

50376
1969
2

50.376
1969
2

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LILLE

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Daniel CARTIER
Licencié ès-Sciences
Ingénieur Diplômé E. N. S. C. L.
Attaché de Recherches au C. N. R. S.

PREMIÈRE THÈSE

SUR L'ETUDE DES SPINELLES DE CHROME ET DE VANADIUM

LEUR SULFURATION SOUS HYDROGENE SULFURE : LES THIOSPINELLES



DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

soutenues le 6 janvier 1969 devant la Commission d'Examen.

HEUBEL,	Président
TRIDOT LEROY	Examineurs
KOHLMULLER TUDO	Membres Invités.

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 FERRET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LELONG, Mme LELONG, MM. MAZET, MICHEL, NORMANT, PARISELLE, PASCAL, PAUTHENIER, ROIG, ROSEAU, ROUBINE, ROUELLE, WIEMAN, ZAMANSKY.

PROFESSEURS.

MM. BACCHUS Pierre	Astronomie et Calcul Numérique
BEAUFILS Jean-Pierre	Catalyse
BONNEMAN Pierre	Chimie Analytique Industrielle
BECART Maurice	Spectroscopie moléculaire.
BLOCH Vincent	Psychophysiologie
BONTE Antoine	Géologie Appliquée
BOUGHON Pierre	Mathématiques
BOUISSER Simon	Physiologie Générale
BOURIQUET Robert	Physiologie Végétale
CELET Paul	Géologie Dynamique
CONSTANT Eugène	Hyperfréquences et semi-conducteurs
CORSIN Pierre	Palynologie, Paléontologie Végétale
DECUYPER Marcel	Mathématiques
DEDECKER Paul	Mathématiques
DEFRETIN René	Biologie Maritime
DEHORS Roger	Automatique et Calcul Analogique
DELATTRE Charles	Géologie Régionale
DELEAU Paul	Sédimentologie
DELHAYE Charles	Spectroscopie Raman
DERCOURT J.M.	Sciences de la Terre
DESCOMBES Roger	Mathématiques
DURCHON Maurice	Endocrinologie des Invertébrés
FOURET René	Physique des Solides Rayons X.
GABILLARD Robert	Géopropagation et Résonances Magnétiques.
GLACET Charles	Chimie Organique I
GONTIER Gérard	Mécanique des Fluides

MM. HEIM DE BALSAC Henri	Ecologie des Vertébrés
HEUBEL Joseph	Chimie Minérale I
HOCQUETTE Maurice	Botanique
LEBRUN André	Spectrométrie des liquides et
	Mesures automatiques
Mlle LENOBLE Jacqueline	Optique atmosphérique
MM. LIEBAERT Robert	Spectrométrie des solides et mesures
	automatiques
LINDER Robert	Cytogénétique
LUCQUIN Michel	Chimie de la Combustion
MARTINOT-LAGARDE André	Mécanique des Fluides
Mlle MARQUET Simone	Mathématiques
MM. MONTARIOL Frédéric	Métallurgie
MONTREUIL Jean	Physico-chimie biologique
MORIAMEZ Michel	Physique des Ultra-Sons
MOUVIER Gérard	Chimie
PARREAU Michel	Mathématiques
PEREZ Jean-Pierre	Mécanique des Cristaux
PHAM MAU QUAN	Mathématiques
POUZET Pierre	Calcul Numérique
PROUVOST Jean	Minéralogie
SAVARD Jean	Catalyse
SCHILTZ René	Spectroscopie Générale
SCHALLER François	Entomologie
Mme SCHWARTZ Marie-Hélène	Mathématiques
MM. TILLIEU Jacques	Physique Théorique
TRIDOT Gabriel	Chimie Minérale Appliquée
VAILLANT Jean	Mathématiques Pures
VIVIER Emile	Prostologie et Microscopie Electronique
WATERLOT Gérard	Géologie Stratigraphique
WERTHEIMER Raymond	Spectroscopie Hertzienne et Electronique
	Quantique.

MAITRES DE CONFERENCES

MM. AUBIN Thierry	Mathématiques Pures
BEGHIN Paul	Mécanique des Fluides
BELLET Jean	Spectroscopie Hertzienne et Electronique
	quantique
BENABOU Jean	Mathématiques
BILLART Jean	States Anisotropes
BOILLET Pierre	Spectroscopie Infra-Rouge
BUI TRONG LIEU	Mathématiques
CAPURON Alfred	Biologie Animale
CARREZ Christian	Calcul Numérique
CHERRUAULT Yves	Mathématiques
CORTOIS Jean	Physique Théorique
DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale II
Mme DRAN Raymonde	Chimie Organique II
MM. GOUDMAND Pierre	Photochimie
GUILBAULT Pierre	Physiologie Comparée
GUILLAUME Jean	Microbiologie
HERZ Jean-Claude	Calcul Numérique.

MM. HUARD DE LA MARRE Pierre
JOLY Robert
LABLACHE COMBIER Alain
LACOSTE Louis
LAMBERT Gérard
LANDAIS Jean
LAURENT François
LEHMANN Daniel
Mme LEHMANN Josiane
MM. LOUCHEUX Claude
MAES Serge

MONSIGNY Michel
MONTEL Marc
NGUYEN PHONG CHAU
PANET Marius
PARSY Fernand
PONSOLE Louis
RACZY Ladislas
SAADA Georges
SEGARD Emile
VIDAL Pierre
Mme ZINN-JUSTIN Nicole

Calcul Numérique
Endocrinologie des Arthropodes
Chimie Organique Physique
Cryptogamie
Physique
Chimie Organique III
Automatique
Mathématiques
Mathématiques
Chimie Macromoléculaire
Spectroscopie Hertzienne et Electronique
Quantique
Chimie Biologique.
Optique des Rayons X
Mathématiques
Electrotechnique
Mathématiques
Chimie
Hyperfréquence et semi-conducteurs
Défauts dans les cristaux
Biochimie cellulaire
Automatique Théorique et Appliquée
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 mes Parents

A ma Femme

A ma Fille

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 du Professeur G. TRIDOT, Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie.

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. Sa patiente et bienveillante direction nous ont permis la réalisation de ce travail. Nous lui exprimons notre immense gratitude et l'assurons de nos sentiments respectueusement dévoués.

Monsieur le Professeur HEUBEL nous a fait l'honneur de présider notre Jury de thèse. Nous lui présentons nos remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à notre travail et le prions de bien vouloir accepter l'expression de notre profonde reconnaissance.

Nous tenons à exprimer à Monsieur LEROY, Maître de Conférences, Directeur adjoint de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, notre profonde gratitude pour avoir accepté de faire partie de notre Jury.

Monsieur KOHLMULLER, Professeur à la Faculté des Sciences de Clermon - Ferrand nous a fait l'insigne honneur d'accepter de participer au Jury de cette thèse. Avec notre reconnaissance, nous le prions de croire à nos sentiments de déférente gratitude.

Nous sommes reconnaissant à Monsieur TUDO, Professeur à la Faculté des Sciences d'Amiens pour toute la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée et pour les conseils qu'il nous a prodigués. Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de notre profonde gratitude.

Nous remercions le Centre National de la Recherche Scientifique de nous avoir attribué une allocation d'Attaché de Recherches pendant la durée de notre thèse et sommes reconnaissant à Monsieur le Professeur LORIERS d'avoir parrainé nos recherches auprès de cet organisme en témoignant de l'intérêt à notre travail.

Mademoiselle OLIVIER, Messieurs BENOIT et GASPARD ont réalisé l'impression de ce mémoire avec soin et diligence. Nous tenons à les remercier.

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

Les études poursuivies au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de la Faculté des Sciences de Lille et à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille tentent d'édifier une systématique de la substitution de l'oxygène par le soufre.

Les travaux précédents, se rapportant à l'action de l'hydrogène sulfuré sur des sulfates (1, 2, 3), ont permis de constater que le sulfure d'hydrogène se conduit comme un réducteur ou simultanément comme un réducteur et un sulfurant suivant le cation accompagnant l'ion sulfate. Il est, ainsi, possible d'obtenir directement des sulfures ou des oxydes de basse température, donc très réactifs, qui se sulfurent ultérieurement.

D'autres expériences décrivent le remplacement d'un ou plusieurs oxygènes dans des composés au vanadium (4, 5).

Dans ce mémoire, nous avons préparé des thiospinelles par action de l'hydrogène sulfuré sur les spinelles oxygénés. Les constituants métalliques, intervenant dans ces composés, étant à un degré d'oxydation soit le plus bas soit le plus stable, la seule réaction possible demeure la sulfuration.

Le comportement de ces spinelles et thiospinelles sous des atmosphères contrôlées est étudié, car bien qu'ils soient de bons catalyseurs, peu de travaux concernent leurs propriétés chimiques (6, 7, 8).

Un large domaine d'investigation reste donc ouvert puisque la plupart des études se rapporte à leur structure, ils cristallisent, en effet, dans le système cubique à faces centrées, ou à leurs propriétés électriques (9, 10, 11) et magnétiques (12,13) puisque ce sont, en général, des semiconducteurs et que maints spinelles contiennent des éléments magnétiques.

Les spinelles préparés, soit par chauffage du mélange équimoléculaire des oxydes soit par action d'un sel à anion volatil du métal bivalent sur l'oxyde ou sur un composé du métal trivalent sont étudiés sous oxygène et sous hydrogène.

Les résultats précédents permettent de déterminer leur stabilité et autorisent, par conséquent, à étudier leur comportement à l'hydrogène sulfuré.

L'étude est faite à la fois en dynamique pour obtenir les températures de début de réaction et en statique pour déterminer la cinétique de la réaction de sulfuration.

Les thiospinelles obtenus directement par la combinaison des sulfures en proportion équimoléculaire servent de référence.

Ces sulfures doubles du type spinelle soumis à l'action de l'oxygène régénèrent le spinelle initial ou laissent apparaître un nouveau composé : c'est le cas du thiospinelle V_2S_4Cu , ou forment un mélange de deux produits qui ne réagissent pas entre eux tels que Fe_2O_3 , Cr_2O_3 provenant de l'oxydation de $FeCr_2S_4$.

Sous hydrogène le thiospinelle se dissocie en ses deux sulfures qui se comportent différemment suivant leur nature : dégradation en sulfures inférieurs, apparition du métal ou encore volatilisation.

Les spinelles réagissent différemment suivant la nature du métal trivalent (chrome ou vanadium) et celle du métal bivalent (même colonne ou même série de la classification périodique). C'est pourquoi nous avons été amenés à étudier les spinelles suivants :

- Cr_2O_4M et Cr_2S_4M où M représente les métaux d'une même colonne tels que : zinc, cadmium et mercure.
- V_2O_4M et V_2S_4Cu (seul thiospinelle obtenu)
- Cr_2O_4M' et Cr_2S_4M' où M' est un métal d'une même série (manganèse, fer ou cobalt).

Toutes ces études utilisent les méthodes générales adaptées à la connaissance des réactions entre solides ou entre gaz et solide : analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle avec programme de chauffe approprié. La diffraction des rayons X permet de déterminer la nature (14) des phases et l'analyse chimique, leur composition.

Les résultats de nos recherches sont rassemblés dans les chapitres suivants :

CHAPITRE I : Techniques expérimentales et Méthodes analytiques.

CHAPITRE II : Chromites et Thiochromites de Zinc, Cadmium et Mercure.

CHAPITRE III : Spinelles au Vanadium contenant du Zinc et du Cadmium.
Thiospinelle au Cuivre.

CHAPITRE IV : Chromites et Thiochromites de Manganèse, de Fer et de Cobalt.

CHAPITRE V : La structure spinelle. Quelques relations avec les propriétés chimiques.

CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES ANALYTIQUES

Les phénomènes étudiés se traduisent par des pertes ou des gains de poids, aussi l'analyse thermopondérale nous a semblé être la technique de base. Il faut cependant la compléter par l'analyse thermique différentielle afin de préciser les températures de début et de fin de réaction ou pour s'assurer qu'aucune autre transformation intermédiaire n'a lieu.

L'analyse chimique est nécessaire pour vérifier la pureté des produits initiaux et pour déterminer la composition des corps isolés, dont la nature est définie par l'analyse radiocristallographique.

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

ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE.

La thermogravimétrie donne de bons résultats si les conditions suivantes sont respectées :

- l'échantillon très divisé
- diffusion très faible du gaz dans la matière
- vitesse de chauffage constante pendant l'expérience
- débit de gaz régulier

L'échantillon finement broyé et en faible quantité sera disposé de telle façon que l'épaisseur devra être uniforme sur toute la surface du fond du creuset de silice.

Nous avons été amenés à utiliser trois types d'appareils.

I - Thermobalance A.D.A.M.E.L.

La thermobalance utilisée est à enregistrement photographique. Un faisceau lumineux, réfléchi par un miroir solidaire du système propre de la balance est capté par une cellule photoélectrique qui se déplace et entraîne une plume. La température au niveau de l'échantillon est mesurée par un couple Platine - Platine rhodié.

La sensibilité est réglée par des masselottes fixées sur le dispositif de suspension. Un écran entre le four et le système même de la balance permet d'éliminer les erreurs dues aux courants de convection.

Le four, à enroulement de platine, peut atteindre 1500°C. La vitesse de chauffage adoptée est généralement de 150°/heure, cependant quelques essais sont effectués à 75°/heure pour confirmer certaines réactions.

II - Thermobalance Ugine-Eyraud.

Les expériences sous hydrogène sont effectuées à l'aide d'une thermobalance Ugine-Eyraud du type B. 60.

Pendant une manipulation la balance reste en équilibre. Toute différence de poids est compensée par l'attraction d'un aimant permanent à l'intérieur d'une bobine alimentée par un courant électrique variable.

La tension délivrée par le potentiomètre de sortie est appliquée aux bornes d'un enregistreur à compensateur ELNIK du type NSBBY.

Pour une expérience donnée, la sensibilité est déterminée par la tension de sortie et la sensibilité de l'enregistreur.

L'étalonnage facile à exécuter sur une telle balance est fait avant la mise en marche, puis en fin de manipulation, l'écart observé permet une correction aisée des courbes.

Le four à circulation d'eau peut monter jusqu'à 1000°C. La régulation se fait par un couple thermoélectrique placé au milieu du four. La montée linéaire de température est assurée par un programmeur associé à un variac.

Le schéma de la balance équipée du tube laboratoire est représenté sur la figure (1).

La nacelle est suspendue au bout d'une tige en silice dont la longueur est telle que l'échantillon et le couple C_t soient aussi voisins que possible. Le four, pouvant se déplacer, est fixé pour que le couple de régulation C_r soit proche de la substance à expérimenter.

La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple C_t , soit sur un galvanomètre, soit directement sur l'enregistreur.

Sous atmosphère d'hydrogène, il est nécessaire de purger correctement l'appareil. La technique expérimentale est la suivante :

Le vide est fait dans la balance par le robinet R_1 , les robinets R_2 et R_4 étant fermés. Le robinet R_5 est ouvert pour permettre l'évacuation directe du

du gaz. Le vide est assuré par une pompe à palettes à deux étages avec un piège à air liquide, nous pouvons obtenir 10^{-3} mm de mercure. Les robinets R_5 et R_6 sont ensuite fermés. Le robinet R_4 est lentement ouvert, le gaz pénètre dans l'appareil, la pression est donnée par la montée du mercure dans le baromètre B. R_5 est ouvert quand la pression atmosphérique est atteinte. Cette opération est faite trois fois. Finalement R_1 et R_5 étant fermés, R_2 ouvert assure le passage du gaz de bas en haut dans le tube laboratoire.

III - Thermobalance à ressort.

C'est une balance du type Mac-Bain.

L'intérêt de cet appareil est la possibilité de travailler sous une atmosphère corrosive d'où son emploi pour nos études sous l'hydrogène sulfuré.

L'échantillon placé dans un creuset est suspendu à un ressort en acier inoxydable dont les variations d'allongement représentent les variations de poids.

Un dispositif optique permet d'enregistrer les déplacements du ressort sur un suiveur de spot SEFRAM.

La conductivité thermique du gaz n'est pas excellente. Il se produit dans le tube laboratoire des courants de convection qui provoquent des oscillations permanentes du ressort se répercutant sur la courbe par un trait épais. Les thermogrammes ne donnent que les températures approximatives et l'allure générale de la réaction de sulfuration. Pour travailler sous hydrogène sulfuré, l'atmosphère initiale doit être exempte d'oxygène aussi faut-il effectuer des purges de l'ensemble de la balance. Le dispositif et la manipulation seront décrits lors des études en statique.

ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE.

L'analyse thermique différentielle consiste à mesurer la différence de température ΔT entre deux substances chauffées dans des conditions identiques, l'un étant un composé inerte ne donnant aucune réaction, l'autre, la substance à analyser.

Une variation lente de la température est nécessaire pour atteindre l'équilibre à chaque instant, cependant dans ces conditions le phénomène s'étale sur un temps trop long et donne une mesure imprécise.

Un accroissement rapide de la température peut donner un pic qui ne correspond pas forcément à un phénomène.

Il faut donc adopter un compromis.

Pour réaliser une bonne symétrie thermique il est nécessaire que le corps de référence et l'échantillon aient le même comportement thermique.

La tête de mesure représentée sur la figure 2 est réalisée au Laboratoire. L'étanchéité est assurée par le tube de silice T et par la couche de piscine qui maintient également les deux tubes support en "PYTHAGORAS".

Les couples sont en fil ATE-BTE de 5/10, ils donnent une réponse linéaire et surtout possèdent une grande sensibilité : de l'ordre de 60 μ V par degré.

Un enregistreur à courbe continue NST nous donne uniquement la courbe $\Delta T = f(\text{temps})$.

Un enregistreur par points NSK permet d'obtenir simultanément les courbes : $T^{\circ}\text{C} = f(\text{temps})$ et $\Delta T = f(\text{temps})$.

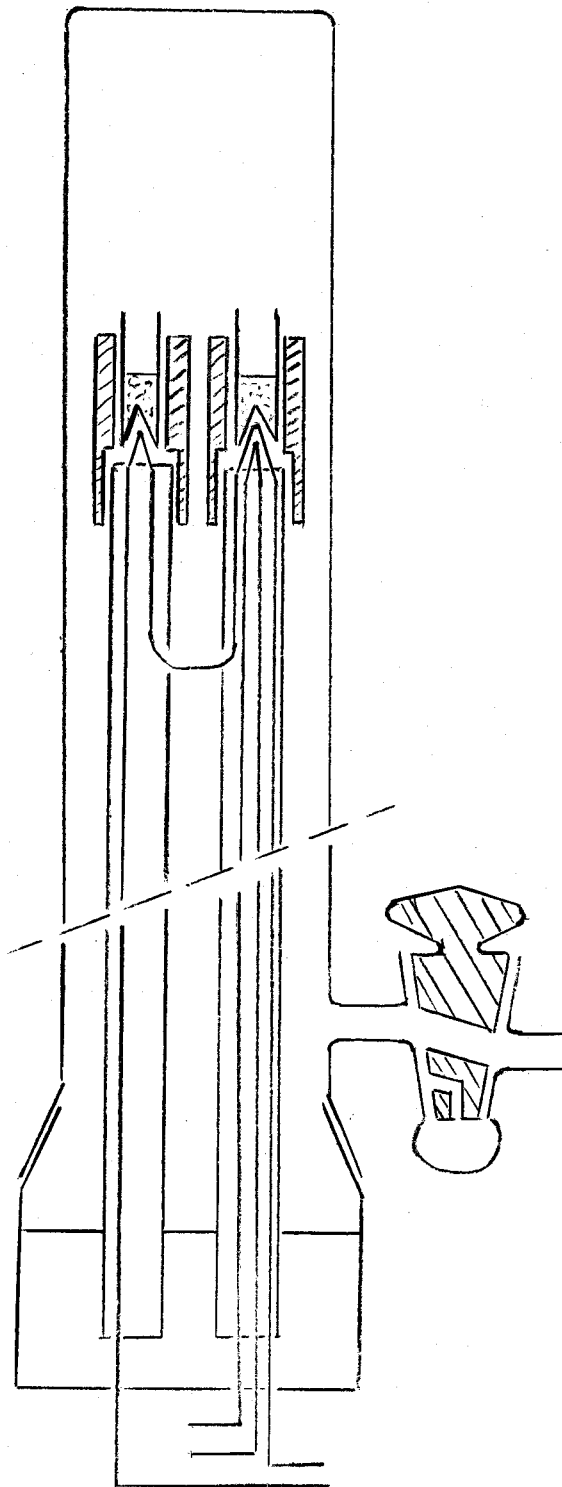
La régulation du four se fait à l'aide d'un couple thermoélectrique en Platine - Platine Rhodié relié à un régulateur ELNIK type REZ.

L'échantillon de référence est de l'alumine soigneusement calcinée à 1300°C, enfermée dans un creuset scellé sous vide pour éviter toute souillure par le milieu extérieur.

ETUDES STATIQUES.

Sous hydrogène sulfuré, l'étude thermogravimétrique est complétée par des essais à température constante et par pesées discontinues. Nous obtenons ainsi les courbes : taux de transformation en fonction du temps.

Le dispositif expérimental représenté sur la figure 3 nous a donné entière satisfaction ; schémas du haut : montage en cours d'expérience, celui du bas : lors des purges.



885
LHLE

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

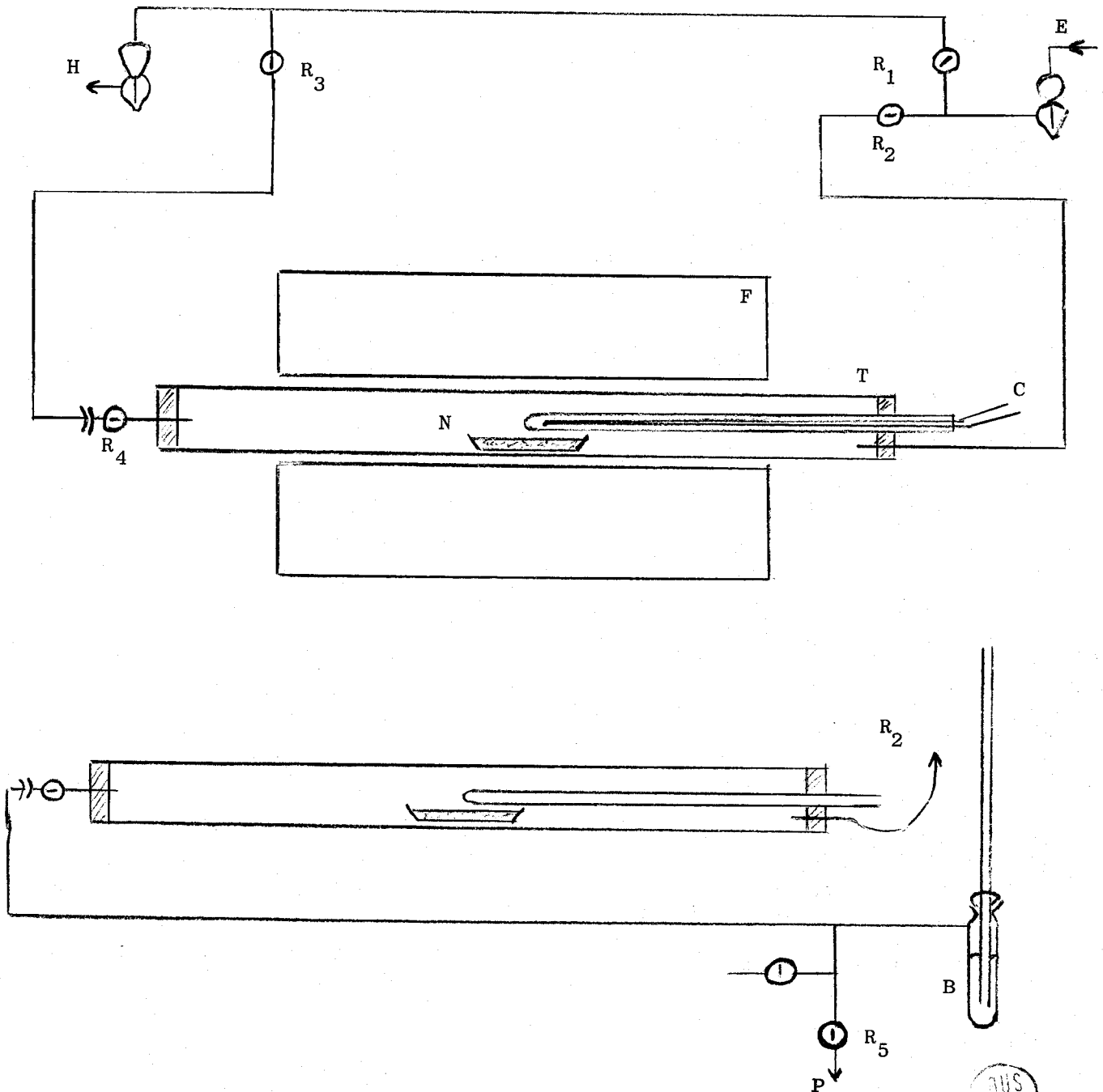


Fig. 3 - Etude statique. Schéma de l'appareil.

R₁ à R₅ : robinets

F : fours

T : tube laboratoire

E : entrée des gaz

H : hotte

N : nacelle

C : thermocouple

B : baromètre à mercure

P : pompe à palettes

DUS
VILLE

Le tube contenant la nacelle étant hors du four, les robinets R_2 et R_3 sont fermés. Le vide, contrôlé par le baromètre B, est effectué par le robinet R_4 à l'aide d'une pompe à palettes à un étage. Le vide étant fait R_5 et R_1 sont fermés, l'ouverture lente de R_2 permet l'introduction du gaz. Lorsque la pression atteint la pression atmosphérique, R_1 est de nouveau ouvert. L'opération est répétée deux fois.

Le courant gazeux est rétabli par la fermeture de R_1 et l'ouverture de R_2 et R_4 .

Le tube peut être retiré sans que le chauffage ne soit arrêté, il suffit de fermer R_4 et R_3 et d'ouvrir R_1 .

ANALYSE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

Le générateur de rayons X Siemens est monté avec une anticathode en cuivre. Les diagrammes de poudre sont obtenus à l'aide d'une chambre du type GUINIER (Chambre NONIUS) équipée d'un monochromateur à cristal courbe isolant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).

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

Les intensités relatives des raies sont données par un microdensitomètre.

PURIFICATION DES GAZ.

Tous les gaz utilisés sont exempts d'eau. L'hydrogène et l'oxygène passent sur du chlorure de calcium puis sur l'anhydride phosphorique.

L'hydrogène sulfuré est déshydraté dans une colonne contenant du sulfure d'aluminium.

L'hydrogène est désoxygéné par un passage à travers une colonne de cuivre activé chauffé vers 200°C

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

Afin d'attribuer une composition aux produits obtenus au cours de nos expériences, il importait de connaître leur teneur en soufre et en éléments métalliques.

DOSAGE DU CHROME.

Les spinelles au chrome sont en général difficilement solubles dans les acides minéraux usuels. Ils doivent être transformés en chromates ou bichromates au moyen d'oxydants tels que : l'acide perchlorique, le peroxyde de sodium ou le persulfate de sodium, les ions argent servant dans ce cas de catalyseur.

Le chrome qui passe à l'état d'oxydation VI est réduit à l'état III par action d'une solution de sel de Mohr en milieu acide. L'indicateur coloré est le diphénylsulfonate de baryum. Un dosage en retour donne de meilleurs résultats, l'excès de fer bivalent étant déterminé par le bichromate de potassium.

DOSAGE DU VANADIUM.

L'attaque des spinelles au vanadium est beaucoup plus facile par les acides minéraux ordinaires.

Le vanadium trivalent ou tétravalent est oxydé en vanadium pentavalent par le permanganate de potassium.

L'oxydation d'un spinelle à température inférieure à 658°C transforme tout le vanadium en hémipentoxyde V_2O_5 . Il faut éviter la fusion de l'oxyde ainsi formé il y aurait alors perte d'oxygène par suite du phénomène de rochage.

DOSAGE DES METAUX BIVALENTS.

Si l'attaque a été effectuée par l'acide perchlorique, l'addition d'acide chlorhydrique réduit le chrome et provoque un dégagement de chlorure de chromyl. Cette opération est répétée plusieurs fois jusqu'à ce que la solution soit incolore. Il est alors possible de doser certains éléments comme le zinc et le cadmium par le ferrocyanure de potassium.

Zinc et cadmium.

Le zinc et le cadmium se dosent de la même façon par précipitation en milieu acide fort dilué ($\text{SO}_4\text{H}_2 - 2 \text{N}$ et $\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$) des ferrocyanures : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{K}_2\text{Zn}_3$ ou $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2\text{K}_2\text{Cd}_3$. L'indicateur utilisé est le 3 : 3 diméthyl-naphtidine oxydé par quelques gouttes de ferricyanure de potassium. La composition stoechiométrique n'étant pas atteinte immédiatement, il est nécessaire d'ajouter un excès de ferrocyanure (10 à 20 %) qui est dosé en retour par une solution titrée de Zn^{++} ou de Cd^{++} .

La stoechiométrie du précipité sera d'autant plus vite atteinte que l'agitation sera énergique pendant le dosage, la précision en sera meilleure.

Mercure

Le dosage du mercure est effectué par gravimétrie. En milieu chlorhydrique ($\text{pH} = 3$), le sulfure mercurique est précipité par l'hydrogène sulfuré. Le produit, filtré et lavé, est séché sous hydrogène sulfuré à basse température.

Cuivre.

Le cuivre, séparé par précipitation du sulfure CuS , est redissous dans l'acide nitrique puis dosé par iodométrie.

Le cuivre bivalent oxyde les iodures en milieu acide. L'iode libéré est dosé par le thiosulfate en présence d'empois d'amidon. L'addition, avant la fin du dosage, de thiocyanate évite l'absorption de l'iode par le précipité d'iodure cuivreux.

Manganèse

L'attaque du chromite par l'acide perchlorique concentré et chaud n'oxyde pas le manganèse qui reste à l'état bivalent d'où la possibilité d'obtenir le pourcentage de chrome par le sulfate ferreux.

Si l'oxydation est faite par le persulfate en présence d'ions argent le chrome est oxydé en Cr VI et le manganèse II en Mn VII. Il est alors possible de déterminer la Cr VI + Mn VII par le sel de Mohr.

Nous pouvons donc déduire de ces deux dosages le pourcentage de chrome et celui de manganèse.

Fer

La solution est réduite par l'étain bivalent, le fer passe à l'état d'oxydation II, le chrome VI est réduit en chrome III.

Le fer seul est alors réoxydé par une solution titrée de bichromate de potassium. L'indicateur coloré étant le diphenylsulfonate de baryum.

Cobalt.

Le cobalt est dosé par complexométrie au moyen de l'E.D.T.A. Il est nécessaire de travailler au voisinage du pH 10. L'indicateur étant le noir ériochrome T.

DOSAGE DU SOUFRE.

L'attaque d'un thiospinelle par le mélange acide nitrique et brome transforme après un contact de douze heures le soufre en ions sulfuriques. L'excès de brome est chassé par ébullition. Le déplacement de l'acide nitrique par l'acide chlorhydrique sera complet lorsqu'une dernière addition d'acide ne donnera plus de coloration. Il faut prendre soin d'arrêter l'opération avant siccité afin d'éviter une destruction partielle du sulfate. Les ions sulfuriques sont ensuite précipités à l'état de sulfate de baryum.

Une bonne précipitation nécessite :

- une température voisine de 90°C
- une addition goutte à goutte de la solution de chlorure de baryum à 5 % en quantité calculée.
- un chauffage doux d'une heure pour faire grossir les grains de sulfate.

Après un repos de 24 heures, le précipité est filtré et lavé minutieusement sur un filtre sans cendre qui est ensuite introduit dans un creuset en porcelaine préalablement pesé. Enfin une calcination à 800°C donne le sulfate de baryum. Il faut éviter une combustion trop rapide du filtre qui amènerait l'apparition de flammes.

D'autre part l'étude des thiospinelles sous oxygène permet de déterminer les composés finals : soit un mélange d'oxydes, soit un spinelle. Connaissant la réaction qui s'est effectuée la quantité de soufre contenu dans le thiospinelle initial peut être calculée.

Cette méthode très rapide de dosage du soufre nous donne une précision au moins égale à la méthode précédente par la précipitation de sulfate de baryum.

CHAPITRE II

CHROMITES ET THIOCHROMITES

DE

ZINC, CADMIUM ET MERCURE

Ce deuxième chapitre se rapporte aux spinelles à base de chrome trivalent et des métaux bivalents zinc, cadmium ou mercure.

La première partie est consacrée à la préparation des oxydes doubles à structure spinelle et à leur comportement vis-à-vis de l'oxygène ou de l'hydrogène.

La seconde partie est relative aux conditions d'obtention des thiospinelles ainsi qu'à la cinétique de la réaction de sulfuration. La stabilité de ces thiochromites ainsi préparés est déterminée en atmosphère d'oxygène ou d'hydrogène.

Tous les travaux effectués sur les chromites et thiochromites de zinc et de cadmium ainsi que sur le thiochromite de mercure leur attribuent une structure normale.

Les chromites de zinc et de cadmium ont déjà été obtenus par combinaison directe des oxydes (15, 16) . La réaction est très lente à basse température, la température de transformation ne devient appréciable qu'au-dessus de 800°. La réaction est accélérée en milieu fondu, par exemple dans le chlorure de potassium (17) ou l'acide borique.

Les composés du chrome étant instables à haute température, VIARD (18) fait réagir le chromate ou le bichromate de potassium avec les chlorures de zinc ou de cadmium.

Les thiochromites s'obtiennent principalement par combinaison directe des sulfures, à température élevée ; plusieurs broyages et cuissons successives sont nécessaires pour obtenir un produit bien cristallisé (19).

HERTEL et VAN HOLT (20) avaient déjà préparé le thiochromite de zinc par action de l'hydrogène sulfuré sec sur le chromite. L'expérience effectuée vers 500°C demandait plusieurs jours pour donner un produit pur.

VALLET (21) obtient les thiospinelles par pyrolyse sous hydrogène sulfuré des bichromates de BRIGGS $[B(Py)_4Cr_2O_7]$ ou des sels de MEISENHEIMER $B[(Py)_2Cr(C_2O_4)_2]_2$. La sulfuration intervenant sur des oxydes naissants est facilitée et les températures de réaction abaissées.

C H R O M I T E S D E Z I N C E T D E C A D M I U M

PREPARATION.

Le chromites sont préparés de deux façons :

- Mélange des oxydes en proportion équimoléculaire.
- Action de l'oxyde bivalent sur le bichromate de potassium.

L'oxyde de zinc utilisé est celui du commerce à 99,5 %. L'oxyde de cadmium est obtenu à partir de l'acétate (RP) du commerce qui est déshydraté vers 300°C puis décomposé. Un chauffage à 650°C pendant 24 heures permet d'avoir l'oxyde CdO brun cristallisé.

Le sesquioxyde de chrome provient de la décomposition du chromate d'ammonium. Un chauffage très lent est nécessaire jusqu'à 250°C pour éviter la réaction explosive. Le résidu est ensuite chauffé à 650°C pendant 24 heures pour obtenir un oxyde vert parfaitement cristallisé.

Les oxydes en proportion équimoléculaire sont broyés finement dans un mortier d'agate, le mélange est ensuite introduit dans des ampoules en silice scellées sous vide.

Le chromite de zinc est obtenu bien cristallisé après une cuisson de trois jours à 1000°C. Il n'en est pas de même pour le chromite de cadmium. Plusieurs essais effectués à 600, 800, 850, 900 et 1000°C donnent toujours à l'examen radiocristallographique le mélange : spinelle CdCr_2O_4 + oxyde de cadmium + oxyde de chrome. Si l'oxyde de cadmium peut être facilement séparé par un lavage à l'acide chlorhydrique, Cr_2O_3 reste insoluble et souille encore le chromite. Nous avons donc été amenés à prendre une autre méthode de préparation.

L'oxyde de cadmium intimement mélangé à du bichromate de potassium est porté à 850°C. Après la fusion, le résidu est repris par l'eau chaude, le chromate alcalin formé est alors dissous. Le reste contenant du chromate et du chromite de cadmium, après la séparation par filtration est de nouveau calciné. Nous obtenons

alors un composé ne renfermant que le spinelle et un excès d'oxyde de cadmium qui est éliminé par un dernier lavage à l'acide chlorhydrique. Le chromite est parfaitement cristallisé après un ultime chauffage à 850°C pendant 15 heures.

Cette préparation appliquée pour obtenir le chromite de zinc, demande une température voisine de 1000°C.

Tous les essais entrepris, en vue de préparer le spinelle de mercure, ont été vains. Il y a toujours formation de chromates.

Les résultats analytiques des composés préparés suivant le dernier mode opératoire sont rassemblés dans le tableau suivant :

chromite	% Métal		% Chrome		% Oxygène	
	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé
ZnCr ₂ O ₄	28,00	28,21	44,60	44,28	27,40	27,51
CdCr ₂ O ₄	40,10	39,96	37,10	37,01	22,80	23,03

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

Les raies sont repérées d'après les angles de diffraction mesurés par comparaison avec ceux correspondant aux raies du chlorure de potassium choisi comme élément de référence.

Les distances d des plans réticulaires ont été déterminées sur les abaques, la lecture étant possible jusqu'à 33°35'.

L'intensité des raies est calculée sur le diffractogramme obtenu après l'examen du film dans un microdensitomètre. La raie la plus intense a l'indice 100.

Les tableaux I et II indiquent les mesures obtenues à partir des spinelles ZnCr₂O₄ et CdCr₂O₄ de structure cubique avec les paramètres :

Tableau I

d mesuré Å	h k l	Intensité	d calculé
4,820	1 1 1	10	4,8
2,943	2 2 0	55	2,944
2,510	3 1 1	100	2,51
2,403	2 2 2	15	2,401
2,081	4 0 0	25	2,082
1,698	4 2 2	20	1,7
1,601	5 1 1 3 3 3	45	1,602
1,47	4 4 0	50	1,471
1,315	6 2 0	10	1,316

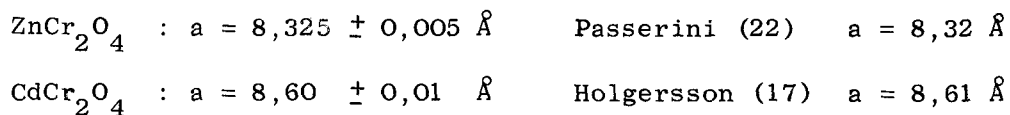
Cliché de poudre du spinelle $ZnCr_2O_4$. Spinelle normal

Tableau II

d mesuré Å	h k l	Intensité	d calculé
4,975	1 1 1	5	4,96
3,04	2 2 0	80	3,04
2,593	3 1 1	100	2,595
2,481	2 2 2	15	2,481
2,150	4 0 0	5	2,15
1,971	3 3 1	15	1,973
1,754	4 2 2	50	1,755
1,654	5 1 1 3 3 3	65	1,656
1,519	4 4 0	65	1,519
1,358	6 2 0	20	1,359

BUS
LILLE

Cliché de poudre du spinelle $CdCr_2O_4$. Spinelle normal



Il faut remarquer que dans les deux cas la première raie correspondant aux plans réticulaires d'indice 1 1 1 n'est signalée par aucun des auteurs précités.

Un examen de l'intensité des raies nous permet de constater que ces spinelles sont normaux, ce qui est logique étant donné l'affinité du Cr^{3+} pour les sites octaédriques et celle de Zn^{2+} et Cd^{2+} pour les trous tétraédriques.

Les deux spinelles étant bien définis, il est possible maintenant de les étudier sous atmosphère contrôlée.

STABILITE SOUS OXYGENE.

L'examen thermogravimétrique (figure 4) sous oxygène sec montre que le chromite de zinc est plus stable que celui de cadmium. Les températures de début de décomposition sont : 1050°C pour CdCr_2O_4 et 1150°C pour ZnCr_2O_4 . A 1500°C une petite partie d'oxyde de zinc a été volatilisée alors que le spinelle au cadmium n'existe plus. Le résidu final de cette destruction est dans les deux cas le sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 .

Cette différence de stabilité s'explique par la volatilité plus grande de l'oxyde de cadmium aux températures élevées. Il faut cependant remarquer que ces deux oxydes se volatilisent à des températures plus élevées que s'ils étaient seuls. Ce qui peut se comprendre si à 1100°C nous sommes encore en présence du spinelle et non pas du mélange des oxydes. Un examen radiocristallographique effectué sur le résidu au cours de la perte de poids confirme cette hypothèse. Le diffractogramme est composé des raies du chromite et du sesquioxyde de chrome, il y a donc une décomposition graduelle du spinelle.

Des analyses thermiques différentielles effectuées jusqu'à 1100°C ne nous permettent pas de déceler la moindre transformation.

REDUCTION SOUS HYDROGENE.

La réduction sous hydrogène sec, suivie par thermogravimétrie avec un programme de chauffage de 150°/heure montre un phénomène semblable à celui constaté sous oxygène.

Pour le chromite de zinc, la réaction commence à 670°C et elle n'est que partielle à 1000°C alors que le chromite de cadmium se décompose de 530°C jusqu'à 800°C (figure 5). Après réduction complète il ne reste que l'oxyde de chrome, comme le confirment la perte de poids et le cliché de diffraction des rayons X.

Ces réactions correspondent à la sublimation des oxydes CdO et ZnO qui peuvent être d'ailleurs plus ou moins réduits par l'hydrogène dans des zones de températures plus basses. La différence entre les deux courbes doit être encore ici attribuée à la différence de volatilité des deux oxydes bivalents.

Dans le cas du chromite de zinc il est difficile de confirmer cette étude par A.T.D. car le phénomène est beaucoup trop lent pour se traduire sur la courbe par un pic, par contre pour CdCr_2O_4 un large pic endothermique est observé entre 530° et 750°C.

En résumé, nous constatons que le chromite de zinc est plus stable que le chromite de cadmium. La décomposition se fait par élimination progressive des oxydes volatils sans destruction brutale de la structure spinelle qui peut être encore observée par examen aux rayons X, mélangée à l'oxyde Cr_2O_3 .

L'atmosphère d'hydrogène sulfuré est moins réductrice que l'hydrogène pur, nous pouvons donc former des thiochromites à températures supérieures à 500°C. Il est cependant nécessaire de connaître le comportement des sulfures en atmosphère d'hydrogène sulfuré à température élevée, la préparation des thiochromites à partir des sulfures nous précisera cette donnée.

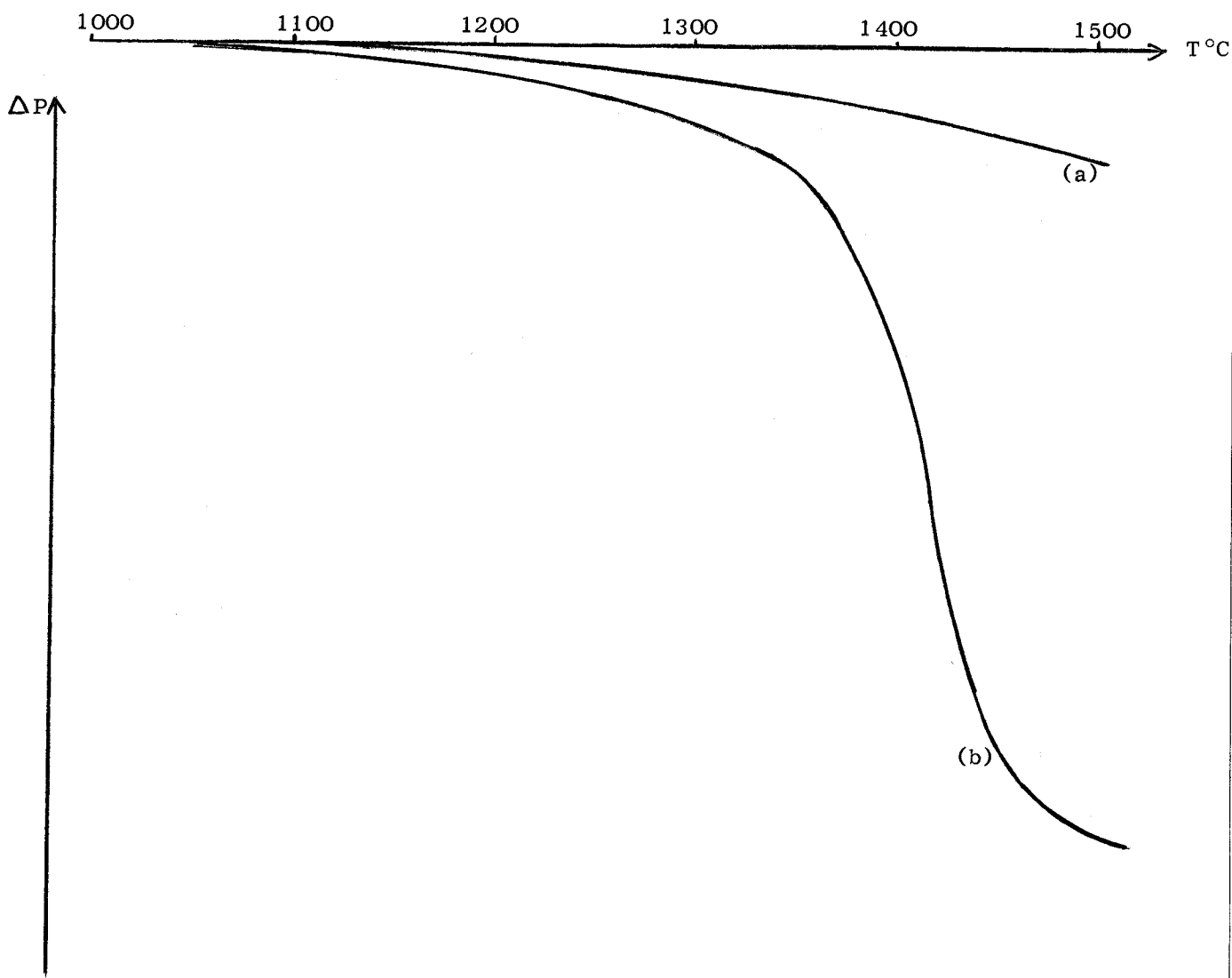


Figure 4. Chromites sous oxygène.
a) ZnCr_2O_4 b) CdCr_2O_4



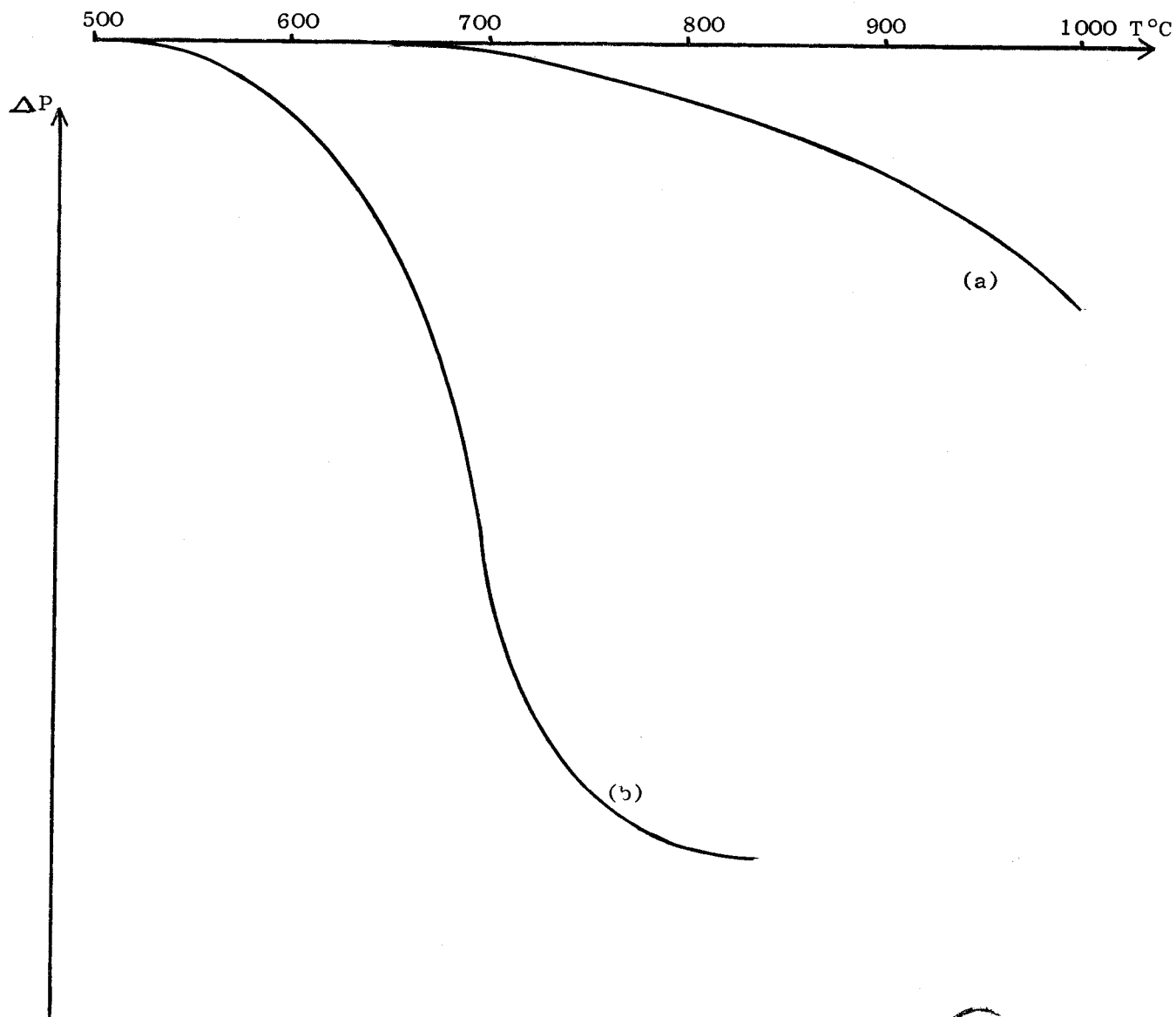


Figure 5. Chromites sous hydrogène

a) ZnCr_2O_4 b) CdCr_2O_4



T H I O C H R O M I T E S

D E Z I N C C A D M I U M E T M E R C U R E

PREPARATION.

La méthode la plus employée est celle du mélange des sulfures en proportion équimoléculaire, les spinelles ainsi obtenus servent de référence pour les produits préparés sous hydrogène sulfuré.

- Mélange des sulfures.

Le sulfure de chrome est obtenu par voie sèche (23). La première opération est l'obtention du sulfate de chrome pur. 10 g de nitrate de chrome violet sont dissous dans 50 cm³ d'eau. Après addition de 50 cm³ d'une solution refroidie d'acide sulfurique au demi, 240 cm³ d'alcool à 95° sont versés. Le mélange est agité pendant une heure. Après lavage par décantation avec 100 cm³ d'alcool à 70° - 75°, le précipité est filtré sur verre fritté et séché à l'air. Un léger chauffage jusque 450°C donne le sulfate anhydre brun clair, qui est soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré à 800°C. Le sulfure obtenu présente un cliché de poudre net.

Les sulfures de zins, cadmium et mercure sont précipités par l'hydrogène sulfuré à partir de solutions initiales de sulfates (zinc et cadmium) ou de chlorure (mercure). La précipitation, pour être la plus importante possible, doit se faire à un pH peu acide. Les sulfures, filtrés et lavés, sont séchés sous un courant d'hydrogène sulfuré. Si ZnS et CdS peuvent résister à 650°C il n'en est pas de même pour HgS qui se décompose assez rapidement. Les diffractogrammes X de ces sulfures sont nets.

Le mélange des sulfures, introduit dans un tube de silice scellé sous vide est porté à 750°C puis 950°C et enfin à 1000°C pendant une nuit. Après chaque chauffage une homogénéisation est effectuée dans un mortier en agate.

- Action de l'hydrogène sulfuré sur les chromites.

Cette préparation n'a pu être appliquée au spinelle de mercure car la température minimale de sulfuration du chrome est trop élevée pour les composés mercuriques.

Cette étude est faite de deux façons :

- en dynamique avec une thermobalance à ressort.
- en statique.

. En dynamique.

L'expérience sous courant d'hydrogène sulfuré sec est assez rapidement limitée par la décomposition importante de H_2S à $600^\circ C$. Le soufre libéré se dépose sur les parois froides et l'enregistrement à partir d'une source lumineuse devient impossible.

Les réactions de sulfuration des chromites de zinc et de cadmium débutent à $500^\circ C$ et s'accélèrent vers $550^\circ C$.

A ces températures, sous hydrogène, les chromites ne sont pas encore décomposés, la sulfuration devrait porter sur le spinelle et non sur les oxydes. Cependant si cela est vérifié dans le cas du zinc ou des clichés de diffraction des rayons X ne montrent aucun produit intermédiaire entre le chromite et le thiochromite de zinc, il n'en est pas de même dans le cas du spinelle au cadmium, le sulfure de cadmium apparaît au cours de la sulfuration. Il faut envisager un mécanisme plus complexe. La température de décomposition serait fortement abaissée sous l'action de l'hydrogène sulfuré ou mieux de ses produits de dissociation. Les sulfures se formeraient immédiatement et totalement pour se recombinaison en thiospinelle à température plus élevée.

. Etude à température constante.

Pour compléter l'étude thermogravimétrique des essais à température constante sont effectuées par pesées discontinues.

La figure 6 représente les courbes obtenues dans le cas du chromite de zinc pour les températures de $880 - 830$ et $800^\circ C$. A ces températures, sous hydrogène, la dissociation du spinelle est très réduite, la sulfuration s'effectue sans passage visible par le mélange des deux sulfures.

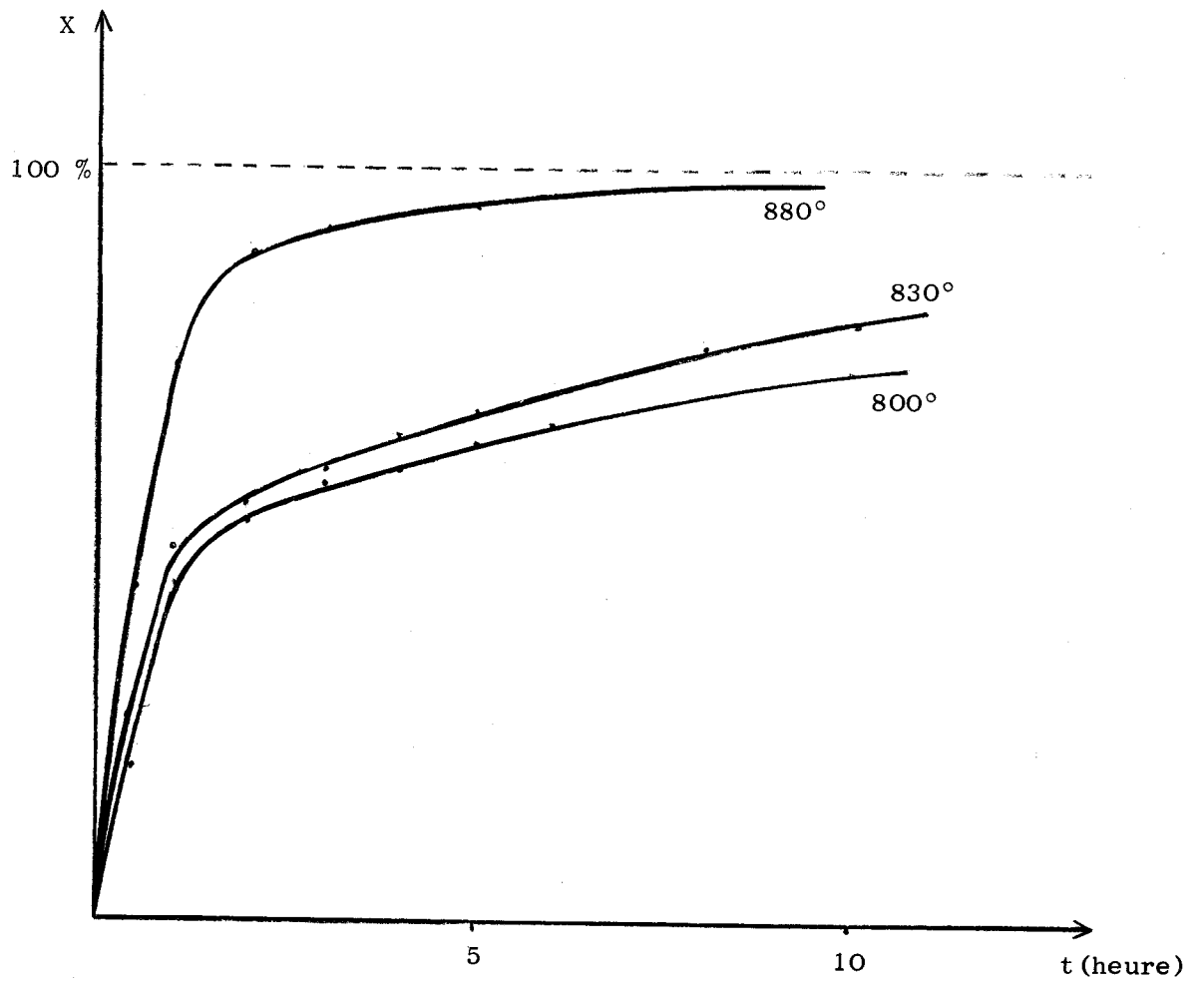


Figure 6. ZnCr_2O_4 sous H_2S



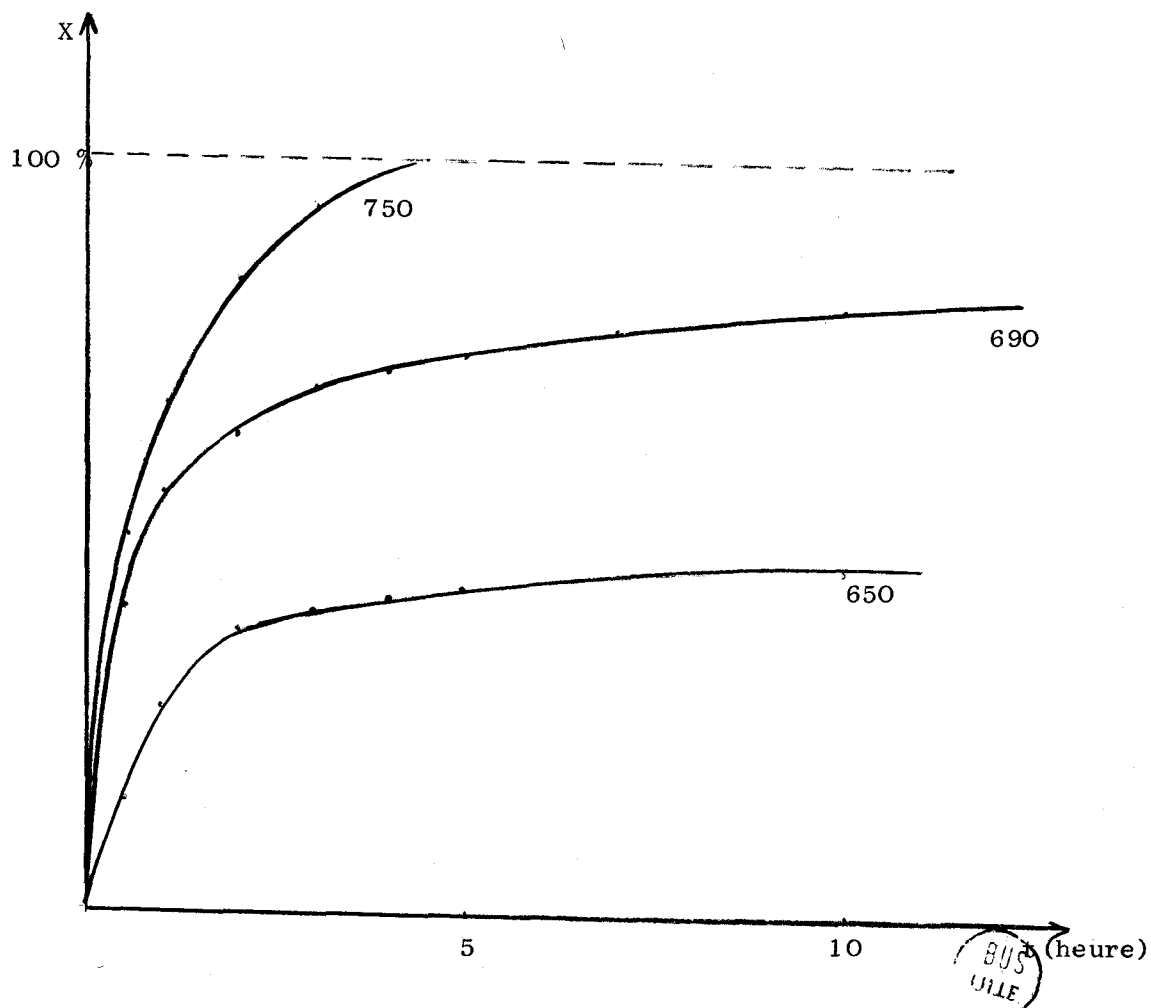


Figure 7. CdCr_2O_4 sous H_2S

La figure 7 reproduit les courbes tracées lors de l'action de l'hydrogène sulfuré sec sur le chromite de cadmium à 650 - 690 et 750°C. Pour ces températures et surtout pour la dernière, si la dissociation du spinelle a bien lieu, la recombinaison des deux sulfures est très rapide si bien que le thiospinelle, terme final, est formé totalement en quelques heures.

Cette méthode de préparation, facile pour obtenir le thiochromite de zinc est périlleuse dans le cas du cadmium, car il faut opérer à 750°C. A cette température le spinelle se dégrade avec perte de sulfure de cadmium. La préparation la plus sûre dans ce cas reste celle des tubes scellés sous vide (24).

Il faut remarquer que si les températures des expériences sont plus élevées (de 200°C environ) la structure thiospinelle n'est plus stable et se dégrade en ne laissant que le sulfure de chrome, l'atmosphère étant alors trop fortement réductrice. Ce point sera précisé dans l'étude des thiospinelles sous hydrogène.

Les résultats analytiques des thiospinelles de zinc, cadmium et mercure (tableau III) confirment les formules déjà indiquées.

Tableau III

Thiochromite	% chrome		% métal		% soufre	
	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé
ZnCr ₂ S ₄	34,95	35,69	22,00	21,74	43,05	42,57
CdCr ₂ S ₄	30,15	30,30	32,65	32,35	37,20	37,35
HgCr ₂ S ₄	24,05	24,50	46,35	46,45	29,60	29,05

IDENTIFICATION RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE.

Les clichés de diffraction des rayons X, identiques quelle que soit la méthode de préparation employée, sont comparables à ceux donnés dans la bibliographie. Comme dans le cas des chromites nous avons observé sauf pour le cadmium la raie correspondant aux plans réticulaires d'indice 1 1 1.

Les tableaux IV, V et VI rassemblent les mesures obtenues des diffractogrammes des spinelles $ZnCr_2S_4$, $CdCr_2S_4$ et $HgCr_2S_4$ de structure cubique avec les paramètres respectifs :

$$ZnCr_2S_4 : a = 9,96 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad \text{Natta et Passerini} : a = 9,92 \text{ \AA} \quad (25)$$

$$CdCr_2S_4 : a = 10,21 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad \text{Natta et Baccareda} : a = 10,19 \text{ \AA} \quad (26)$$

$$HgCr_2S_4 : a = 10,22 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad \text{Hahn} : a = 10,206 \text{ \AA} \quad (27)$$

TABLEAU IV

$d_{\text{\AA}}$ trouvé	h k l	I/I_0	d calculé
5,7395	1 1 1	15	5,75
3,517	2 2 0	50	3,525
2,999	3 1 1	100	3,05
2,871	2 2 2	10	2,876
2,488	4 0 0	20	2,49
2,032	4 2 2	60	2,036
1,916	5 1 1 3 3 3	65	1,918
1,76	4 4 0	100	1,76
1,574	6 2 0	10	1,577
1,518	5 3 3	15	1,52
1,437	4 4 4	15	1,439
1,404	5 5 1 7 1 1	10	1,396
1,331	6 4 2	20	1,331
1,296	5 5 3 7 3 1	20	1,298

Cliché de poudre du thiospinelle $ZnCr_2S_4$

Tableau V

d_A trouvé	h k l	I/I _o	d calculé
3,621	2 2 0	75	3,613
3,084	3 1 1	100	3,08
2,952	2 2 2	< 5	2,95
2,555	4 0 0	25	2,552
2,345	3 3 1	20	2,342
2,085	4 2 2	45	2,084
1,965	3 3 3 5 1 1	75	1,968
1,805	4 4 0	90	1,807
1,614	6 2 0	20	1,615
1,557	5 3 3	25	1,558
1,474	4 4 4	5	1,475
1,429	5 5 1 7 1 1	10	1,43
1,364	6 4 2	30	1,366
1,329	7 3 1 5 5 3	35	1,33



Cliché de poudre du thiospinelle $CdCr_2S_4$

Tableau VI

d_{A}° trouvé	h k l	I/I _o	d_{A} calculé
5,933	1 1 1	40	5,898
3,624	2 2 0	90	3,611
3,085	3 1 1	100	3,080
2,954	2 2 2	3	2,949
2,558	4 0 0	4	2,554
2,344	3 3 1	45	2,343
2,086	4 2 2	80	2,084
1,9665	3 3 3	90	1,965
1,805	4 4 0	95	1,806
1,726	5 3 1	10	1,726
1,614	6 2 0	35	1,615
1,557	5 3 3	30	1,558
1,429	5 5 1	10	1,430
1,364	6 4 2	40	1,39
1,3285	7 3 1	40	1,330

Cliché de poudre du spinelle HgCr_2S_4

ETUDE CINETIQUE DE LA SULFURATION

Pour permettre la comparaison, toutes les expériences ont été effectuées sur le même échantillon de chromite. Le produit est finement broyé au mortier d'agate dans le but d'obtenir des grains de dimension sensiblement égale.

Le débit gazeux est suffisamment important pour que la concentration en hydrogène puisse être considérée comme constante au cours de tous les essais.

- Allure des courbes pour diverses températures constantes.

Le poids de départ est identique pour une même série d'expériences. Pendant le gain de poids rapide les pointés sont effectués toutes les demi-heures, ensuite toutes les heures.

Au début les variations de poids en fonction du temps sont sensiblement linéaires, par la suite la réaction devient plus lente. L'étude cinétique sera effectuée sur les portions de courbes où la vitesse de réaction est constante. Il faut remarquer que la vitesse de sulfuration décroît rapidement, après trois heures les augmentations de poids deviennent faibles, il est alors nécessaire de peser après plusieurs heures.

- Modèle cinétique.

La forme des courbes obtenues permet d'envisager une loi cinétique du type PROUT et TOMPKINS.

Une telle loi se traduit par la relation :

$$\log \frac{X}{1 - X} = Kt + \text{cte}$$

où K et X représentent respectivement la constante apparente de vitesse et le taux de transformation.

Les courbes $\log \frac{X}{1 - X}$ en fonction du temps doivent être des droites. C'est en effet ce que nous observons lorsque la vitesse de la réaction est constante (figures 8 et 9).

L'influence de la température sur la constante apparente de vitesse est en général résumée par l'équation empirique d'Arrhénius :

$$K = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

où A et E sont des constantes (E = énergie d'activation).

Cette relation peut encore s'écrire de la manière suivante :

$$\text{Log } K = -\frac{E}{RT} + \text{Cte.}$$

Le logarithme de la constante de vitesse est une fonction linéaire de l'inverse de la température.

Les tableaux VII et VIII rassemblent les divers résultats obtenus dans le cadre d'une application de la loi d'Arrhénius respectivement pour $ZnCr_2S_4$ et $CdCr_2S_4$.

TABLEAU VII

$\theta^\circ C$	$T^\circ K$	$10^3/T$	$10^2 K$	log K
880	1153	0,867	2,585	$\bar{2},4125$
830	1103	0,907	1,706	$\bar{2},232$
800	1073	0,932	1,207	$\bar{2},0815$

TABLEAU VIII

$\theta^\circ C$	$T^\circ K$	$10^3/T$	$10^2 K$	log K
750	1023	0,978	2,085	$\bar{2},319$
690	963	1,038	1,368	$\bar{2},018$
650	923	1,084	1,043	$\bar{2},018$

La figure 10 montre que les deux courbes $\log K = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sont des droites. La loi d'Arrhénius est donc suivie. Les pentes p de ces droites permettent le calcul des énergies d'activation.

En effet nous avons $p = -\frac{E}{2,3 R}$ soit $E = -2,3 pR$

avec $R = 1,987 \text{ cal. mole}^{-1} \text{ degré}^{-1}$

Aux valeurs $p_{Zn} = -5100$ et $p_{Cd} = -3000$ correspondent les énergies d'activation suivantes :

- $ZnCr_2S_4$: $E = 23.300 \text{ calories}$
- $CdCr_2S_4$: $E = 13.700 \text{ calories}$

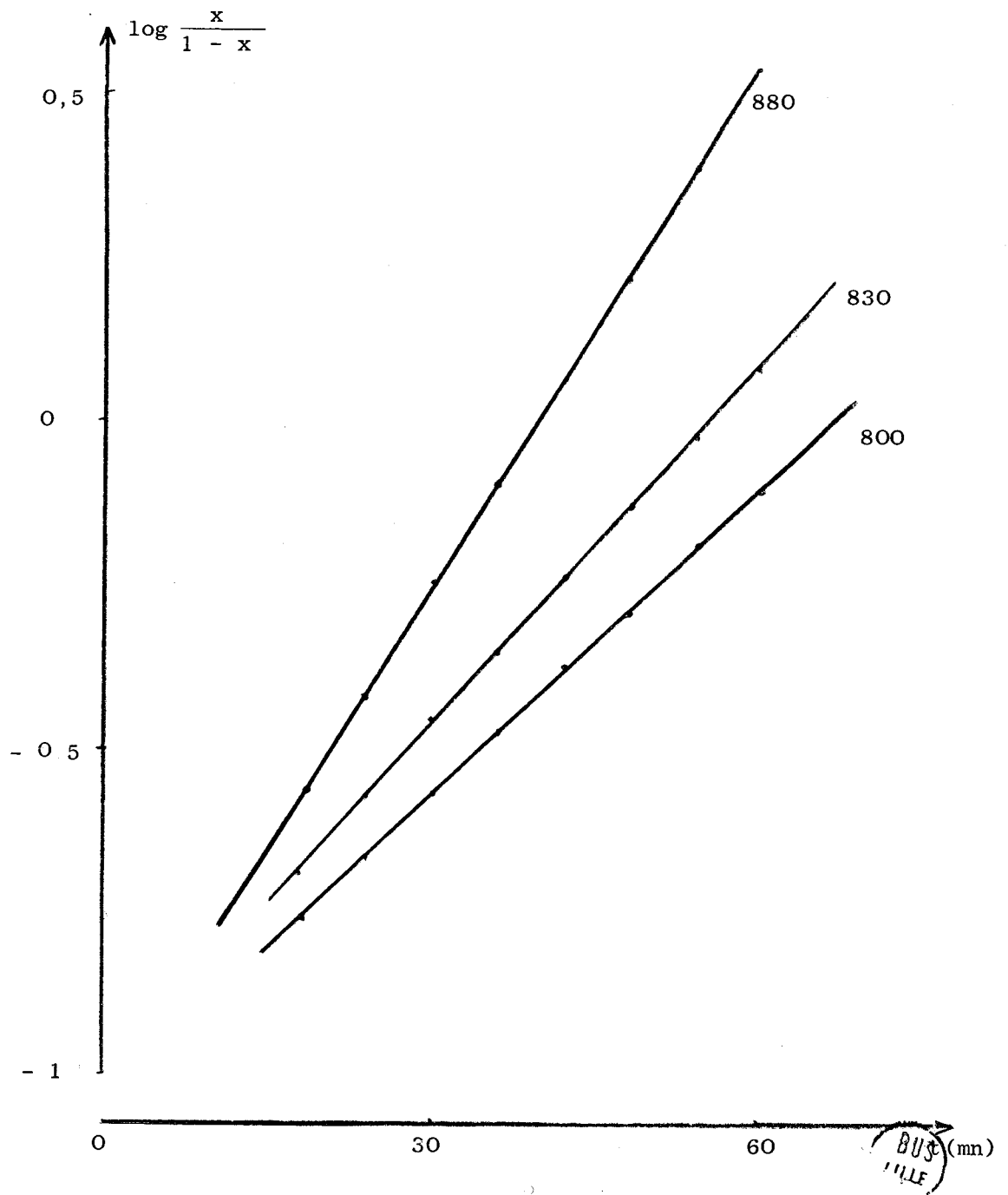


Figure 8. Cinétique de ZnCr_2S_4 sous H_2S

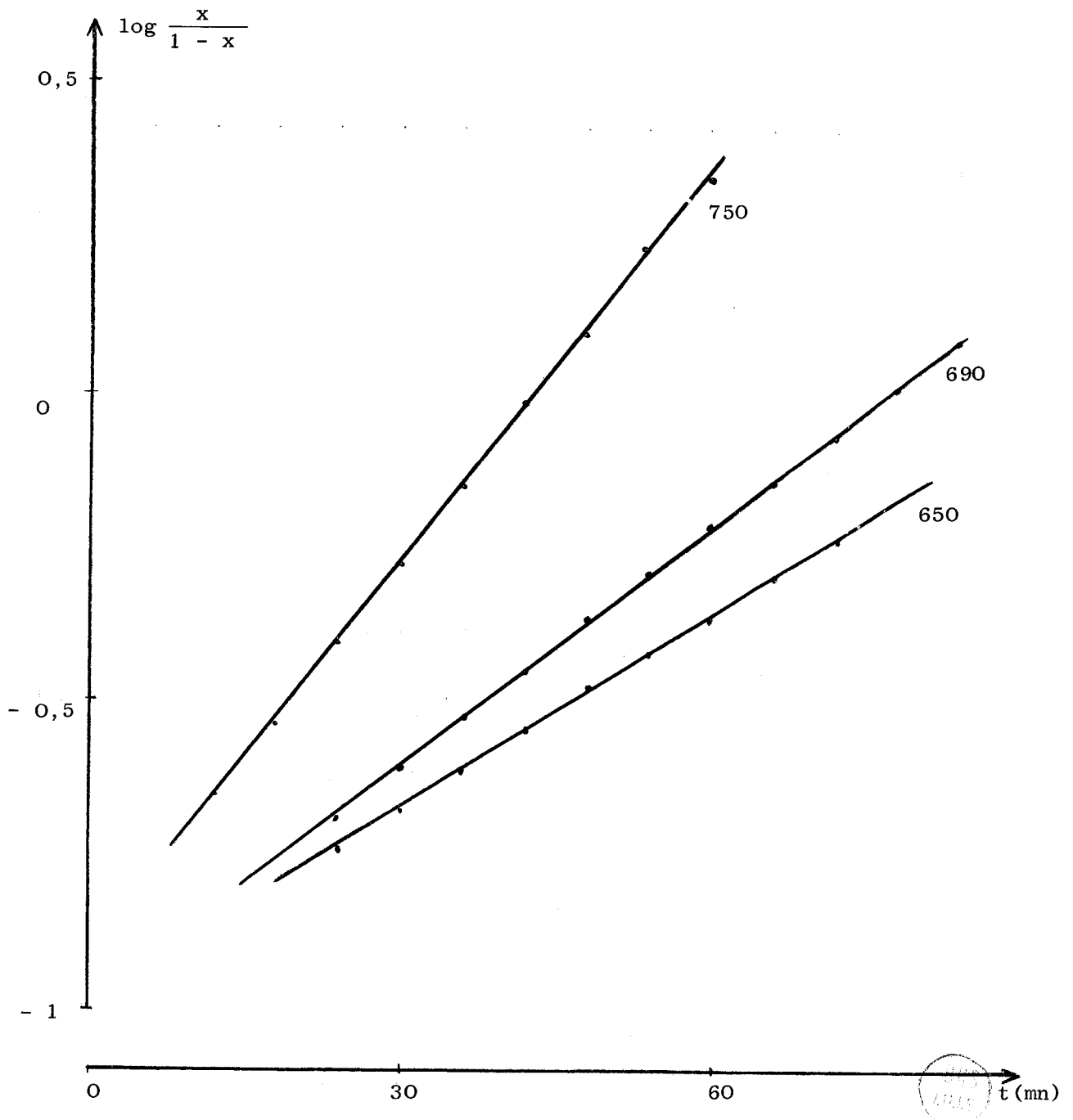


Figure 9. Cinétique de CdCr_2S_4 sous H_2S

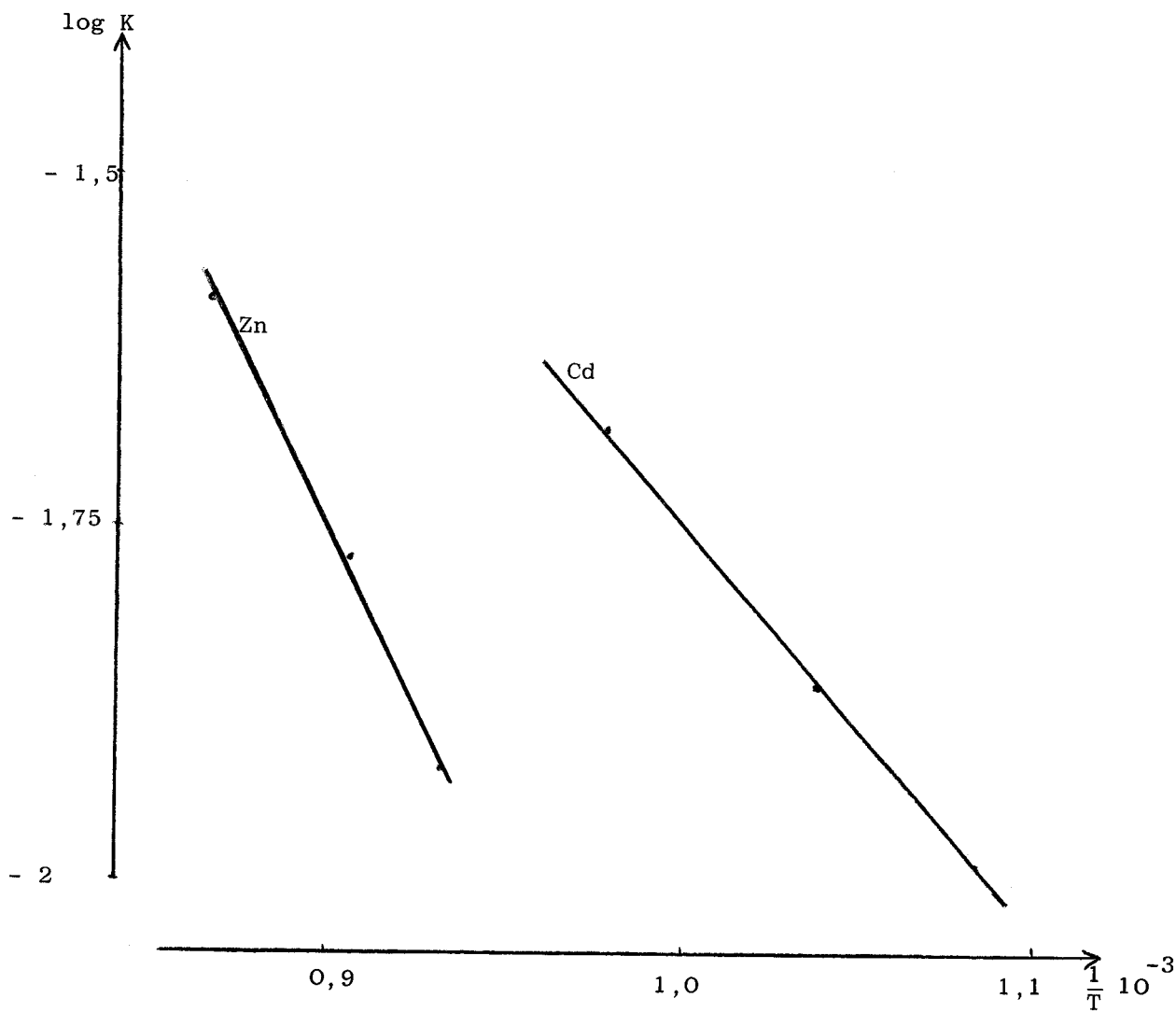


Figure 10. Applications de la loi d'Arrhénius.



En résumé la loi cinétique relative à la réaction hétérogène :
solide + gaz \longrightarrow solide + gaz[↑] entre l'hydrogène sulfuré toujours en excès et le chromite peut être représentée d'une façon satisfaisante par la relation :

$$\log \frac{X}{1 - X} = Kt + Cte$$

où K est la constante apparente de vitesse.

L'équation d'Arrhénius est valable et les pentes des courbes $\log K$ en fonction de $\frac{1}{T}$ permettent le calcul des énergies d'activation apparentes.

Ce mécanisme cinétique ne rend pas compte de la totalité des phénomènes observés. Les lois et résultats énoncés ci-dessus ne sont valables qu'à l'échelle macroscopique et ne tiennent pas compte de facteurs importants non étudiés ici et de toute façon difficilement accessibles, notamment la diffusion à l'intérieur de la masse, le transfert des solides. Une étude plus poussée réclamerait la mise en oeuvre des techniques spécialement adaptées.

OXYDATION PAR L'OXYGENE.

L'oxydation est suivie par thermogravimétrie avec des programmes de chauffage de 150° et 75°/heure. Deux types de courbe sont observés pour les thiochromites de zinc et de cadmium. la connaissance des réactions permet d'interpréter les phénomènes observés.

- Thiochromite de zinc.

Une courbe du type I (figure 11) avec un gain de poids vers 660°C s'observe quel que soit le programme de chauffe chaque fois que le thiochromite est mal cristallisé donc plus réactif, c'est-à-dire lorsqu'il est préparé par action de l'hydrogène sulfuré sur le chromite à température inférieure à 800°C. Au contraire dans le cas d'une préparation effectuée à plus de 800°C le produit est bien cristallisé et l'oxydation se fait suivant une courbe du type II (figure 11)

Si le composé est obtenu en tube scellé sous vide, l'allure du chauffage l'emporte sur la réactivité et pour des programmes lents (inférieurs à 75°/heure) l'oxydation donnera lieu à une courbe du type I.

Nous avons tenté d'expliquer le mécanisme de l'oxydation dans le cas d'un produit réactif, c'est-à-dire lorsqu'il se produit un gain intermédiaire de poids (courbe I).

A partir de 610°C, la dégradation du thiochromite conduit à la libération du soufre sous forme de SO_2 avec les deux oxydes Cr_2O_3 et ZnO . Ce gaz sulfureux réagit sur ces oxydes pour donner des sulfates encore stables (surtout le sulfate de zinc) à cette température. Aussi dans la partie AB de la courbe, la décomposition est plus importante que la formation de sulfate, il y a alors perte de poids.

La partie BC s'explique au contraire par la formation plus importante bien que partielle du sulfate de zinc. Il faut noter que sa formation est attribuable à la grande réactivité de l'oxyde formé. Cette réaction ne peut en effet se faire par action de $\text{SO}_2 + \text{O}_2$ sur des oxydes préparés à haute température.

A titre indicatif nous avons étudié l'oxydation des sulfures dans les mêmes conditions expérimentales. Le sulfure de zinc se dégrade en donnant des sulfates plus ou moins basiques sans toutefois atteindre le terme de sulfate SO_4Zn . Le sulfure de chrome se transforme partiellement en sulfate $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2$ qui se décompose ensuite lentement à température supérieure à 600°C pour donner le sesquioxyde Cr_2O_3 .

Si au cours d'une oxydation, arrivés en B, nous ajoutons à l'oxygène du gaz sulfureux, la quantité de sulfate formé devient plus importante. Cependant des études radiocristallographiques effectuées pendant les deux premiers stades de la réaction ne permettent pas de confirmer leurs présences, puisque seules les raies du thiochromite résiduel apparaissent. Néanmoins l'existence du sulfate de zinc est prouvée chimiquement par les réactions indiquées ci-dessous.

L'expérience est arrêtée au point C (vers 660°C), le produit est lavé à l'eau. Après filtration, les ions SO_4^{--} et Zn^{++} sont mis en évidence dans le filtrat par les méthodes analytiques courantes. Au cours de la perte de poids initiale

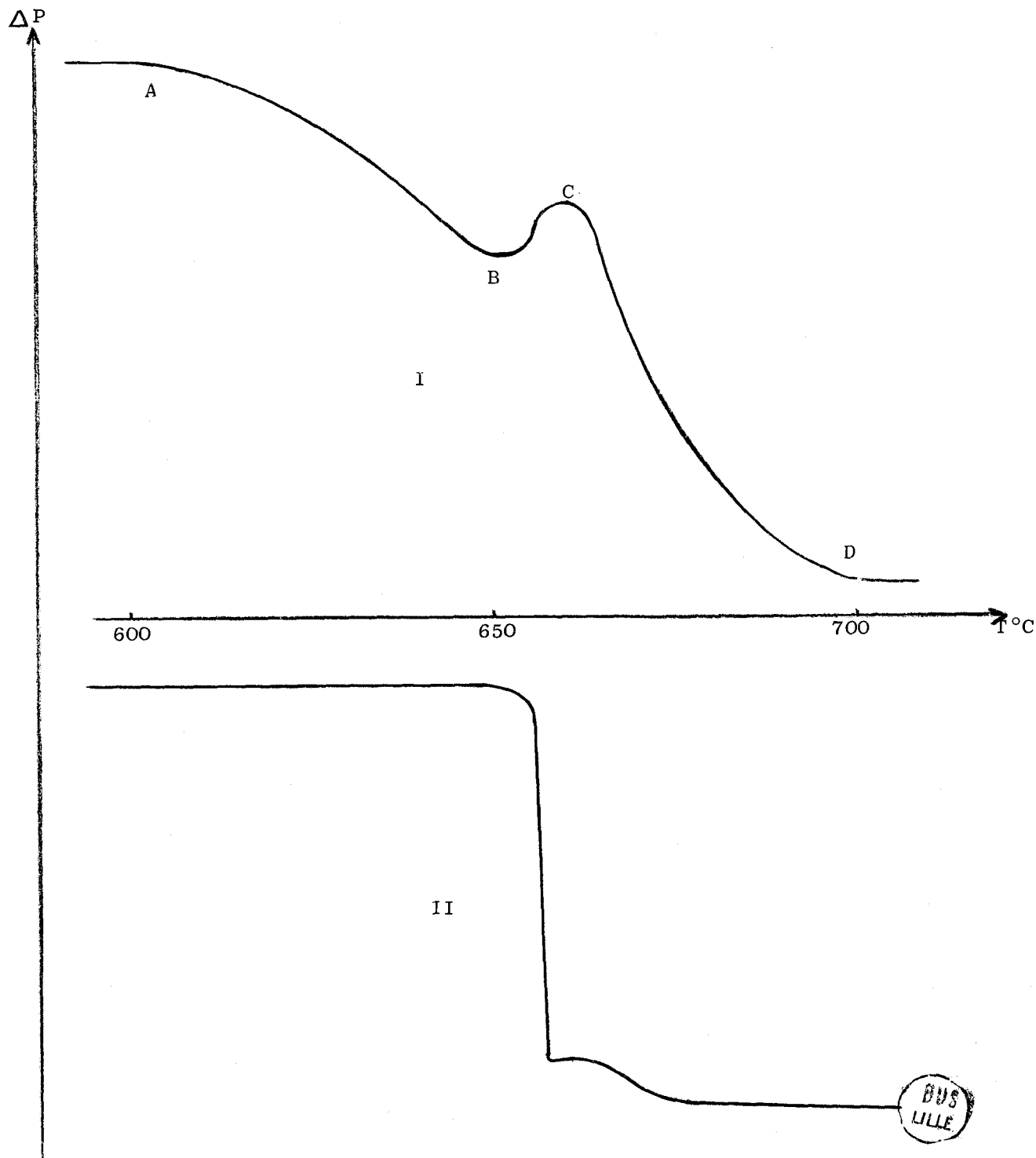


Figure 11. $ZnCr_2S_4$ sous O_2

le produit est chauffé à l'air à 450°C (T° inférieure à la température de décomposition du sulfate de chrome) pendant douze heures. La présence de $(SO_4)_3Cr_2$ est caractérisée en faible quantité par un examen radiocristallographique. Si ce résidu est calciné à 1000°C, la diffraction des rayons X révèle la présence de Cr_2O_3 terme ultime de l'oxydation du sulfate de chrome, de $ZnCr_2O_4$ dû au thiochromite encore présent et aux oxydes non transformés en sulfate.

Ainsi au point C sont en présence : le thiochromite non décomposé, le sulfate de zinc et bien entendu les oxydes non transformés en sulfate.

Par la suite, la portion CD de la courbe correspond à la décomposition du sulfate de zinc et du thiochromite résiduel. A 750°C un cliché de diffraction des rayons X donne les raies larges du chromite de zinc mal cristallisé, formé à partir des oxydes provenant soit directement du thiospinelle soit de la décomposition des sulfates.

En résumé, le thiochromite de zinc se décompose lentement, il est décelé jusqu'à la fin de l'oxydation par son spectre de rayons X, avec la formation intermédiaire des sulfates de zinc et de chrome pour donner à 750°C le chromite de zinc, terme final de l'oxydation.

Dans le cas d'une courbe du type II, la destruction du thiochromite a lieu à une température supérieure à celle correspondant au point A (courbe I). L'oxydation est brutale, le chromite de zinc se forme rapidement, cependant l'allure de la courbe après la perte de poids peut laisser supposer l'existence de traces de sulfate de zinc.

- Thiochromite de cadmium.

L'oxydation peut donner lieu à deux types de courbe suivant le degré de réactivité du thiochromite (figure 12 courbes I et II). Si le mécanisme reste le même que celui de l'oxydation du thiospinelle de zinc, il y a cependant des différences dans l'allure des courbes provenant de l'oxydation du sulfure de cadmium en oxyde CdO qui fixe le SO_2 libéré pour donner le sulfate.

La courbe I est obtenue lors de l'oxydation d'un produit préparé à basse température, par action de l'hydrogène sulfuré sur le chromite ou en tube scellé

sous vide. Vers 550°C, le thiochromite se dégrade partiellement en ses deux sulfures (portion AB) : Cr_2S_3 se transforme en sesquioxyde Cr_2O_3 , CdS s'oxyde en donnant CdO qui se combine au gaz sulfureux pour donner le sulfate.

En B vers 720°C la température est trop élevée pour que le sulfate de chrome puisse exister, un examen radiocristallographique ne révèle la présence que de Cr_2O_3 , SO_4Cd et quelques traces de thiochromite non encore décomposé. Au-delà de B la décomposition du sulfate impose l'allure de la courbe. Au fur et à mesure de sa formation, CdO se recombine à Cr_2O_3 présent pour donner le chromite CdCr_2O_4 . la réaction se termine à 910°C (point D), le spinelle régénéré est alors parfaitement cristallisé. Si la réaction est étudiée avec une vitesse de chauffage plus lente, nous avons pu constater un palier dans la partie CD de la courbe. Il correspond au sulfate basique $\text{SO}_4\text{Cd}, 2 \text{CdO}$. L'existence de ce composé a été vérifiée en suivant la décomposition du sulfate sous oxygène par thermogravimétrie.

Un cliché de poudre en B révèle la présence du sulfate de cadmium, or si le sulfure de cadmium, seul, est oxydé par l'oxygène sec, la courbe thermogravimétrique présente un gain de poids dont l'importance dépend des conditions opératoires (débit du courant gazeux, vitesse de chauffage, courant ascendant ou descendant, forme du creuset...). L'étude du cliché de diffraction des rayons X nous permet de constater la complexité du mélange formé. Par contre si nous envoyons dès le début du gain de poids un faible courant d'anhydride sulfureux, nous obtenons intégralement le sulfate comme le confirme le gain de poids et le cliché de poudre.

Dans le cas présent, lors de l'oxydation du thiochromite de cadmium l'atmosphère est riche en gaz sulfureux puisque pour une partie d'oxyde de cadmium formé, quatre parties de SO_2 sont libérées (une provenant de $\text{CdS} \longrightarrow \text{CdO} + \text{SO}_2$ trois autres du sulfure de chrome : $\text{Cr}_2\text{S}_3 \longrightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{SO}_2$). Ce pourcentage plus important de SO_2 explique donc la formation du sulfate de cadmium.

Si le thiochromite de cadmium est préparé à haute température soit en tube scellé sous vide soit sous hydrogène sulfuré (courbe II) une perte brutale de poids se produit vers 620°C (point B) suivie immédiatement d'un gain important à 630°C. Un examen cristallographique révèle alors la présence du sesquioxyde et du sulfate de chrome, du sulfate de cadmium et du thiochromite résiduel.

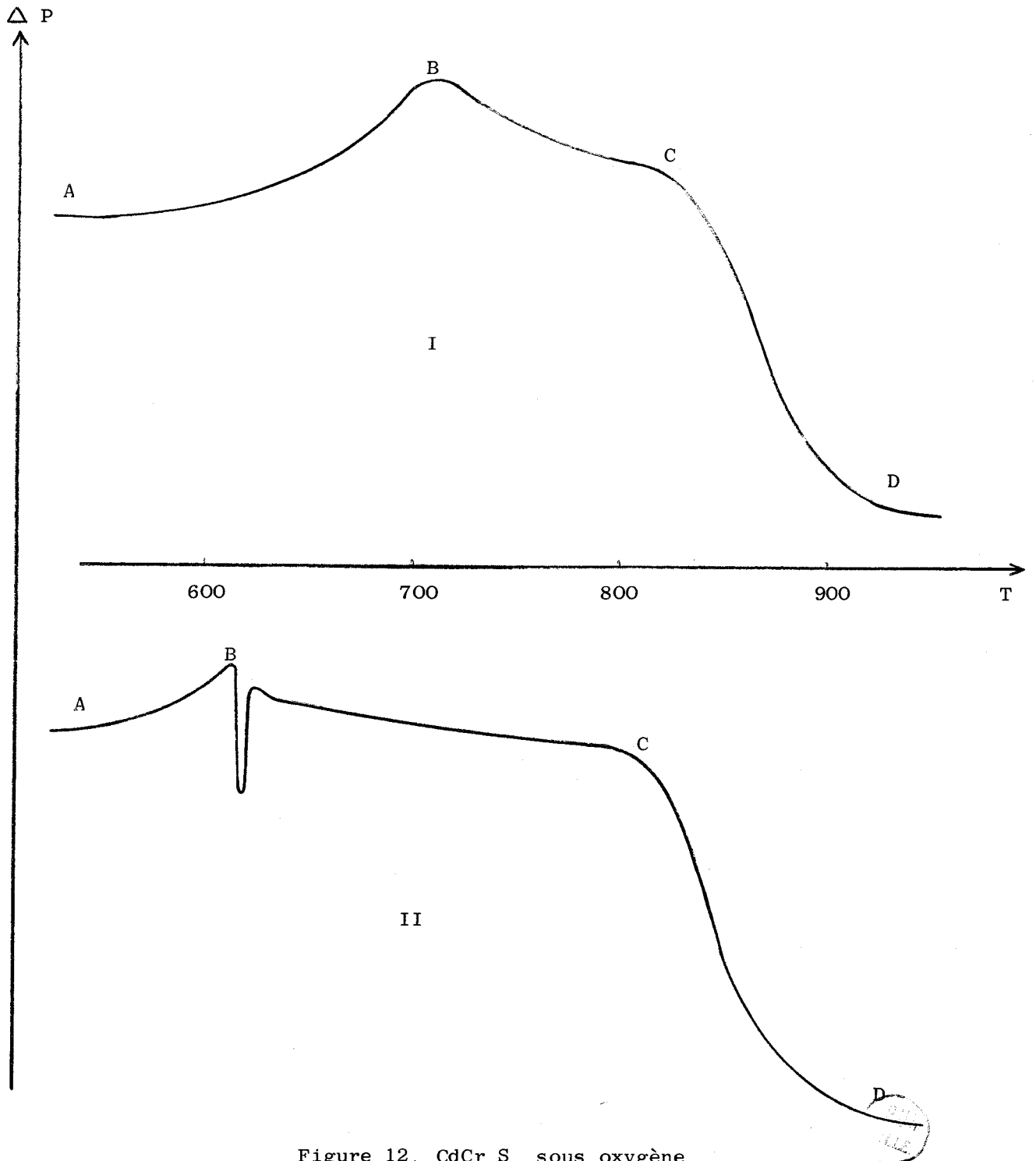


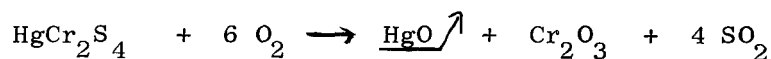
Figure 12. CdCr_2S_4 sous oxygène.

D
G.M.
J.L.E.

La perte brusque de poids peut s'expliquer par la rapide dégradation du thiospinelle en oxyde de cadmium et de chrome d'une part et en gaz sulfureux d'autre part. Le gain de poids, suivant, correspond alors à la transformation partielle de ces oxydes en sulfates. Au delà du point B les phénomènes sont semblables à ceux de la courbe I.

- Oxydation du thiochromite de mercure.

La réaction commence dès 510°C (figure 13). Le sulfure de mercure brûle rapidement en donnant l'oxyde mercurique HgO qui est volatilisé à la température de l'expérience. A 570°C un examen radiocristallographique révèle la présence du sulfure de chrome, des traces de sulfate et de thiochromite résiduel qui par la suite n'influe pas sur la courbe imposée par l'oxydation du sulfure de chrome. Après la légère perte de poids enregistrée de 585 à 600°C nous sommes en présence de l'oxyde, du sulfate et de sulfure non décomposé. A 650°C le sulfure et le sulfate sont détruits ; le produit final est le sesquioxyde de chrome. La réaction d'oxydation du thiospinelle de mercure peut s'écrire globalement de la façon suivante :



REDUCTION SOUS HYDROGENE

L'action de l'hydrogène sec est suivie par thermogravimétrie sur une thermobalance UGINE-EYRAUD. La vitesse de chauffage est de 130°C par heure.

D'après l'allure des courbes enregistrées (figure 14, courbes a, b, et c) nous pouvons prévoir que les phénomènes se produisant pendant la réduction doivent être semblables.

Le thiochromite de zinc (courbe a) se dégrade à partir de 700°C jusqu'à 1050°C. Cette décomposition, à première vue, même avec un programme de chauffage plus lent, ne présente aucun point singulier. Cependant l'examen du cliché de poudre du résidu final ne donne les raies ni du thiochromite ni du sulfure de zinc ni du sulfure de chrome Cr₂S₃. Le composé final correspond à un sulfure de chrome

dont le degré d'oxydation est inférieur à trois. D'autre part la différence de poids mesurée peut représenter une perte en sulfure de zinc et en soufre.

Il y a donc simultanément volatilisation du sulfure de zinc et réduction du sulfure de chrome en sulfure inférieur dont la formule dépend de la température finale.

La destruction du thiochromite de cadmium est plus rapide, elle s'effectue à une température plus basse (de 630°C à 850°C). Le comportement de ce spinelle sous hydrogène est semblable à celui du thiospinelle de zinc. Nous avons pu observer par un examen radiocristallographique et par la perte de poids qu'il y avait eu une volatilisation du sulfure de cadmium et une réduction, moins prononcée, du sulfure de chrome.

Le thiochromite de mercure est, de loin, le plus instable puisqu'il est décomposé à partir de 320°C jusqu'à 500°C. Le seul phénomène observé à 500°C est la volatilisation du sulfure de mercure. La température est trop basse pour qu'il y ait une réduction sensible du sulfure de chrome.

Dans tous les cas, la volatilisation des sulfures des métaux bivalents s'accompagne certainement d'une réduction qui ne peut être remarquée lors d'un examen aux rayons X ; l'instabilité des produits est trop considérable aux températures expérimentales.

La différence de stabilité des sulfures sous hydrogène explique les écarts observés entre les températures de début et de fin de réaction.

En résumé : nous constatons que la formation du thiochromite de cadmium par action de l'hydrogène sulfuré est plus facile que celle du thiochromite de zinc. Il faut néanmoins, prendre la précaution d'opérer à une température telle que le sulfure de cadmium ne soit pas volatilisé.

La stabilité des thiospinelles sous oxygène décroît lorsque le métal bivalent devient plus gros, en effet la température de début de réaction augmente lorsque nous passons du mercure au zinc. Les phénomènes observés sont pratiquement équivalents, le sulfure de chrome se transforme partiellement en sulfate et

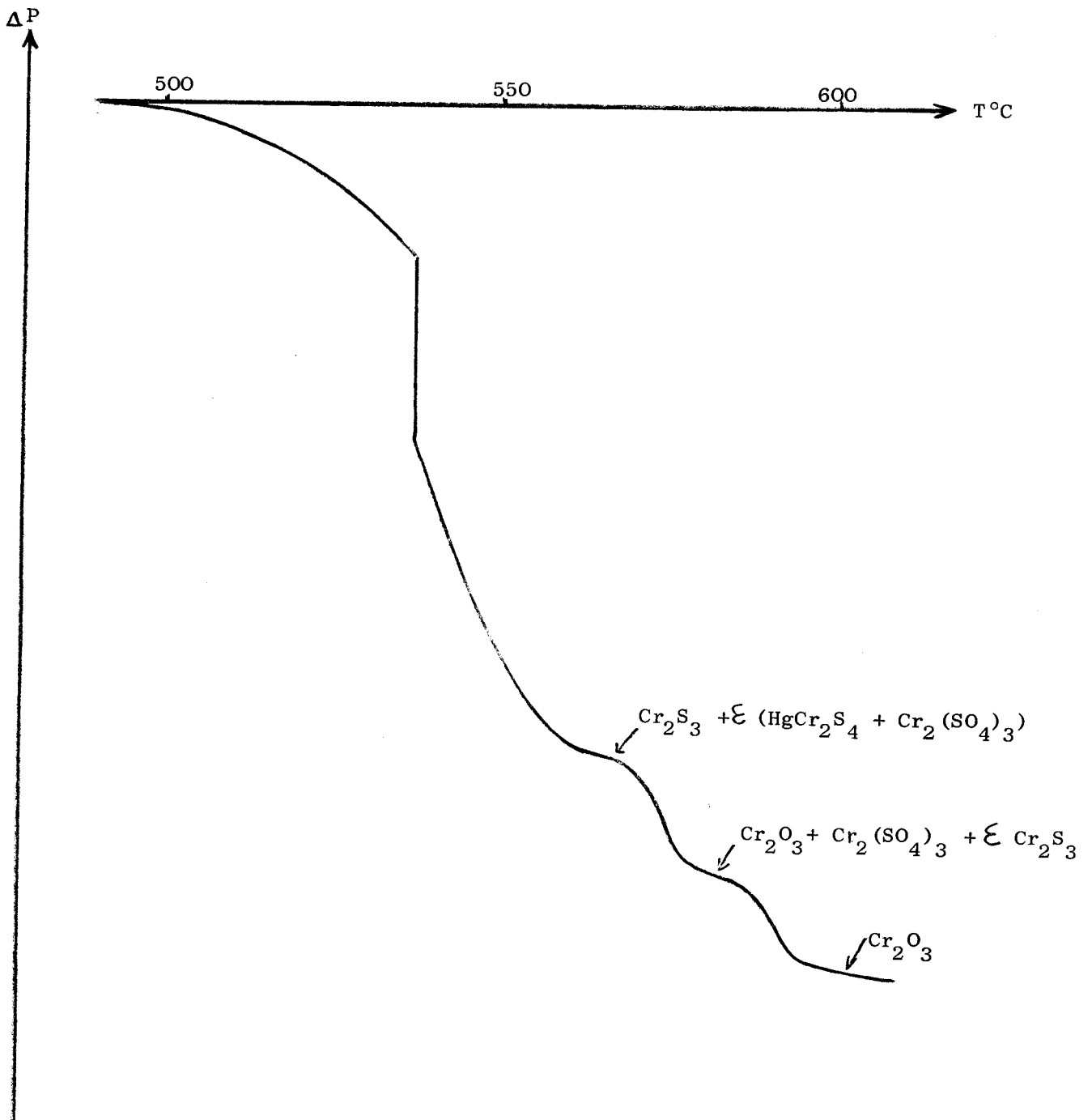


Figure 13. $HgCr_2S_4$ sous oxygène

BUS
LILLE

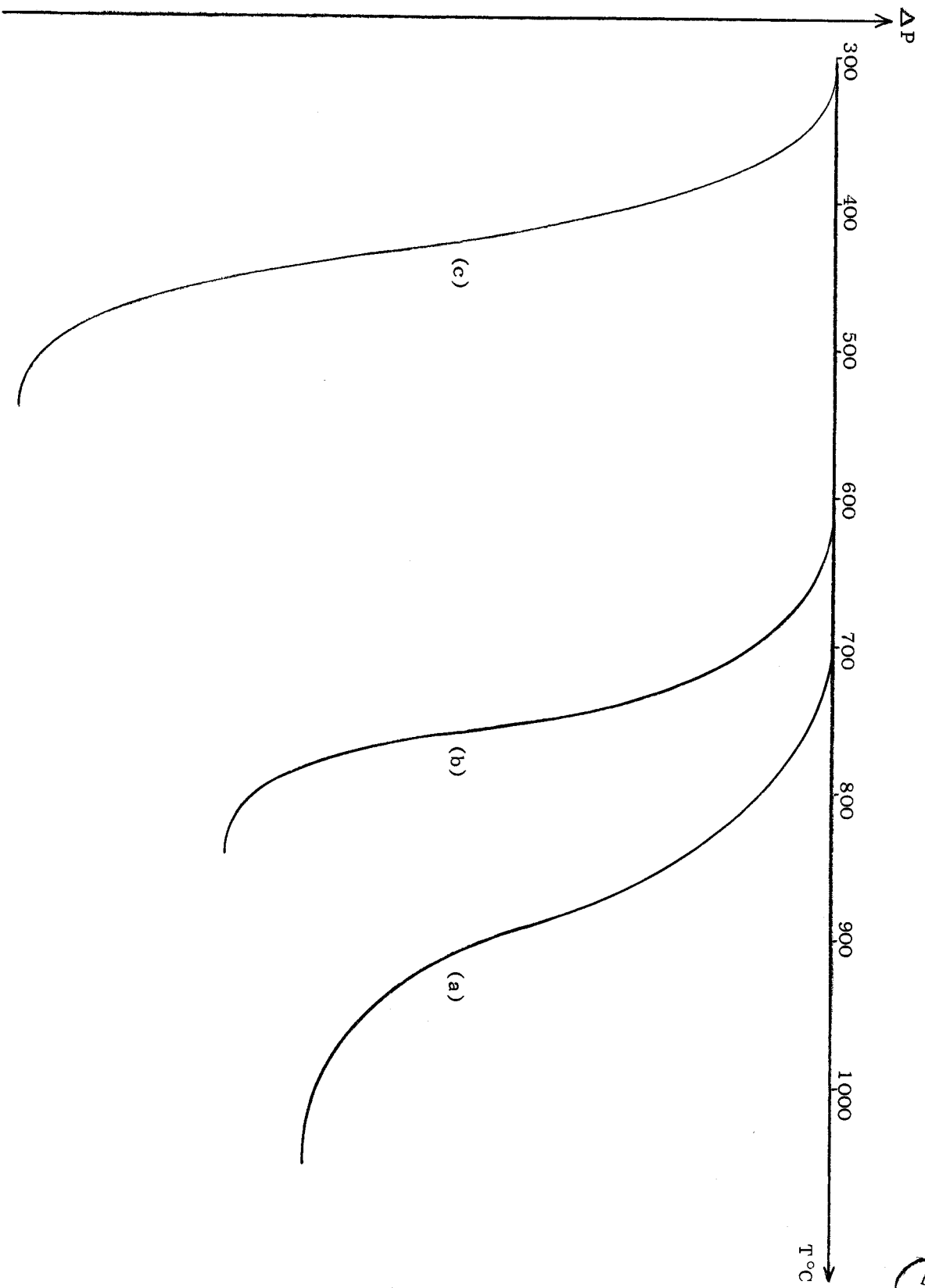


Figure 14. Thiochromites sous hydrogène.

- a) ZnCr_2S_4
- b) CdCr_2S_4
- c) HgCr_2S_4



les sulfures des métaux bivalents donnent les oxydes qui peuvent se combiner au gaz sulfureux pour donner intermédiairement les sulfates, sauf dans le cas de l'oxyde mercurique qui se volatilise aussitôt formé.

Sous hydrogène la stabilité des thiochromites ne dépend que de la volatilisation du sulfure bivalent, c'est pourquoi nous constatons une fragilité croissante lorsque nous passons du zinc au cadmium puis au mercure.

Il faut remarquer que la structure spinelle est très stable puisque par des examens aux rayons X, elle est visible jusqu'à la fin des différentes réactions sous oxygène ou sous hydrogène.

CHAPITRE III

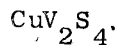
SPINELLE DU TYPE MV_2O_4 (M = Zn ou Cd)

THIOSPINELLE DE CUIVRE : CuV_2S_4

Ce chapitre traite des spinelles où le métal trivalent est le vanadium, les métaux bivalents étant le zinc et le cadmium.

Dans une première partie nous préparons les spinelles et déterminons leur stabilité sous oxygène et sous hydrogène. Nous serons alors amenés à étudier les systèmes hémipentoxyde de vanadium - oxyde bivalent.

Les différents essais pour obtenir les thiospinelles correspondants ont été vains, aussi avons nous étudié le seul qu'il nous a été possible d'obtenir :



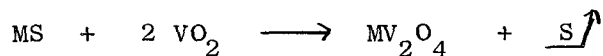
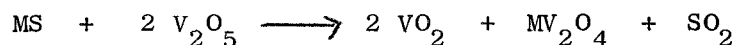
Les spinelles contenant du vanadium trivalent ont déjà été obtenus, leur préparation est rendue difficile par :

- La stabilité moindre de V_2O_3 par rapport à l'oxyde de chrome
- le large domaine d'existence de l'oxyde de vanadium
- la grande facilité d'oxyder V_2O_3 en hémipentoxyde par réduction des oxydes bivalents.

Il est donc nécessaire d'opérer avec un oxyde dont la composition sera la plus proche possible de la stoechiométrie ainsi que dans des conditions idéales de température pour qu'aucun gradient ne puisse exister et favoriser l'oxydation de V_2O_3 .

La méthode la plus employée pour obtenir ces spinelles consiste à chauffer le mélange des oxydes $V_2O_3 + MO$ dans une ampoule en silice scellée sous vide (28, 29, 30), c'est évidemment la plus simple, cependant le contrôle de la température doit être rigoureux, car l'oxyde de cadmium peut être réduit, le métal résiduel se condense alors dans la partie la plus froide.

Plus récemment, TOURNE et SCHAFFNER (31) préparent les spinelles par action sous atmosphère inerte du sulfure du métal bivalent sur l'hémipentoxyde de vanadium suivant les réactions :



Un dernier lavage à l'eau acidulée permet d'éliminer les dernières traces des composés initiaux.

Enfin ANDRIEUX et BOZON (32) obtiennent les spinelles au vanadium en électrolysant un mélange $V_2O_5 + MO$, le fondant étant un mélange de borures et de fluorures, les composés obtenus sont très purs, mais cette préparation est plus délicate à réaliser.

POIX et MICHEL (33) ont préparé des spinelles à partir du mélange des oxydes $2 MO + VO_2$ chauffé à température élevée. Cette préparation est difficile

à exécuter car il faut opérer sur des produits très purs. La difficulté principale est l'obtention de l'oxyde VO_2 qui possède un domaine d'existence important. La réduction de ce spinelle pourra nous conduire à ZnV_2O_4 .

Jusqu'à ce jour un seul thiospinelle au vanadium a été préparé, il s'agit de CuV_2S_4 (11), cette facilité à obtenir des spinelles au cuivre est certainement due à l'ion cuivrique bivalent. Le Cu^{2+} se réduirait en Cu^+ qui a une grande affinité pour les sites tétraédriques, la formule du spinelle serait alors : $\text{Cu}^+(\text{M}^{\text{III}} \text{M}^{\text{IV}}) \text{S}_4$. Les spinelles au cuivre se comportent, au point de vue électrique, généralement comme des conducteurs métalliques et, d'autre part, BOUCHARD, WOLD et RACCAH (34) ont constaté la position particulière du coefficient u du spinelle CuCr_2S_4 dans la courbe : $u = f$ (arête de la maille). Toutes ces particularités du cuivre dans les spinelles peuvent expliquer que seul le thiovanadite de cuivre peut être obtenu par les méthodes habituelles de préparation.

La seule réaction sur un spinelle à base de vanadium trivalent qui nous soit connue, est la réduction du composé : FeV_2O_4 par l'hydrogène par AMIROVA (7). Le seul phénomène observé semble être la réduction de l'oxyde ferreux FeO en fer métallique. L'oxyde de vanadium V_2O_3 peut perdre un peu d'oxygène mais garde toujours un cliché de poudre correspondant au sesquioxyde.

S P I N E L L E S A U V A N A D I U M I I I
 D E Z I N C E T D E C A D M I U M

PREPARATION.

Ces spinelles ont été préparés de plusieurs façons :

- mélange des oxydes en proportion équimoléculaire
- réaction entre l'hémipentoxyde de vanadium et le sulfure du métal bivalent.
- réduction sous hydrogène des métavanadates correspondants.
- réduction sous hydrogène du spinelle Zn_2VO_4 .

- Mélanges des oxydes.

L'oxyde de zinc est celui du commerce à 99,50 %. L'oxyde de cadmium est obtenu comme précédemment par décomposition de l'acétate de cadmium.

L'oxyde de vanadium trivalent est préparé à partir du métavanadate d'ammonium dont une purification préliminaire est nécessaire. Le métavanadate est dissous dans l'eau à l'ébullition. Après addition d'ammoniaque et de chlorure d'ammonium, la solution est refroidie. Le précipité recueilli est recristallisé de cette façon deux fois encore. Le métavanadate purifié est séché à 100°C où il subit un début de décomposition qui sera accentuée par un chauffage à 600°C sous oxygène. Le composé orange obtenu n'est autre que l'hémipentoxyde de vanadium V_2O_5 qui est réduit sous hydrogène. L'accroissement de température est de 150°/heure jusqu'à 830°C que nous maintenons quatre heures. Le produit final de cette réduction a une composition très voisine de l'oxyde de vanadium trivalent V_2O_3 puisque nous avons pu obtenir $VO_{1,50 \pm 0,005}$.

Les oxydes sont broyés finement et mélangés dans un mortier d'agate. Le mélange, introduit dans des ampoules de silice scellées sous vide, est porté à 900°C pendant 24 heures. Le composé final noir est lavé à l'acide chlorhydrique dilué pour éliminer les dernières traces d'oxydes non combinés.

- Action des sulfures sur l'oxyde de vanadium pentavalent.

L'hémipentoxyde de vanadium est préparé comme précédemment par décomposition du métavanadate d'ammonium.

Les sulfures de zinc et de cadmium sont précipités et séchés sous hydrogène sulfuré (préparation des thiochromites de zinc et de cadmium). Le mélange, sulfure bivalent et oxyde de vanadium, est chauffé dans un tube laboratoire parcouru par un courant d'azote désoxygéné et sec.

Dans le cas du spinelle au zinc la montée en température est de 300°/h jusqu'à 900°C que nous maintenons pendant trois heures, nous refroidissons ensuite jusqu'à 700°C afin de ne pas volatiliser une partie de l'oxyde de zinc. Un maintien de 15 heures à cette température est suffisant pour obtenir le spinelle ZnV_2O_4 qui est encore souillé de traces de ZnS et de V_2O_5 qui sont éliminés par un lavage acide.

Cette préparation n'a pu être utilisée pour l'obtention du spinelle de cadmium, car le sulfure bivalent est trop instable à haute température.

Nous avons alors essayé d'obtenir ces spinelles à partir d'un composé renfermant déjà les deux éléments métalliques, dans le cas présent à partir du métavanadate.

- Réduction du métavanadate.

Les métavanadates initiaux sont préparés en chauffant le mélange $MO + V_2O_5$ à 600°C pendant cinq jours. Il faut opérer à une température inférieure à 660°C pour éviter la fusion.

Le métavanadate ainsi préparé est réduit sous hydrogène désoxygéné et sec à 550°C pour ZnV_2O_6 et 350°C pour CdV_2O_6 . Nous conservons ces températures pendant douze heures et laissons refroidir lentement.

Nous obtenons ainsi directement le spinelle de zinc ZnV_2O_4 cependant il est nécessaire de chauffer à $750^\circ C$ en tube scellé sous vide le résidu de la réduction du métavanadate de cadmium pour obtenir un produit cristallisé donnant un cliché de diffraction des rayons X correspondant au spinelle CdV_2O_4 .

L'élimination des impuretés, provenant du métavanadate ou des oxydes qui n'ont pas réagi, est faite par un lavage à l'acide chlorhydrique dilué.

- Réduction du spinelle Zn_2VO_4 .

La préparation de Zn_2VO_4 est délicate, il faut que les oxydes soient très purs. La principale difficulté est l'obtention de l'oxyde de vanadium V_2O_4 car son domaine d'existence est grand. Nous le préparons par réduction de l'hémipentoxyde V_2O_5 sous anhydride sulfureux jusqu'à $650^\circ C$, un maintien à cette température pendant trois heures est suffisant. L'oxyde obtenu a la composition $VO_2 \pm 0,01$.

Le mélange des oxydes, introduit dans une ampoule en silice scellée sous vide, est porté au four. La vitesse de chauffage est de $150^\circ/heure$ jusqu'à $900^\circ C$ que nous maintenons quatre jours. Le refroidissement doit ensuite, être lent. Un lavage à l'acide dilué permet d'éliminer les traces d'oxyde n'ayant pas réagi. Le composé obtenu est caractérisé par son spectre de rayons X (tableau IX) et par son analyse chimique

% en V	= 20,50	théorique : 20,72 %
% en Zn	= 52,80	théorique : 53,23 %
% en O	= 26,70	théorique : 26,05 %
	$a = 8,398 \text{ \AA}$	

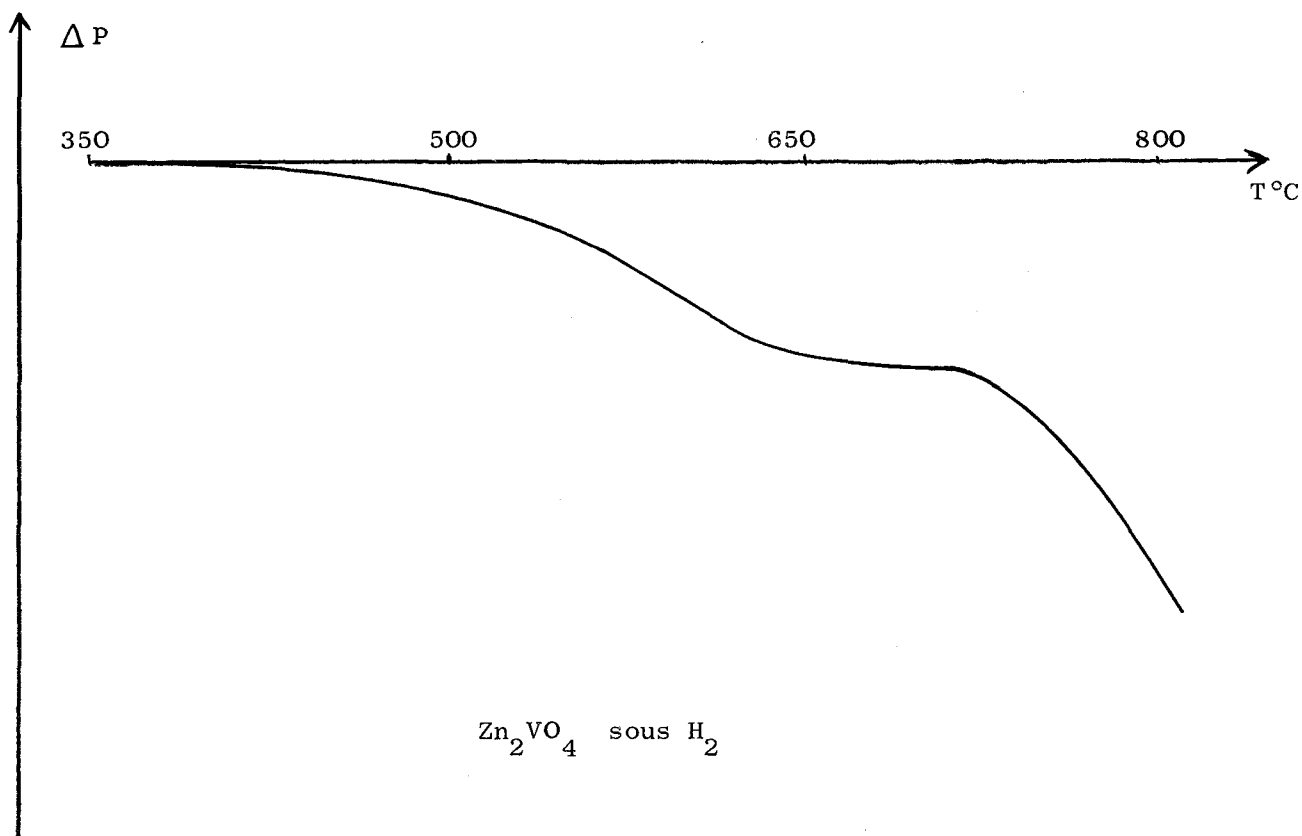
Tableau IX.

d Å trouvé	h k l	d Å calculé	I/I ₀
4,873	1 1 1	4,849	10
2,971	2 2 0	2,9685	50
2,533	3 1 1	2,533	100
2,425	2 2 2	2,424	5
2,099	4 0 0	2,099	45
1,714	4 2 2	1,714	35
1,616	3 3 3	1,616	35
1,484	4 4 0	1,485	80

Le comportement sous hydrogène de ce spinelle a ensuite été suivi sur une thermobalance du type Ugine-Eyraud pour une vitesse de chauffage de 130°/heure. Nous avons constaté qu'une perte de poids se produisait dès 400°C jusqu'à 600°C. Un cliché de diffraction des rayons X sur le produit obtenu au palier donne les raies du spinelle ZnV_2O_4 et de l'oxyde ZnO en excès. Si l'action de l'hydrogène est prolongée à une température supérieure à 600°C, la volatilisation de l'oxyde de zinc a lieu (action de l'hydrogène sur le spinelle ZnV_2O_4).

Donc si la réduction est arrêtée à 600°C, nous pouvons obtenir le spinelle ZnV_2O_4 pur en éliminant l'excès d'oxyde de zinc par un lavage à l'acide chlorhydrique dilué.

Cette préparation n'a pu être appliquée pour obtenir le spinelle de cadmium car il a été impossible de préparer Cd_2VO_4 : l'oxyde V_2O_4 , très instable, réduit l'oxyde de cadmium.



Aucune de ces préparations ne nous a permis d'obtenir le spinelle de mercure. Le produit final est toujours constitué de mercure et d'oxyde de vanadium tétravalent. La facilité pour oxyder le vanadium trivalent et la très faible stabilité de l'oxyde mercurique nous permettaient de prévoir ce résultat. Cependant de cette expérience, nous avons pu mettre en évidence la production d'oxyde V_2O_4 . Cette préparation est rapide et permet d'avoir un oxyde très réactif puisque préparé à basse température.

Les résultats analytiques se rapportant aux deux spinelles ZnV_2O_4 et CdV_2O_4 sont rassemblés dans le tableau suivant, ils correspondent aux formules écrites précédemment.

Spinelle	% Métal		% Vanadium		% Oxygène	
	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé
ZnV_2O_4	28,60	28,30	43,90	44,10	27,50	27,60
CdV_2O_4	39,90	40,40	36,90	36,60	23,20	23,00

ETUDE RADIOCRISTALLOGRAPHIQUE

Les raies sont repérées en prenant le chlorure de potassium comme corps de référence. La focale étant définie avec précision, les angles 4θ permettent de déterminer les distances d des plans réticulaires $h k l$ à l'aide des abaques. Les intensités relatives sont données par l'étude du film au microdensitomètre.

Les résultats sont réunis dans les tableaux XI et XII.

Les composés cristallisent dans le système cubique du type spinelle, la longueur des mailles est :

$$ZnV_2O_4 : a = 8,40 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad (28) \quad a = 8,39 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$CdV_2O_4 : a = 8,69 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad (29) \quad a = 8,68 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

Tableau XI

d Å trouvé	h k l	d Å calculé	I/I _o
4,863	1 1 1	4,85	5
2,974	2 2 0	2,970	65
2,535	3 1 1	2,534	100
2,426	2 2 2	2,425	10
2,101	4 0 0	2,100	25
1,714	4 2 2	1,714	25
1,616	3 3 3 5 1 1	1,616	55
1,484	4 4 0	1,485	60
1,327	6 2 0	1,328	7
1,280	5 3 3	1,281	15
1,263	6 2 2	1,266	5

Cliché de poudre du spinelle ZnV_2O_4

Tableau XII

d Å trouvé	h k l	d Å calculé	I/I _o
5,021	1 1 1	5,018	10
3,075	2 2 0	3,072	85
2,620	3 1 1	2,621	100
2,508	2 2 2	2,509	5
2,173	4 0 0	2,173	10
1,993	3 3 1	1,993	15
1,773	4 2 2	1,773	35
1,672	3 3 3 5 1 1	1,672	55
1,536	4 4 0	1,536	55
1,462	5 3 1	1,469	7
1,374	6 2 0	1,374	15
1,325	5 3 3	1,325	25
1,309	6 2 2	1,309	10

Cliché de poudre du spinelle CdV_2O_4

BUS
1915

Nous avons entrepris de suivre par diffraction des rayons X la croissance de l'arête de la maille cubique pour les spinelles mixtes suivants :

$Cd_xZn_{1-x}V_2O_4$; $Zn(V_xCr_{1-x})_2O_4$; $Cd(V_xCr_{1-x})_2O_4$ et $Cd_xZn_{1-x}Cr_2O_4$, x prenant les valeurs telles que : 0 ; 0,2 ; 0,4 ; 0,6 ; 0,8 et 1 (tableaux XIII, XIV, XV, XVI)

Tableau XIII . $Zn_{1-x}Cd_xV_2O_4$

h k l	Valeurs de d en Å			
	x = 0,2	x = 0,4	x = 0,6	x = 0,8
2 2 0	2,992	3,015	3,031	3,053
3 1 1	2,552	2,570	2,586	2,603
2 2 2	2,443	2,4615	2,477	2,493
4 0 0	2,114	2,13	2,1425	2,1555
4 2 2	1,725	1,738	1,750	1,761
3 3 3	1,626	1,638	1,650	1,66
4 4 0	1,493	1,505	1,516	1,525
6 2 0	1,335	1,345	1,355	1,364

Tableau XIV $Zn(Cr_{1-x}V_x)_2O_4$

h k l	Valeurs de d en Å			
	x = 0,2	x = 0,4	x = 0,6	x = 0,8
1 1 1	4,837	4,857	4,861	4,874
2 2 0	2,951	2,959	2,966	2,972
3 1 1	2,515	2,521	2,5245	2,532
2 2 2	2,407	2,413	2,417	2,423
4 0 0	2,083	2,089	2,093	2,097
4 2 2	1,698	1,701	1,704	1,711
3 3 3	1,60	1,607	1,608	1,612
4 4 0	1,47	1,476	1,478	1,482

Tableau XV $\text{Cd}(\text{V}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$

h k l	Valeurs de d Å			
	x = 0,2	x = 0,4	x = 0,6	x = 0,8
1 1 1	4,983	4,987	4,997	5,009
2 2 0	3,051	3,054	3,060	3,063
3 1 1	2,599	2,603	2,609	2,613
2 2 2	2,490	2,493	2,498	2,501
4 0 0	2,156	2,159	2,163	2,166
3 3 1	1,978	1,980	1,986	1,992
4 2 2	1,761	1,763	1,767	1,77
3 3 3	1,661	1,663	1,666	1,666
4 4 0	1,526	1,5275	1,53	1,531
5 3 1	1,459		1,463	1,465

Tableau XVI $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$

h k l	Valeurs de d Å			
	x = 0,2	x = 0,4	x = 0,6	x = 0,8
2 2 0	2,965	2,985	3,004	3,02
3 1 1	2,525	2,545	2,560	2,579
2 2 2	2,415	2,436	2,452	2,469
4 0 0	2,091	2,105	2,121	2,137
4 2 2	1,707	1,72	1,7325	1,745
3 3 3	1,608	1,622	1,633	1,645
4 4 0	1,478	1,49	1,501	1,510

La mesure du paramètre effectuée par la méthode de l'étalon interne (chlorure de potassium) présente une variation continue lorsque x passe de 0 à 1 (figure 15) Tableau XVII.

La loi de Végard est vérifiée dans le cas de ces spinelles mixtes : l'accroissement de l'arête de la maille est une fonction linéaire du pourcentage de cation de plus grand rayon ionique. Le remplacement d'un ion métallique par un autre ne produit pas un gonflement anormal du réseau cristallin.

Tableau XVII

x	Valeurs de a Å			
	$Zn_{1-x}Cd_xV_2O_4$	$Zn(V_xCr_{1-x})_2O_4$	$Cd(V_xCr_{1-x})_2O_4$	$Zn_{1-x}Cd_xCr_2O_4$
0	8,40	8,325	8,60	8,325
0,2	8,454	8,335	8,627	8,368
0,4	8,519	8,356	8,635	8,434
0,6	8,574	8,371	8,655	8,49
0,8	8,629	8,389	8,667	8,542
1	8,69	8,40	8,69	8,60

STABILITE SOUS OXYGENE.

Cette étude est suivie par thermogravimétrie pour un programme de chauffage de 150°/heure. Le phénomène d'oxydation des deux spinelles est le même, toutefois, il faut remarquer que la réaction est plus rapide dans le cas de ZnV_2O_4 , la température de début de réaction étant alors plus élevée (figure 16).

La première transformation que nous observons est le passage de l'oxyde V_2O_3 en hémipentoxyde V_2O_5 dès 270°C pour CdV_2O_4 et 420°C pour ZnV_2O_4 .

Sur des expériences effectuées avec un programme de chauffage moins rapide nous n'avons pas décelé le passage du vanadium III au vanadium IV. Des clichés de diffraction des rayons X, réalisés au milieu du gain de poids, mettent en évidence les oxydes MO et V_2O_5 ainsi que le spinelle résiduel.

Lorsque la réaction est terminée, le gain de poids enregistré correspond à l'oxydation complète du vanadium. Nous sommes en présence des oxydes MO et V_2O_5 qui réagissent pour donner des vanadates. Si dans le cas du spinelle au zinc, un examen radiocristallographique effectué sur les produits finals, révèle un seul composé qui pourrait alors être le métavanadate ZnV_2O_6 , il n'en est pas de même dans le cas du spinelle au cadmium.

Suivant la température à laquelle l'expérience est arrêtée, nous pouvons observer un composé unique ou un mélange. Une étude des systèmes $ZnO - V_2O_5$ et $CdO - V_2O_5$ nous a donc paru nécessaire.

Système MO - V_2O_5

Dans la plupart des études se rapportant à ce sujet, les composés en fusion étaient refroidis, un diagramme de phases était ainsi entièrement construit. Dans le système $ZnO - V_2O_5$ trois vanadates définis sont tous à fusion congruente (35, 36, 37) alors que dans le système $CdO - V_2O_5$ le métavanadate est à fusion non congruente (38).

Nous avons dans cette étude essayé de déterminer les températures de formation des différentes phases à partir du mélange des oxydes non fondus.

Tout d'abord nous déterminons les composés formés, ainsi que leur domaine d'existence. Une série de mélanges : $x MO (1-x)V_2O_5$ pour les valeurs suivantes de x : 0,1 ; 0,2 ; 0,3 ; 0,4 ; 0,5 ; 0,6 ; 0,66 ; 0,75 ; 0,9 mis en tubes de silice scellés sous vide, sont portés à trois températures différentes 600 - 500 - 450°C pendant cinq jours. Un examen radiocristallographique permet de déterminer les phases en présence lorsque x varie de 0 à 1 et d'en connaître approximativement le rapport MO/V_2O_5 pour lequel le composé semble pur.

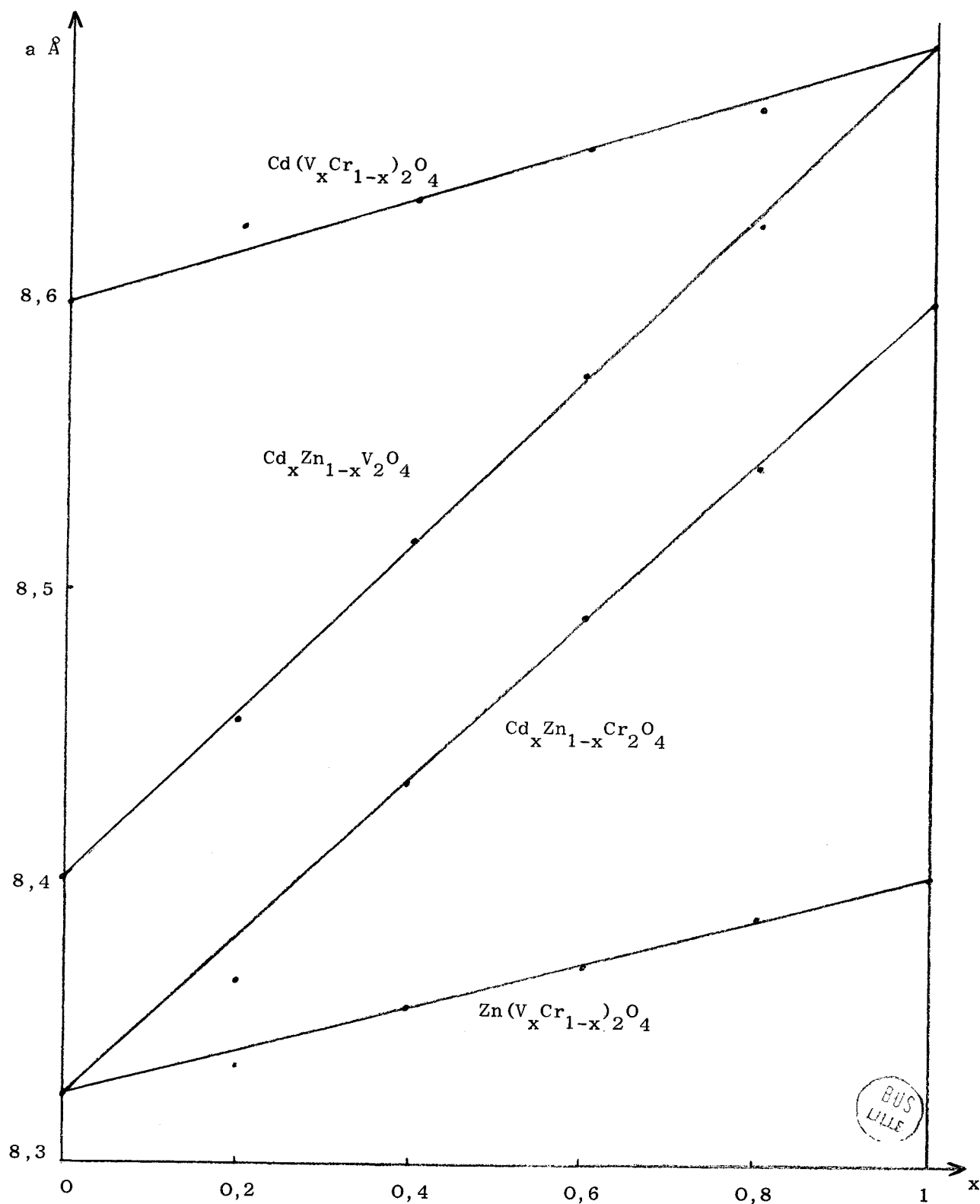
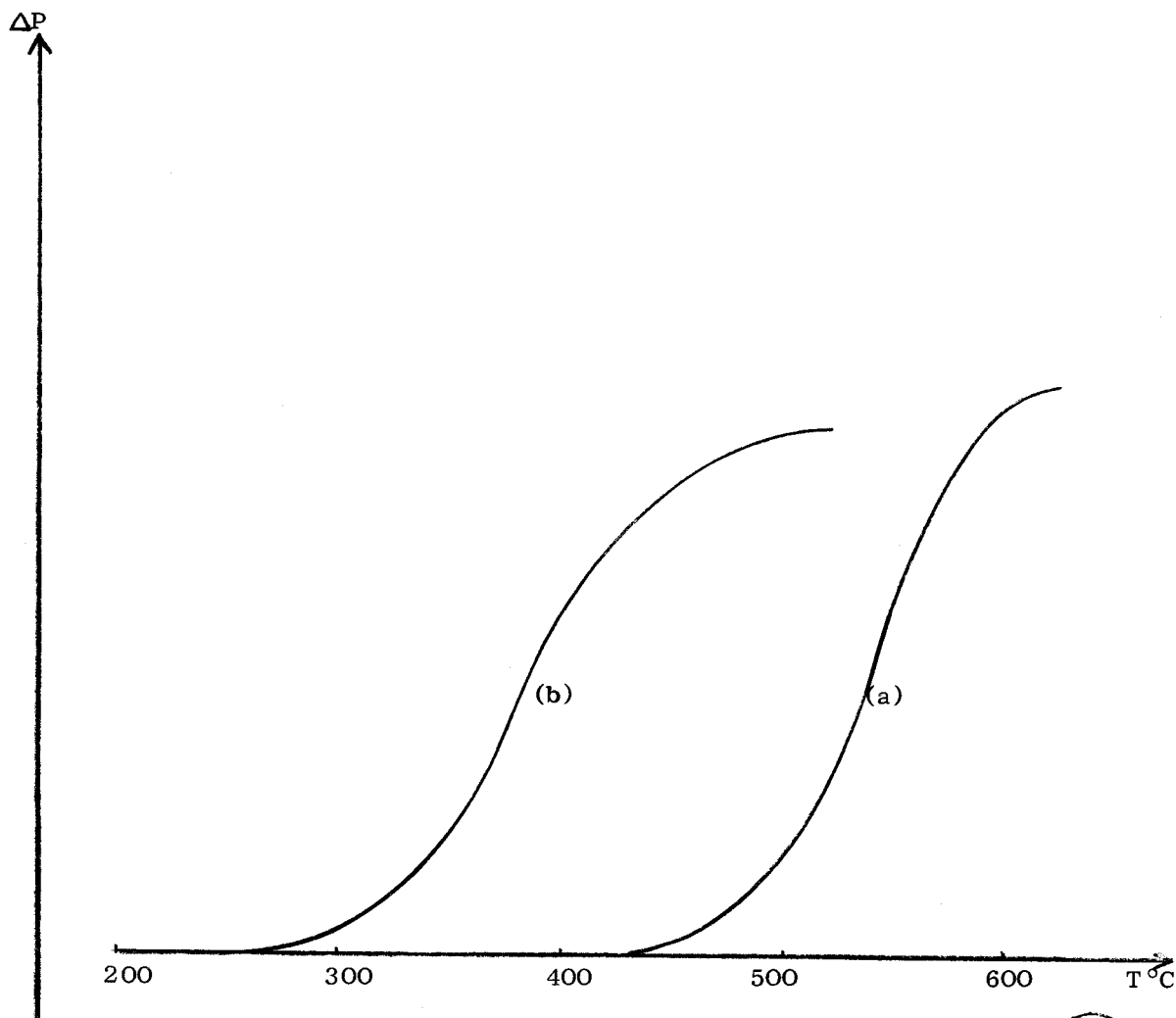


Figure 15. Vérification de la loi de Vegard



BUS
LILLE

figure 16. a) ZnV_2O_4 sous oxygène

b) CdV_2O_4 sous oxygène

De nouveaux mélanges sont réalisés tels que les rapports $\text{MO}/\text{V}_2\text{O}_5$ entourent les valeurs suggérées auparavant. Ils sont portés à 600°C pendant cinq jours. Un cliché de diffraction des rayons X effectué sur chacun de ces mélanges permet de définir le rapport exact $\text{MO}/\text{V}_2\text{O}_5$. Il est alors possible de faire des analyses thermiques différentielles sur les mélanges d'oxydes correspondant aux phases ainsi déterminées. Les températures de formation des composés sont, de ce fait, précisées.

Enfin le comportement des vanadates à températures élevées ainsi que leurs points de fusion sont connus grâce à des analyses thermiques différentielles sur les phases préparées à 600°C .

- Système ZnO - V_2O_5

Nous avons déterminé trois composés, le méta, le pyro et l'orthovanadate de zinc. Pour des températures de 500 et 450°C , la formation d'orthovanadate devient plus faible et il est de plus en plus mélangé au pyrovanadate qui semble donc être le plus facile à obtenir.

Ces vanadates ne sont préparés purs à 600°C que pour leur composition stoechiométrique. Le métavanadate est visible aux rayons X lorsque x varie de 0 à $0,66 - \epsilon$, le pyrovanadate de $0,5 + \epsilon$ à $0,75 - \epsilon$ et l'ortho de $0,66 + \epsilon$ à 1 .

Des analyses thermiques différentielles sont effectuées sur les mélanges correspondant aux trois phases.

La courbe du mélange de rapport $\text{ZnO}/\text{V}_2\text{O}_5$ égal à 1 présente un pic irréversible exothermique à 641°C . La fusion intervient par la suite à 665°C . Un examen radiocristallographique après le premier pic présente les raies du métavanadate donc 641°C représente la température de réaction immédiate entre ZnO et V_2O_5 .

Le mélange $\text{V}_2\text{O}_5 - 2 \text{ZnO}$ donne un pic exothermique à 540°C qui correspond à la formation du pyrovanadate. La réaction n'est cependant que partielle comme le montre un cliché de poudre. C'est un phénomène identique que nous observons lors d'une étude sur le mélange $\text{V}_2\text{O}_5 - 3 \text{ZnO}$. A 540°C nous avons la formation partielle du pyrovanadate, il faut chauffer à une température supérieure à 700°C pour obtenir l'orthovanadate. Cette réaction n'est pas visible sur la courbe.

Des expériences identiques sont réalisées sur les composés formés à 600°C pendant cinq jours.

La courbe du métavanadate ne présente qu'un seul pic réversible qui se forme à la fusion à 665°C. Si la température s'élève jusqu'à 900°C, bien qu'aucun phénomène ne soit observé, un examen radiocristallographique montre qu'une partie du composé s'est transformée en pyrovanadate et en hémipentoxyde de vanadium.

Le pyrovanadate est le plus stable puisqu'il ne présente qu'un pic correspondant à la fusion à 900°C et que le cliché de rayons X avant et après ce changement d'état est toujours le même.

L'étude de l'orthovanadate permet de constater qu'il existe deux pics endothermiques à 853° et 900°C. D'après le diagramme de phases établi par GALLY (37) le phénomène observé à 853°C doit être le passage d'un solide (orthovanadate) à un mélange solide et liquide, avec l'apparition du pyrovanadate, puisque l'orthovanadate n'est pas stable aux températures élevées. A 900°C intervient alors la fusion. Un examen du cliché de poudre confirme cette hypothèse, puisque nous remarquons les raies du pyrovanadate, celles de l'ortho étant alors très faibles.

En résumé, le système $V_2O_5 - ZnO$ donne trois phases distinctes. Le pyrovanadate est le plus stable à haute température. Les clichés de poudre des trois vanadates de zinc sont représentés dans les tableaux XVIII, XIX et XX.

Tableau XVIII : ZnV_2O_6

d Å	I/I _o	d Å	I/I _o
4,353	16	2,035	19
3,260	90	1,917	15
3,076	56	1,849	22
3,037	72	1,756	100
2,722	70	1,627	15
2,399	11	1,593	11
2,308	59	1,541	16
2,219	19	1,522	73
2,169	7	1,482	31
2,147	7	1,453	16
2,104	32	1,427	16

Tableau XIX : $Zn_2V_2O_7$

d Å	I/I ₀		d Å	I/I ₀
5,329	23		2,008	6
4,169	2		1,95	6
3,450	56		1,899	11
3,113	100		1,832	4
2,769	13		1,81	4
2,656	21		1,773	10
2,574	19		1,728	5
2,41	7		1,708	5
2,389	14		1,689	7
2,350	8		1,676	8
2,215	15		1,665	10
2,136	14		1,625	25
2,069	17			

Tableau XX : $Zn_3V_2O_8$

d Å	I/I ₀		d Å	I/I ₀
5,784	18		1,946	6
4,789	24		1,927	6
4,152	11		1,909	6
3,363	22		1,866	8
3,286	36		1,802	6
3,076	67		1,754	8
2,879	28		1,711	12
2,697	13		1,641	5
2,563	100		1,619	10
2,488	63		1,591	28
2,455	36		1,579	8
2,36	5		1,571	8
2,257	7		1,524	13
2,089	48		1,469	57
2,066	22		1,435	14

BUS FILE

- Système CdO - V₂O₅

Nous avons aussi déterminé trois phases : le méta, le pyro et l'orthovanadate de cadmium. Si les préparations sont effectuées à une température de l'ordre de 500°C, nous constatons que le pyrovanadate est le seul composé obtenu pur. L'orthovanadate ne se forme qu'en très faible quantité, quant au métavanadate il ne semble plus exister à cette température sous sa forme initiale, un examen radiocristallographique permet d'identifier le pyrovanadate, l'oxyde de cadmium en excès et un troisième produit qui serait encore le métavanadate, obtenu alors à basse température et de structure cristalline différente.

A 450°C les composés ne sont plus préparés purs, nous observons, en effet, toujours l'oxyde de cadmium qui n'a pas réagi.

Une analyse thermique différentielle effectuée sur les différents mélanges : CdO + V₂O₅, 2 CdO + V₂O₅, 3 CdO + V₂O₅ donne les températures de formation suivantes :

- 652°C pour le métavanadate
- 540°C pour le pyrovanadate
- 670°C pour l'orthovanadate.

Tous ces phénomènes de formation sont exothermiques et ne sont pas réversibles.

Le comportement thermique des vanadates est suivi par analyse thermique différentielle, un examen des clichés de diffraction des rayons X confirme les résultats.

Le métavanadate, qu'il soit formé à haute ou basse température, donne la même courbe. Un pic endothermique se produit vers 820°C : la fusion qui est d'ailleurs accompagnée d'une formation partielle de pyrovanadate comme le prouve le diffractogramme de rayons X.

Le pyrovanadate ne présente aucune transformation avant sa fusion à 988°C.

La courbe de l'orthovanadate révèle plusieurs pics endothermiques aux environs de 900°C. Le premier à 890°C serait dû à une transformation partielle en pyro qui est le seul à être véritablement stable à haute température. A 950°C interviendrait ensuite la fusion de l'ensemble pyro + orthovanadate.

Nous constatons donc que dans ce système $V_2O_5 + CdO$, trois phases ont été définies. Une seule est très stable : le pyrovanadate, l'orthovanadate est très très difficile à obtenir quant au métavanadate, il existe sous deux formes distinctes (Tableaux XXI, XXII, XIII et XXIV).

Donc lors de l'oxydation des spinelles, si le cliché de diffraction des rayons X est effectué à 600°C nous obtenons le métavanadate, s'il est réalisé à une température plus élevée nous aurons le mélange méta + pyrovanadate.

TABLEAU XXI : $CdV_{2-6}O$

d Å	I/I _o	d Å	I/I _o
6,47	5	1,930	45
4,475	50	1,782	51
4,35	8	1,737	11
3,306	100	1,690	34
3,237	78	1,654	13
3,104	66	1,649	8
2,781	71	1,631	13
2,492	31	1,616	4
2,345	60	1,559	48
2,30	8	1,546	37
2,248	20	1,539	27
2,167	27	1,532	40
2,147	25	1,445	10
1,951	26		

Tableau XXII : CdV_2O_6 basse température

d Å	Intensité	d Å	Intensité
6,891	m	2,278	m
4,444	F	2,141	f
3,549	TF	1,97	m
3,382	F	1,886	m
3,159	F	1,809	m
2,941	TF	1,687	f
2,515	f	1,566	f
2,392	TF		

Tableau XXIII : $\text{Cd}_2\text{V}_2\text{O}_7$

d Å	I/I ₀	d Å	I/I ₀
5,504	27	1,905	6
4,856	33	1,836	6
3,457	5	1,823	17
3,342	50	1,794	9
3,301	100	1,739	30
3,183	70	1,723	11
2,759		1,667	11
2,743	59	1,636	11
2,596	5	1,608	33
2,545	19	1,586	6
2,497	13	1,515	9
2,421	13	1,499	4
2,381	8	1,474	6
2,304	25	1,451	14
2,253	6	1,436	5
2,131	8	1,416	11
2,004	27		

BUS
1955

Tableau XXIV : $\text{Cd}_3\text{V}_2\text{O}_8$

d Å	I/I ₀	d Å	I/I ₀
8,589	10	2,808	100
4,540	12	2,644	48
4,453	10	2,278	19
3,418	4	2,208	26
3,265	11	1,997	15
3,213	30	1,943	38
3,009	36	1,902	35
2,945	31	1,762	19
2,881	14	1,681	32
2,851	13		

STABILITE SOUS HYDROGENE.

L'action de l'hydrogène sur les spinelles au vanadium est suivie par thermogravimétrie avec un programme de chauffage de 130°/heure (figure 17).

Nous constatons que le spinelle au cadmium est encore le plus instable puisqu'il se dégrade de 440 à 600°C, alors que ZnV_2O_4 se décompose de 630° jusqu'à 900°C. Cette différence est due, comme précédemment à la plus grande instabilité de l'oxyde de cadmium par rapport à celle de ZnO. La perte de poids enregistrée correspond à la volatilisation de l'oxyde bivalent, l'oxyde de vanadium reste intact. Il faudrait monter à une température plus élevée pour obtenir une réduction de cet oxyde.

En résumé, le spinelle ZnV_2O_4 est plus stable que CdV_2O_4 . Sous hydrogène cette différence est due à la différence de stabilité entre les oxydes des métaux bivalents, la structure spinelle est cependant visible aux rayons X jusqu'à la fin de la décomposition.

Sous oxygène, cette différence est essentiellement due au spinelle puisque seule a lieu l'oxydation de V_2O_3 en V_2O_5 . Il faut donc faire intervenir la structure même de l'oxyde mixte. La maille étant plus grande pour le composé au cadmium les forces interatomiques sont plus faibles, sa fragilité sera alors plus importante.

Nous avons ensuite suivi l'évolution de ces spinelles sous hydrogène sulfuré. Une analyse thermogravimétrique, à l'aide d'un appareil du type Mac Bain, le programme de chauffage étant de 150°/heure, a donné un gain de poids dès 450°C. L'expérience est arrêtée vers 600°C, un cliché de diffraction des rayons X révèle la présence des sulfures des métaux bivalents, du vanadium et du spinelle non détruit. Nous avons alors essayé de préparer les thiospinelles à partir du mélange des sulfures en tube de silice scellé sous vide. Pour les différentes températures que nous avons employées : 600°, 800°, 1000° et 1200°C, l'analyse radiocristallographique ne donne que les raies des sulfures non combinés. D'autres expériences menées sous hydrogène sulfuré, à partir de composés facilement décomposables tels que les sulfates, ou effectuées sous une pression d'environ 30 atmosphères de soufre n'ont donné aucun composé défini.

Aussi, avons nous été amenés à étudier le seul thiospinelle qui a pu être préparé : CuV_2S_4 .

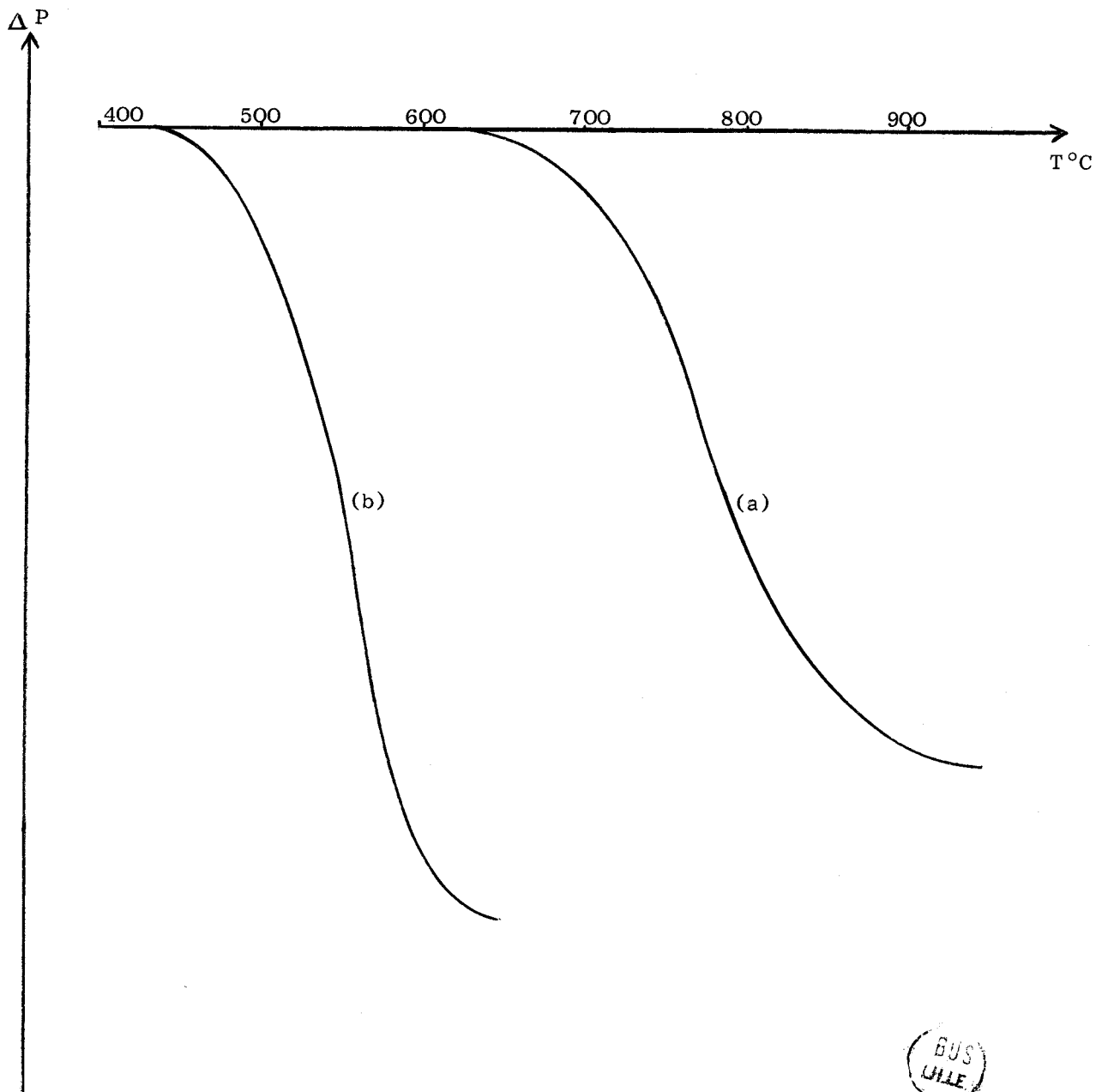
THIOSPINELLE CuV_2S_4

PREPARATION.

Ce spinelle est préparé par BOUCHARD, RUSSO et WOLD (11) à partir des métaux et du soufre en proportions voulues à 800°C pendant 48 heures cette opération est répétée trois fois. Il a été aussi préparé à partir du sulfure V_2S_3 et du sulfure monovalent de cuivre (39), le mélange sous forme de pastille, introduit dans une bombe en quartz sous vide, est porté pendant quatre semaines entre 600° et 800°C.

Notre préparation a consisté à faire réagir le sulfure de cuivre bivalent CuS avec le sulfure de vanadium V_2S_3 .

Le sulfure de cuivre est obtenu à partir des éléments pris en proportion stoechiométrique, qui sont chauffés sous vide à 600°C pendant 24 heures. Il est nécessaire d'opérer sur du cuivre finement divisé et dans ces conditions préalablement réduit sous hydrogène (il a pu être partiellement oxydé en surface).



BUS
FILE

Figure 17. (a) ZnV_2O_4 sous hydrogène

(b) CdV_2O_4 sous hydrogène

Le sulfure de vanadium est préparé par action de l'hydrogène sulfuré sur l'hémipentoxyde de vanadium. La montée en température est de 150°/heure jusqu'à 800°C que nous maintenons pendant deux heures. Le produit obtenu n'est pas stoechiométrique, il est encore trop riche en soufre. Pour obtenir le composé $VS_{1,50}$ il faut le désoufré en tirant sous vide pendant cinq heures à 200°C.

Les sulfures sont finement broyés et mélangés dans un mortier d'agate. Il est nécessaire d'ajouter 2 % environ de soufre pour contrebalancer l'écart à la stoechiométrie des produits de départ. Le mélange, introduit dans des ampoules de silice scellées sous vide, est porté à 900°C pendant 24 heures. Le soufre excédentaire s'est en grande partie déposé sur les parois lors du refroidissement le reste est enlevé soit par un tirage sous vide à 200°C, qui est le procédé le plus rapide, soit par une extraction au sulfure de carbone qui est le procédé le plus sûr.

Le résultat de l'analyse chimique du composé ainsi préparé est le suivant :

trouvé	: % Cu = 22,00	% V = 33,90	% S = 44,10
théorique	: % Cu = 21,65	% V = 34,75	% S = 43,10

L'analyse radiocristallographique permet de déterminer la maille et l'intensité relative des raies. Le produit de référence étant le chlorure de potassium, les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

d Å trouvé	h k l	I/I ₀	d Å calculé
5,677	1 1 1	11	5,66
3,467	2 2 0	55	3,465
2,955	3 1 1	100	2,955
2,452	4 0 0	59	2,45
1,883	3 3 3	62	1,886
1,730	4 4 0	100	1,732
1,543	6 2 0	12	1,549
1,491	5 3 3	23	1,494

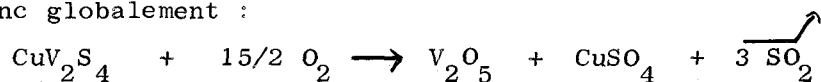
La dimension de la maille est : $9,80 \pm 0,01 \text{ \AA}$

BOUCHARD (11) donne $a = 9,808 \pm 0,002 \text{ \AA}$

STABILITE SOUS OXYGENE

La réaction du thiospinelle avec l'oxygène est suivie par thermogravimétrie pour un programme de chauffage de 150° par heure (figure 18).

L'oxydation débute lentement à 320°C , nous observons d'abord un gain de poids qui s'accroît à partir de 475°C . À 530°C la courbe présente un palier. Un examen radiocristallographique donne les raies correspondant à l'oxyde de vanadium pentavalent V_2O_5 et au sulfate de cuivre CuSO_4 . La réaction jusqu'à ce palier est donc globalement :



L'augmentation de poids correspondant à la formation de sulfate de cuivre, supérieure à la perte de poids venant de la formation de l'hémipentaoxyde de vanadium, impose donc l'allure de la courbe jusqu'à 600°C . D'autre part, ces deux phénomènes se passent simultanément, même avec un programme de chauffage plus faible ($50^\circ/\text{heure}$) nous n'avons pu déceler le moindre accident sur la courbe. Il est néanmoins logique de croire que la partie de la courbe correspondant au gain lent de poids de 320° à 475°C , représente le domaine de température où a surtout lieu l'oxydation du sulfure de vanadium (comme le confirmera l'analyse thermique différentielle).

Par la suite la seule réaction possible est la décomposition du sulfate de cuivre, qui peut être ralentie lorsque l'oxyde de vanadium V_2O_5 fondra. Cette destruction du sulfate donne à 900°C l'oxyde CuO . Cependant si le programme de chauffage est plus lent, nous pouvons observer un palier intermédiaire qui se produit pour la composition du sulfate basique $\text{CuSO}_4, \text{CuO}$.

Lorsque la réaction est terminée à 900°C nous sommes en présence des deux oxydes V_2O_5 et CuO , comme le vérifie le poids final de l'échantillon. Le système $\text{CuO} - \text{V}_2\text{O}_5$ a été étudié par BRISI et MOLINARI (40) puis par FLEURY (41). Les spectres Debye et Scherrer des méta et pyrovanadate de cuivre ont permis de constater que le produit final était un mélange de ces deux composés.

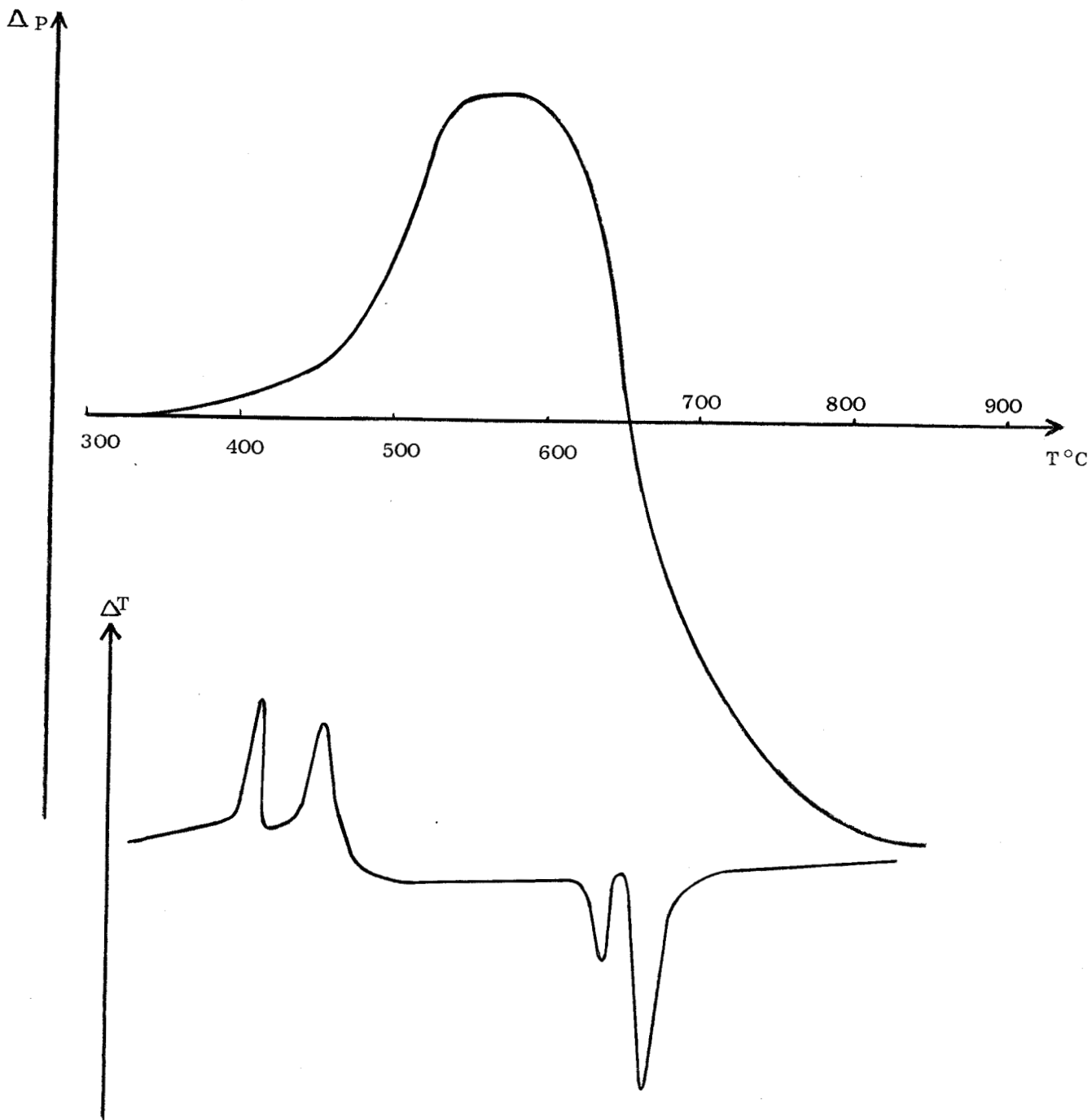


Figure 18. CuV_2S_4 sous oxygène.



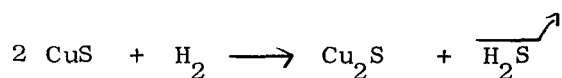
L'analyse thermique différentielle (figure 18) nous permet de contrôler la véracité du motif réactionnel. Les phénomènes observés sont lents, aussi opérons nous à 300°C par heure. Deux pics exothermiques ont lieu à 418° et 453°C. Ils correspondent respectivement à l'oxydation de V_2S_3 et à la formation du sulfate de cuivre. Deux autres pics endothermiques sont visibles à 630° et 665°C et représentent la décomposition du sulfate de cuivre et la fusion de l'hémipentoxyde de vanadium. Au refroidissement seul le phénomène de solidification est observé.

Le schéma réactionnel de l'oxydation du thiospinelle de cuivre est assez proche de celui du thiochromite de cadmium. Dans un premier stade il y a compétition entre la formation de sulfate du métal bivalent et l'oxydation du sulfure trivalent. La suite de la courbe est entièrement due à la destruction du sulfate formé.

STABILITE SOUS HYDROGENE.

Cette réduction est effectuée à l'aide de la thermogravimétrie, le programme de chauffage étant de 130° par heure (figure 19).

La réaction débute à 400°C. Dans un premier stade seule la réduction du sulfure de cuivre a lieu suivant le schéma :



Un cliché de diffraction des rayons X prouve qu'à 600°C nous sommes bien en présence de Cu_2S et de V_2S_3 . La perte de poids enregistrée correspond effectivement à cette réduction.

A partir de 700°C nous avons deux réactions qui s'effectuent simultanément, il s'agit de la décomposition du sulfure cuivreux Cu_2S en cuivre métallique et de la dégradation du sulfure de vanadium V_2S_3 en sulfure inférieur. Un examen radio-cristallographique du résidu obtenu à 1000°C révèle l'existence du cuivre et du sulfure de vanadium V_4S_5 qui se dégraderait encore si l'expérience se continuait à une température supérieure à 1000°C.

En résumé, le thiospinelle de cuivre CuV_2S_4 se décompose sous oxygène par l'oxydation combinée des deux sulfures, avec la formation intermédiaire du sulfate du métal bivalent (identique à l'oxydation des thiochromites). Sous hydrogène, l'instabilité est essentiellement due à la réduction facile du sulfure cuivrique en sulfure cuivreux.

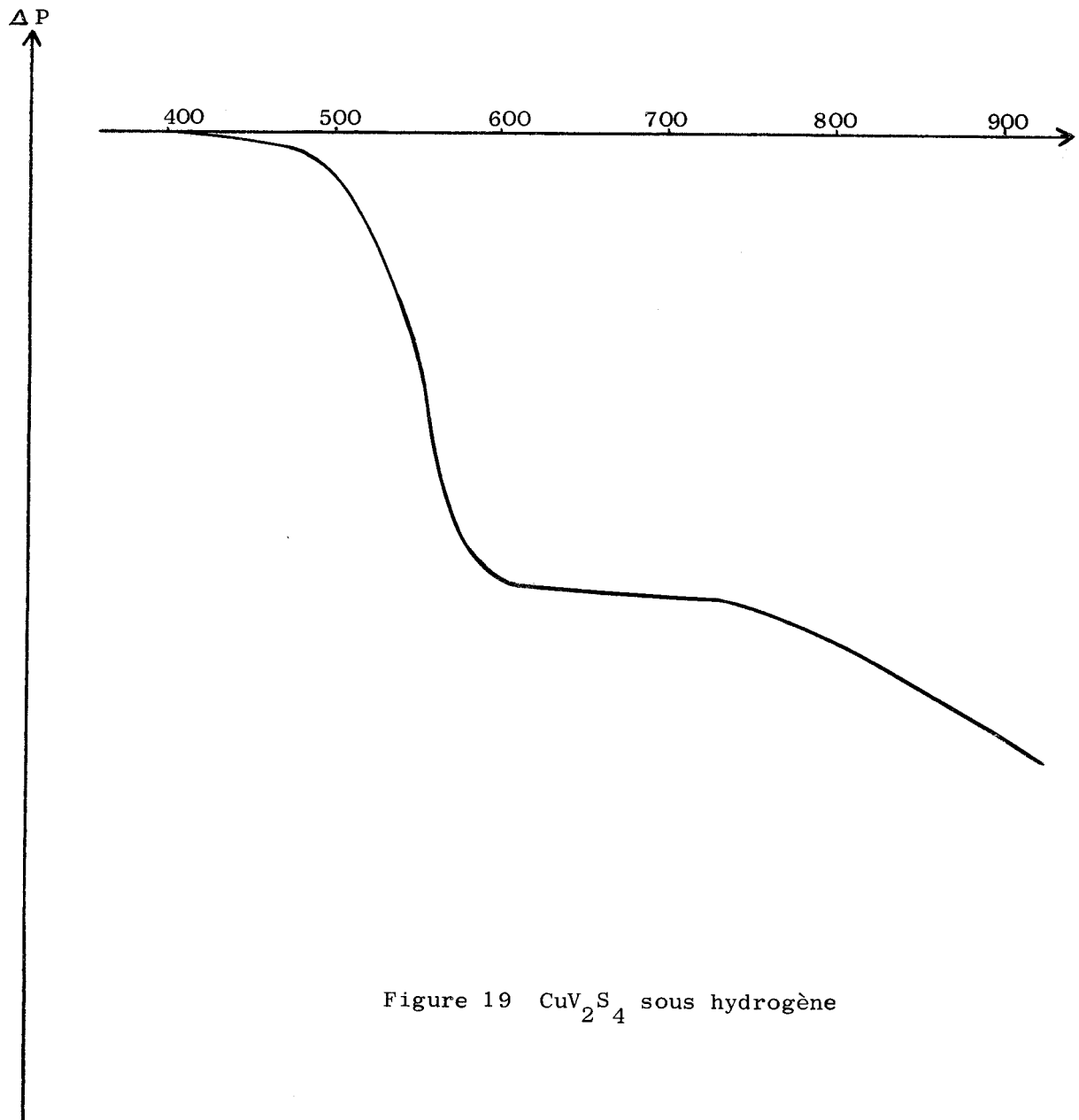


Figure 19 CuV_2S_4 sous hydrogène

BUS
FILE

CHAPITRE IV

CHROMITES ET THIOCHROMITES

DE

MANGANESE, FER ET COBALT

Après avoir étudié les spinelles de zinc et de cadmium, nous étudierons dans ce chapitre les chromites et thiochromites de manganèse, fer et cobalt.

Tout d'abord, nous préparons, puis estimons la stabilité des chromites sous atmosphère oxydante ou réductrice.

Nous obtenons ensuite les thiochromites par action de l'hydrogène sulfuré sur les chromites. Les énergies d'activation des réactions de sulfuration seront déterminées. L'évolution de ces spinelles sous oxygène et sous hydrogène terminera cette étude.

La préparation la plus souvent employée pour obtenir les chromites est la combinaison des oxydes en proportion stoechiométrique. C'est le cas pour CoCr_2O_4 (42). Le mélange des oxydes est chauffé aux environs de 1200°C . Cependant de nombreux auteurs préfèrent opérer à une température plus basse en additionnant un fondant, il s'agit le plus souvent de l'oxyde de bore B_2O_3 . C'est de cette façon que FeCr_2O_4 et MnCr_2O_4 ont déjà été préparés (43 et 44).

L'action des oxydes entre eux exige une température élevée, même en utilisant un fondant, aussi les chromites ont été préparés plus facilement à partir du chlorure du métal bivalent.

Ainsi, MEDWALL (45) obtient CoCr_2O_4 en fondant CoCl_2 avec le sesquioxyde de chrome. MEUNIER (46) réalise la synthèse du chromite de fer en faisant réagir le chlorure ferreux sur le bichromate de potassium.

Enfin ELLIOT (47) prépare le chromite de cobalt en calcinant le précipité résultant de l'addition de carbonate de sodium à une solution contenant du chlorure de cobalt et de l'alun de chrome.

Les thiochromites sont obtenus à partir des sulfures $\text{MS} + \text{Cr}_2\text{S}_3$ qui sont portés à haute température sous vide (27), le mélange étant sous forme de pastille.

La combinaison des éléments métalliques avec le soufre (11) donne les thiospinelles, plusieurs recuits et broyages sont nécessaires pour que le spinelle soit bien cristallisé.

MnCr_2S_4 est obtenu en faisant la fusion des hydroxydes avec du soufre sous atmosphère d'hydrogène ou d'hydrogène sulfuré (26). Le même auteur le prépare aussi en mettant en fusion avec un excès de soufre, sous atmosphère d'hydrogène, le précipité provenant de l'action de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ sur une solution de chlorure de manganèse.

Enfin, ces thiospinelles sont le terme ultime de l'action de l'hydrogène sulfuré :

- soit sur les chromites correspondants. D'après BOUCHARD (11) il faut plusieurs recuits et une température élevée.

- soit sur des complexes organiques, tels que des bichromates de BRIGGS $B(Py)_4Cr_2O_7$ ou des sels de MEISENHEIMER $B[(Py)_2Cr(C_2O_4)_2]$ (21). Les températures sont alors plus basses.

TAKENOV et BALAKIREV (6) ont étudié la réduction par l'hydrogène d'un spinelle proche de ceux qui font l'objet de ce chapitre, puisqu'il s'agit de $MnCr_{0,25}Fe_{1,75}O_4$. Cette réaction conduit finalement au spinelle $MnCr_2O_4$, au fer métallique et à l'oxyde de manganèse libéré.

La seule réaction visible est la réduction de l'oxyde ferreux, le chromite et l'oxyde de manganèse restant intacts. Nous pouvons donc nous attendre lors de l'action de l'hydrogène sur le chromite de manganèse à ce qu'aucune réaction chimique ne se produise.

CHROMITES DE MANGANESE, FER ET COBALT.

PREPARATION

Nous avons préparé les divers chromites que d'une seule façon : le mélange des oxydes $MO + Cr_2O_3$ finement broyés est chauffé dans des ampoules de silice scellées sous vide, à $1000^\circ C$ pendant 48 heures. La principale difficulté est l'obtention des oxydes des métaux bivalents car ils ne sont pas stoechiométriques et leur domaine d'existence est important.

L'oxyde de chrome III est obtenu par décomposition du chromate neutre d'ammonium à 250°C, il est bien cristallisé après un chauffage à 650°C pendant 12 heures.

L'oxyde de manganèse II est le résultat de la réduction du bioxyde MnO_2 par l'hydrogène à haute température (1000°C) pendant 24 heures. Le bioxyde est obtenu en oxydant complètement le précipité donné par l'addition de soude à une solution de sel manganeux.

L'oxyde de fer est préparé, en tube de silice scellé sous vide, en mélangeant l'oxyde ferrique Fe_2O_3 et du fer en proportion voulue pour avoir FeO. Un chauffage à 650°C pendant 24 heures donne un oxyde parfaitement cristallisé dont la composition est voisine de l'oxyde stoechiométrique.

L'oxyde de cobalt II est obtenu par décomposition sous un courant d'azote désoxygéné du nitrate de cobalt II à 800°C.

Si le mélange des oxydes est exactement en proportion 1/1, nous avons remarqué qu'une faible quantité d'oxyde n'avait pas réagi. Il est nécessaire ensuite de les éliminer par un lavage à l'acide dilué, or l'oxyde de chrome III est très difficilement solubilisé. Aussi avons nous préféré mettre un léger excès d'oxyde bivalent qui est plus facile à dissoudre que le sesquioxyde de chrome.

Nous avons alors dosé les éléments métalliques contenus dans les spinelles préparés de cette façon. Les résultats analytiques sont rassemblés dans le tableau suivant.

Chromite	% chrome		% métal		% oxygène	
	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé
$MnCr_2O_4$	46,20	46,65	25,00	24,65	28,80	28,70
$CoCr_2O_4$	45,30	45,85	26,10	25,95	28,60	28,20
$FeCr_2O_4$	46,10	46,50	24,70	24,90	29,20	28,60

Ces spinelles sont de plus caractérisés par les spectres Debye et Scherrer qui permettent de déterminer les plans de diffraction en prenant un produit de référence (KCl). Tableaux XXV, XXVI et XXVII.

Tableau XXV : Cliché de poudre de MnCr_2O_4

d Å trouvé	h k l	I/I _o	d Å calculé
4,898	1 1 1	25	4,870
2,984	2 2 0	45	2,982
2,546	3 1 1	100	2,541
2,435	2 2 2	15	2,435
2,108	4 0 0	25	2,108
1,721	4 2 2	10	1,72
1,623	3 3 3	35	1,623
1,489	4 4 0	40	1,489

Tableau XVI : Cliché de poudre de FeCr_2O_4

d Å trouvé	h k l	I/I _o	d Å calculé
4,875	1 1 1	10	4,829
2,962	2 2 0	40	2,956
2,524	3 1 1	100	2,522
2,415	2 2 2	15	2,414
2,088	4 0 0	35	2,091
1,707	4 2 2	25	1,707
1,609	3 3 3	50	1,609
1,477	4 4 0	60	1,478



Tableau XXVII : Cliché de poudre de CoCr_2O_4

d Å trouvé	h k l	I/I ₀	d Å calculé
4,816	1 1 1	20	4,805
2,944	2 2 0	45	2,943
2,510	3 1 1	100	2,510
2,404	2 2 2	10	2,405
2,081	4 0 0	25	2,081
1,699	4 2 2	20	1,699
1,601	3 3 3	45	1,602
1,471	4 4 0	50	1,471

Les arêtes des mailles cubiques sont :

$$\text{MnCr}_2\text{O}_4 : a = 8,43 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad a = 8,436 \text{ \AA} \quad (43)$$

$$\text{FeCr}_2\text{O}_4 : a = 8,36 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad a = 8,348 \text{ \AA} \quad (48)$$

$$\text{CoCr}_2\text{O}_4 : a = 8,32 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad a = 8,32 \text{ \AA} \quad (\text{classeur A.S.T.M.})$$

STABILITE SOUS OXYGENE.

Les chromites de manganèse, fer et cobalt sont soumis à l'action de l'oxygène. L'évolution des composés est suivie par thermogravimétrie, le programme de chauffage étant de 150°/heure.

Seul le spinelle de fer est détruit. La réaction est très lente puisqu'elle a lieu de 300° à 800°C. Il s'agit du passage de l'oxyde de fer II à l'oxyde ferrique Fe_2O_3 . Le gain de poids enregistré ainsi qu'un examen radiocristallographique confirment cette hypothèse.

Les deux autres spinelles restent intacts, même après un chauffage à une température supérieure à 1000°C.

Ces résultats étaient à prévoir car la réaction dépend du comportement des oxydes du métal bivalent sous oxygène. Or MnO et CoO sont très stables, ce sont, même les oxydes qui sont rencontrés à haute température lorsqu'ils sont soumis, dans les mêmes conditions à l'action de l'oxygène. Ce n'est pas le cas de FeO qui se transforme facilement en oxyde ferrique.

Sous oxygène le seul spinelle instable est donc : FeCr_2O_4 .

ACTION DE L'HYDROGENE.

L'étude est effectuée à l'aide de la thermobalance du type Ugine-Eyraud, le programme de chauffe étant de 130° par heure. Certains essais seront mis en oeuvre sur une thermobalance A.D.A.M.E.L. type T 59 pour pouvoir atteindre une température de 1500°C .

Le chromite de manganèse ne subit aucune transformation, même si la température atteint 1500°C . Aucun pic n'est visible lors d'une analyse thermique différentielle. A tout moment un cliché de diffraction des rayons X donne la structure spinelle.

Par contre, les chromites de fer et de cobalt commencent à se dégrader respectivement à 795° et 735°C par réduction de l'oxyde du métal bivalent en métal. A ces températures les oxydes FeO et CoO n'existent plus sous hydrogène. Ils ne sont plus à l'état libre, mais incorporés dans une structure stable.

Les réactions sont pratiquement terminées à 1000°C où la perte de poids enregistrée et le cliché de diffraction des rayons X prouvent que nous sommes en présence de sesquioxyde de chrome et du métal (fer ou cobalt).

En résumé, nous remarquons la très grande stabilité du spinelle MnCr_2O_4 puisqu'il ne subit aucune transformation jusqu'à 1500°C . CoCr_2O_4 est plus stable que FeCr_2O_4 sous oxygène, ce qui est dû au comportement de l'oxyde du métal bivalent, cependant sous hydrogène les deux se détruisent vers 750°C en oxyde de chrome III et en métal.

THIOCHROMITES
de
MANGANESE, FER ET COBALT

PREPARATION

Ils sont préparés des deux façons suivantes :

- le mélange des sulfures en tube scellé sous vide.
- la sulfuration du chromite par l'hydrogène sulfuré

Mélange des sulfures

Le sulfure de chrome est préparé à partir du sulfate qui est soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré à 900°C.

Le sulfure de manganèse II est obtenu à partir du bioxyde MnO_2 qui est réduit puis sulfuré à haute température (1000°C) par l'hydrogène sulfuré.

Ces deux sulfures ne présentent pas de grands écarts à la stoechiométrie alors que les sulfures de cobalt et de fer possèdent un grand domaine d'existence.

Le sulfure de fer provient de la sulfuration par H_2S de l'oxyde ferrique Fe_2O_3 . Le composé sera d'autant plus proche de sa composition théorique FeS que la température de préparation sera plus élevée, nous avons de ce fait travaillé à 900°C.

Le sulfure de cobalt est précipité par un barbotage d'hydrogène sulfuré dans une solution de nitrate de cobalt II. Après filtration, le résidu est séché à 600°C pendant douze heures sous un courant de H_2S . Le composé obtenu n'est que faiblement cristallisé.

Les sulfures sont alors bien mélangés et broyés dans un mortier en agate. Ils sont introduits dans des ampoules en silice scellées sous vide qui sont portées à 900°C pendant 24 heures. Si les composés introduits étaient trop riches en soufre, nous retrouvons une partie de l'excès sur les parois de l'ampoule. Il est nécessaire de tirer un peu sous vide à 200°C pour éliminer le reste et obtenir le spinelle pur.

Cette préparation qui est la plus souvent employée servira ici pour obtenir les clichés de poudre de référence.

Préparation par sulfuration des chromites.

Une étude préliminaire a été effectuée sur une thermobalance du type Mac-Bain jusqu'à 600°C car, pour des températures supérieures, l'enregistrement est impossible : l'hydrogène sulfuré se dissocie et le soufre se dépose sur les parois froides.

Nous avons constaté qu'à 600°C les chromites de fer et de cobalt avaient partiellement évolués, les différences de poids alors observées étaient encore relativement faibles.

Le chromite de manganèse à cette température n'avait subi qu'une transformation de couleur.

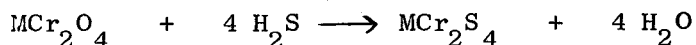
Dans les trois cas, si l'expérience est continuée jusqu'à 800°C alors que l'enregistrement n'est plus possible, un examen radiocristallographique permet de constater que nous sommes alors en présence des thiospinelles. Nous avons effectué, ensuite, quelques essais à des températures constantes.

La sulfuration du chromite de manganèse (figure 20) a été réalisée à 820°C, 805°C et 790°C. Pour obtenir le thiospinelle rapidement il faut que l'expérience soit faite à température élevée : à 850°C la composition MnCr_2S_4 est atteinte en quelques heures.

Pour le chromite de fer les courbes (figure 21) à 755°, 730° et 705°C montrent que nous devons travailler vers 800°C pour obtenir le thiochromite pur.

Enfin, le thiochromite de cobalt est préparé à 100 % pour une température de 610°C en trois heures seulement (figure 22).

Au cours de ces préparations, des clichés de diffraction des rayons X ont été effectués. Nous avons pu constater que le passage du spinelle au thio-spinelle se faisait sans qu'apparaissent les sulfures, comme c'était le cas pour la sulfuration du chromite de cadmium. Nous avons donc directement la réaction suivante :



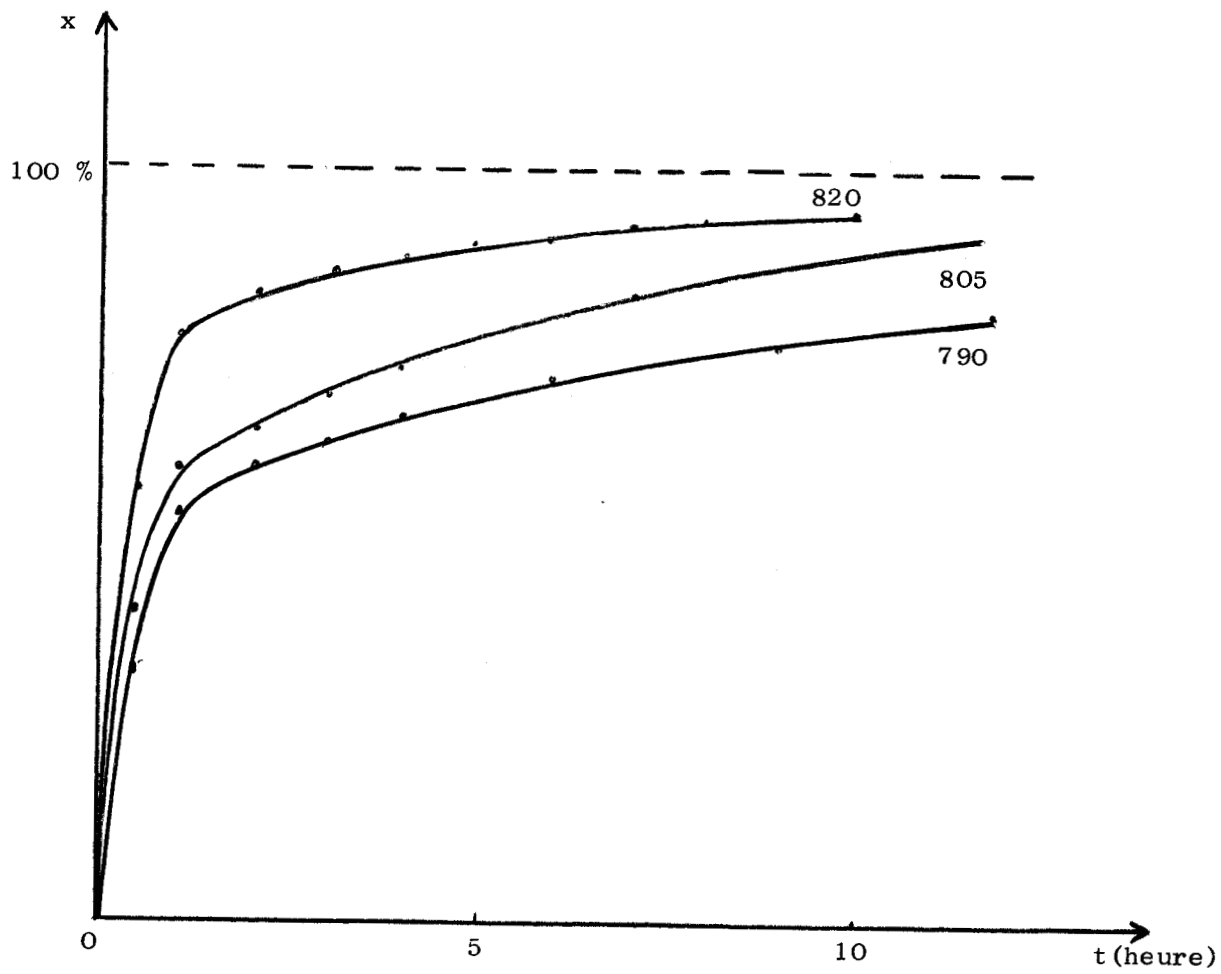


Figure 20. MnCr_2O_4 sous H_2S



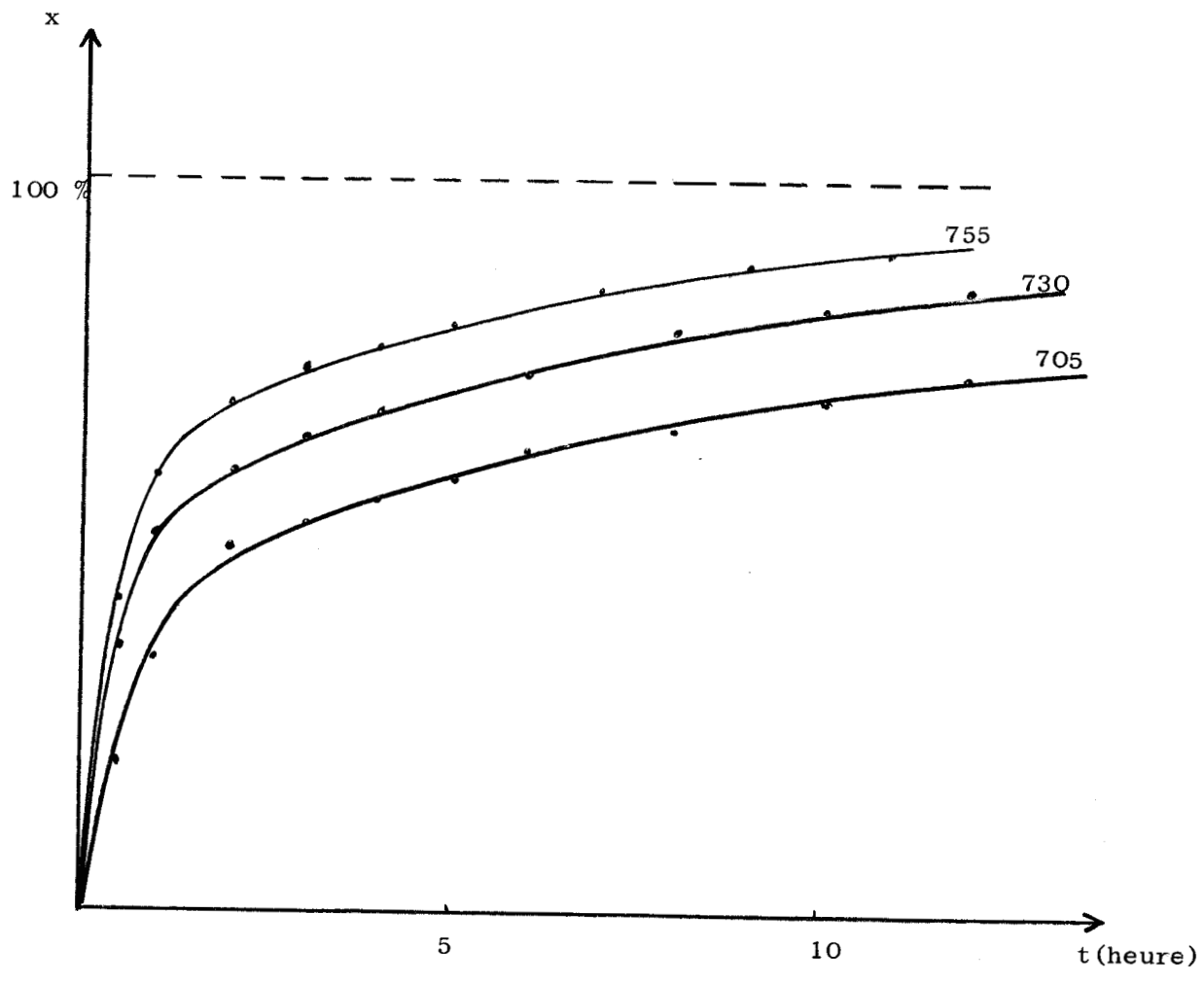


Figure 21. FeCr₂O₄ sous H₂S



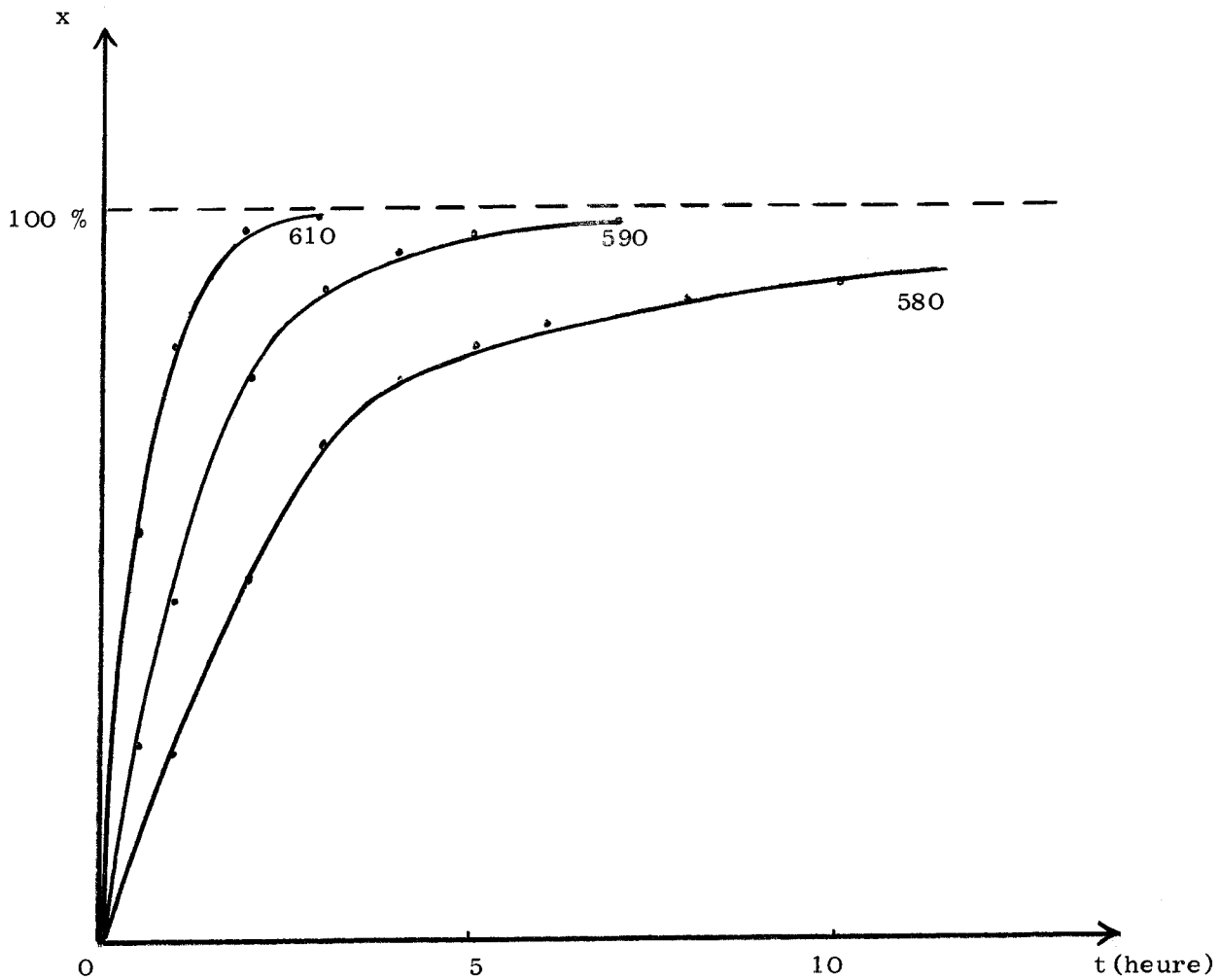


Figure 22. CoCr_2O_4 sous H_2S



Les thiochromites, ainsi obtenus, sont analysés chimiquement et caractérisés par leur cliché de poudre Debye et Scherrer.

Les résultats analytiques sont rassemblés dans le tableau suivant.

Thiochromite	% chrome		% Métal		% soufre	
	trouvé	calculé	trouvé	calculé	trouvé	calculé
MnCr ₂ S ₄	36,00	36,25	18,80	19,15	45,20	44,60
FeCr ₂ S ₄	36,00	36,10	19,00	19,40	45,00	44,50
CoCr ₂ S ₄	35,60	35,75	19,70	20,25	44,70	44,00

La maille de ces spinelles est

$$\text{MnCr}_2\text{S}_4 : a = 10,11 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad a = 10,110 \pm 0,002 \text{ \AA} (11)$$

$$\text{FeCr}_2\text{S}_4 : a = 9,99 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad a = 9,995 \pm 0,002 \text{ \AA} (11)$$

$$\text{CoCr}_2\text{S}_4 : a = 9,92 \pm 0,01 \text{ \AA} \quad a = 9,923 \pm 0,002 \text{ \AA} (11)$$

Les plans réticulaires correspondant aux angles de diffraction mesurés par rapport à ceux donnés par le chlorure de potassium sont réunis dans les tableaux XXVIII, XXIX et XXX. Les intensités sont mesurées à l'aide d'un microdensitomètre. Nous avons attribué l'intensité relative 100 pour la raie la plus importante.

Tableau XXVIII. Cliché de poudre de MnCr₂S₄

d Å trouvé	h k l	I/I ₀	d Å calculé
5,835	1 1 1	15	5,840
3,574	2 2 0	25	3,574
3,048	3 1 1	85	3,049
2,919	2 2 2	5	2,919
2,528	4 0 0	55	2,527
2,064	4 2 2	5	2,063
1,946	3 3 3	50	1,945
1,788	4 4 0	100	1,788
1,708	5 3 1	5	1,709
1,598	6 2 0	5	1,60
1,541	5 3 3	15	1,543
1,459	4 4 4	15	1,46

Tableau XXIX : Cliché de poudre de FeCr_2S_4

d Å trouvé	h k l	I/I ₀	d Å calculé
5,784	1 1 1	20	5,768
3,536	2 2 0	40	3,535
3,013	3 1 1	100	3,013
2,884	2 2 2	6	2,884
2,497	4 0 0	72	2,497
2,037	4 2 2	15	2,038
1,92	3 3 3	54	1,922
1,763	4 4 0	91	1,765
1,521	5 3 3	12	1,523
1,440	4 4 4	9	1,441

Tableau XXX : Cliché de poudre de CoCr_2S_4

d Å trouvé	h k l	I/I ₀	d Å calculé
5,756	1 1 1	20	5,730
3,507	2 2 0	38	3,501
2,989	3 1 1	100	2,990
2,859	2 2 2	5	2,862
2,478	4 0 0	68	2,48
2,024	4 2 2	37	2,024
1,906	3 3 3	59	1,91
1,751	4 4 0	63	1,754

ETUDE CINÉTIQUE DE LA RÉACTION DE SULFURATION

Pour éliminer le plus de facteurs intervenant dans la vitesse de sulfuration, tels que la grosseur des grains ou la température d'obtention du spinelle initial, nous avons pris des échantillons provenant d'une même préparation d'un chromite. Le produit est finement broyé et homogénéisé dans un mortier en agate dans le but d'obtenir des particules de dimensions sensiblement égales.

Le débit gazeux au cours des expériences est suffisamment rapide pour que la concentration en hydrogène sulfuré soit considérée comme une constante pour nos calculs.

Pour faire les courbes, nous prenons un poids d'échantillon identique pour une même série d'expériences. Les pointés pour mesurer le gain de poids sont effectués toutes les heures, sauf si la réaction est trop rapide auquel cas la fréquence des pesées est accélérée.

Comme dans le cas de la sulfuration des chromites de zinc et de cadmium, la variation de poids est pratiquement linéaire au début de l'expérience. Nous pouvons, alors, étudier la cinétique. Par la suite la réaction se ralentit, car entrent en jeu d'autres facteurs.

Les courbes obtenues permettent d'envisager une loi cinétique du premier ordre du type Prout et Tompkins pour la sulfuration des chromites.

$$\log \frac{X}{1 - X} = Kt + Cte$$

Avec X, le taux de transformation et K la constante apparente de la vitesse dans la portion linéaire de variation de poids.

Les courbes $\log \frac{X}{1 - X} = f(t)$ sont en effet des droites (figures 23, 24, 25).

La température n'a d'influence que sur la constante de vitesse K qui est exprimée par la relation d'Arrhénius

$$K = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

E étant l'énergie d'activation de la réaction.

Si nous passons au logarithme népérien, la constante de vitesse est une fonction linéaire de l'inverse de la température.

$$\text{Log } K = -\frac{E}{RT} + \text{Cte}$$

Si la courbe $\log K = f(1/T)$ est une droite, l'énergie d'activation peut être déterminée.

Le tableau suivant rassemble les divers résultats obtenus lors de la sulfuration des chromites de manganèse, de fer et de cobalt.

Thiochromite	$\theta^{\circ}\text{C}$	$T^{\circ}\text{C}$	$1/T \cdot 10^{-3}$	10^2 K	$\log K$
MnCr_2S_4	820	1093	0,9149	2,72	- 1,566
	805	1078	0,928	2,324	- 1,634
	790	1063	0,9407	2,017	- 1,695
FeCr_2S_4	755	1028	0,974	3,07	- 1,5135
	730	1003	0,9965	2,6	- 1,585
	705	978	1,023	2,13	- 1,671
CoCr_2S_4	610	883	1,132	2,62	- 1,581
	590	863	1,159	1,485	- 1,828
	580	853	1,172	1,1	- 1,959

Les courbes (figures 26, 27 et 28) $\log K = f(1/T)$ pour la sulfuration des chromites sont des droites. La relation d'Arrhénius est suivie, les pentes p peuvent permettre le calcul des énergies d'activation.

$$p = -\frac{E}{2,3 R} \quad \text{soit } E = - 2,3 pR$$

Nous obtenons les pentes suivantes pour les différents spinelles :

$$p_{\text{Mn}} = - 5000$$

$$p_{\text{Fe}} = - 3220$$

$$p_{\text{Co}} = - 9450$$

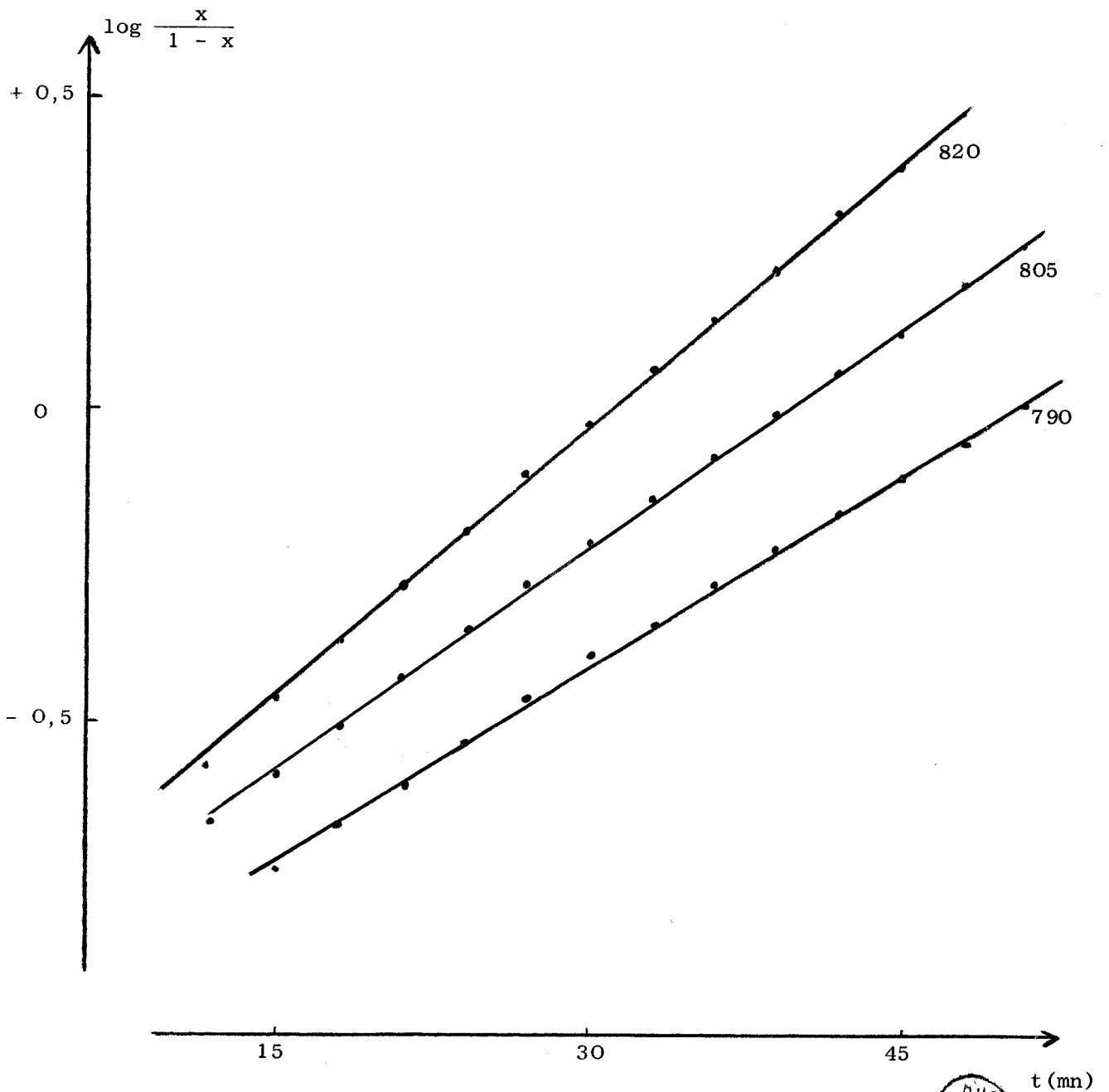


Figure 23. Cinétique de la sulfuration de MnCr_2O_4 .

BUS
LILLE

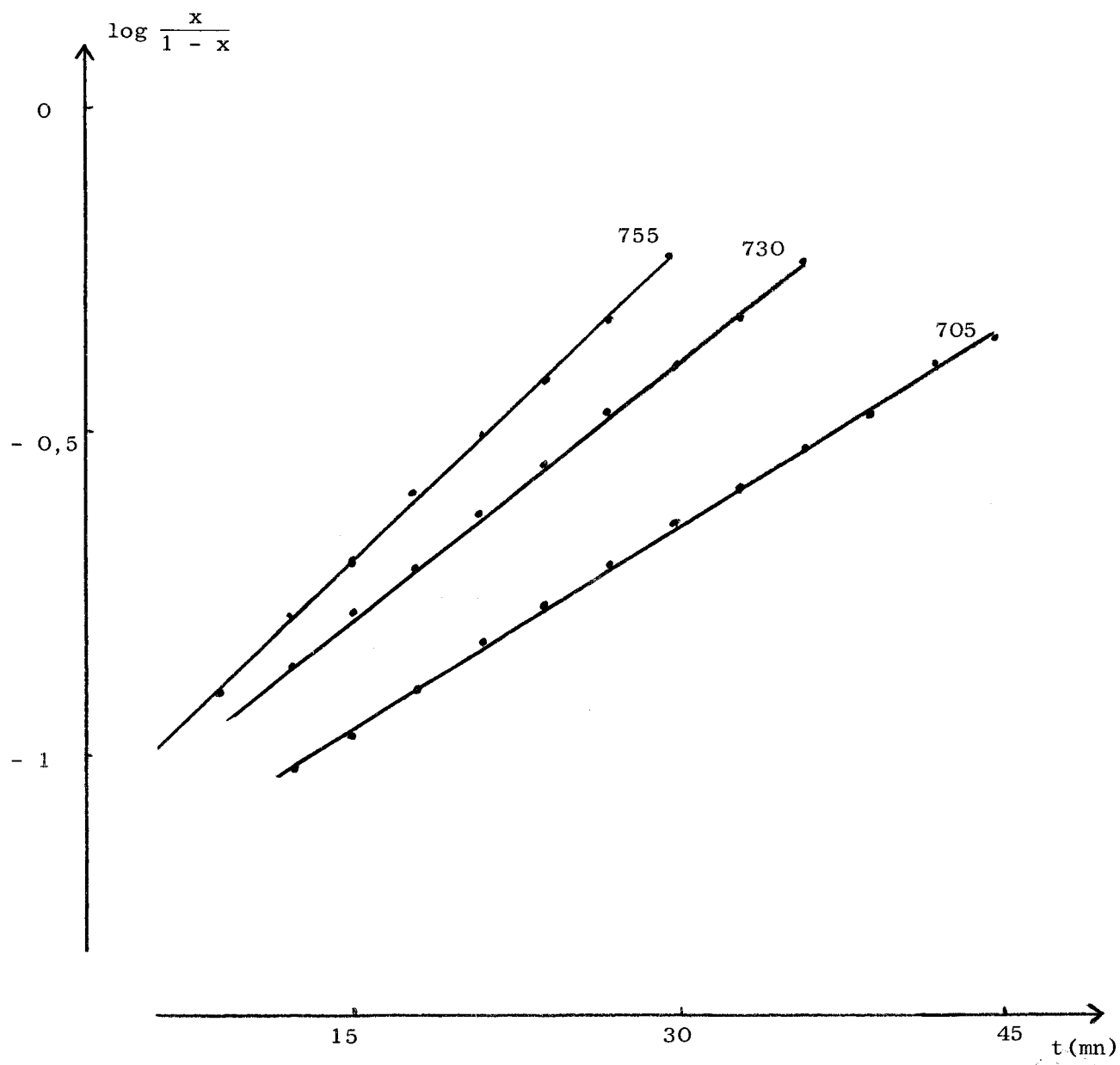


Figure 24. Cinétique de sulfuration de FeCr_2O_4

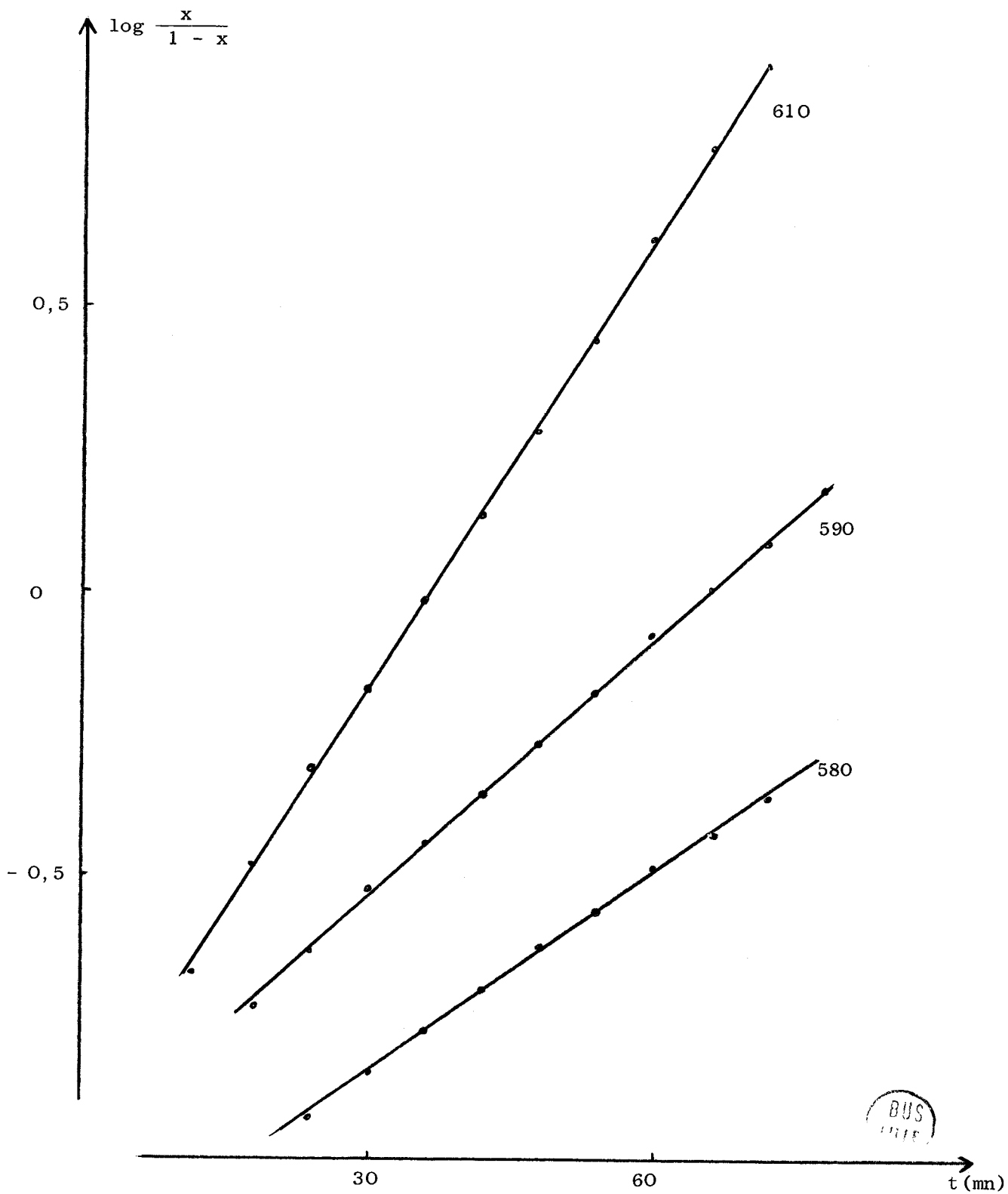


Figure 25. Cinétique de la sulfuration de CoCr_2S_4

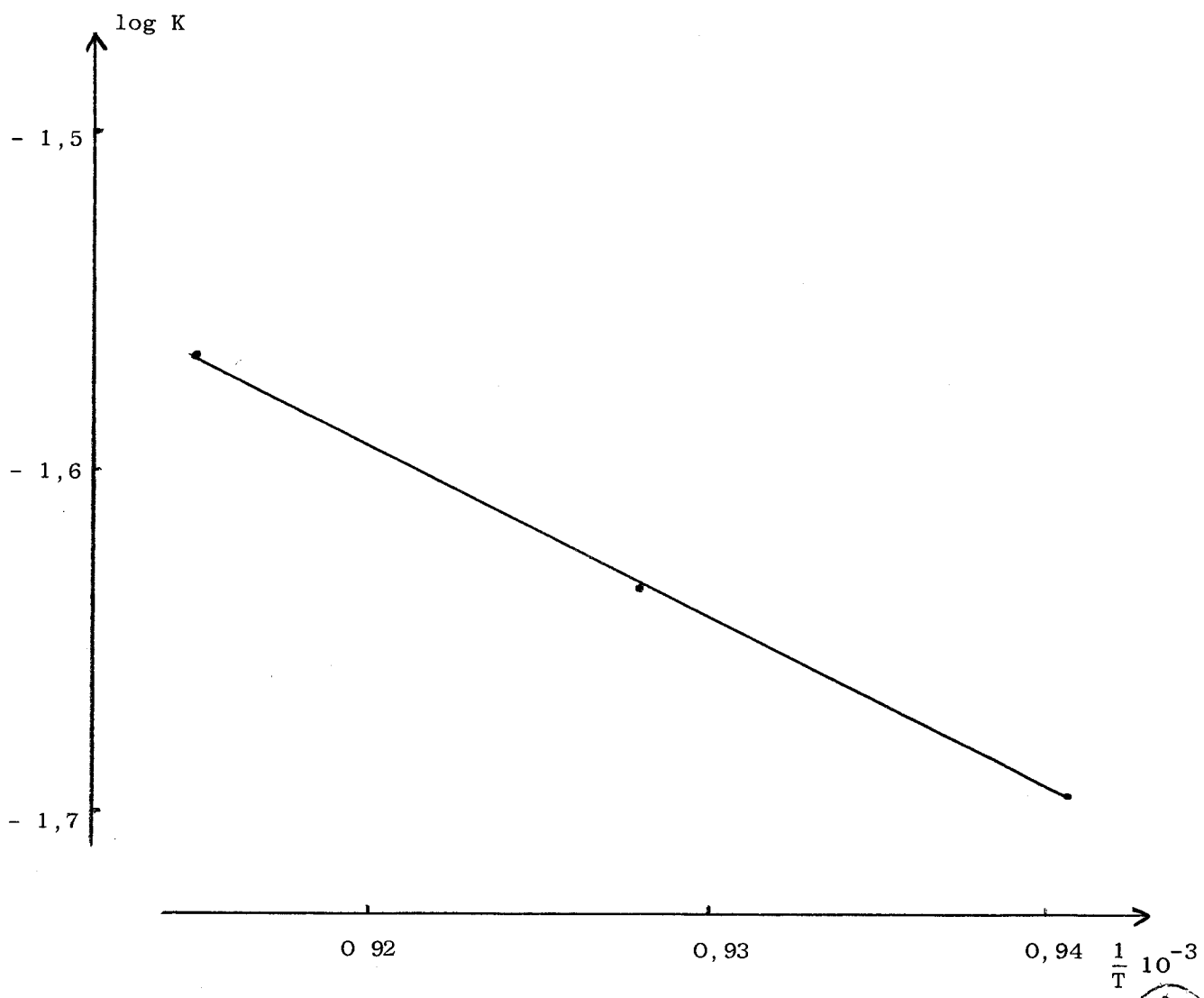


Figure 26. Application de la loi d'Arrhénius à la sulfuration de MnCr_2O_4 par H_2S

BUS
UJE

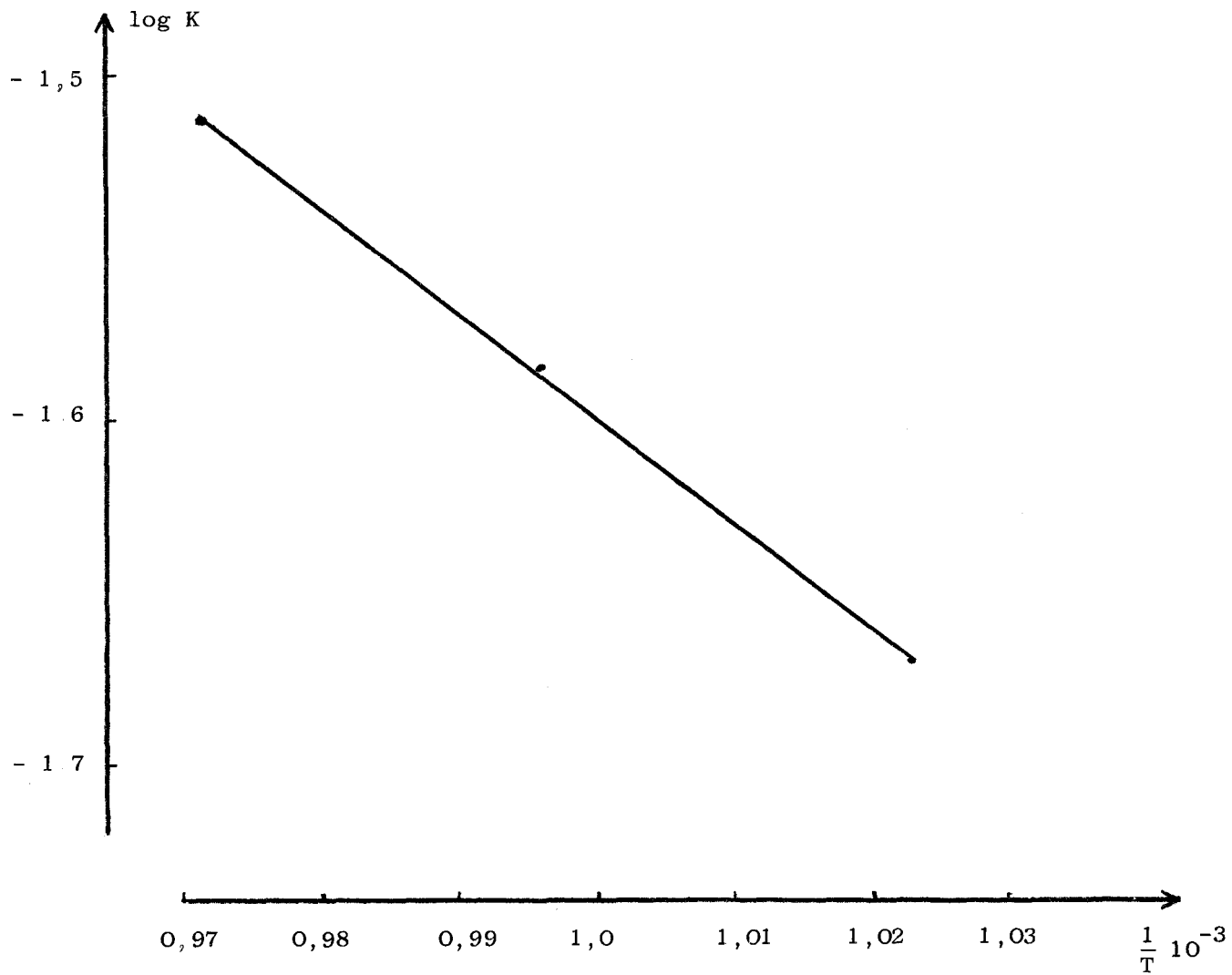
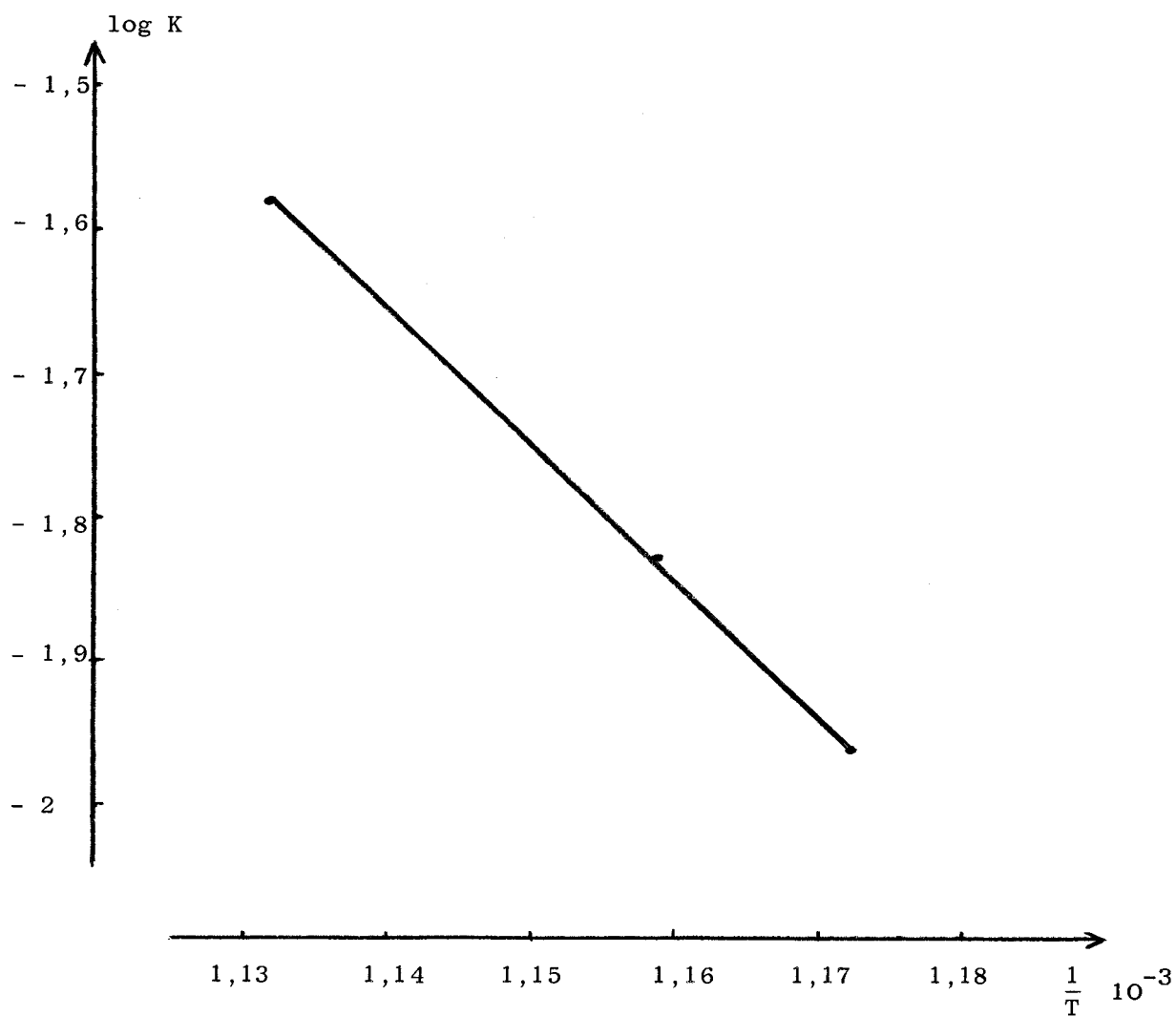


Figure 27. Application de la loi d'Arrhénus à la sulfuration de FeCr_2O_4 sous H_2S

BUC
Ur



BUS
LILLE

Figure 28. Application de la loi d'Arrhénius à la sulfuration de CoCr_2S_4 sous H_2S

Il leur correspond les énergies d'activation :

MnCr_2S_4 $E = 22.850$ calories

FeCr_2S_4 $E = 14.700$ calories

CoCr_2S_4 $E = 43.100$ calories

En résumé, comme dans le cas des chromites de zinc et de cadmium la loi de Prout-Tompkins est satisfaisante pour la réaction hétérogène entre le chromite et l'hydrogène sulfuré en très grand excès. Cette étude cinétique est rapidement limitée car il faut tenir compte par la suite de phénomènes plus complexes tels que les transferts de matière, la diffusion du gaz....

STABILITE SOUS OXYGENE

Que les spinelles soient préparés à haute ou basse température, en tube scellé sous vide ou sous hydrogène sulfuré, nous n'obtenons qu'un seul type de courbe contrairement aux thiochromites de zinc et de cadmium (figure 29).

Ces oxydations sont suivies par thermogravimétrie pour un programme de chauffage de 150° par heure. Cependant pour accentuer les phénomènes intermédiaires, la réaction sera effectuée à $75^\circ/\text{heure}$.

- Thiochromite de manganèse

Le thiochromite de manganèse commence à se décomposer à 400°C , nous observons un gain de poids appréciable jusqu'à 600°C . Or si nous oxydons séparément les sulfures de chrome et de manganèse, nous remarquons que l'oxydation mène à des sulfates intermédiaires : $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2$ qui est stable jusqu'aux environs de 600°C et le sulfate de manganèse plus ou moins basique qui est inaltéré de 640° à 800°C .

Un examen radiocristallographique réalisé à 600°C révèle la présence de l'oxyde de chrome, des sulfates de chrome et de manganèse.

A partir de 630°C jusqu'à 810°C la courbe présente une perte de poids sensible due à la décomposition du sulfate de chrome en sesquioxyde Cr_2O_3 , comme le confirme un cliché de diffraction des rayons X à 800°C .

Enfin, la décomposition du sulfate de manganèse a lieu de 810° à 950°C et donne finalement l'oxyde MnO.

La perte finale et globale, ainsi que le spectre de rayons X donnent le chromite initial : MnCr_2O_4 .

- Thiochromite de fer.

Il commence à se détruire dès 430°C. Nous observons d'abord un gain de poids important jusque 570°C. Une étude radiocristallographique donne les raies correspondant au sulfate de chrome et à l'oxyde ferrique Fe_2O_3 .

Si nous effectuons l'oxydation du sulfure de fer, nous constatons qu'il y a une brusque combustion à 470°C suivie d'un léger gain de poids résultant d'une formation partielle de sulfate.

Or nous n'observons ni la combustion rapide ni la formation de sulfate. Le sulfure de fer s'oxyderait donc lentement en Fe_2O_3 , étant dans un réseau ordonné. Le gaz sulfureux dégagé se combine à l'oxyde de chrome formé pour donner le sulfate en proportion plus importante que celle obtenue à partir du sulfure de chrome seul.

Enfin, le sulfate de chrome III se décompose de 630°C à 700°C. Le spectre de rayons X et la perte de poids enregistrée prouvent qu'à 700°C nous sommes en présence des oxydes de fer et de chrome à l'état d'oxydation III. Il n'y a pas régénération du spinelle initial FeCr_2O_4 .

- Thiochromite de cobalt.

Le thiochromite de cobalt se dégrade à partir de 460°C. Nous constatons sur la courbe thermogravimétrique un gain important de poids jusqu'à 600°C. Il correspond à la transformation partielle du sulfure de chrome en sulfate $(\text{SO}_4)_3\text{Cr}_2$ et sesquioxyde Cr_2O_3 , le sulfure de cobalt restant inaltéré comme le confirme un spectre de rayons X. Dès 610°C, une perte de poids, provenant de la décomposition du sulfate de chrome en sesquioxyde, est observée jusqu'à 660°C. Nous sommes alors en présence de Cr_2O_3 et du sulfure de cobalt CoS.

A partir de 660°C, la nouvelle perte de poids représente l'oxydation du sulfure de cobalt en oxyde CoO jusqu'à 770°C. Un examen radiocristallographique révèle les raies du spinelle initial CoCr_2O_4 .

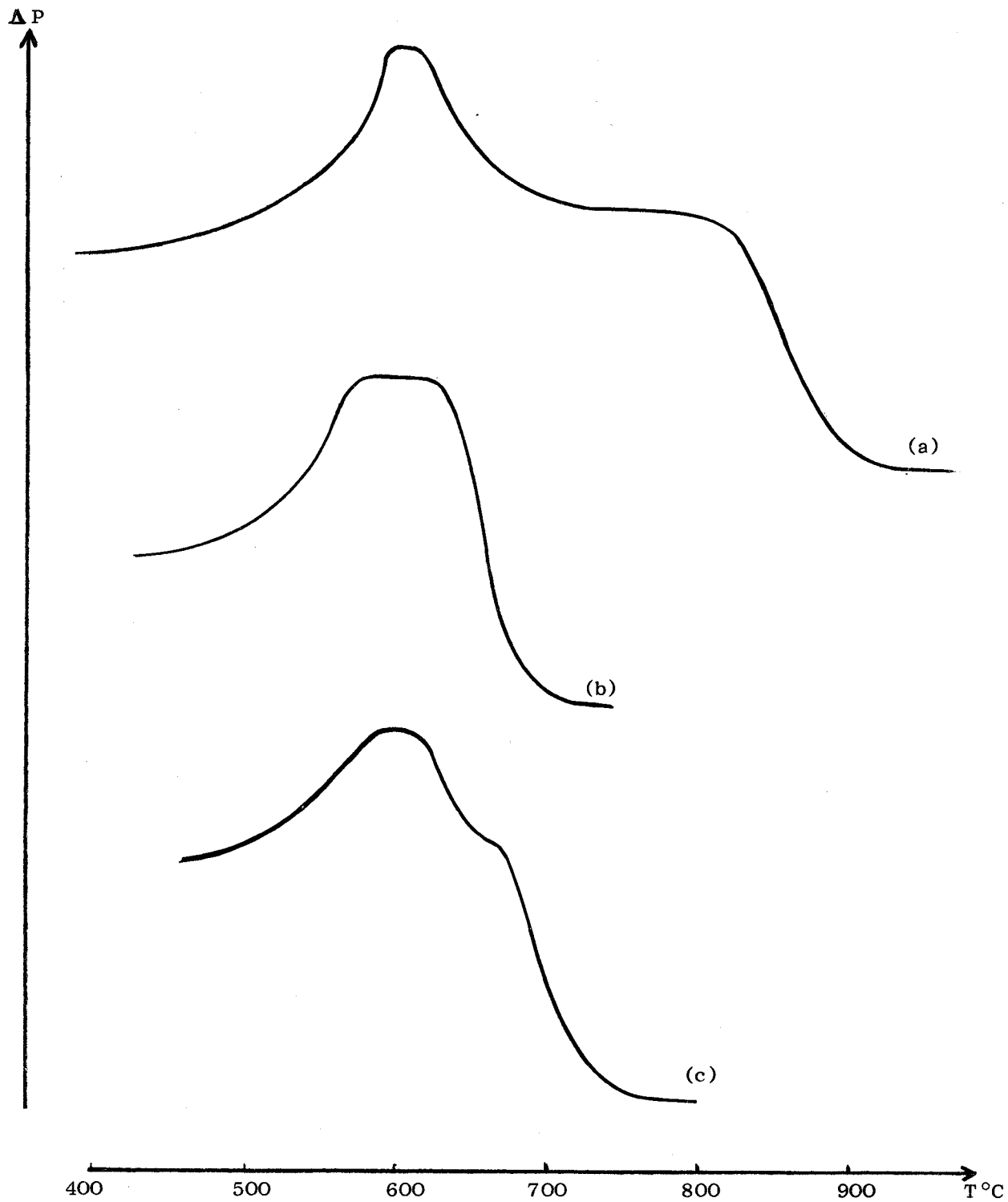


Figure 29. Thiochromites sous oxygène

a) MnCr_2S_4

b) FeCr_2S_4

c) CoCr_2S_4

Lorsque nous suivons par thermogravimétrie l'évolution sous oxygène du sulfure de cobalt, nous avons constaté qu'un phénomène dû certainement à l'absorption de gaz puis à la désorption, suivie d'une combustion partielle du soufre, se produisait vers 400°C puis la décomposition survenait à 750°C. Or, lors de l'oxydation du thiochromite, d'une part nous n'avons pas remarqué de phénomène à 400°C et d'autre part, la destruction finale du sulfure s'effectue à une température plus basse car CoS, venant de la dégradation du thiospinelle, est plus réactif, de ce fait son oxydation est plus rapide.

REDUCTION SOUS HYDROGENE.

La stabilité des thiospinelles sous hydrogène est étudiée au moyen de la thermobalance du type Ugine-Eyraud. Le programme de chauffage étant de 130°/heure (figure 30).

Nous avons pu remarquer que les trois thiochromites se détruisaient pour des températures supérieures à 600°C. Cette dégradation correspond au départ de soufre sous forme d'hydrogène sulfuré. La décomposition observée est le passage du sulfure de chrome III Cr_2S_3 au sulfure Cr_3S_4 qui peut encore se dégrader à une température plus élevée. C'est pourquoi, nous n'obtenons pas sur les courbes un palier horizontal pour la fin de la réaction.

Cette réduction était à prévoir puisque des essais effectués sur les sulfures des métaux bivalents n'avaient donné aucune destruction, sauf pour le cobalt à une température supérieure à 800°C. Si la réaction sur le thiospinelle est menée plus haut, nous constatons de nouveau une perte de poids qui serait la réduction de CoS en cobalt métallique. Mais en général jusque 900°C les trois thiochromites se comportent de la même façon sous hydrogène, seules les températures de début de réaction sont différentes.

MnCr_2S_4	:	600	à	930°C
FeCr_2S_4	:	650	à	840°C
CoCr_2S_4	:	640	à	820°C

En résumé, les trois thiospinelles ont à peu de chose près la même stabilité sous oxygène et sous hydrogène. Si la réduction est identique pour tous ces spinelles, il n'en est pas de même sous oxygène. Le thiochromite de manganèse donne partiellement les deux sulfates, celui de fer le sulfate de chrome et l'oxyde ferrique alors que le thiospinelle de cobalt, s'il réagit en donnant partiellement le sulfate de chrome, laisse le sulfure de cobalt inaltéré jusqu'à 660°C.

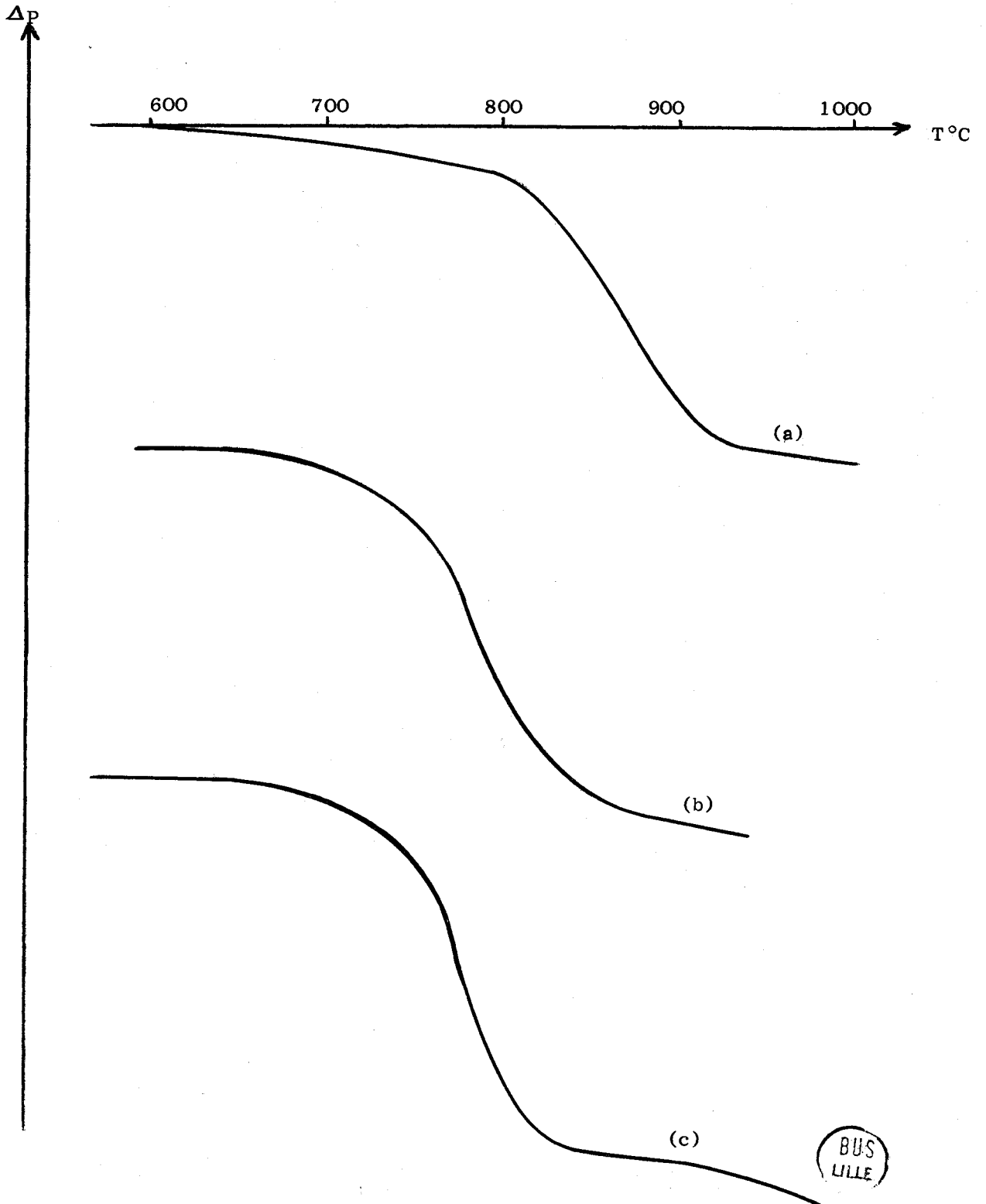


Figure 30. Thiochromites sous hydrogène
a) MnCr_2S_4 b) FeCr_2S_4 c) CoCr_2S_4

CHAPITRE V

LA STRUCTURE SPINELLE

QUELQUES RELATIONS AVEC LES

PROPRIETES CHIMIQUES

Dans ce chapitre, nous allons, tout d'abord, étudier plus profondément la structure des spinelles et thiospinelles qui ont été préparés. Nous déterminerons les distances entre les différents ions et confronterons les résultats obtenus avec la théorie.

Nous tenterons, ensuite, de relier quelques propriétés chimiques, telles que la stabilité sous oxygène ou sous hydrogène et la sulfuration des chromites sous hydrogène sulfuré, avec des données de cristallographie, de chaleur de formation ou encore avec des propriétés particulières aux composés entrant dans la structure spinelle (oxydes ou sulfures simples).

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

Outre les spinelles obtenus dans les chapitres précédents, nous avons préparé les composés suivants : MnV_2O_4 , FeV_2O_4 et CoV_2O_4 pour en mesurer les paramètres. Les mélanges d'oxydes, intimement broyés dans un mortier d'agate, sont introduits dans des ampoules de silice scellées sous vide et portés à $1000^\circ C$ pendant 24 heures.

Les clichés de diffraction de rayons X permettent de définir les plans réticulaires correspondant aux raies observées. Le chlorure de potassium sert de produit de référence, il donne le pouvoir de déterminer avec plus de précision les angles de diffraction.

Le réseau du spinelle étant cubique à faces centrées, la relation qui relie le paramètre de la maille aux plans réticulaires est simple.

$$\frac{a^2}{h^2 + k^2 + l^2} = d^2$$

Les indices de MILLER $h k l$ sont dans ce cas de même parité

Nous en tirons pour chaque raie du diffractogramme une valeur de d et par suite de a . La moyenne des paramètres calculés donne a à $\pm 0,01 \text{ \AA}$.

Les résultats, rassemblés dans le tableau suivant, permettent de constater qu'il y a un grossissement de la maille cubique lorsque le cation bivalent devient plus important.

Métal II	Paramètre $a \text{ \AA}$ des spinelles			R_M^{2+} en \AA
	MCr_2O_4	MV_2O_4	MCr_2S_4	
Zn	8,325	8,40	9,96	0,74
Co	8,324	8,407	9,915	0,78
Fe	8,363	8,455	9,99	0,76
Mn	8,434	8,52	10,11	0,80
Cd	8,60	8,69	10,21	0,97
Hg	-	-	10,216	1,10

$$R_{Cr^{3+}} = 0,69 \text{ \AA} \quad R_{V^{3+}} = 0,74 \text{ \AA}$$

Nous avons représenté dans la figure 31 les courbes donnant le paramètre des spinelles en fonction du rapport des rayons ioniques des cations.

$$a_{\text{A}} = f \left(\frac{R_{\text{M}^{2+}}}{R_{\text{M}^{3+}}} \right)$$

Les courbes obtenues semblent être identiques. Elles peuvent se superposer. La variation du paramètre est donc liée étroitement au cation bivalent. Cependant, les spinelles au cobalt prennent une position particulière. Le rayon ionique de Co^{2+} est en effet plus gros que ceux du zinc et du fer, or la maille des spinelles au cobalt est plus petite. Si on considère que la structure spinelle est ionique il faut faire ici, intervenir un caractère covalent plus considérable. Cette hypothèse avait d'ailleurs été déjà avancée par BOUCHARD (11) au sujet des thiocobaltites.

Remarque : la structure spinelle est considérée par la plupart des auteurs comme étant ionique, toutefois même le chlorure de sodium n'est pas purement ionique, il possède un taux de covalence d'environ 14 %. Aussi les spinelles ont déjà un caractère covalent plus ou moins prononcé suivant les cations qui entrent dans leur composition.

L'augmentation du paramètre s'atténue lorsque le cation bivalent devient de plus en plus gros, c'est surtout valable pour les thiospinelles. Ce résultat était à prévoir, l'introduction d'un cation provoque un gonflement d'autant plus important qu'il est plus gros. Cependant, la structure spinelle étant bien définie, le paramètre ne peut augmenter indéfiniment sans provoquer de déformation. Ainsi, si le thiochromite de mercure cristallise encore dans le type spinelle, son paramètre est très proche de celui du cadmium. Il y a donc une compression des ions qui doit augmenter lorsque le cation bivalent grossit.

Elle peut être connue approximativement si nous faisons abstraction des déformations de la maille. La structure spinelle est un entassement d'ions oxygène ou soufre formant un assemblage cubique à faces centrées. Entre ces ions deux sortes d'interstices sont susceptibles d'être occupés. Les trous tétraédriques et les trous octaédriques. Dans ce mémoire les spinelles étudiés sont normaux, comme le confirment de nombreux auteurs, c'est-à-dire que le cation trivalent

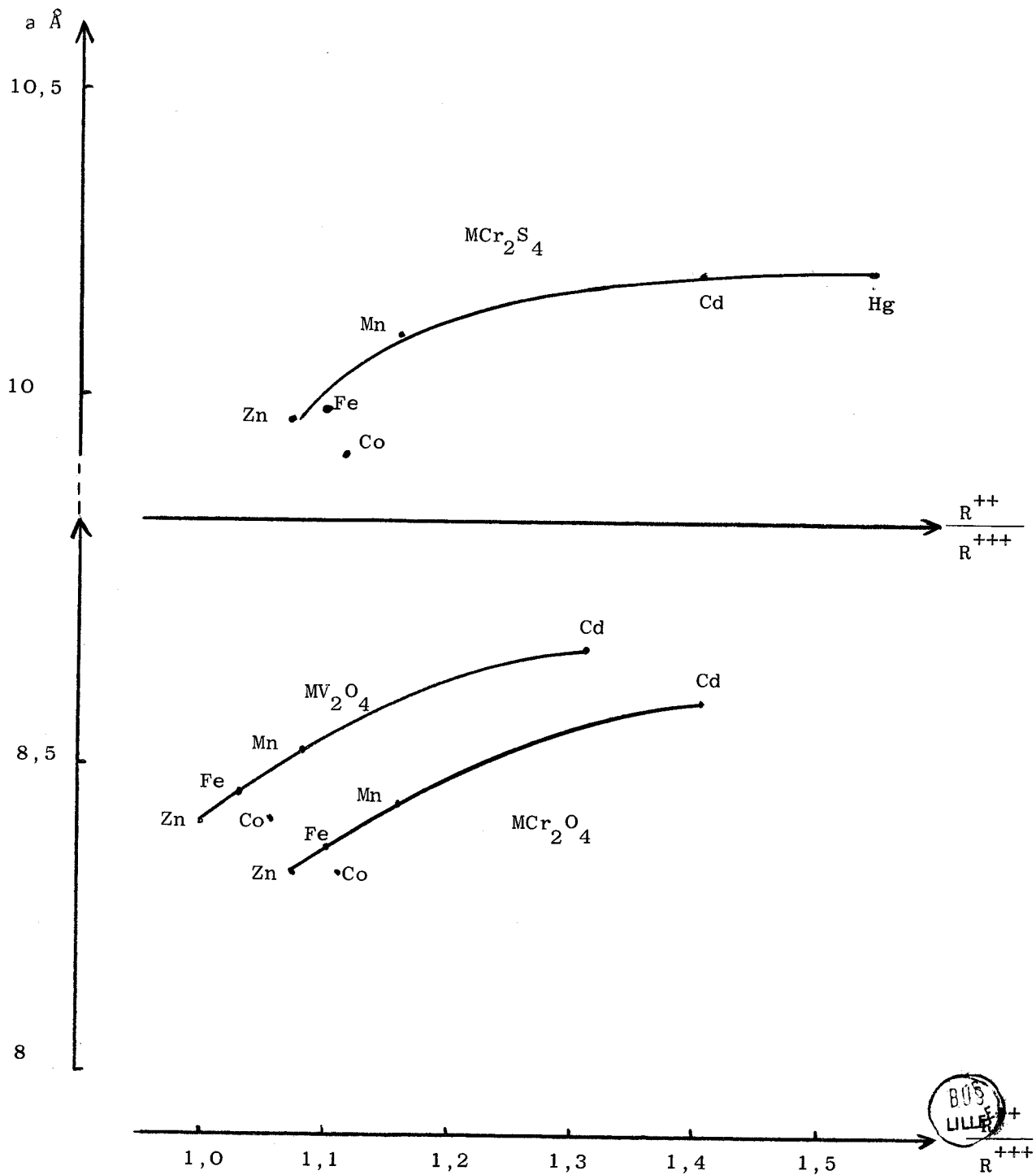
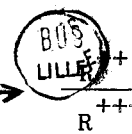


Figure 31 Paramètre des spinelles en fonction du rapport des rayons ioniques



occupe l'interstice octaédrique, de coordinance 6, et le cation bivalent l'interstice tétraédrique de coordinance 4 (figure 32). En considérant que ces interstices ne sont pas trop déformés ou que ces déformations interviennent que très peu dans les calculs géométriques, nous pouvons préciser les distances entre les différents ions. Si a est la dimension du paramètre, la distance O^{--} ou S^{--} à M^{2+} , sachant que les ions oxygène ou soufre sont au huitième d'une grande diagonale et le trou tétraédrique le plus proche au quart, sera $d_2 = a\sqrt{3/8}$ et la distance O^{--} ou S^{--} au cation M^{3+} est égale au quart du paramètre $d_1 = a/4$. Le tableau XXXI rassemble les résultats.

Tableau XXXI

Spinnelle	d_1 calculé (Å)	d_1 théorique	d_2 calculé (Å)	d_2 théorique
ZnCr ₂ O ₄	2,081		1,802	2,14
CoCr ₂ O ₄	2,081		1,802	2,18
FeCr ₂ O ₄	2,091	2,09	1,810	2,16
MnCr ₂ O ₄	2,108		1,826	2,20
CdCr ₂ O ₄	2,15		1,862	2,37
ZnV ₂ O ₄	2,10		1,819	2,14
CoV ₂ O ₄	2,102		1,82	2,18
FeV ₂ O ₄	2,114	2,14	1,83	2,16
MnV ₂ O ₄	2,13		1,845	2,20
CdV ₂ O ₄	2,173		1,88	2,37
ZnCr ₂ S ₄	2,49		2,156	2,58
CoCr ₂ S ₄	2,479		2,146	2,62
FeCr ₂ S ₄	2,497	2,53	2,163	2,60
MnCr ₂ S ₄	2,527		2,19	2,64
CdCr ₂ S ₄	2,552		2,21	2,81
HgCr ₂ S ₄	2,554		2,212	2,94

Tout d'abord, nous observons que la distance d_1 se rapproche très fortement de la valeur théorique obtenue en effectuant la somme des rayons ioniques, alors que la distance d_2 est nettement inférieure. Cette différence est essentiellement due à la dimension des trous. Les interstices tétraédriques sont en effet les plus petits puisque quatre gros anions seulement les forment.

Les distances d_1 et d_2 augmentent lorsque le cation bivalent devient plus important. Cependant, elles n'évoluent pas considérablement quand nous passons du zinc au cadmium ou au mercure. Si ce fait est normal pour les trous octaédriques puisqu'ils contiennent pour chaque série de spinelle le même atome trivalent, il n'en est pas de même pour les trous tétraédriques. L'augmentation devrait alors être beaucoup plus forte. Il faut admettre qu'il y a une compression des ions oxygène ou soufre avec les cations bivalents à l'intérieur de la structure. Elle est d'autant plus importante que le cation bivalent est plus gros. Si ce phénomène n'existait pas les ions oxygène ou soufre seraient alors trop éloignés l'un de l'autre pour que la structure spinelle soit conservée. Par exemple, à partir de $d_2 = 2,94 \text{ \AA}$ pour le thiochromite de mercure la distance $S^{--} - S^{--}$ serait égale à $2 d_2 \sqrt{2/3} = 4,80 \text{ \AA}$ alors que la valeur théorique est $3,68 \text{ \AA}$.

Cette distance D entre deux ions oxygène ou soufre formant le tétraèdre peut être déterminée à partir du paramètre a en considérant toujours que les déformations de la structure n'interviennent que faiblement. Nous avons $D = a\sqrt{2/4}$ les distances théoriques étant : $D_{O^{--}} = 2,80 \text{ \AA}$ et $D_{S^{--}} = 3,68 \text{ \AA}$. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant.

Cation II	distance en \AA		
	$M\text{Cr}_2\text{O}_4$	$M\text{V}_2\text{O}_4$	$M\text{Cr}_2\text{S}_4$
Zn ⁺⁺	2,94	2,97	3,52
Co ⁺⁺	2,94	2,97	3,51
Fe ⁺⁺	2,95	2,99	3,53
Mn ⁺⁺	2,98	3,01	3,58
Cd ⁺⁺	3,04	3,07	3,61
Hg ⁺⁺	-	-	3,61

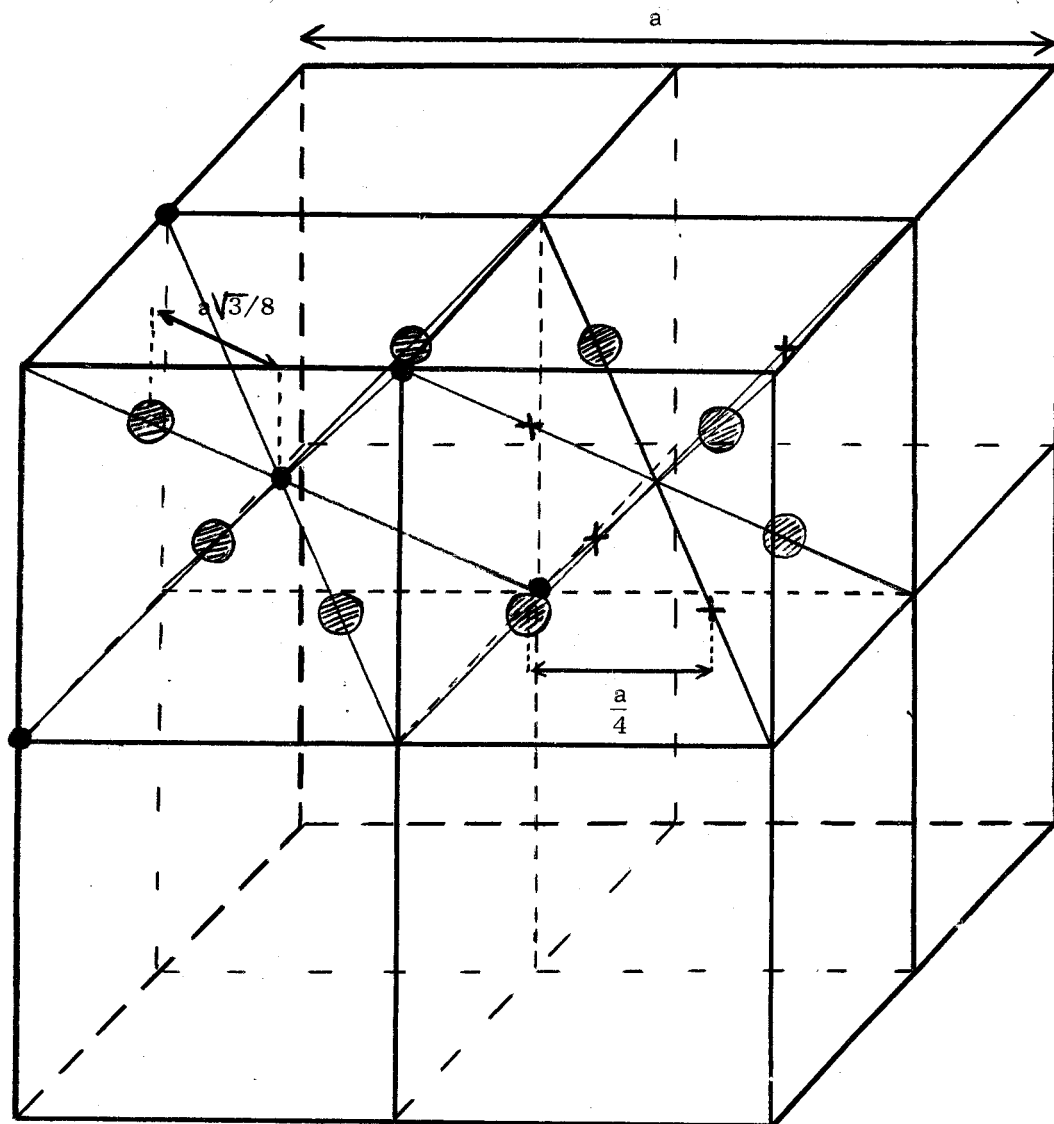


Figure 32 Représentation schématique de la structure spinelle

- : ion oxygène ou soufre
- : trous tétraédriques occupés
- + : trous octaédriques occupés

Nous constatons que les interstices tétraédriques sont peu déformés. Le changement observé est d'autant plus important que le cation bivalent est plus gros, ce qui était à prévoir. D'autre part D est supérieure à la théorie dans le cas des spinelles oxygénés et inférieure dans le cas des thiospinelles. Le sens des écarts entre les rayons ioniques de O^{--} et S^{--} est justifié par l'espace disponible à l'intérieur du tétraèdre qui est beaucoup plus grand dans le cas des composés soufrés.

Toutes ces compressions d'ions et ces gonflements des interstices provoquent un éloignement de la structure spinelle du type idéal. Les composés sont caractérisés par le coefficient u qui est le rapport de la distance entre un ion oxygène ou soufre et une face du cube au paramètre de la maille. Pour le type idéal de la structure spinelle $u = 3/8$. On peut déterminer expérimentalement ce coefficient par des mesures précises des intensités des raies de diffraction des rayons X. On peut pour cela faire appel à quelques rapports d'intensité de plan de même classe qui varie notablement en fonction de u . Une méthode statistique peut être employée si δ est l'écart $u - 3/8$ nous pouvons calculer pour plusieurs valeurs de δ les rapports I_c/I_o et tracer le diagramme $\text{Log } I_c/I_o = f(\sin^2 \theta)$ et de cette façon déterminer une mesure de δ et par suite de u .

Des considérations géométriques permettent de calculer le coefficient u . On connaît la distance qui sépare deux ions oxygène ou soufre, aussi est-il possible de déterminer le déplacement de ces ions qui est δ et d'obtenir une valeur théorique de u . Cependant, ce calcul est moins précis que les autres méthodes car il fait intervenir d'une part des grandeurs mal connues telles que celles des rayons ioniques, d'autre part il y a dans la structure des déformations dont nous faisons abstraction dans les calculs et enfin les liaisons entre les ions ne sont pas purement ioniques.

En résumé, les cations trivalents peuvent occuper les interstices octaédriques sans provoquer la moindre déformation. Les cations bivalents qui se placent dans les trous tétraédriques influent sur la distance entre les ions oxygène ou soufre. Les variations observées correspondent à une transformation de la structure par rapport au type idéal. La compression constatée entre les ions oxygène ou soufre

et les cations bivalents peut s'expliquer par le fait que les liaisons ne sont pas purement ioniques. Les différents déplacements des ions sont caractérisés par le paramètre u de position du premier ion oxygène ou soufre.

OBTENTION DE COMPOSES MIXTES A STRUCTURE SPINELLE.

De nombreux composés mixtes du type AB_2X_4 ($X =$ oxygène ou soufre) cristallisent dans le système spinelle. Il est généralement admis que dans ce cas le rapport des rayons ioniques doit être compris entre les limites suivantes :

$$R_A/R_X = 0,36 - 0,65$$

$$R_B/R_X = 0,35 - 0,69$$

Cette règle subit cependant des exceptions puisque les spinelles au cadmium $CdCr_2O_4$ et CdV_2O_4 ont $R_A/R_X = 0,69$. Or si maints oxydes mixtes satisfaisant à ces limites cristallisent dans le système spinelle il n'en est pas de même des sulfures mixtes. Par exemple, il est facile de préparer des composés tels que MV_2O_4 ou MAI_2O_4 , alors que les produits soufrés MV_2S_4 ou MAI_2S_4 s'il est possible de les obtenir ne sont pas en général des thiospinelles (49, 50). Ce résultat est visible pour les composés du type MTi_2S_4 (51). Il serait possible, peut être, d'obtenir ces sulfures mixtes en faisant varier certaines variables thermodynamiques. Il faut aussi tenir compte de l'affinité des cations tri ou tétravalents à être dans un réseau cubique d'ions soufre. En effet, nous avons pu remarquer que les sulfures tels que V_2S_3 ou TiS_2 ont des structures cristallines éloignées de la structure cubique compacte qui est celle des spinelles et d'autre part leurs domaines d'existence très grands peuvent intervenir dans la construction du squelette d'ions soufre.

Toutefois, il a été possible de préparer les thiospinelles au cuivre entre autre CuV_2S_4 . Or il apparaît que les sulfures mixtes contenant du cuivre sont spéciaux (34). Il y aurait une relation anormale entre le paramètre u et la dimension de la maille du spinelle. Ce phénomène peut s'expliquer par la formation de cuivre monovalent et de ce fait, par l'oxydation partielle du métal trivalent en tétravalent, la formule du thiospinelle serait alors $Cu^I(M^{III}.M^{IV})S_4$. La présence du cuivre monovalent dans les interstices tétraédriques est d'autant plus

plausible que l'on connaît d'une part, la préférence des ions Cu^+ pour les arrangements tétraédriques de coordinance 4 et d'autre part, la grande instabilité du cuivre bivalent dans le réseau de soufre. Le fait que tous ces composés du cuivre soient cubiques est aussi une bonne raison pour que Cu^{2+} ne soit pas présent dans le sens conventionnel, puisque les spinelles normaux contenant les ions Cu^{2+} sont presque toujours déformés du système cubique : CuCr_2O_4 et CuRh_2O_4 par exemple ont $c/a = 0,91$. Or la diffraction des rayons X indique que CuTi_2S_4 et CuV_2S_4 sont tous normaux.

Lors de la sulfuration des chromites, en vue d'obtenir les thiospinelles nous avons pu déterminer pour chaque réaction une énergie de sulfuration. Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

Spinnelle	E en cal. Sulfuration	E en eV Conduction
ZnCr_2S_4	23.300	0,59
CoCr_2S_4	43.100	0,32
FeCr_2S_4	14.700	0,038
MnCr_2S_4	22.850	0,30
CdCr_2S_4	13.700	-

Initialement on pouvait penser que ces énergies d'activation dépendraient principalement de la dimension du cation bivalent puisque l'énergie correspondant à la formation du sulfure de chrome Cr_2S_3 reste la même et que celle qui est nécessaire pour obtenir la structure spinelle doit être pratiquement identique dans tous les cas.

Or l'examen du tableau montre que ces énergies ne dépendent pas uniquement de la dimension du cation occupant les interstices tétraédriques. Nous avons en effet $E_{\text{Co}} \gg E_{\text{Zn}} > E_{\text{Mn}} > E_{\text{Fe}} > E_{\text{Cd}}$ alors que l'ordre basé sur les dimensions de la maille est : $\text{Cd}^{++} > \text{Mn}^{++} > \text{Fe}^{++} > \text{Zn}^{++} > \text{Co}^{++}$. Il faut donc admettre que d'autres facteurs entrent en jeu, parmi ceux-ci, le principal doit être l'énergie d'activation de la réaction de sulfuration de l'oxyde du métal bivalent par l'hydrogène sulfuré.

Ce résultat est semblable à celui obtenu par BOUCHARD (11) lorsqu'il calcule les énergies d'activation de conduction de ces thiospinelles.

Il existe de nombreux composés cristallisant dans le système spinelle cependant il est bizarre que certains sulfures mixtes ne soient pas obtenus alors que le cation trivalent possède des propriétés et un rayon ionique satisfaisant : par exemple, les composés soufrés du vanadium alors que ce cation a pour voisin immédiat dans la classification périodique le chrome qui donne de nombreux thio-spinelles. Il faut faire intervenir la stabilité du cation dans un arrangement cubique compact d'ions soufre, certaines données thermodynamiques et l'électronégativité des ions (52)

EVOLUTION DE QUELQUES PROPRIETES CHIMIQUES.

Les études thermogravimétriques et thermiques différentielles effectuées sous oxygène et sous hydrogène permettent de définir les températures de début de décomposition des spinelles et des thiospinelles.

Nous allons essayer de relier la stabilité de ces composés mixtes avec la dimension des cations et la chaleur de formation des oxydes ou des sulfures entrant dans leur composition. Pour qu'une comparaison soit valable, il faut que les réactions chimiques étudiées soient identiques.

- Stabilité des chromites.

Les chromites, à l'exception de celui de fer FeCr_2O_4 , sont stables sous oxygène. Ils ne sont détruits qu'au-dessus de 1000°C . Le chrome étant à son état d'oxydation le plus stable, ne subit aucune transformation. La stabilité du spinelle dépend essentiellement de celle de l'oxyde du métal bivalent.

Les oxydes mixtes ZnCr_2O_4 et CdCr_2O_4 se détruisent de la même façon. L'oxyde du métal bivalent se volatilise. Le fait que le chromite de cadmium soit plus vite décomposé que le chromite de zinc correspond à la différence de volatilité des deux oxydes. Toutefois, il faut remarquer que la température de volatilisation est supérieure à celle à laquelle ils se volatiliseraient s'ils étaient seuls en effet ces oxydes n'existent pas à l'état libre puisqu'ils font partie d'un

réseau ordonné ; il faut donc atteindre une température minimum pour qu'il y ait un début de destruction du spinelle avec une libération partielle de ZnO ou de CdO.

Les chromites de manganèse et de cobalt ne subissent aucune transformation à température élevée. Ceci tient au fait que si les oxydes MnO et CoO ont été préparés à haute température ils ne s'oxydent pas comme le prouvent des expériences effectuées dans les mêmes conditions opératoires.

Le chromite de fer est de loin le plus instable puisqu'il commence à se détruire à partir de 300°C, l'oxyde ferreux s'oxyde facilement en ferrique Fe_2O_3 . Nous avons pu constater que la décomposition du spinelle en sesquioxyde de chrome et oxyde ferreux est lente puisque l'oxydation se réalise dans un intervalle de 500°C. L'instabilité de FeO influe sur le chromite, cependant la structure spinelle n'est pas détruite brutalement.

Lors de l'action de l'oxygène, la stabilité de l'oxyde bivalent est la seule variable qui intervient dans les réactions.

Sous hydrogène comme sous oxygène, le sesquioxyde de chrome restant stable, nous avons deux réactions distinctes.

Il peut y avoir une volatilisation suivie ou précédée d'une réduction des oxydes ZnO et CdO et une réduction en éléments métalliques de FeO et CoO

Dans le premier cas, le chromite de cadmium se détruit plus rapidement que le chromite de zinc. Pour ce genre de réaction nous pouvons faire intervenir les chaleurs de formation des oxydes : ZnO = 83,2 Kcal/mole, CdO = 61,1 Kcal/mole, la réduction sera d'autant plus rapide que l'oxyde sera facile à détruire.

L'importance de cette variable est beaucoup plus visible lors de la réduction des chromites de manganèse, fer et cobalt. Les chaleurs de formation des oxydes sont : MnO = 92 Kcal/mole ; FeO = 63,2 Kcal/mole ; CoO = 57,1 Kcal/mole. On constate que le chromite le premier détruit est le chromite de cobalt, ensuite celui du fer, quant au chromite de manganèse il reste intact jusqu'à 1500°C.

Cependant, dans tous les cas où il y a une réaction, aux températures de début de réaction, les oxydes, s'ils étaient seuls, seraient déjà entièrement disparus. Ce fait confirme l'importance de la structure spinelle sur les réactions envisagées sous hydrogène comme sous oxygène.

- Stabilité des spinelles au vanadium

L'action de l'oxygène sur les spinelles au vanadium est caractérisée par l'oxydation du sesquioxyde de vanadium V_2O_3 en hémipentaoxyde V_2O_5 . Les oxydes bivalents ZnO et CdO ne subissent aucune transformation avant $1000^\circ C$. Or nous constatons que le composé CdV_2O_4 se dégrade dès $270^\circ C$ alors que ZnV_2O_4 ne commence à s'oxyder qu'à partir de $420^\circ C$. Cette différence de température est dans ce cas essentiellement fonction du spinelle, plus généralement de la dimension de la maille. Lorsque nous passons du spinelle de zinc à celui de cadmium le réseau cubique s'éloigne de plus en plus de la structure idéale. La déformation de la maille étant plus prononcée, le spinelle pour une même réaction chimique, intervenant sur l'oxyde de vanadium V_2O_3 est donc plus fragile, ce qui explique la destruction plus facile de CdV_2O_4 .

De même, sous hydrogène, nous constatons que les spinelles ZnV_2O_4 et CdV_2O_4 sont encore plus vite détruits que les chromites correspondants, or la réaction pour ces deux séries de spinelles est la même : volatilisation de l'oxyde ZnO ou CdO. Les différences observées sont sensibles, il faut donc faire intervenir l'influence de la structure. Les spinelles au vanadium possèdent un paramètre plus grand que les chromites, de ce fait, les ions oxygène sont plus éloignés de leur position idéale. Il s'ensuit alors un accroissement de la fragilité des composés qui sera en plus, accentuée par la réaction chimique se produisant sur l'oxyde du métal bivalent provenant de la décomposition du spinelle.

L'action de l'oxygène sur les spinelles au vanadium ainsi que la comparaison entre les réductions des oxydes mixtes au vanadium et au chrome montrent bien la grande importance du paramètre de la maille.

- Stabilité des thiochromites

L'oxydation des thiochromites s'effectue à la fois sur le sulfure de chrome Cr_2S_3 et sur le sulfure du métal bivalent. Deux cas sont observés : les thiospinelles d'une part de la colonne zinc, cadmium et mercure et d'autre part de la série manganèse, fer et cobalt.

Dans le premier cas, sauf pour le thiochromite de mercure, il y a formation intermédiaire du sulfate du métal bivalent, le sulfure de chrome étant alors pratiquement transformé en sesquioxyde Cr_2O_3 . La réaction qui différencie ces trois études est l'oxydation du sulfure bivalent. La température de début de réaction s'élève lorsque nous passons du thiochromite de mercure à celui de zinc, elle semble être étroitement liée à l'oxydation propre du sulfure bivalent.

Dans le second cas, nous observons toujours la formation de sulfate de chrome $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Elle est accompagnée de la formation de sulfate de manganèse plus ou moins basique lors de l'oxydation de MnCr_2S_4 et d'oxyde Fe_2O_3 ou CoO à partir de FeCr_2S_4 ou CoCr_2S_4 . La température de début de réaction évolue faiblement pour ces trois thiochromites. Il est cependant visible que le thiospinelle de plus grand paramètre est le premier décomposé alors que le thiochromite de cobalt de paramètre plus petit est le plus stable.

Sous hydrogène, les thiochromites de zinc, cadmium et mercure se détruisent de la même façon. Le sulfure du métal bivalent est simultanément réduit et volatilisé. Nous constatons que la température initiale de la réaction est d'autant plus basse que le métal est lourd. Or si nous observons les chaleurs de formation de ces sulfures : $\text{ZnS} = 48,2$ Kcal/mole ; $\text{CdS} = 34,5$ Kcal/mole ; $\text{HgS} = 13,9$ Kcal/mole, il est normal que le sulfure de mercure soit le premier détruit puis le sulfure de cadmium et enfin celui de zinc. Il est donc logique, en regard à ces valeurs, que le thiochromite le plus stable soit celui de zinc.

L'action de l'hydrogène sur les thiochromites de manganèse, fer et cobalt est caractérisée par la réduction du sulfure de chrome Cr_2S_3 en sulfure inférieur Cr_3S_4 , la réduction des sulfures des métaux bivalents si elle est possible, n'intervient qu'ensuite. Les températures de réaction ne varient pas dans un large domaine, cependant MnCr_2S_4 qui possède le plus grand paramètre est le premier

détruit. aussi pouvons nous encore faire apparaître l'influence de la structure dans la température initiale de la réaction.

En résumé, la stabilité des chromites dépend de la nature et de la faculté de réaction de l'oxyde du métal bivalent, dont la décomposition est reliée à la chaleur de formation et à la structure spinelle. L'influence de cette dernière variable est très bien illustrée dans le cas des spinelles au vanadium sous oxygène et lorsqu'on compare la réduction de ces spinelles et des chromites correspondants.

Les différences observées, lors de l'oxydation ou de la réduction des thiochromites résultent surtout de la réactivité propre des sulfures. Il semble cependant que la dimension du paramètre intervient lorsque nous étudions la série manganèse, fer et cobalt.

RESUME ET CONCLUSION



Le présent travail sur les composés à structure spinelle a permis de préciser les conditions d'obtention des thiospinelles par action de l'hydrogène sulfuré. Les stabilités sous atmosphère d'oxygène et d'hydrogène ont été déterminées, les différences observées et les comportements expliqués.

Quelques observations sur les spinelles ont été faites, en particulier sur la structure et nous avons essayé d'établir des relations entre propriétés chimiques et les cations entrant dans la composition des spinelles.

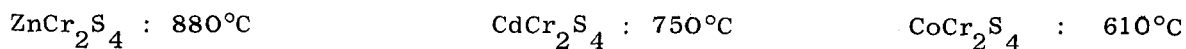
Les techniques expérimentales les plus appropriées ont été utilisées : la thermogravimétrie couplée à l'analyse thermique différentielle lorsqu'il en a été possible, la diffraction des rayons X pour identifier les phases en présence. L'analyse chimique a permis de déterminer la pureté des composés préparés.

SUR LA PREPARATION DES SPINELLES ET DES THIOSPINELLES.

La préparation des oxydes et des sulfures mixtes à structure spinelle a surtout permis de préciser quelques méthodes pour obtenir les composés au vanadium et les thiochromites.

La réduction des métavanadates conduit aux spinelles ZnV_2O_4 et CdV_2O_4 , celle de ZnV_2O_4 à ZnV_2O_4 . La principale difficulté est d'opérer à une température telle que l'hémipentoxyde ou l'oxyde tétravalent de vanadium soit réduit sans toutefois qu'il y ait une volatilisation de l'oxyde du métal bivalent.

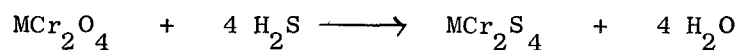
Les thiochromites sont obtenus purs à partir des chromites soumis à l'action de l'hydrogène sulfuré en quelques heures. Les températures minima d'obtention sont fournies par les courbes effectuées en statique :



Pour $FeCr_2S_4$ et $MnCr_2S_4$, il faut réaliser la préparation à des températures supérieures respectivement à 755 et 830°C.

Les sulfurations débutent presque toutes aux environs de 550°C, la vitesse augmente ensuite.

A la réaction :



nous pouvons faire correspondre une loi cinétique du type Prout et Tompkins :

$$\log \frac{X}{1 - X} = Kt + Cte$$

qui est valable au début, par la suite d'autres phénomènes interviennent.

Au moyen de la relation d'Arrhénius :

$$K = A e^{-\frac{E}{RT}}$$

nous avons défini les énergies d'activation pour la sulfuration des différents chromites.

$$E_{Zn} = 23.300 \quad E_{Co} = 43.100 \quad E_{Fe} = 14.700 \quad E_{Mn} = 22.850 \quad E_{Cd} = 13.700 \quad (\text{en cal/mole})$$

De nombreux essais ont été tentés en vue d'obtenir des thiospinelles au vanadium. Un seul a pu être préparé : CuV_2S_4 . Il semble que les composés du cuivre soient particuliers. Il y aurait apparition de cuivre monovalent avec une oxydation partielle du métal trivalent.

Nous avons préparé les spinelles mixtes $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{V}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{Cr}_2\text{O}_4$, $\text{Zn}(\text{V}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$ et $\text{Cd}(\text{V}_x\text{Cr}_{1-x})_2\text{O}_4$. L'examen de leur cliché de poudre a permis de constater que l'augmentation du paramètre est une fonction linéaire du pourcentage du cation de plus grand rayon ionique.

SUR LA STABILITE DES SPINELLES ET DES THIOSPINELLES SOUS OXYGENE.

A part le chromite de fer, les chromites sont très stables puisqu'il faut dépasser 1000°C pour observer la décomposition des spinelles de cadmium et de zinc. Le sesquioxyde de chrome étant inaltérable, la seule réaction possible a lieu sur l'oxyde du métal bivalent. FeO est facilement oxydé en oxyde ferrique Fe_2O_3 (300 à 800°C), ZnO et CdO à température élevée sont volatils (respectivement 1150 et 1050°C), seuls CoO et MnO ne subissent aucune transformation dans les conditions expérimentales. C'est pourquoi les chromites de manganèse et de cobalt ne sont pas décomposés aux températures considérées.

Les spinelles au vanadium sont détruits plus rapidement que les chromites. Ce fait tient uniquement à la possibilité d'oxyder le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 en hémipentaoxyde V_2O_5 à une température relativement peu élevée. Toutefois, nous constatons que le spinelle de cadmium est plus facilement décomposé que celui de zinc. Il faut faire intervenir des considérations structurales.

Nous avons été amenés à étudier les systèmes $\text{MO} - \text{V}_2\text{O}_5$ pour identifier les composés finals de l'oxydation des spinelles. Les températures de formation des trois vanadates et leurs points de fusion ont été déterminés. Le pyrovanadate de zinc et celui de cadmium sont les plus stables à haute température, ce qui explique que la diffraction des rayons X donne un mélange de méta et pyrovanadate alors que le rapport $\text{MO}/\text{V}_2\text{O}_5$ de 1 correspond au métavanadate.

L'action de l'oxygène sur le thiospinelle au vanadium CuV_2S_4 conduit à deux réactions qui se produisent simultanément. Il y a oxydation du sulfure V_2S_3 en hémipentoxyde V_2O_5 (418°C) et formation intermédiaire (453°C) de sulfate de cuivre qui se décompose par la suite en oxyde CuO qui se combine à V_2O_5 en donnant des vanadates.

L'oxydation des thiochromites peut s'effectuer de deux façons différentes. Les composés de zinc, cadmium et mercure se décomposent en sulfure de chrome qui est oxydé en sesquioxyde Cr_2O_3 alors que le sulfure bivalent se transforme (sauf dans le cas du mercure dont les composés sont trop instables) partiellement en sulfate qui est ensuite décomposé.

Lors de l'oxydation des thiochromites de manganèse, fer, et cobalt, la réaction principale est la formation partielle de sulfate de chrome $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$. Les sulfures des métaux bivalents sont oxydés immédiatement en oxyde soit dans le même degré d'oxydation (CoO) soit dans un degré supérieur (Fe_2O_3) ou comme dans le cas du manganèse, convertis en sulfate plus ou moins basique.

SUR LA STABILITE DES SPINELLES ET DES THIOSPINELLES SOUS HYDROGENE.

En général, la stabilité des composés mixtes est abaissée lorsque les expériences sont conduites sous hydrogène.

Les chromites sont tous décomposés avant 1000°C à l'exception du spinelle de manganèse. Le sesquioxyde de chrome reste intact, les oxydes de zinc et de cadmium sont, à la fois, volatilisés et réduits (670 et 530°C), les oxydes de fer et de cobalt sont réduits en éléments métalliques (795 et 735°C).

La réduction des spinelles au vanadium intervient sur les oxydes des métaux bivalents et non sur le sesquioxyde de vanadium qui est stable sous hydrogène. Comme dans le cas des chromites la seule réaction observée est la volatilisation accompagnée de réduction des oxydes ZnO et CdO (630 et 440°C)

L'action de l'hydrogène sur les thiospinelles a lieu à la fois sur les deux sulfures entrant dans la composition.

Le thiospinelle CuV_2S_4 se décompose en sulfure de cuivre et sulfure de vanadium V_2S_3 . Le sulfure cuivrique est réduit en sulfure monovalent Cu_2S à 400°C . Pour une température plus élevée (700°C) nous avons réduction à la fois de Cu_2S en cuivre métallique et de V_2S_3 en sulfure inférieur V_4S_5 . La réduction des thiochromites de zinc, cadmium et mercure est caractérisée par la volatilisation des sulfures bivalents, le sulfure de chrome étant réduit en Cr_3S_4 à une température plus haute.

Les sulfures des métaux bivalents intervenant dans la composition des thiochromites de manganèse, fer et cobalt sont stables sous hydrogène la seule réaction que nous observons est alors la réduction du sulfure de chrome en Cr_3S_4 (respectivement à $600 - 650$ et 640°C .)

SUR LA STRUCTURE SPINELLE ET LES PROPRIETES CHIMIQUES.

Les courbes donnant le paramètre en fonction du rapport des rayons ioniques des cations montrent que le remplacement d'un cation bivalent dans un réseau spinelle produit un gonflement de la maille qui est toujours sensiblement le même.

Les cations bivalents qui sont les plus gros occupent les interstices tétraédriques qui sont les plus petits, on constate alors une compression des ions à l'intérieur de la structure. Il faut faire intervenir un caractère covalent de la structure spinelle, ce fait est mieux marqué dans le cas des spinelles au cobalt.

L'étude de la stabilité des chromites a permis de constater qu'elle ne dépend que des oxydes bivalents. Ils réagissent à des températures plus élevées que s'ils étaient seuls. Il faut en effet atteindre une température minimum pour que le spinelle puisse se décomposer.

L'oxydation des spinelles de vanadium qui s'effectue seulement sur l'oxyde de vanadium montre que, pour une réaction chimique identique, la destruction de l'oxyde mixte sera d'autant plus facile que le paramètre de la maille sera plus grand.

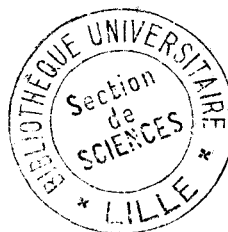
La comparaison entre l'action de l'hydrogène sur les chromites et les spinelles au vanadium confirme cette hypothèse.

L'évolution des thiospinelles dépend essentiellement des sulfures bivalents, de leurs propriétés chimiques et de leur chaleur de formation. Cependant nous avons pu constater, surtout lors de l'action de l'hydrogène sur les composés de manganèse, fer et cobalt, que le thiospinelle de paramètre le plus grand était détruit le premier et donc qu'il faut tenir compte de l'importance de la structure spinelle dans une réaction chimique. Les forces interatomiques et de Van der Waals sont d'autant plus faibles que les différents ions sont éloignés, aussi, la fragilité de la structure spinelle sera plus grande.

BIBLIOGRAPHIE.

- (1) TUDO, Thèse de Docteur ès-Sciences, Lille, 1964.
- (2) LEROY, Thèse de Docteur ès-Sciences, Lille, 1966.
- (3) BLONDEL, Thèse de Docteur ès-Sciences, Lille, 1968
- (4) CIRIER, Thèse de 3ème cycle, Lille, 1967
- (5) BRANLY, Thèse de 3ème cycle, Lille, 1968.
- (6) TAKENOV, BALAKIREV, Dokl. Akad. Nauk. SSSR., 1965, 160, 6, p. 1335.
- (7) AMIROVA, PECHKOVSKII et BERESNEVA, Zh. Prikl. Khim., 1965, 38, 6, p. 1247.
- (8) COLIN et THERY, Rev. Chim. Min., 1966, 3, 1, p.121.
- (9) P.K. BALTZER, H. WILCHNAN, M. ROBBINS, Phys. Rev. Letters, 1965, 15,11, p.493.
- (10) H.D. LUTZ, K. GRENDL, Z. Anorg. Allgem. Chem., 1965, 337, 1-2, p. 30
- (11) BOUCHARD, RUSSO et WOLD, Inorg. Chem., 1965 may, 4, 5, p. 685.
- (12) LOTGERING, Philips Research Repts., 1956, II, p. 218.
- (13) KOHLMULLER, OMALY, Bull. Soc. Chim. France, 1968, 11, p.4383
- (14) TRIDOT, Chimie Pure et Appliquée, Butterworths, London, 1966, 13, p. 543.
- (15) KITTEL, Z. Anorg. Chem., 1935, 222, p. 1.
- (16) RUDORF et REUTER, Z. Anorg. Chem., 1947, 253, p. 194.
- (17) HOLGERSON, Z. Anorg. Chem., 1930, 192, p. 128.
- (18) VIARD, C.R. 1889, 109, p. 142, Bull. Soc. Chim., 1891, 3, 5, p. 933.
- (19) LAPLUYE et ABELLO, Bull. Soc. Chim., 1963, 5, p. 1062.
- (20) HERTEL et VAN HOLT, Z. Phys. Chem., 1935, 28, B, p. 393.
- (21) VALLET, Thèse de Docteur ès-Sciences, Lyon, 1967.
- (22) PASSERINI, Gazz. Chim. Ital., 1930, 60, p. 389.
- (23) NOEL, TUDO et TRIDOT, Bull. Soc. Chim., 1968, 1, p. 91.
- (24) CARTIER, TUDO et TRIDOT, Bull. Soc. Chim., 1966, 5, p. 1525.
- (25) NATTA et PASSERINI, Atti. Della. Reale Accademia Nazionale dei Lincei (Roma) Rendiconti, 1931, 14, p. 38
- (26) NATTA et BACCAREDA, Atti. Della Reale Accademia Nazionale dei Lincei (Roma) Rendiconti, 1931, 14, p. 33.
- (27) HAHN, Z. Anorg. Allgem. Chem., 1951, 264, p. 184.
- (28) RUDORF et REUTER, Z. Anorg. Chem., 1947, 253, p. 177.
- (29) REUTER et MARX, Naturwissenschaften, 1960, 47, p. 539.

- (30) ROGER, ARNOTT, WOLD et GOODENOUGH, J. Phys. Solids, 1963, 24, p. 347.
- (31) TOURNE et SCHAFFNER, C.R. 1966, 262, p. 1787.
- (32) ANDRIEUX et BOZON, C.R., 1949, 228, p. 565.
- (33) POIX et MICHEL, Bull. Soc. Chim., 1963, 8-9, p. 1724.
- (34) BOUCHARD, WOLD et RACCAH, J. Appl. Phys., 1966, 37, 3, p. 1436.
- (35) PILLARD, U.S., Dept. Com. Office Tech. Serv., A.D., 1963, 412, p. 635.
- (36) GALLY et HAGENMULLER, C.R. 1966, 262, 25, p. 1778.
- (37) GALLY et POUCHARD, Bull. Soc. Chim., 1967, 1, p. 261.
- (38) ANGENAULT, C.R., 1967, 264, 5.
- (39) HAHN, LORENT et HARDER, Z. Anorg Allgem. Chem., 1956, 283, p. 138.
- (40) BRISI et MOLINARI, Ann. Chim. (Rome), 1958, 48, p. 263.
- (41) PASCAL, FLEURY, C.R. 1966, 263, p. 1375.
- (42) LEVITSKII, REZUKLINA et GUZEI, Elektrokimiya, 1965, 1, 2, p. 237.
- (43) Nouveau Traité de Chimie Minérale du Professeur PASCAL, Masson Paris, 1958
XIV, p. 194.
- (44) GERBER, Bull. Soc. Chim., 1877, 27, 2, p. 436.
- (45) MEDWALL, Z. Anorg. Chem., 1915, 93, p. 313.
- (46) MEUNIER, C.R., 1889, 107, p. 1159.
- (47) ELLIOT, Magnetic Combinations Göttingen, 1862.
- (48) CHATTERJEE et SIDHU, J. Appl. Phys., 1947, 18, p. 420.
- (49) SAIKALI et PARIS, C.R., 1968, 267, 8, p. 566.
- (50) FLAHAUT, Ann. Chim., 1952, 7, p. 632.
- (51) BOK Odendaal. Joernaal van die Suid-Afrikaanese Chemiese Institut, 1957,
X, 1, p. 41.
- (52) KUGIMIYA et STEINFINK, Inorg. Chem. 1968, September, 7, 9, p. 1792.



SECONDE THESE

Propositions données par la Faculté :

ELECTRODES INDICATRICES D'IONS.