nous avons pensé que cette formule globale pouvait être celle d'un composé  $VO_{2,00} \cdot 0,07 H_2O$  soit  $V_{12}O_{24} \cdot H_2O$ . Comme les spectres d'absorption Infra-Rouge n'indiquent pas la présence d'eau ou de groupements OH, il vaut mieux écrire  $V_{12}O_{25}H_2$ .

Son étude a été précisée par l'oxydation en déterminant la quantité d'eau éliminée. Une microanalyse du C.N.R.S. a confirmé le résultat : 1,60 % d'eau due à la présence d'une quantité correspondante d'hydrogène. Comme pour les composés précédents, l'étude par résonance magnétique nucléaire ne permet pas d'affirmer la présence d'hydrogène ou celle de groupements OH.

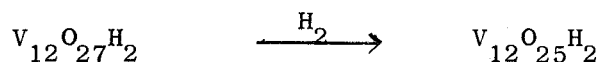
La réaction menant au composé à réduire étant longue, des essais ont été effectués pour préparer  $V_{12}O_{25}H_2$  par action de vapeurs de soufre sur l'hémipentoxyde selon la méthode qui avait déjà permis d'atteindre le composé  $V_{12}O_{27}H_2$ . La technique reste la même que dans ce dernier cas, mais il faut ici opérer dans un four porté à une température plus élevée 280°C pendant cinq heures. L'analyse chimique et l'examen des clichés de poudre confirment qu'il s'agit du même produit  $V_{12}O_{25}H_2$ .

Contrairement à  $V_{12}O_{27}H_2$ , il n'a pas été possible de préparer  $V_{12}O_{25}H_2$  à partir de mélanges  $V_2O_5$  et de soufre en proportion variable, scellés sous vide et portés à différentes températures entre 250°C et 350°C.

Ce composé chauffé, en tubes scellés sous vide, à 600°C conduit au dioxyde de vanadium  $V_2O_4$  avec probablement élimination d'eau.

Lors de la réduction de  $V_{24}O_{54}H_4$ , 7  $H_2O$  en  $V_{12}O_{25}H_2$ , les pertes de poids théorique et expérimentale ont été respectivement de 8,5 et 8,6 %.

Ce composé résulte de la réduction de  $V_{12}O_{27}H_2$  suivant :



Des analyses cristallographiques effectuées sur des produits obtenus dans la partie intermédiaire de la courbe thermopondérale entre 280 et 330°C montrent la présence des deux phases avec prédominance de  $V_{12}O_{27}H_2$  ou de

$V_{12}O_{25}H_2$  suivant que l'on se situe respectivement plus près de 280°C ou de 330°C. La composition globale du mélange passe sans discontinuité apparente de  $V = 58,5 \%$  à  $V = 60,5 \%$ .

ETUDE DU PRODUIT OBTENU VERS 120°C.

Il a été possible de déceler sur la courbe un palier intermédiaire entre le produit de départ et  $V_{12}O_{27}H_2$ , notamment lors de montées en température inférieures à 50°C/heure. La brièveté du palier rend difficile l'obtention de ce composé. Son analyse chimique gravimétrique donne :

% de S = 0                      % de V = 57.

résultats qui conduisent à une formule globale voisine de  $VO_{2,41}$ . Ce composé présente l'aspect d'une poudre noire. Le dépouillement du spectre de diffraction X a été résumé dans le tableau XIV.

4 $\theta$	I/I <sub>0</sub>	d mes Å	4 $\theta$	I/I <sub>0</sub>	d mes Å
27,68	40	6,39	70,55	15	2,54
42,32	100	4,20	73,36	15	2,45
54,30	60	3,28	85,24	60	2,12
55,62	100	3,20	89,38	15	2,03
59,78	20	2,98	104,20	25	1,75
67,63	25	2,65	108,50	10	1,69

Tableau XIV - Spectre de diffraction de  $V_{24}O_{54}H_4 \cdot 3H_2O$

Les analyses volumétriques ont donné les résultats suivants :

% de  $V^{IV} = 38,6$                       % de  $V^V = 18,6$

ce qui est en bon accord avec les mesures gravimétriques. Ceci nous amène à

lui donner la formule  $V_{24}O_{54}H_4$ ,  $3 H_2O$ . Le rapport  $V^{IV}/V^V$  reste égal à deux comme dans le produit de départ. Contrairement au composé  $V_{12}O_{27}H_2$ , il n'a pas été possible de retrouver cette combinaison lors de la dégradation thermique sous oxygène du composé initial.

Les pertes de poids théorique et expérimentale lors du passage de  $V_{24}O_{54}H_4$ ,  $7 H_2O$  à  $V_{24}O_{54}H_4$ ,  $3 H_2O$  sont respectivement de 3,2 et de 3,1 %.

DECOMPOSITION SOUS VIDE DE  $V_{24}O_{54}H_4 \cdot 7 H_2O$

Afin de préciser la stabilité du composé obtenu, une étude de son évolution sous vide en fonction de la température a été entreprise. La figure (19) représente la courbe enregistrée à la thermobalance UGINE-EYRAUD pour un vide entretenu de  $10^{-2}$  mm de mercure et une montée en température de  $100^\circ\text{C}/\text{heure}$ .

La réaction débute par une importante perte de poids vers  $200^\circ\text{C}$ . L'analyse chimique de la poudre noire obtenue

$$\% S = 0 \quad \% V = 58,5$$

et le spectre de diffraction X confirment qu'il s'agit du composé  $V_{12}O_{27}H_2$ .

Ce dernier évolue lentement pour donner vers  $550^\circ\text{C}$  la phase de l'oxyde  $V_6O_{13}$  comme le montre le cliché de poudre et le dosage  $\% V = 59,4$  ( $VO_{2,18}$ ).

Cet oxyde continue à perdre du poids. Le terme final de la décomposition est la phase dioxyde de vanadium  $V_2O_4$  à  $620^\circ\text{C}$  ainsi que le prouvent le spectre de diffraction X du produit bleu noir et l'analyse chimique.  $\% V = 61,4$ .

Des essais sur de plus grandes quantités de produits dans l'appareillage des études statiques donnent les résultats qui sont regroupés ci-dessous.

250°C - 380°C	$V_{12}O_{27}H_2$
380°C - 600°C	$V_6O_{13}$
650°C	$V_2O_4$

Comme l'a remarqué TUDO (5), la réaction s'arrête au stade de la phase  $V_6O_{13}$  si le vide n'est pas suffisant. Il doit être au minimum de  $5 \cdot 10^{-2}$  mm de mercure. Pour des vides inférieurs, il apparaît un gain de poids à partir de l'oxyde  $V_6O_{13}$  et les clichés de poudre effectués montrent la présence de  $V_2O_5$ .

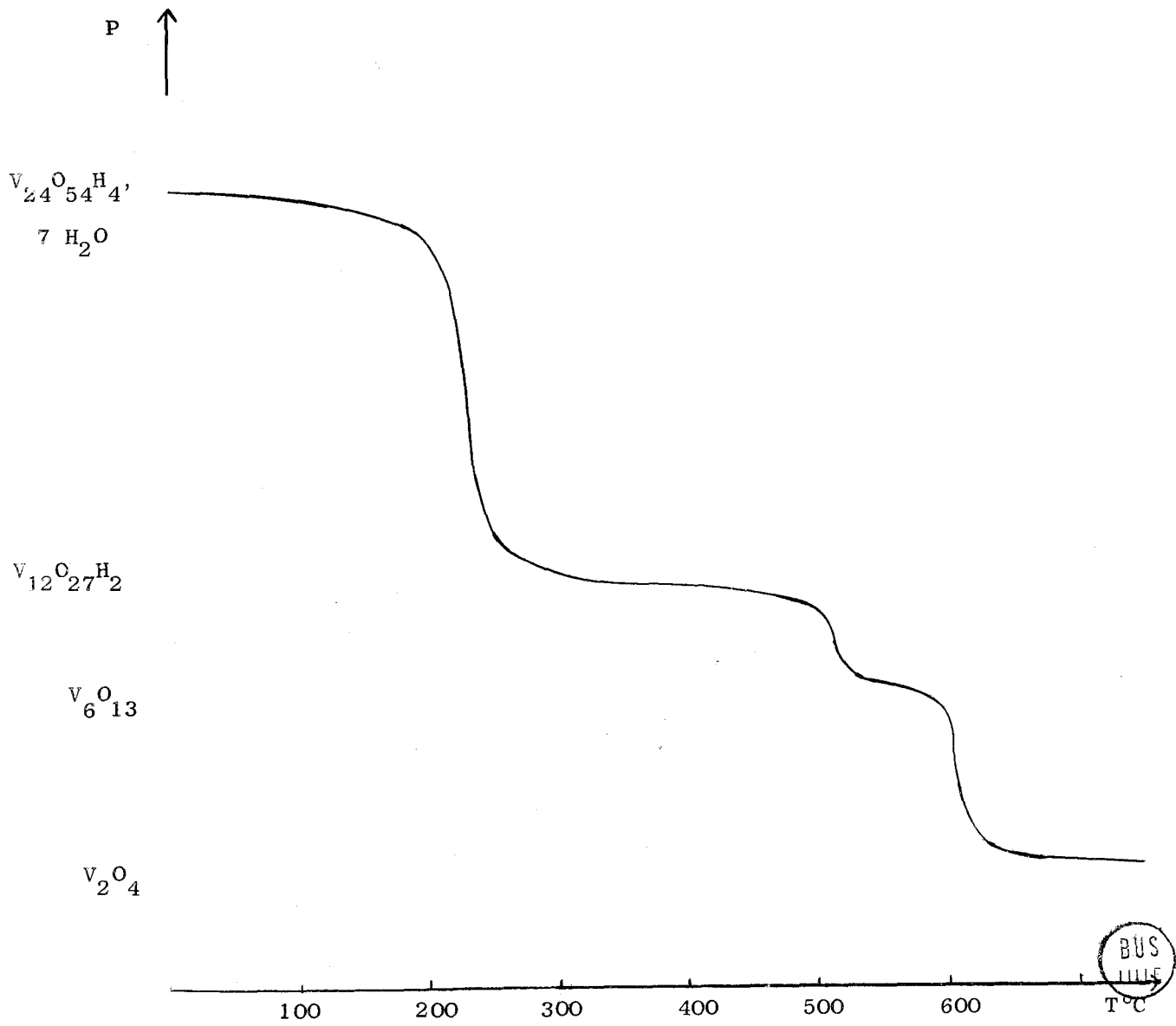


Figure 19.

Décomposition sous vide de  $V_{24}O_{54}H_4 \cdot 7 H_2O$ .



Evolution en tubes scellés sous vide.

Les échantillons sont, dans ce cas, placés dans des tubes scellés sous vide et portés à différentes températures.

Pour le domaine de température 150 - 250°C les tubes sont suffisamment longs pour qu'ils sortent du four afin de condenser les matières volatiles sur les parois froides. Après 6 jours, le produit noir obtenu est  $V_{12}O_{27}H_2$  comme le confirment les analyses chimique et cristallographique.

Dans ces conditions la formation de gouttelettes d'eau sur les parois froides du tube montre que la dégradation du produit de départ en  $V_{12}O_{27}H_2$  est due en partie à une élimination de molécules d'eau.

Pour des températures plus élevées, l'analyse cristallographique révèle la présence d'oxydes de vanadium tels  $V_6O_{13}$  et  $V_2O_4$  comme il était logique de le penser d'après l'évolution en tubes scellés de  $V_{12}O_{27}H_2$ .

Le composé  $V_{24}O_{54}H_4$ ,  $7 H_2O$  apparaît donc peu stable à la température : il se dégrade à partir de 150°C en abandonnant de l'eau et se transforme ensuite en composés oxydés de vanadium.



CHAPITRE IV

RESUME ET CONCLUSIONS

Dans l'action du sulfure d'hydrogène sur l'hémipentoxyde de vanadium le seul fait connu était la formation de sesquisulfure à la température de 750°C. Personne n'avait jusqu'à présent essayé d'expliquer le mécanisme de cette transformation. Son étude systématique a permis de mettre en évidence les différentes phases formées avant  $V_2S_3$ , en particulier des composés contenant du vanadium et de l'oxygène : cette réaction apparemment simple est en réalité fort complexe.

La première étape se fait dès la température ambiante et aboutit à un composé non encore signalé :  $V_{24}O_{54}H_4$ , 7  $H_2O$  fixant du soufre.

Ce dernier se dégrade rapidement en un produit oxygéné. Entre 200 et 280°C le soufre substitue l'oxygène pour former le tétrasulfure de vanadium  $VS_4$ . La substitution n'étant pas totale, le tétrasulfure coexiste avec une phase oxygénée du vanadium, amorphe à la diffraction par les rayons X. Lors de l'augmentation de température vers 300° le tétrasulfure se décompose. La dégradation, traduite par une perte de soufre, conduit à la phase du sesquisulfure de vanadium vers 550°C après passage par une phase intermédiaire à partir de 310°C qui est le sulfure  $V_3S_5$ . L'oxydation de ces sulfures de vanadium a permis de définir leur composition et celle des produits intermédiaires. Ainsi le sulfure d'hydrogène est uniquement réducteur à la température ordinaire, son rôle sulfurant ne se manifeste qu'à partir de 200°C.

La réduction par l'hydrogène du composé  $V_{24}O_{54}H_4$ , 7  $H_2O$  mène aux phases  $V_{12}O_{27}H_2$  ou  $[V_{12}O_{25}(OH)_2]$  et  $V_{12}O_{25}H_2$  ou  $[V_{12}O_{23}(OH)_2]$  pour des températures respectives de 280° et 330°C avec intermédiairement  $V_{24}O_{54}H_4$ , 3  $H_2O$ . Le terme final de la réduction est le sesquioxyde  $V_2O_3$ .

Sous oxygène  $V_{24}O_{54}H_4$ , 7  $H_2O$  se transforme en hémipentoxyde  $V_2O_5$  vers 450°C après passage par la phase  $V_{12}O_{27}H_2$ .

Sa dégradation thermique sous vide conduit à  $V_{12}O_{27}H_2$ , par élimination d'eau, qui évolue vers les oxydes inférieurs  $V_6O_{13}$  et  $V_2O_4$ .

La réduction de l'hémipentoxyde de vanadium par les vapeurs de soufre permet de retrouver les composés obtenus lors de l'action de l'hydrogène sur le produit de réaction du sulfure d'hydrogène sur l'hémipentoxyde à température ordinaire et confirme ainsi leur existence.

$V_{12}O_{27}H_2$  peut être préparé soit par action du soufre vapeur sur  $V_2O_5$  à 200°C soit par réduction par l'hydrogène de  $V_{24}O_{54}H_4$ , 7  $H_2O$  à 280°C .  $V_{12}O_{25}H_2$  est préparé de façon identique pour des températures respectives de 280° et 330°C.

L'étude du mécanisme de sulfuration de l'hémipentoxyde de vanadium par le sulfure d'hydrogène a apporté quelques précisions sur le système vanadium - oxygène et le système vanadium - soufre. Ces données nouvelles pourraient être complétées par une étude analogue de l'action du sulfure d'hydrogène sur des oxydes inférieurs du vanadium tels le sesquioxyde  $V_2O_3$  et le dioxyde  $V_2O_4$ .



## BIBLIOGRAPHIE.

- 1 - J. TUDO et G. TRIDOT, C.R. 261, 1965, p. 2911  
C.R. 263, 1966, p. 421.
- 2 - D. THOMAS, J. TUDO et G. TRIDOT, C.R. 265(C), 1967, p. 183.
- 3 - Mme LEMAN, M. NOLF, J. TUDO et G. TRIDOT, C.R. 260, 1965, p. 3410.
- 4 - M. NOLF, Thèse Docteur-Ingénieur Lille, 1966.
- 5 - J. TUDO, Thèse Docteur Docteur ès Sciences, Lille, 1964.
- 6 - CHARLOT, Analyse quantitative minérale, Masson, 1965, p. 692.
- 7 - K. FISCHER, Z. angew. Chem., 48, 1935, p. 394.
- 8 - SMITH, BRYANT et MITCHELL, J. Am. Chem. Soc., 61, 1939, p. 2407.
- 9 - J.C. BERNARD, Thèse Docteur Ingénieur Lille, 1960.
- 10 - A. BUISINE, Thèse Docteur Ingénieur, Lille, 1960.
- 11 - P. TRIBODET, Thèse Docteur Ingénieur, Lille, 1963.
- 12 - J. TUDO, Thèse Docteur Université, Lille, 1959.
- 13 - J.M. LEROY et G. TRIDOT, Bull. Soc. Chim., 6, 1964, p. 1178.
- 14 - J.M. LEROY, Thèse Docteur ès Sciences, Lille, 1966.
- 15 - B. BLONDEL, J. TUDO, G. TRIDOT, Bull. Soc. Chim., 1, 1968, p. 101.
- 16 - W. KLEMM et HOSCHEK, Z. anorg. allg. Chem., 242, 1939, p. 60.
- 17 - W. BILTZ et KOCHER, Z. anorg. allg. Chme., 241, 1939, p. 324.
- 18 - GAUDEFROY, Thèse Docteur en pharmacie, Paris, 1954.
- 19 - PEDERSEN, Thèse Docteur Université, Oslo, 1958.
- 20 - KAY, J. Chem. Soc., 37, 1880, p. 337.
- 21 - BERZELIUS, Ann. Chim. Phys., 47, 1831, p. 337.
- 22 - J. TUDO et G. TRIDOT, C.R., 257, 1963, p. 3602.
- 23 - F. JELLINEK, Arkiv. Kemi., 20, 1963, p. 447.
- 24 - J. TUDO et G. TRIDOT, C.R. 258, 1964, p. 6437.
- 25 - A. BUISINE et G. TRIDOT, Bull. Soc. Chim., 1961, p. 1383.
- 26 - J. TUDO et G. TRIDOT, C.R. 259, 1964, p. 1138.
- 27 - AEBI, Helv. Chim. Acta., 31, 1948, p. 8.
- 28 - ANDERSON, Acta Chem. Scand., 8, 1954, p. 1599.
- 29 - TUDO, Communication privée.

