

50376  
1973  
54  
N° d'ordre : 280

50376  
1973  
54

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir

le grade de Docteur ès-Sciences Physiques

par

Christian DION

Licencié ès-Sciences

Assistant à l'Université des Sciences et Techniques de Lille

-----

CONTRIBUTION A LA CONNAISSANCE DU SYSTEME  $UO_3 - V_2O_5 - Na_2O$  :  
DETERMINATION, PROPRIETES ET ETUDE DE LA REDUCTION DES PHASES SOLIDES



Soutenue le 14 mai 1973 devant la Commission d'examen

MM. G. TRIDOT    Président  
J.M. LEROY  
J. NICOLE    Examineurs  
P. PERROT  
J. AUBRY    Membre invité



M.	MONTARIOL Frédéric	Chimie Appliquée
M.	MONTREUIL Jean	Chimie Biologique
M.	POUZET Pierre	Informatique
Mme	SCHWARTZ Marie-Hélène	Analyse Supérieure
M.	TILLIEU Jacques	Physique Théorique
M.	TRIDOT Gabriel	Chimie
M.	VAILLANT Jean	Mathématiques
M.	VIDAL Pierre	Automatique
M.	VIVIER Emile	Biologie Animale
M.	WERTHEIMER Raymond	Physique
M.	ZEYTOUNIAN Radyadour	Mathématiques

#### PROFESSEURS A TITRE PERSONNEL

M.	BOUISSET Simon	Physiologie Animale
M.	DELHAYE Michel	Chimie
M.	FLATRES Pierre	Géographie
M.	LEBRUN André	Electronique
M.	LINDER Robert	Botanique
M.	LUCQUIN Michel	Chimie Physique
M.	PARREAU Michel	Mathématiques Appliquées
M.	PRUDHOMME Rémy	Droit et Sciences Economiques
M.	SCHILTZ René	Physique

#### PROFESSEURS SANS CHAIRE

M.	BELLET Jean	Physique
M.	BILLARD Jean	Physique
M.	BODARD Marcel	Botanique
M.	BOILLET Pierre	Physique
M.	DERCOURT Jean-Michel	Géologie
M.	DEVRAINNE Pierre	Chimie Minérale
M.	GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M.	GRUSON Laurent	Mathématiques
M.	GUILBAULT Pierre	Biologie
M.	LACOSTE Louis	Biologie
M.	LANDAIS Jean	Chimie
M.	LEHMANN Daniel	Mathématiques
Mme	LEHMANN Josiane	Mathématiques
M.	LOUCHEUX Claude	Chimie
M.	MAES Serge	Physique
Mle	MARQUET Simone	Mathématiques
M.	MONTEL Marc	Physique
M.	MONTUELLE Bernard	I.U.T. Lille
M.	PANET Marius	I.E.E.A.
M.	PROUVOST Jean	Minéralogie.

#### MAITRES DE CONFERENCES (et Chargés de fonctions)

M.	ADAM Michel	Economie Politique
M.	ANDRE Charles	Sciences Economiques
M.	ANGRAND Jean-Pierre	Géographie
M.	ANTOINE Philippe	Mathématiques
M.	AUBIN Thierry	Mathématiques
M.	BART André	Biologie

M.	BEGUIN Paul	Mécanique des Fluides
M.	BKUCHE Rudolphe	Mathématiques
M.	BOILLY Bénoni	Biologie
M.	BONNEMAIN Jean-Louis	Biologie Végétale
M.	BONNOT Ernest	Biologie Végétale
M.	BOSQ Denis	Mathématiques
M.	BRIDOUX Michel	Chimie
M.	BRUYELLE Pierre	Géographie et Aménagement Spatial
M.	CAPURON Alfred	Biologie Animale
M.	CARREZ Christian	I.E.E.A.
M.	CORDONNIER Vincent	Informatique
M.	CORTOIS Jean	Physique
M.	COULON Jean	I.E.E.A.
M.	DEBOURSE Jean-Pierre	Sciences Economiques et Sociales
M.	DEBRABANT Pierre	Sciences Appliquées
M.	DELAUNAY Jean-Claude	Sciences Economiques et Sociales
M.	DEPREZ Gilbert	Physique (I.U.T.)
M.	DERIEUX Jean-Claude	Biologie (I.U.T.)
M.	DOUKHAN Jean-Claude	Physique
M.	DRIEUX Baudouin	I.E.E.A.
M.	DYMENT Arthur	Mathématiques
M.	ESCAIG Bertrand	Physique
Mme	EVARD Micheline	Chimie (I.U.T.)
M.	FONTAINE Jacques	Génie Electrique
M.	FONTAINE Jacques-Marie	I.U.T. Lille
M.	FOURNET Bernard	I.U.T.
M.	FROELICH Daniel	Sciences Appliquées
M.	GAMBLIN André	Géographie
M.	GOBLOT Rémi	Mathématiques
M.	GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M.	GRANELLE Jean-Jacques	Sciences Economiques
M.	GUILLAUME Henri	Sciences Economiques et Sociales
M.	HERMAN Maurice	Physique
M.	JOURNEL Gérard	Sciences Appliquées
Mle	KOSMANN Yvette	Mathématiques
M.	KREMBEL Jean	Chimie
M.	LABLACHE COMBIER Alain	Chimie
M.	LAURENT François	Automatique
M.	LAVAGNE Pierre	Sciences Economiques et Sociales
Mle	LEGRAND Denise	Mathématiques
Mle	LEGRAND Solange	Mathématiques
M.	LENTACKER Firmin	Géographie et Aménagement Spatial
M.	LEROY Jean-Marie	Chimie (E.N.S.C.L.)
M.	LEROY Yves	Electronique
M.	LHENAFF René	Géographie
M.	LOCQUENEUX Robert	Physique
M.	LOUAGE Francis	Sciences Appliquées
M.	LOUCHET Pierre	C.U.E.E.P.
M.	MAHIEU Jean-Marie	Physique (I.U.T.)
Mme	MAILLET Monique	Sciences Economiques
M.	MAIZIERES Christian	I.E.E.A.
M.	MALAUSSENA Jean-Louis	Sciences Economiques et Sociales
M.	MERIAUX Emile	Sciences de la Terre
M.	MESSELYN Jean	Physique
M.	MIGEON Michel	Chimie (Sciences Appliquées)
M.	NICOLE Jacques	Chimie (E.N.S.C.L.)
M.	PAQUET Jacques	Sciences Appliquées
M.	PARSY Fernand	Mathématiques

M.	PECQUE Marcel	Chimie
M.	PERROT Pierre	Chimie
M.	PERTUZON Emile	Biologie
M.	PONSOLLE Louis	Chimie (Valenciennes)
M.	POVY Jean-Claude	Sciences Appliquées
M.	RACZY Ladislas	Physique
Mme	RENVERSEZ Françoise	Sciences Economiques et Sociales
M.	ROUSSEAU Jean-Paul	Physiologie Animale
M.	ROY Jean-Claude	Biologie
M.	SALMER Georges	Radio Electricité Electronique
M.	SEGUIER Guy	Electronique
M.	SIMON Michel	Psychologie
M.	SLIWA Henri	Chimie
M.	SMET Pierre	Physique
M.	SOMME Jean	Géographie
Mle	SPIK Geneviève	Chimie Biologique
M.	THERY Pierre	Calais
M.	TOULOTTE Jean-Marc	Sciences Appliquées
M.	TREANTON Jean-René	Sciences Economiques et Sociales
M.	VANDORPE Bernard	Chimie Physique
M.	VILETTE Michel	Génie Mécanique
M.	WATERLOT Michel	Géologie
M.	WERNER Georges	Informatique (I.U.T.)
Mme	ZINN JUSTIN Nicole	Mathématiques

A mon Maître

Monsieur Gabriel TRIDOT

Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille  
Directeur de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille

Respectueux hommages de ma profonde gratitude

A MES PARENTS

A MES BEAUX-PARENTS

A MA FEMME

En témoignage de ma gratitude  
et de mon affection

Les travaux qui font l'objet de ce mémoire ont été effectués au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée de l'Université des Sciences et Techniques de Lille sous la direction de Monsieur le Professeur G. TRIDOT, Directeur de l'E.N.S.C.L.

Nous sommes infiniment reconnaissant à notre Maître de nous avoir accueilli dans son Laboratoire. Ses conseils éclairés et sa bienveillante direction nous ont constamment aidé et encouragé. Nous lui exprimons notre immense gratitude et l'assurons de nos sentiments respectueusement dévoués.

Nous adressons nos sincères remerciements à Monsieur le Professeur J.M. LEROY pour la bienveillante sollicitude dont il nous a constamment entouré et l'intérêt qu'il n'a cessé de nous prodiguer. Qu'il reçoive ici l'hommage de notre très vive reconnaissance.

Monsieur le Professeur J. NICOLE a bien voulu examiner ce travail et faire partie de notre Jury de thèse. Nous le prions de trouver ici l'expression de nos profonds remerciements.

Nous tenons à exprimer à Monsieur le Professeur P. PERROT nos remerciements pour ses conseils en thermodynamique ainsi que notre reconnaissance pour avoir accepté de faire partie de notre Jury.

Monsieur le Doyen J. AUBRY, Professeur à l'Université de Nancy I 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.

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

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

L'uranium est un combustible nucléaire très recherché car son isotope 235 est naturellement fissile.

L'essor considérable pris par cette source d'énergie nouvelle entraîne une forte demande d'uranium depuis ces vingt dernières années. Les gisements uranifères de forte et moyenne teneur sont déjà presque totalement exploités. Leur appauvrissement va indubitablement provoquer dans l'avenir la nécessité d'envisager l'extraction de l'uranium à partir de minerais considérés actuellement comme secondaires.

La prospection et la mise en exploitation éventuelle de ces nouveaux gisements nécessitent la connaissance des différents composés chimiques sous lesquels l'uranium peut être présent.

Les variétés minéralogiques, contenant à la fois l'uranium et le vanadium, constituent une famille particulièrement importante de ces minerais secondaires de l'uranium.

Les récents travaux effectués par J. NICOLE et G. TRIDOT (1) sur l'interaction des ions uranyles et vanadiques en solution aqueuse, permettent d'envisager la séparation sélective des deux éléments.

Le présent travail a pour but de mettre en évidence, par réactions à l'état solide, les différents uranivanadates de sodium susceptibles de se former. A notre connaissance, aucune recherche systématique n'a été entreprise dans ce domaine et, en dehors de la carnotite, aucun composé n'est signalé.

La connaissance des propriétés physiques et chimiques des phases inédites, isolées dans la première partie du travail, peut éventuellement contribuer au choix judicieux du traitement des minerais.

Nous nous sommes particulièrement intéressés à la réduction par l'hydrogène et par l'hydrogène sulfuré.

Les travaux effectués, sous la direction du Professeur TRIDOT, au Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée, par J.M. LEROY (2) sur les composés

oxygénés de l'uranium aux degrés d'oxydation 4 - 5 - 6, J. TUDO (3) sur les sels de vanadyle, CIRIER (4) sur différents vanadates et BUISINE (5) sur les thiovanadates de sodium nous ont servi de base et ont permis de mener à bien cette étude.

D'une manière générale, pour des températures inférieures à 1000°C, la réduction ultime conduit à un mélange de composés avec l'uranium, au degré d'oxydation IV et le vanadium au degré III. La réaction s'opère généralement avec passage par un stade intermédiaire de réduction, au niveau duquel apparaissent fréquemment des phases inédites.

La filiation de ces composés nouveaux a pu être établie. La recherche des conditions de synthèse directe nous a conduit à déterminer les couples oxydo-réducteurs stables à l'état solide. Les différentes interprétations sont confirmées par les dosages potentiométriques, les mesures magnétiques et les calculs thermodynamiques.

Les résultats obtenus sur les composés oxygénés uranium, vanadium, sodium sont ensuite étendus aux autres alcalins.

Les résultats et les conclusions de nos travaux sont rassemblés dans les chapitres suivants :

CHAPITRE I :

Techniques expérimentales et méthodes analytiques

CHAPITRE II :

Etude du système ternaire  $\text{UO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$ .

CHAPITRE III :

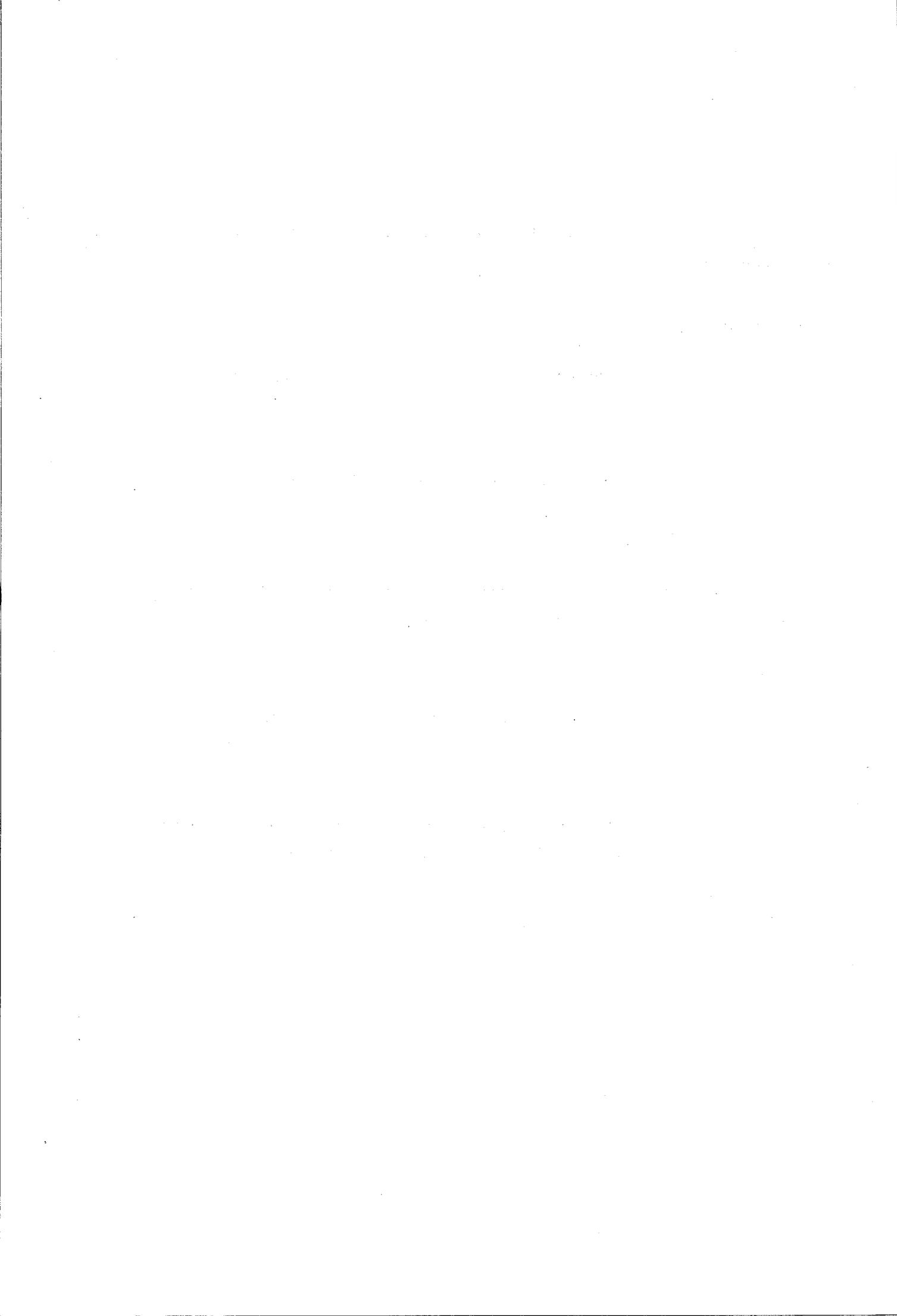
Etude physicochimique des phases inédites isolées dans le système  $\text{UO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$ .

CHAPITRE IV :

Action de l'hydrogène et de l'hydrogène sulfuré.

CHAPITRE V :

Synthèse et étude physicochimique des composés O - Na et U - V aux degrés d'oxydation respectivement inférieurs à VI et V.



CHAPITRE I

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

ET

METHODES ANALYTIQUES

L'analyse radiocristallographique, technique la mieux appropriée à la mise en évidence de phases nouvelles, est la méthode de choix. Néanmoins la composition des échantillons est toujours contrôlée par analyse chimique.

La magnétochimie permet de préciser la valence de l'uranium et du vanadium dans certains composés.

L'analyse thermogravimétrique est à la base des techniques expérimentales utilisées pour étudier les propriétés des phases identifiées car les réactions se traduisent généralement par des variations de poids. L'analyse thermique différentielle permet de confirmer les courbes thermopondérales.

La spectrophotométrie infrarouge indique la véritable forme de certaines phases.

## TECHNIQUES EXPERIMENTALES

### DIFFRACTION X

Nous disposons d'un générateur de rayons X : Kristalloflex 4 SIEMENS d'une puissance de 1300 W dont la stabilité est supérieure à 0,3 %.

#### Identification des phases

La méthode de DEBYE et SCHERRER est utilisée dans le but d'identifier les phases inédites des systèmes étudiés ou les phases résultant d'une transformation physique ou chimique de nos composés.

Les diagrammes sont obtenus au moyen d'une chambre du type GUINIER (chambre NONIUS) équipée d'un monochromateur à cristal courbe isolant la radiation  $K \alpha_1$  du cuivre ( $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ).

L'échantillon finement broyé au mortier d'agate est placé sur un support entre deux bandes de ruban adhésif.

#### Méthode de LAÛE

Cette méthode est essentiellement qualitative. Elle permet néanmoins de déceler les axes de symétrie par examen d'un monocristal en rayonnement polychromatique.

Les échantillons ont été examinés par la méthode de LAÛE en retour sur film plan ce qui permet une orientation commode du monocristal. L'axe de la maille ainsi repéré, est amené sensiblement vertical à l'aide d'un abaque de GRENINGER utilisable avec notre type de chambre (chambre UNICAM : distance cristal-film : 3 cm).

#### Méthode du cristal tournant

La méthode permet un réglage fin de l'orientation à partir de deux clichés de cristal oscillant de  $10^\circ$  de part et d'autre d'une position

intermédiaire pour laquelle le faisceau de rayons X filtré par du Ni est parallèle à l'un des berceaux. Chaque cliché fait apparaître la correction à effectuer sur chacun des berceaux. La précision du réglage est de 20' d'angle.

Un cliché de cristal oscillant avec une amplitude de rotation de 200° permet de mesurer la période d'identité, de déterminer les valeurs des angles d'équi inclinaison et les positions de l'écran par la méthode de WEISSENBERG.

La chambre de WEISSENBERG utilisée possède les caractéristiques suivantes :

- angle maximum d'oscillation du cristal : 220°
- angle d'équi inclinaison maximum : 40°
- déplacement du film : 1 mm pour 2° de rotation.

#### Méthode de WEISSENBERG.

La technique du cristal tournant ne permet pas de définir de façon précise l'allure du réseau réciproque, l'utilisation de la méthode de WEISSENBERG est donc particulièrement indiquée. Le déplacement du film et l'isolement d'une strate permettent de traiter le problème de la détermination des coordonnées cylindriques d'un point du réseau réciproque en deux dimensions. Nous procédons à la reconstitution du réseau réciproque pour chaque strate à l'aide de la technique de BUERGER. Cette étude permet de définir les axes de la maille, le type de maille par comparaison des strates 1 et 2 et les éléments de symétrie avec glissement par comparaison des strates 0 et 2.

#### Diffraction X à haute température

Une chambre haute température, adaptée au goniomètre SIEMENS, a été munie d'un dispositif de régulation et de programmation. Ceci permet des montées linéaires comprises entre 300 et 600°/h avec possibilité d'arrêt sur des paliers situés jusque 1500°C. L'écart maximum de température au cours de la programmation ne dépasse pas 2°C.

Cette technique permet de suivre l'évolution d'une transformation et d'en définir avec précision la température en balayant par le compteur un certain angle du goniomètre, angle dans lequel sont situées les raies les plus intenses du composé initial et du produit final. La variation angulaire doit être choisie aussi petite que possible afin d'augmenter la fréquence du balayage.

## MESURES MAGNETIQUES

L'étude est réalisée par la méthode de Faraday. L'échantillon, en tube scellé sous vide, placé dans un champ magnétique non homogène, est soumis à une force :

$$f = m \chi_g H \frac{dH}{dx}$$

$\chi_g$  : susceptibilité magnétique par gramme

m : masse de substance

H : champ magnétique

$\frac{dH}{dx}$  : gradient de champ dans la direction de la force.

La position correspondant à la force maximum, est déterminée expérimentalement. Elle est repérée au moyen d'un cathétomètre. La valeur du produit  $H \frac{dH}{dx}$  est alors calculée par étalonnage au sel de Mohr et au pyrophosphate de manganèse.

## ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE

Cette méthode est si universellement répandue qu'il est simplement utile de préciser les quelques points particuliers de notre technique:

- la substance est broyée au mortier d'agate afin d'obtenir un bon état de division et une granulométrie constante.

- l'emploi de creusets larges et cylindriques limite l'épaisseur de substance à 1 ou 2 mm, afin d'éviter les gradients de température et de permettre un contact direct entre le composé et l'atmosphère gazeuse.

- le programme de chauffe a une grande influence sur l'allure des courbes thermopondérales. Il est nécessaire d'opérer, dans nos expériences avec un programme lent pour mettre en évidence les différentes phases de la réaction.

Nous avons été amenés à utiliser deux types d'appareils :

- la thermobalance type Ugine Eyrault pour les opérations sous  $H_2$ .

- la thermobalance à ressort, Mac Bain pour les études sous sulfure d'hydrogène.

### Thermobalance Ugine Eyrault

La gamme étendue de sensibilités est l'un des principaux avantages de cet appareil sur lequel les modifications suivantes ont été apportées :

- le mât porteur du four a été allongé pour éviter un échauffement de la platine de la balance.

- un thermocouple ATE - BTE a été adjoint au bas du tube laboratoire. Sa position à 1/2 cm environ du creuset, permet une plus grande précision sur la détermination des températures de réactions.

- un dispositif permet une purge rapide de l'appareil pour les opérations sous  $H_2$ .

### Thermobalance à ressort

L'avantage majeur de cette thermobalance est son emploi sous atmosphère corrosive telle que  $H_2S$ . Un dispositif optique permet de matérialiser les variations de poids et de les enregistrer au moyen d'un suiveur de spot SEFRAM.

La faible conductibilité thermique de  $H_2S$  provoque des courants de convection dans l'enceinte de thermopésée. Ces derniers communiquent des oscillations au ressort, qui amplifiées par le système optique diminuent la précision. Il est possible de les réduire en diluant  $H_2S$  dans l'hydrogène ce qui assure au mélange gazeux une meilleure conductibilité thermique.

### ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE

L'A.T.D. est une méthode d'une très grande simplicité dont il est superflu de rappeler le principe.

La cellule de mesure, construite au laboratoire, est réalisée au moyen de couples en fils ATE - BTE qui donnent une réponse pratiquement linéaire et possèdent une grande sensibilité (de l'ordre de 60  $\mu V$  par degré).

Une tête de mesure de conception identique, mais étanche et reliée à un système de purge, est utilisée sous hydrogène.

L'échantillon de référence est de l'alumine calcinée à 1300°C.

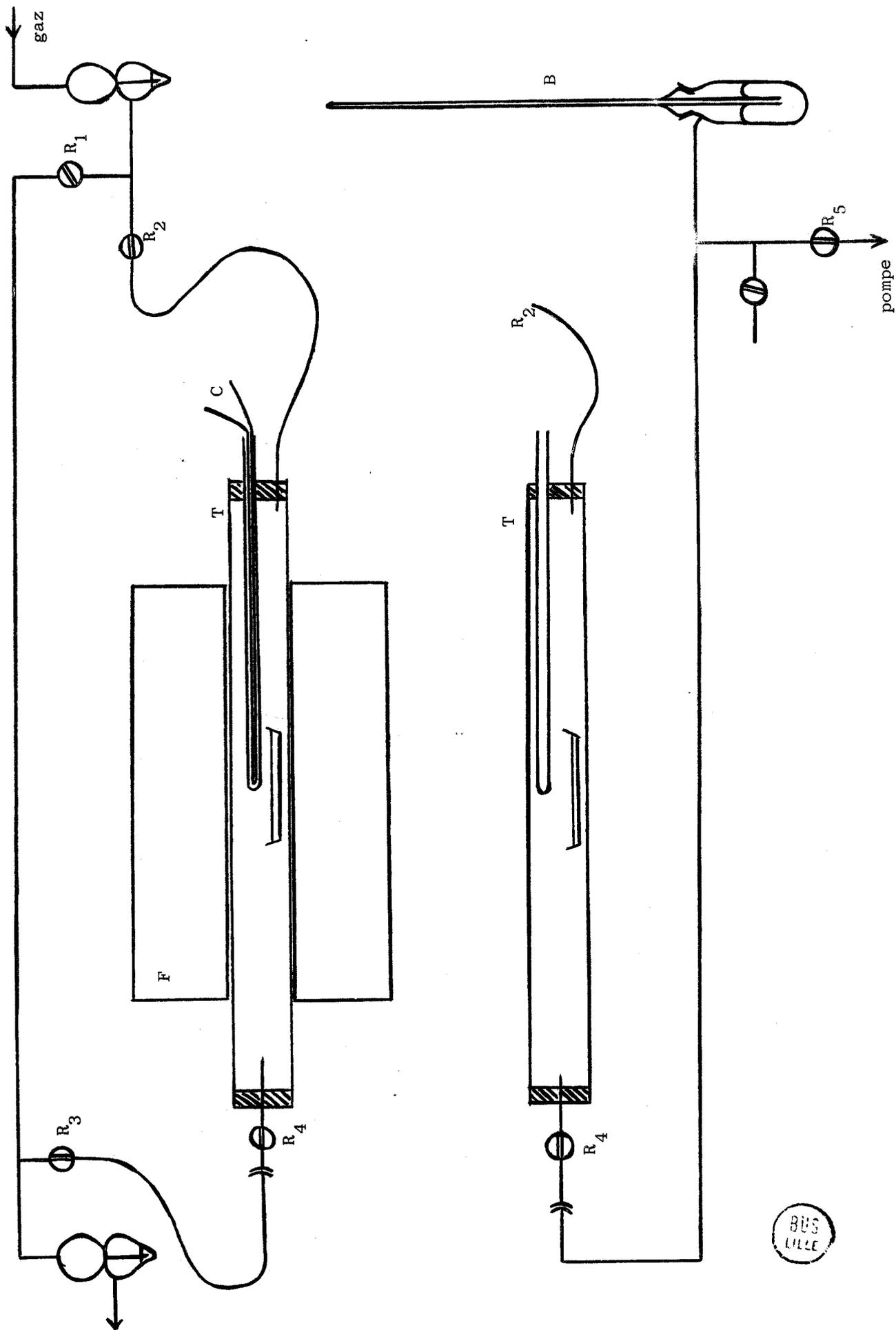


Figure 1 : Etude à température constante  
Schéma de l'appareil.

## ETUDES STATIQUES

Les essais statiques à diverses températures constantes présentent un double avantage.

Ils permettent d'une part de travailler sur des quantités relativement importantes de substance : 400 à 800 mg et rendent possible d'autre part la détermination des différentes étapes d'une réaction sous atmosphère de mauvaise conductibilité thermique où la thermogravimétrie est imprécise.

La figure (1) représente le schéma de l'appareil utilisé. Ce dispositif permet de purger rapidement et d'introduire ou de retirer le tube laboratoire sans arrêter le chauffage du four.

## SPECTROGRAPHIE INFRAROUGE

Nous utilisons le spectrographe BECKMAN IR 8 à double faisceau équipé d'un prisme en chlorure de sodium qui permet d'explorer la région 2 à 15  $\mu$ .

L'échantillon est préparé par pastillage avec du bromure de potassium. Le pourcentage de substance à analyser, introduite dans KBr, est déterminé expérimentalement afin d'obtenir une transmission élevée dans les zones d'absorption faible.

## METHODES ANALYTIQUES

### Dosage de l'uranium dans les différents uranates de sodium

La méthode de choix consiste à dissoudre le composé dans l'acide nitrique 2 N, et à précipiter quantitativement les ions  $UO_2^{2+}$  à l'état de diuranate d'ammonium. L'uranium est dosé par calcination du produit précipité en oxyde  $U_3O_8$ .

### Dosage de l'uranium dans ses différents oxydes

La transformation en oxyde  $U_3O_8$  représente la solution idéale. Il est cependant nécessaire d'effectuer la calcination en deux étapes : d'abord à 1000°C puis à 850°C jusqu'à poids constant (6).

### Dosage du vanadium dans ses oxydes

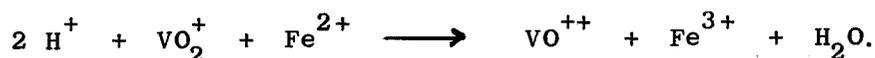
Une méthode analogue est applicable au dosage du vanadium dans ses oxydes. Il suffit de transformer l'oxyde à analyser en hémipentoxyde de vanadium  $V_2O_5$ , par calcination à l'air vers 630°C. Il faut éviter la fusion de l'hémipentoxyde formé qui entraîne un déficit en oxygène par suite du phénomène de rochage.

### Dosage de l'uranium et du vanadium présents simultanément aux degrés d'oxydation respectifs VI et V.

La méthode nécessite deux opérations séparées. La première consiste en une réduction sélective portant uniquement sur l'un des éléments ; la seconde est une réduction générale suivie d'une oxydation. La combinaison de ces deux modes opératoires permet de doser chaque élément.

#### 1) Réduction par le sel de Mohr.

Le sel de Mohr réduit sélectivement le vanadium V en vanadium IV, en milieu sulfurique et phosphorique (pH = 1).

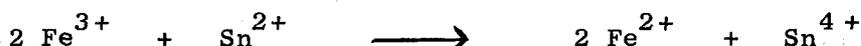
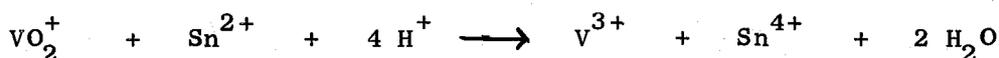


La décoloration de la diphenylamine sulfonée indique le terme de la réduction. L'uranium hexavalent n'est pas réduit.

## 2) Réduction par Sn<sup>2+</sup> et oxydation par le bichromate

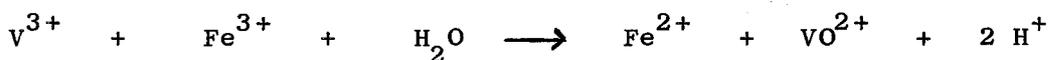
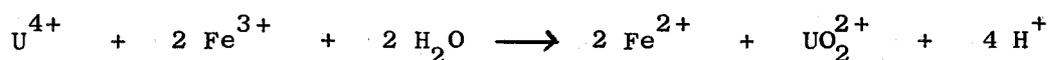
Les méthodes générales utilisent comme réducteurs les métaux (Pb - Zn - Ag) ou les amalgames, mais elles sont toujours longues. De plus il est difficile d'arrêter la réduction à un degré d'oxydation bien déterminé. Nous avons choisi la technique récemment mise au point par J. NICOLE (7) basée sur l'emploi de chlorure stanneux comme réducteur.

La réduction de UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> en U<sup>4+</sup> par le chlorure stanneux n'est quantitative qu'en présence d'acide phosphorique et de traces d'ions ferriques qui catalysent la réaction en milieu HCl 6 N à la température de 95°C.



L'excès de chlorure stanneux est neutralisé par une solution de chlorure mercurique. Les réoxydations de U<sup>4+</sup> en U<sup>6+</sup> et de V<sup>3+</sup> en V<sup>4+</sup> sont très lentes par le bichromate de potassium alors qu'elles sont rapides avec les sels ferriques.

Après disparition du chlorure stanneux, le chlorure ferrique ajouté en excès oxyde l'uranium et le vanadium suivant les réactions :



La quantité de sel ferreux ainsi libérée est déterminée, en présence de diphénylamine sulfonate de baryum, par le bichromate de potassium en milieu sulfurique et phosphorique. Le volume de bichromate équivalent au sel ferreux formé lors de la réduction catalytique, est évidemment retranché du résultat. La précision est de l'ordre de 1 %.

### Mode opératoire

A 10 cc de la solution à doser, ajouter 1 à 2 cc de la solution de chlorure ferrique 0,02 N (mesurés exactement) ; 2 cc de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> concentré et 20 cc de HCl (milieu 6 N). Porter à 90°C, introduire un léger excès de la solution de Sn<sup>2+</sup> à 40 g/l ; chauffer 15 mn à 95°C. Après refroidissement, verser 20 cc d'une solution saturée de chlorure mercurique et laisser reposer 2 mn.

Ajouter un excès d'une solution de chlorure ferrique à 8 % (coloration jaune), diluer à 250 cc, verser 15 cc de mélange  $H_3PO_4$  et  $H_2SO_4$  (3 volumes de  $H_3PO_4$  pour un volume de  $H_2SO_4$ ) et quatre gouttes de diphénylamine sulfonate de baryum. Titrer par le bichromate 0,02 N jusqu'à coloration violette.

Dosage de l'uranium et du vanadium dans des mélanges  $U^{4+}$  et  $V^{3+}$

Le terme ultime de la réduction de nos composés est  $U^{4+}$  et  $V^{3+}$ . L'oxydation au  $KMnO_4$ , suivie par potentiométrie, permet le dosage de chacun de ces métaux car la réaction s'effectue en deux étapes : figure 2.

Le premier palier représente le passage simultané du degré trois à quatre pour le vanadium et du degré quatre à six pour l'uranium. Le second palier correspond à l'oxydation du vanadium quatre en vanadium cinq.

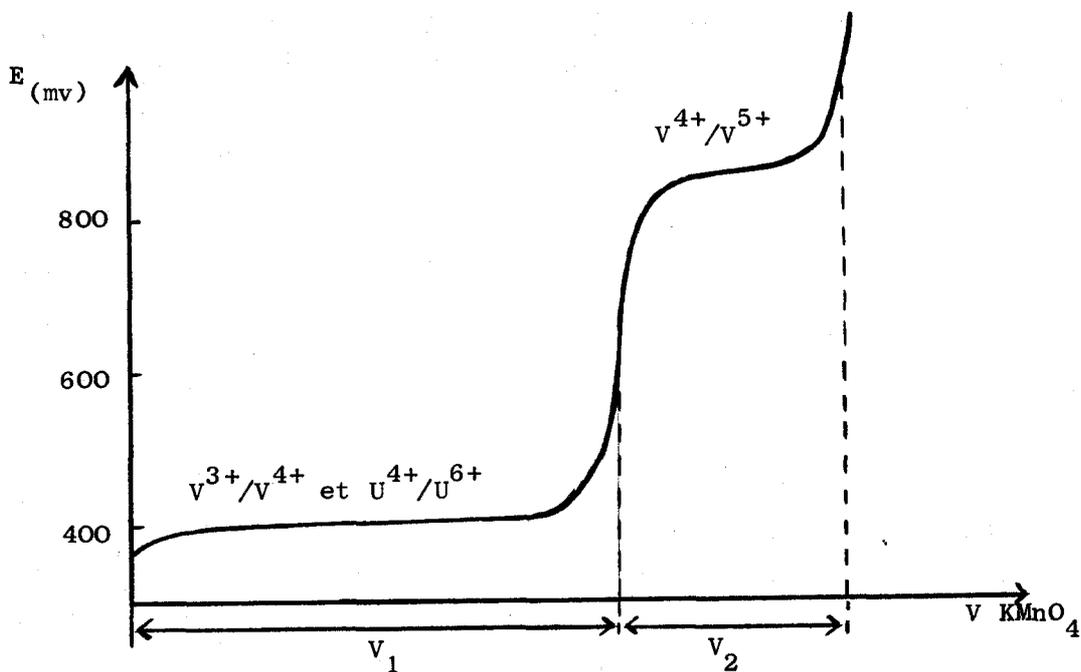


Figure 2.

Courbe de dosage potentiométrique

Le volume  $V_2$  correspond au vanadium et la différence  $V_1 - V_2$  à l'uranium.

### Dosage du soufre

Le soufre est dosé sous forme d'ions sulfuriques après oxydation par le brome et l'acide nitrique. Les ions sulfuriques sont précipités à l'état de sulfate de baryum, à chaud, en milieu chlorhydrique, par une solution de chlorure de baryum à 5 %. Après un chauffage doux pendant une dizaine d'heures, le précipité est filtré, lavé à l'eau bouillante et calciné à 800°C.

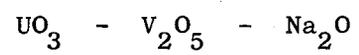
### Dosage du sodium

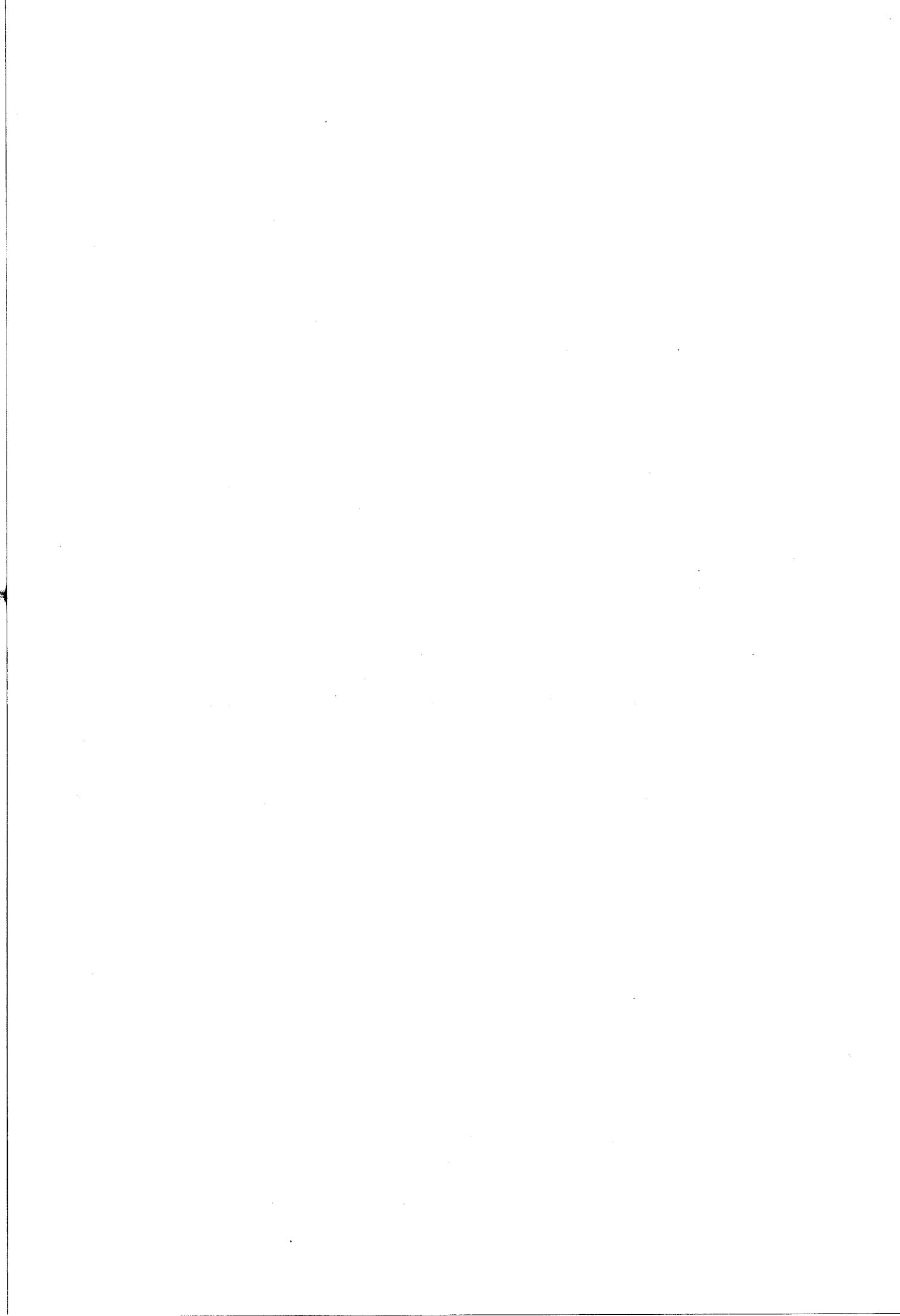
Le sodium est dosé classiquement par spectrophotométrie de flamme.



CHAPITRE I I

ETUDE DU SYSTEME TERNAIRE





Les composés contenant de l'uranium et du vanadium constituent un groupe important des minerais secondaires de l'uranium. Les espèces naturelles les plus répandues sont la carnotite  $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3 H_2O$ , la tyuyamunite  $Ca(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot n H_2O$  et la francevillite  $(Ba-Pb)(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5 H_2O$ .

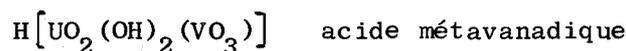
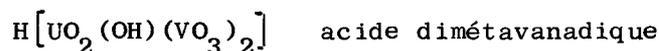
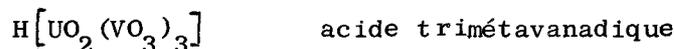
Les systèmes à base d'uranium et de vanadium ont fait l'objet de nombreuses recherches tant en solution qu'à l'état solide.

Les vanadates d'uranyle sont signalés pour la première fois en 1831 par BERZELIUS (8), puis en 1887 CARNOT (9) synthétise le composé d'ammonium analogue de la carnotite caractérisé en 1899.

En 1924 CANNERI et PESTELLI (10) préparent la carnotite anhydre  $K_2(UO_2)_2V_2O_8$  ainsi que le sel de sodium équivalent.

En 1958, BARTON (11) réalise un résumé de l'ensemble des travaux effectués sur ce sujet, qui montre que les Auteurs se sont surtout attachés à la synthèse des homologues alcalins et alcalino-terreux dans le but soit d'un examen structural soit de l'établissement d'une filiation.

Des recherches effectuées au Laboratoire par J. NICOLE (7) ont permis d'identifier et d'établir la filiation des uranylvanadates résultant de l'interaction des ions uranyles et vanadiques en solution aqueuse. Les acides uranivanadiques suivants ont pu être mis en évidence :



ainsi que les sels de sodium ou d'uranyle correspondants :

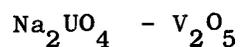
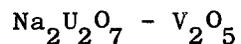


A l'état solide, les études portent uniquement sur l'interaction des oxydes  $UO_3$  et  $V_2O_5$  (12, 13).

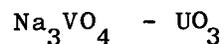
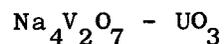
Nous avons entrepris dans la première partie du travail l'examen systématique du ternaire  $UO_3 - V_2O_5 - Na_2O$ . Le but de la présente étude n'est pas de déterminer le diagramme d'équilibre mais de prouver l'existence et de procéder aux diverses préparations, par réactions en phases solides, des uranivanadates de sodium.

Nous avons, dans un premier temps, étudié tous les systèmes binaires s'insérant dans le ternaire  $\text{UO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$ . Ils se divisent pratiquement en deux groupes fondamentaux.

- Uranates de sodium et oxyde de vanadium  $\text{V}_2\text{O}_5$



- Vanadates de sodium et oxyde d'uranium



Les différentes phases obtenues, qui correspondent toutes au degré d'oxydation maximum de l'uranium et du vanadium, sont ensuite examinées dans le contexte du système ternaire et leur synthèse directe, à partir de  $\text{UO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$ , envisagée.

SYSTEME  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$

PREPARATION DES COMPOSES DE DEPART

L'hémipentoxyde de vanadium résulte de la calcination à l'air vers 600°C de métavanadate d'ammonium préalablement purifié.

Le diuranate de sodium considéré comme l'uranate le plus stable peut être préparé par voie sèche ou humide. Dans le but d'obtenir un produit plus réactif, nous avons opté pour la méthode préconisée par IPPOLITOVA et KOVBA (14) LUCAS (15) et G. TRIDOT (16). L'analyse chimique confirme la pureté du produit. Le spectre de diffraction X conforme à celui de la littérature, présente des raies assez larges caractéristiques d'un composé mal cristallisé donc probablement très réactif. Le diuranate ainsi préparé est stable dans tout notre domaine expérimental.

PREPARATION DES MELANGES

Les mélanges mis en jeu sont définis par la fraction molaire de vanadium.

$$x = \frac{\text{nombre de moles d'oxyde de vanadium}}{\text{nombre de moles d'oxyde de vanadium et de diuranate de sodium}}$$

L'étude générale des diagrammes est effectuée en faisant varier x de 0,1 en 0,1, puis les compositions des différentes phases sont précisées par des variations très petites de x.

Les constituants, conservés à l'étuve pour éviter les traces d'humidité susceptibles de fausser les pesées, sont mélangés en proportions variables, broyés intimement au mortier d'agate, introduits dans des tubes de silice ouverts à l'air et portés pendant cinq jours à la température désirée. Les divers essais sont réalisés à 400, 500, 600, 700, 800, 900 et 1000°C.

ETUDE DU SYSTEME  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$

Dès la valeur 1/9 du rapport V/U les clichés de diffraction X montrent l'apparition de raies nouvelles dont l'intensité croît en fonction de la concentration en hémipentoxyde. Pour le rapport V/U = 1, la phase apparaît pure aux rayons X. L'analyse chimique confirme la formule  $\text{NaUVO}_6$ . Cette phase se forme dès la température de 400°C, mais dans ces conditions la réaction est lente et reste incomplète.

L'étude magnétochimique révèle un faible paramagnétisme indépendant de la température :  $\chi_M = 128.10^{-6}$  u.c.g.s. D'après les travaux antérieurs (17, 18, 19) ceci confirme le degré d'oxydation VI pour l'uranium et V pour le vanadium.

Le tableau I rassemble les données radiocristallographiques relatives à ce composé inédit.

Pour les valeurs supérieures à l'unité du rapport V/U, l'examen cristallographique prouve l'existence d'une seconde phase inédite pure pour la valeur V/U = 3 et qui apparaît dans tout le domaine de température 400 - 1000°C. L'analyse chimique confirme la formule  $\text{NaUV}_3\text{O}_{11}$ . L'étude des propriétés magnétiques milite en faveur d'uranium VI et de vanadium V car le composé présente un faible paramagnétisme indépendant de la température :  $\chi_M = 222.10^{-6}$  u.c.g.s.

Le tableau II rassemble les données cristallographiques de ce nouveau composé.

L'examen du domaine riche en hémipentoxyde montre sans ambiguïté, l'existence d'une troisième phase inédite pour la valeur 7 du rapport V/U. L'analyse chimique confirme la formule  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$ .

Si la température minimale de formation est toujours 400°C, une évolution du système se manifeste vers 700°C. L'étude est effectuée dans deux creusets de platine s'emboîtant parfaitement car les corps obtenus sont des sels grimpants et la silice est attaquée par ces échantillons riches en vanadium. L'analyse radiocristallographique, effectuée après refroidissement des échantillons portés à une température supérieure à 700°C révèle l'existence de la phase de rapport V/U = 3 et d'hémipentoxyde de vanadium.

Le tableau III résume les données radiocristallographiques de la phase  $\text{NaUV}_{721}\text{O}_{21}$ .

La magnétochimie confirme l'existence de l'uranium au degré VI et du vanadium au degré V car l'échantillon présente un faible paramagnétisme indépendant de la température :  $\chi_M = 840.10^{-6}$  u.c.g.s.

La figure 3 représente les phases inédites isolées dans le système  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$ .

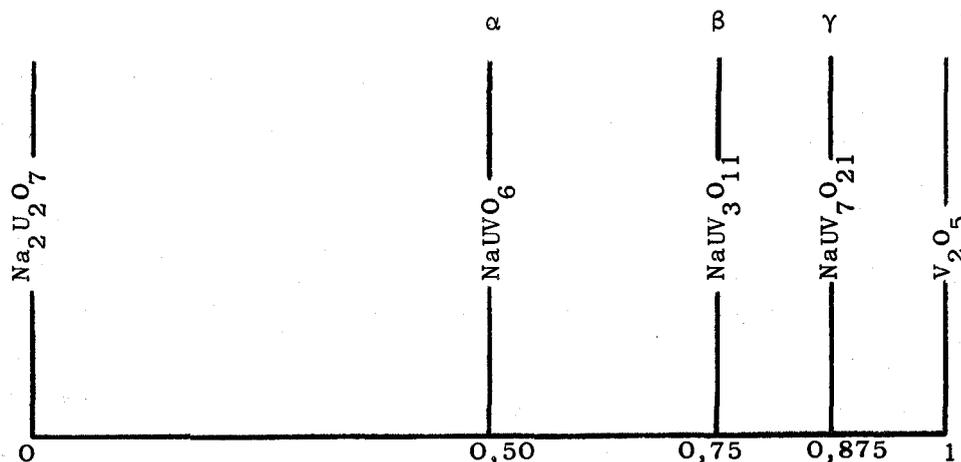


Figure n° 3

Système diuranate de sodium - hémipentoxyde de vanadium

En résumé, l'étude radiocristallographique du système  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$  a permis l'identification et la préparation de trois phases inédites de compositions respectives :  $\text{NaUVO}_6$ ,  $\text{NaUV}_3\text{O}_{11}$ ,  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$ .

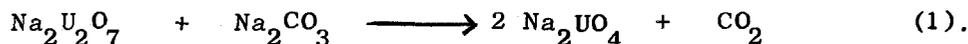
Ces composés apparaissent dès  $400^\circ\text{C}$  souvent à l'état de traces et mal cristallisés, mais se forment quantitativement pour des températures supérieures (20).

SYSTEME  $\text{Na}_2\text{UO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$

Il est logique d'envisager comme moyen éventuel de préparation et d'identification de nouveaux composés uranivanadiques, l'interaction de monouranate de sodium et d'hémipentoxyde de vanadium.

Seul le diuranate de sodium peut être préparé directement par précipitation comme le soulignent les Auteurs déjà cités à propos de la préparation de ce composé. Ceci exclut la possibilité d'obtenir du monouranate par ce procédé.

Une méthode générale d'obtention de  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  consiste à faire réagir à  $800^\circ\text{C}$ , dans les proportions stoechiométriques, du carbonate de sodium et du diuranate selon la réaction :



Afin d'obtenir le monouranate à basse température, c'est-à-dire un produit réactif, nous utilisons le diuranate préparé par précipitation. L'analyse radiocristallographique des échantillons portés entre  $800$  et  $900^\circ\text{C}$  pendant un ou plusieurs jours révèle toujours la seule présence de  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ .

Par contre l'étude par diffraction X des échantillons chauffés pendant un temps très court (compris entre 0 et 3 heures) montre la formation de  $\text{Na}_2\text{UO}_4$ . La réaction est extrêmement rapide, de l'ordre de quelques minutes, mais le produit formé se décompose en l'espace de quelques heures dans le domaine de température envisagé.

Il y a compétition entre les deux réactions :



$\text{Na}_2\text{O}$  n'est évidemment pas identifiable par diffraction X.

Les spectres de diffraction X en fonction du temps, rassemblés dans le tableau 1 illustrent le schéma réactionnel proposé et confirment l'impossibilité d'obtenir le monouranate à l'état pur par cette méthode

Nous avons étudié à la chambre de diffraction à haute température la cinétique de formation et de décomposition du monouranate. La réaction débute vers 800°C, mais à cette température  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  se décompose déjà quantitativement en quelques heures. Pour des températures supérieures, la formation de  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  est pratiquement instantanée mais la vitesse de décomposition se trouve également accélérée.

Il est impossible de procéder à des calculs de cinétique à partir des mesures effectuées à la chambre de diffraction à haute température en raison de l'imprécision sur les concentrations relatives en mono et diuranate déterminées à chaque instant. Cependant, à titre indicatif, nous avons rassemblé dans le tableau (2) les valeurs approximatives du taux de décomposition du monouranate en fonction du temps pour les températures de 940 et 950°C.

T : 940°C

$\tau$	0	0,09	0,19	0,27	0,36	0,48	0,59	0,64	0,68
$t$ (mn)	0	5	10	15	20	25	30	35	40
$\tau$	0,70	0,74	0,77	0,80					
$t$ (mn)	45	50	55	60					

T : 950°C

$\tau$	0	0,21	0,33	0,44	0,52	0,66	0,74
$t$ (mn)	0	5	10	15	20	25	30

Tableau 2

La faible stabilité thermique du monouranate préparé par cette méthode explique les résultats de Mme RODRIGUEZ (21). Ses essais l'ont toujours conduite à l'obtention de  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  qui est l'uranate le plus stable.

L'étude de la stabilité thermique de  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  avait déjà fait l'objet de nombreux travaux (22). Les Auteurs signalent que la décomposition de  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  débute à  $1300^\circ\text{C}$ . La réaction est quantitative au bout de 24 heures. Nous attribuons l'abaissement considérable de la température ( $500^\circ\text{C}$  environ) à la réactivité du diuranate préparé par précipitation.

L'examen du système  $\text{Na}_2\text{UO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$  ne peut donc être envisagé qu'en sacrifiant la réactivité de  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  à sa stabilité thermique. Pour ce faire, il suffit de préparer  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  selon la réaction (1) à partir de  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  obtenu par voie sèche. Or, cette méthode revient en quelque sorte à préparer directement  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  à partir de  $\text{UO}_3$  et de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . Au lieu de synthétiser individuellement le monouranate, nous avons parcouru la droite  $\text{Na}_2\text{UO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$  en réalisant directement des mélanges ternaires en proportions convenables de  $\text{UO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{CO}_3$ . Les résultats observés ne peuvent s'interpréter qu'à la lumière de connaissances acquises lors de l'étude d'autres systèmes binaires et de façon plus générale du ternaire  $\text{UO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$ . Les phases qui apparaissent, notamment  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ , ne correspondent pas au binaire  $\text{Na}_2\text{UO}_4 - \text{V}_2\text{O}_5$ , mais à des domaines bi ou triphasés du système ternaire  $\text{UO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$ .

Il semble donc impossible d'obtenir des phases nouvelles par interaction de  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  et de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

1		0 mn
2		15 mn
3		33 mn
4		50 mn
5		67 mn
6		84 mn
7		90 mn
8		112 mn
9		135 mn
10		180 mn

Tableau N° 1

Evolution de  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  à température constante en fonction du temps.  $T = 938^\circ\text{C}$

(1) Cliché de  $\text{Na}_2\text{UO}_4$  pur

(10) Cliché de  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  pur



## SYSTEME $\text{NaVO}_3$ - $\text{UO}_3$

### PREPARATION DES CONSTITUANTS

De façon à suivre convenablement l'évolution des spectres de diffraction X des différents mélanges, il est nécessaire de partir de variétés cristallographiques bien définies. La forme  $\text{UO}_3 \alpha$  est obtenue par traitement, sous vide dynamique, à  $400^\circ\text{C}$ , pendant 4 h, de  $\text{UO}_3$  du commerce. Le produit obtenu est manipulé sous atmosphère parfaitement déshydratée pour éviter toute absorption d'eau susceptible de fausser les pesées. Après étude du système  $\text{NaVO}_3$  -  $\text{UO}_3$  nous avons vérifié que les phases mises en évidence se forment indifféremment à partir de n'importe quelle variété de  $\text{UO}_3$ .

$\text{NaVO}_3$  est facilement préparé par réaction du mélange équimoléculaire de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  et de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , par contre son spectre de diffraction X fait l'objet de controverses. La diversité des spectres donnés par différents Auteurs : LUCKAS (23), FOTIEV (24), LELONG (25) et plus récemment CIRIER (4) peut être attribuée au fait que ce sel est fortement hygroscopique et les spectres proposés correspondent parfois à un composé partiellement hydraté.

La préparation des mélanges est effectuée suivant le mode préconisé antérieurement.

### ETUDE DU SYSTEME $\text{NaVO}_3$ - $\text{UO}_3$

Dès la valeur  $1/9$  du rapport V/U les clichés X montrent l'apparition de raies nouvelles dont l'intensité croît en fonction de la concentration en métavanadate. Pour le rapport  $V/U = 1/2$ , la phase  $\delta$  apparaît pure aux rayons X. L'analyse chimique confirme la formule  $\text{NaU}_2\text{VO}_9$ . A partir de  $800^\circ\text{C}$ , une évolution du système se manifeste. L'analyse radiocristallographique effectuée après refroidissement des échantillons portés à une température supérieure à  $800^\circ\text{C}$  révèle l'existence de  $\text{NaUVO}_6$  thermiquement très stable et de  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Pour des valeurs supérieures à 1/2 du rapport V/U et dans le domaine de température inférieur à 800°C, les raies de diffraction X de la phase  $\delta$  s'estompent peu à peu tandis qu'apparaît avec une netteté croissante le spectre de  $\text{NaUVO}_6$  qui n'est plus souillé de raies parasites pour le rapport V/U = 1. Ce résultat confirme notre travail précédent sur le système binaire  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$ , dans lequel nous avons isolé cette phase pour le mélange équimoléculaire  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$ .

Lorsque le rapport V/U est supérieur à l'unité, l'examen radiocristallographique révèle l'existence d'une troisième phase non stoechiométrique  $\epsilon$  de formule  $\text{Na}_x\text{V}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_3$  avec  $0,70 \leq x \leq 0,80$  pour des températures voisines de 600°C.

L'étude du domaine riche en vanadium effectuée en creusets de platine pour éviter toute attaque de la silice, a permis de mettre en évidence une quatrième phase inédite  $\xi$ , non stoechiométrique, de formule  $\text{Na}_x\text{V}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_3$  avec  $0,86 \leq x \leq 0,90$  entre 400 et 500°C.

La zone de non stoechiométrie de la phase  $\xi$  est plus étroite que celle du composé précédent. Son domaine d'homogénéité diminue linéairement à partir de 500°C avec la température et tend vers zéro à 630°C. L'analyse radiocristallographique effectuée après refroidissement des échantillons portés à température supérieure à 630°C, révèle l'existence du diuranate de sodium et de métavanadate de sodium, l'hémipentoxyde de vanadium passe inaperçu aux rayons X en raison de sa faible concentration, mais aussi de sa mauvaise cristallinité.

Nous avons rassemblé dans les tableaux (IV, V, VI) les spectres de diffraction X des trois phases inédites  $\delta$ ,  $\epsilon$  et  $\xi$ . Pour les deux composés non stoechiométriques les spectres correspondent à la valeur  $x = 0,75$  soit  $\text{Na}_3\text{UV}_3\text{O}_{12}$  pour la phase  $\epsilon$  et  $x = 0,875$  soit  $\text{Na}_7\text{UV}_7\text{O}_{24}$ , pour  $\xi$ .

A 20°C, les susceptibilités magnétiques moléculaires des phases  $\delta$ ,  $\epsilon$ ,  $\xi$  ont les valeurs respectives suivantes :

$$\chi_M = 165.10^{-6} \text{ u.c.g.s.}$$

$$\chi_M = 88.10^{-6} \text{ u.c.g.s.}$$

$$\chi_M = -250.10^{-6} \text{ u.c.g.s. (diamagnétique)}$$

Ceci confirme les degrés d'oxydation U VI et V V.

En résumé, l'interaction de  $\text{NaVO}_3$  et de  $\text{UO}_3$  a permis d'identifier trois phases inédites de formule générale  $\text{Na}_x\text{V}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_3$  avec  $x = 0,33$  ;  $0,70 \leq x \leq 0,80$  et  $0,86 \leq x \leq 0,90$ . La phase  $\text{NaUVO}_6$ , isolée dans le système  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$ , est confirmée pour la valeur  $x = 0,50$ . Les quatre domaines monophasés ainsi définis sont représentés sur la figure (4) pour la température de  $500^\circ\text{C}$ . (26).

Formule générale :  $\text{Na}_x\text{V}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_3$

$\delta$  :  $x = 0,33$

$\alpha$  :  $x = 0,50$

$\epsilon$  :  $0,70 \leq x \leq 0,80$

$\xi$  :  $0,86 \leq x \leq 0,90$

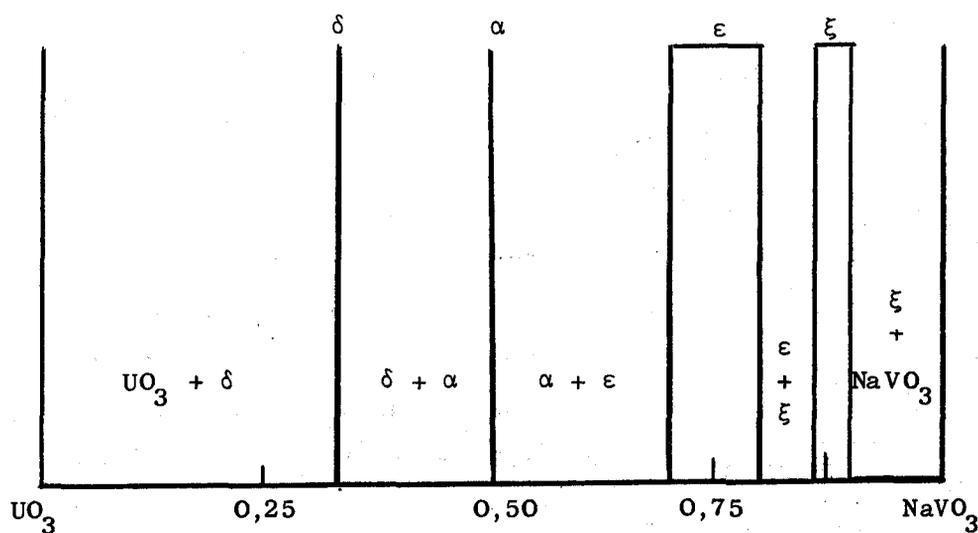


Figure n° 4

Système trioxyde d'uranium - métavanadate de sodium

SYSTEME  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 - \text{UO}_3$

Le pyrovanadate de sodium résulte de l'action de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  sur  $\text{V}_2\text{O}_5$  dans les proportions stœchiométriques.

Les mélanges riches en  $\text{UO}_3$ , c'est-à-dire de rapport  $\text{UO}_3/\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$  supérieur à 4, chauffés entre 400 et 1000°C présentent un spectre de diffraction X caractéristique des phases  $\text{NaUVO}_6$  et de  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ . Pour les mélanges plus pauvres en  $\text{UO}_3$  seul le spectre de  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  se manifeste. Le pouvoir diffractant élevé du diuranate de sodium le rend visible même dans les spectres des mélanges très excédentaires en vanadate alors que ce dernier n'apparaît pas encore.

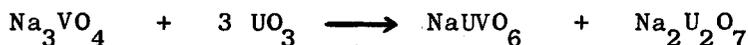
Aucune phase nouvelle n'est apparue dans le système  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 - \text{UO}_3$ , les réactions chimiques qui interviennent sont :



SYSTEME  $\text{Na}_3\text{VO}_4 - \text{UO}_3$

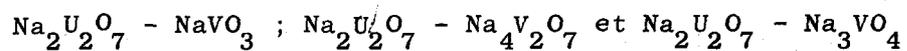
L'évolution des spectres des mélanges orthovanadate de sodium, trioxyde d'uranium est pratiquement semblable à celle observée avec le pyrovanadate. Pour des mélanges de rapport  $\text{UO}_3/\text{Na}_3\text{VO}_4$  compris entre 4/1 et 7/3 les spectres X indiquent la présence des phases  $\text{NaUVO}_6$  et  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ .

Ces phénomènes peuvent s'interpréter par la réaction :



En résumé, aucune phase nouvelle n'est apparue dans les systèmes binaires  $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7 - \text{UO}_3$  et  $\text{Na}_3\text{VO}_4 - \text{UO}_3$ . Ces résultats nous paraissent logiques : plus le rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$  d'un vanadate est élevé, plus ce dernier a

tendance à céder du  $\text{Na}_2\text{O}$  pour se transformer en vanadate de rapport  $\text{Na}_2\text{O}/\text{V}_2\text{O}_5$  plus faible. Le  $\text{Na}_2\text{O}$  excédentaire réagit avec  $\text{UO}_3$  pour former un composé très stable : le diuranate de sodium, sans action sur les différents vanadates en excès. Cette remarque nous fait présumer que les sels de sodium entre eux, c'est-à-dire vanadates de sodium et uranates de sodium, ne donneront lieu à aucune réaction. Nous l'avons effectivement vérifié de manière expérimentale, sur les systèmes :



## LE SYSTEME TERNAIRE $UO_3 - V_2O_5 - Na_2O$

L'étude chimique et cristallographique complète du système ternaire  $UO_3 - V_2O_5 - Na_2O$  est le prolongement du travail.

Les phases inédites, identifiées dans l'examen des binaires  $UO_3 - NaVO_3$  et  $Na_2U_2O_7 - V_2O_5$ , sont représentées sur le ternaire  $UO_3 - V_2O_5 - Na_2O$ , ainsi que les composés connus des systèmes  $UO_3 - V_2O_5$ ,  $UO_3 - Na_2O$  et  $V_2O_5 - Na_2O$  (figure 5).

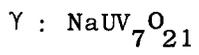
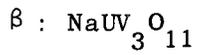
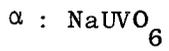
Les composés nouveaux apparaissent, exception faite des familles de rapport  $V/U = 1/2$  et 7, à l'intersection de lignes de phases. La littérature ne mentionne pas d'oxydes dont le rapport  $V/U$  correspond à ces valeurs.

Nous avons repris l'étude du système  $UO_3 - V_2O_5$  en apportant un soin tout particulier à l'examen des zones de rapport  $V/U = 1/2$  et 7. Seuls, les trois composés identifiés par BOBO (13) ont été retrouvés.

Nous avons ensuite vérifié que tous les uranivanadates de sodium caractérisés dans les systèmes binaires, à l'exception des deux phases non stoechiométriques, peuvent être synthétisés directement, sous oxygène ou simplement sous air, à partir de mélanges  $UO_3 - V_2O_5$  et  $Na_2O$  apporté sous forme de carbonate de sodium.

En ce qui concerne les deux phases non stoechiométriques, leur préparation quantitative est impossible à partir du mélange ternaire car il se forme préférentiellement  $NaUVO_6$  et la phase désirée n'apparaît qu'en faibles proportions. Un traitement thermique prolongé ne permet pas d'en modifier la concentration d'une manière sensible.

La possibilité de préparer directement, dans la plupart des cas, les composés à partir du mélange ternaire, nous a incité à rechercher d'une manière systématique toutes les phases susceptibles de se former, avec examen particulier des compositions correspondant aux intersections de lignes de phases. Un seul composé nouveau, de formulation  $12 UO_3 - 3 V_2O_5 - Na_2O$  est identifié.



Composé de formule générale :  $\text{Na}_x\text{V}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_3$

$\delta$  :  $x = 0,33$

$\epsilon$  :  $0,70 \leq x \leq 0,80$

$\xi$  :  $0,86 \leq x \leq 0,90$

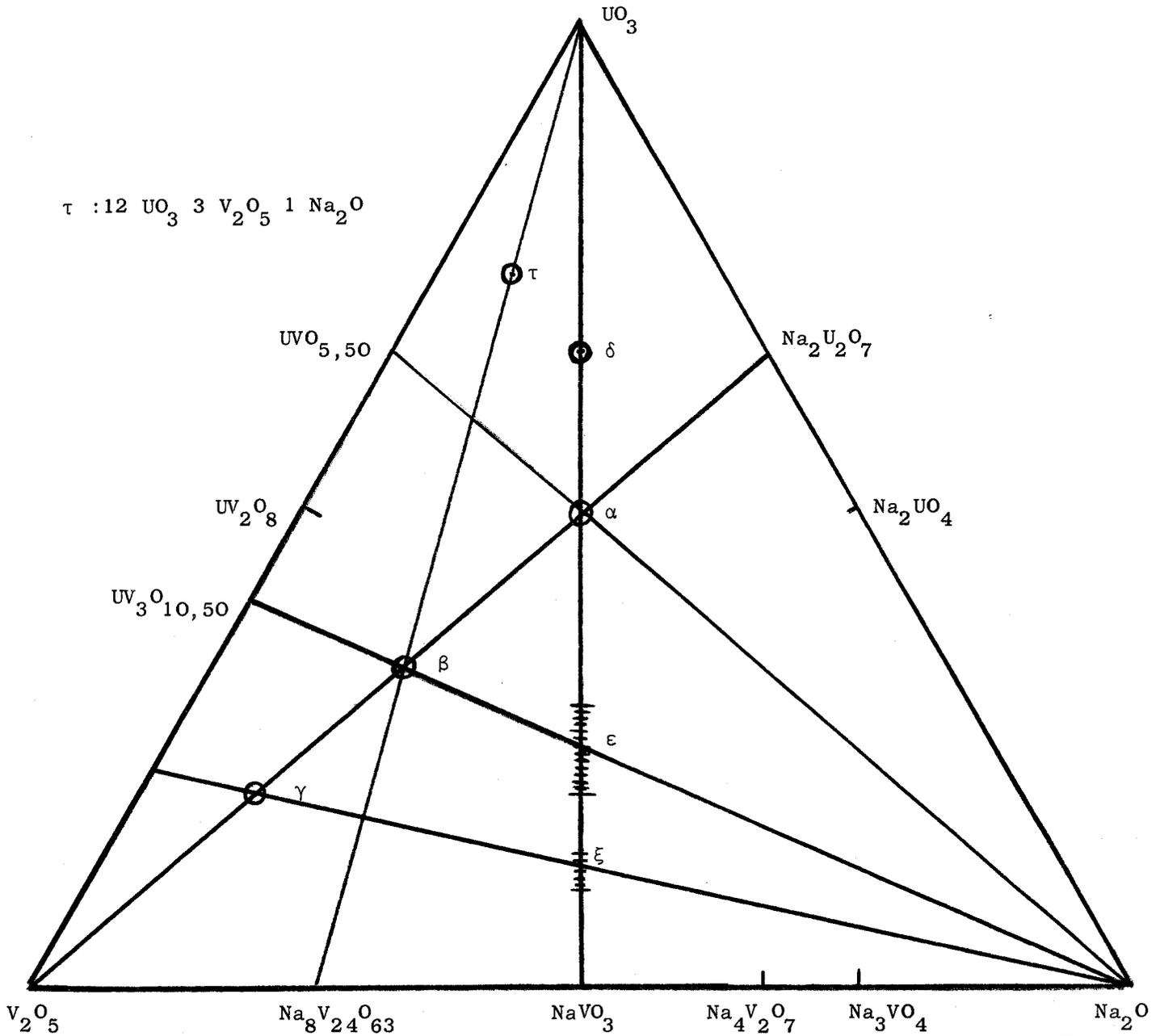
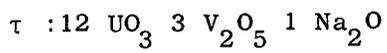


Figure n° 5

Système ternaire  $\text{UO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$



La magnétochimie confirme les degrés d'oxydation VI et V pour l'uranium et le vanadium ( $\chi_g = + 0,284 \cdot 10^{-6}$  u.c.g.s.), faible paramagnétisme indépendant de la température. Le tableau VIII rassemble les données du spectre de diffraction X.

En résumé, l'étude du système ternaire  $UO_3 - V_2O_5 - Na_2O$  a permis d'identifier et d'isoler sept phases inédites :

$NaUVO_6$ ,  $NaUV_3O_{11}$ ,  $NaUV_7O_{21}$ ,  $NaU_2VO_9$ ,  $NaUV_3O_{12}$ ,  $Na_7UV_7O_{24}$ ,  
et le composé  $12 UO_3 - 3 V_2O_5 - Na_2O$



CHAPITRE III

ETUDE PHYSICO-CHIMIQUE

DES PHASES INEDITES

DANS LE SYSTEME  $\text{UO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$



ETUDE DES PHASES ISOLEES DANS LE SYSTEME  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$

1 - ETUDE DE  $\text{NaUVO}_6$

Les résultats de l'analyse chimique permettent de considérer cette phase comme un orthovanadate de sodium et d'uranyle :  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$ , ou de l'assimiler à la carnotite de sodium  $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$ . En effet le doublement des coefficients des éléments dans la formule de la carnotite est dû à de simples considérations structurales.

Le spectre X de la carnotite de sodium, rassemblé dans le tableau (3) n'est pas identique à celui proposé pour  $\text{NaUVO}_6$ .

Malgré les divers essais effectués dans le domaine de composition de la carnotite, l'étude de la préparation des uranivanadates de sodium n'a pas permis de mettre en évidence ce composé bien connu au point de vue minéralogique. Le spectre X de  $\text{NaUVO}_6$  reste monotone en fonction de la température de préparation. Ce paramètre semble sans influence sur la synthèse des échantillons.

Il convient cependant de préciser que la préparation de la carnotite de sodium revêt un caractère très particulier. CANNERI (10) l'a en effet synthétisée par action de  $\text{UO}_3$  mais sur un gros excès de métavanadate de sodium fondu. Le trioxyde d'uranium peut éventuellement être remplacé par un sel d'uranyle dont l'anion est volatil. Toutefois, au cours de certains essais, le spectre X du produit obtenu est souillé des raies de notre composé  $\text{NaUVO}_6$ . Il semble d'ailleurs que le phénomène ait été observé pour la première fois par SUNDBERG et SILLEN (27) qui ont remarqué lors de la synthèse de la carnotite la formation d'une nouvelle phase, mais ne l'ont pas définie. Il s'agissait probablement du composé isolé dans cette étude. Il nous a été impossible de définir d'une manière précise les paramètres qui déterminent la formation sélective de l'une ou l'autre de ces phases.

Les spectres infra-rouge de la phase  $\text{NaUVO}_6$  (fig. 6) et de la carnotite de sodium présentent des bandes d'absorption à 970 et 885  $\text{cm}^{-1}$  caractéristiques des groupements  $\text{UO}_2^{2+}$  (28) et  $\text{VO}_4^{3-}$ .

d Å	$\theta$	I/I <sub>0</sub>
6,47	6,84	40
6,04	7,33	100
5,12	8,65	60
4,29	10,34	20
4,16	10,67	80
3,579	12,43	20
3,437	12,95	60
3,222	13,83	40
3,140	14,20	60
3,015	14,80	60
3,000	14,88	60
2,680	16,70	40
2,612	17,15	60
2,437	18,42	60
2,387	18,82	20
2,150	20,99	40
2,104	21,51	20

Tableau 3.

Spectre de la carnotite de Na :  $\text{Na}_2(\text{UO}_2)_2\text{V}_2\text{O}_8$  par BARTON

Système monoclinique    a = 10,39 Å  
   b = 8,39 Å  
   c = 6,14 Å  
    $\beta = 100^\circ 10'$



L'étude cristallographique de la phase  $\text{NaUVO}_6$  permet d'envisager un système monoclinique. Il nous a été impossible d'obtenir des monocristaux convenables pour un examen plus approfondi. De ce fait, il est difficile de donner une formule précise. Nous avons opté pour la forme la plus simple en accord avec les résultats de spectrométrie infra rouge :  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$ .

Il est d'ailleurs remarquable de constater que les composés oxygénés de rapport  $V/U = 1$ , ayant fait l'objet d'études par diffraction X, cristallisent tous dans le système monoclinique (29, 30). La réduction partielle de ces échantillons  $U_{VI} - V_V$  conduit à des phases nouvelles de symétrie supérieure. Le composé  $\text{UVO}_5$ , par exemple, est orthorombique (31, 32).

Le comportement thermique sous atmosphère d'oxygène de la phase  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$  a été examiné dans le domaine de température 20 - 1000°C. La courbe d'A.T.D. (fig. 7) présente un phénomène endothermique réversible à 680°C. Le spectre X de l'échantillon trempé à 20°C est identique à celui de départ. Ce pic n'est pas attribuable à la fusion du composé.

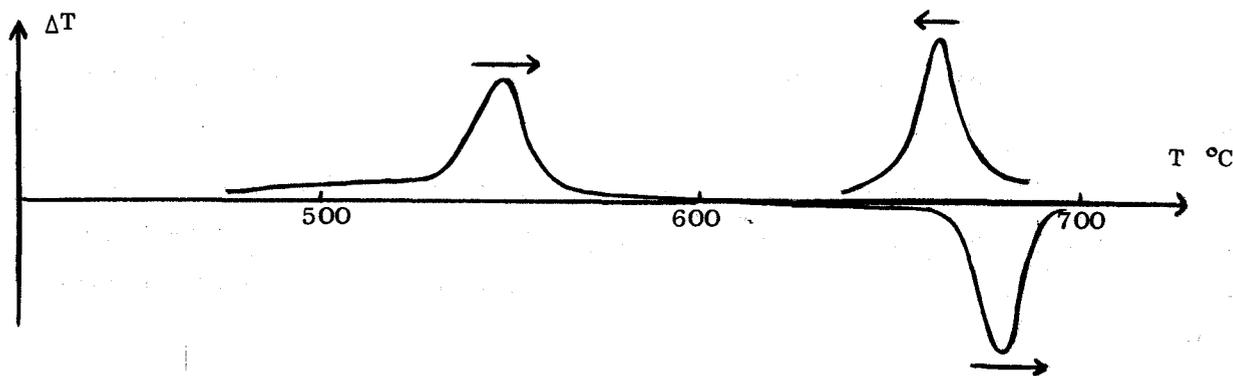


Figure N° 7

Courbe d'A.T.D. : Mélange stoechiométrique  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$

Une étude à la chambre de diffraction à haute température ne fait pas apparaître de variations importantes dans le cliché X. Le pic ne peut correspondre à une variation allotropique. Il semble raisonnable d'attribuer ce phénomène endothermique à une transformation du second ordre.

Une A.T.D. effectuée sur le mélange stoechiométrique  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$  présente une courbe semblable à la précédente avec en plus un pic exothermique vers  $550^\circ\text{C}$  attribué à la formation de  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$  comme le prouve l'examen radiocristallographique des échantillons trempés à  $600^\circ\text{C}$  (fig.7).

## 2 - ETUDE DE $\text{NaUV}_3\text{O}_{11}$

Le spectre I.R. de cette phase présente une bande d'absorption unique vers  $1010\text{ cm}^{-1}$ . L'absence de la raie habituellement attribuée à l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  vers  $960\text{ cm}^{-1}$  postule en faveur d'une formule du type  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$  : l'uranitrimétavanadate de sodium (7, 33).

L'A.T.D. effectuée sur le mélange diuranate de sodium  $\text{V}_2\text{O}_5$  en proportions stoechiométriques indique un premier pic endothermique vers  $600^\circ\text{C}$ , attribué à la formation du composé (fig. 8). L'analyse radiocristallographique de l'échantillon trempé après le phénomène thermique confirme cette interprétation.

Le second pic endothermique réversible à  $680^\circ\text{C}$  concerne la fusion de la phase  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$ .

L'étude radiocristallographique a pu être entreprise car il est aisé d'obtenir des monocristaux. Ils se présentent sous la forme de bâtonnets dont la plus grande dimension coïncide avec un axe de symétrie d'ordre quatre.

L'examen par la méthode du cristal tournant permet la détermination du paramètre  $c$ .

$$\zeta = \frac{\lambda}{c} = c^*$$

De la relation :  $\frac{\zeta}{\sqrt{1 - \zeta^2}} = \frac{y}{R}$  on tire :  $\zeta = \frac{y}{\sqrt{R^2 + y^2}} = \frac{\lambda}{c}$

$y$  représente la distance sur le film entre les lignes correspondant respectivement aux strates 0 et 1.

$R$  = rayon de la chambre = 28,65 mm.

$\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$

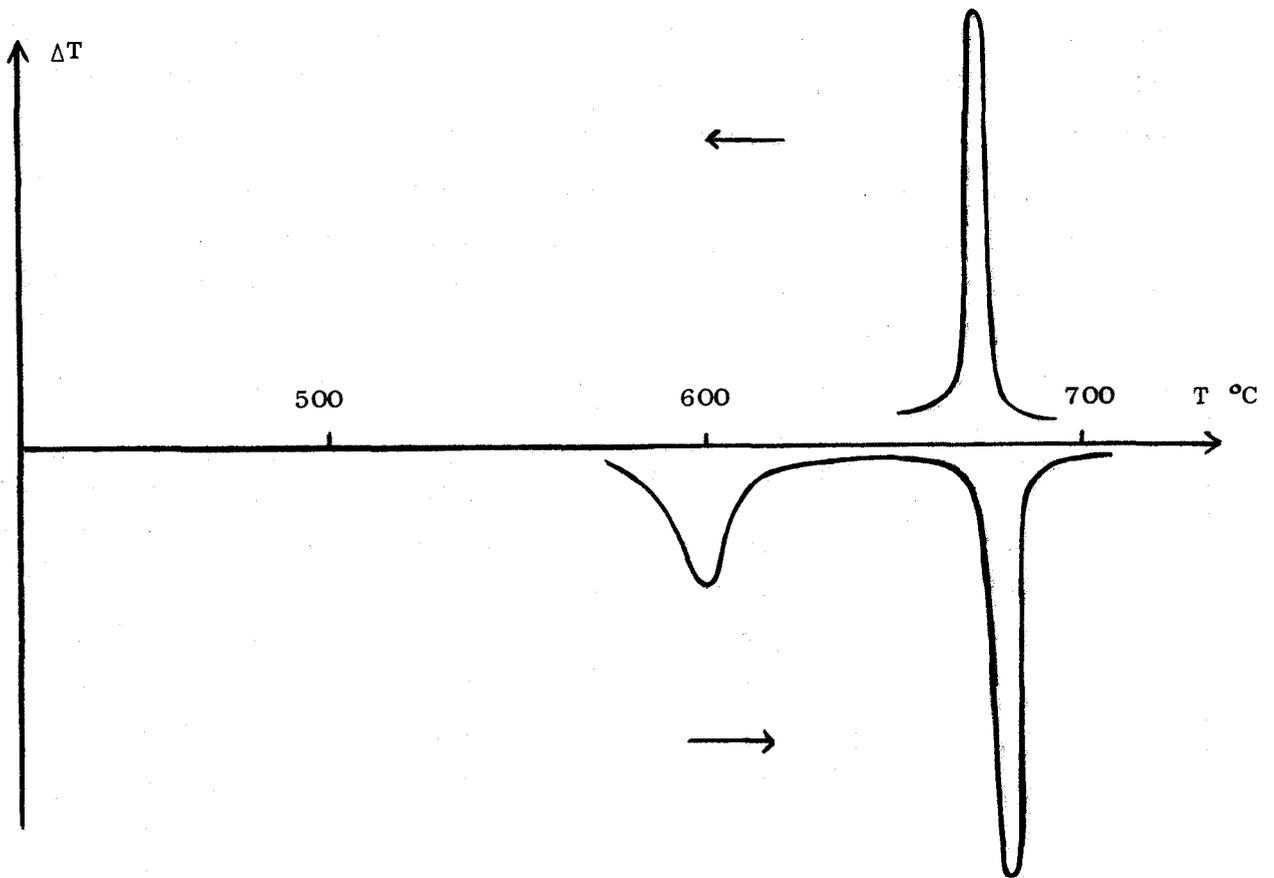


Figure n° 8

Courbe d'A.T.D. : mélange stoechiométrique  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - 3 \text{V}_2\text{O}_5$

Le calcul effectué pour diverses valeurs de  $y$ , correspondant respectivement à l'intervalle entre les strates 0 - 1, 0 - 2, conduit à la valeur :  
 $c = 6,90 \text{ \AA}$ .

L'examen de la strate 0 par la méthode de WEISSENBERG nous permet de reconstituer le réseau réciproque. Les points obtenus se répartissant suivant des carrés, il s'agit d'un système quadratique puisque  $c \neq a$ . D'ailleurs l'examen direct du film nous amène à la même conclusion car la figure de diffraction redevient identique chaque fois que le cristal tourne d'un angle de  $90^\circ$ .

Les spectres de diffraction obtenus respectivement par la méthode de WEISSENBERG pour la strate 0 et d'équi-inclinaison pour la strate 1 sont différents tandis que ceux des strates 0 et 2 sont identiques. Il s'agit par conséquent d'un système quadratique centré.

Nous proposons l'indexation suivante (tableau 4) du cliché de poudre D.S. en tenant compte du fait que  $h + k + l = 2n$ . Cela nous conduit à attribuer la valeur 18,33 Å au paramètre a si l'on admet que la première raie du spectre D.S. est la 110.

$d_{\text{mes.}}$ (Å)	$1/d_2$ mes.	$1/d_2$ cal.	h k l
12,96	$5,953 \cdot 10^{-3}$	$5,95 \cdot 10^{-3}$	1 1 0
6,50	23,66	23,80	2 2 0
6,00	27,77	29,75	3 1 0
5,42	34,04	35,87	2 1 1
4,32	53,59	53,55	3 3 0
3,44	84,53	84,00	0 0 2
3,32	90,74	89,95	1 1 2
3,04	108,20	107,80	2 2 2
2,98	112,61	113,75	3 1 2
2,90	118,90	119,00	6 2 0
2,71	136,16	137,55	3 3 2
2,45	166,61	166,77	7 0 1
2,25	197,55	191,97	1 0 3
2,22	202,92	203,87	2 1 3
2,13	220,45	221,72	3 2 3
1,85	292,22	291,55	7 7 0
1,75	326,58	327,95	9 1 2
1,72	338,06	336,00	0 0 4
1,70	346,02	346,67	7 2 3
1,659	363,30	362,95	11 1 0
1,634	374,67	375,55	7 7 2
1,594	392,61	393,40	10 2 2
1,487	452,28	453,77	8 5 3
1,449	476,41	477,57	9 4 3
1,406	506,07	508,55	7 3 4

Tableau n° 4 :  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$  Système quadratique.

$a = 18,33 \text{ \AA}$        $c = 6,90 \text{ \AA}$        $1/a^2 = 2,975 \cdot 10^{-3}$        $1/c^2 = 21,00 \cdot 10^{-3}$

3 - ETUDE DE LA PHASE  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$

Le spectre I.R. présente une bande d'absorption unique vers  $1005\text{ cm}^{-1}$  qui semble confirmer l'existence d'un complexe uranivanadique (34)

Etude par A.T.D. : La courbe est reproduite sur la figure (9)

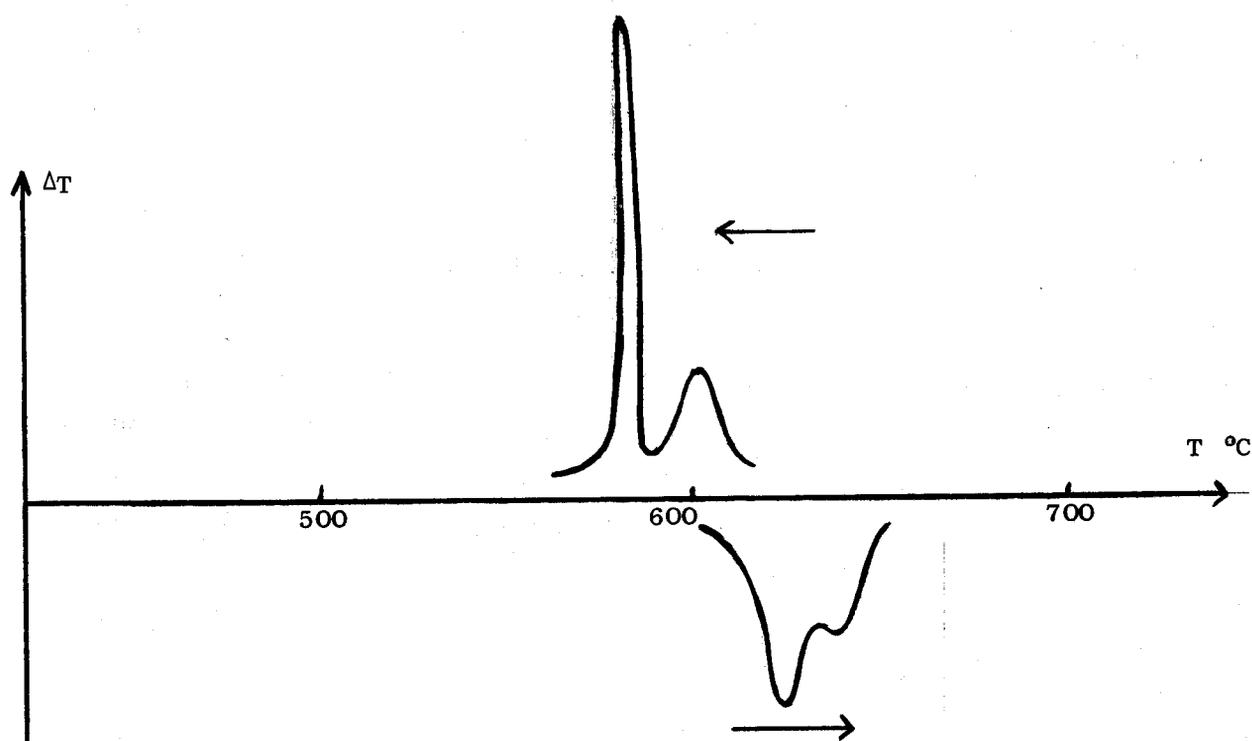


Figure n° 9

Courbe d'A.T.D. :  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$

Les deux pics presque confondus observés lors de la montée en température sont attribués à la fusion non congruente du composé. L'analyse radiocristallographique effectuée après refroidissement brusque des échantillons portés à une température supérieure à  $640^\circ\text{C}$ , révèle l'existence d'uranitrimétavanadate de sodium et d'hémipentoxyde de vanadium.

Le premier pic est attribué à la transformation de  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$  solide en  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$  solide et en liquide de composition correspondant au point de transition.

Le second, moins important concerne la disparition de  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$  solide lorsque la composition de la phase liquide atteint celle de  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$ .

Ces phénomènes sont confirmés par l'allure de la courbe de refroidissement, qui présente deux pics exothermiques bien séparés à 600 et 580°C. Nous les attribuons respectivement à la solidification de  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$  et du mélange de composition correspondant à l'eutectique. Le programme de descente en température est trop rapide pour observer la recombinaison de  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$  et  $\text{V}_2\text{O}_5$  en  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$ .

#### Etude cristallographique

Les spectres de diffraction obtenus par la méthode de LAUE mettent en évidence un axe de symétrie d'ordre six (figure 10).

La mauvaise qualité des monocristaux généralement obtenus ne nous a pas permis de mener plus avant cette étude. La difficulté de préparation des monocristaux est due principalement à leur fusion non congruente ce qui exclut toute possibilité de cristallisation par refroidissement lent au voisinage de la température de fusion.

#### Stabilité thermique des trois phases

Dans le domaine de température 20 - 1000°C, seul le composé  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$  subit une fusion non congruente à 640°C.

La figure 11 représente la stabilité thermique des diverses phases isolées dans le système  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$

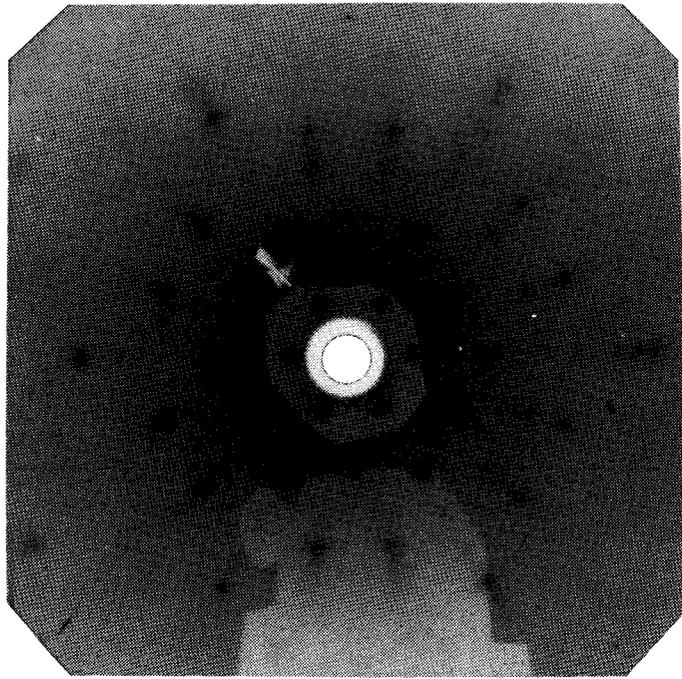


Figure N° 10

$\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$ : Spectre de diffraction X. Méthode de Laüé.

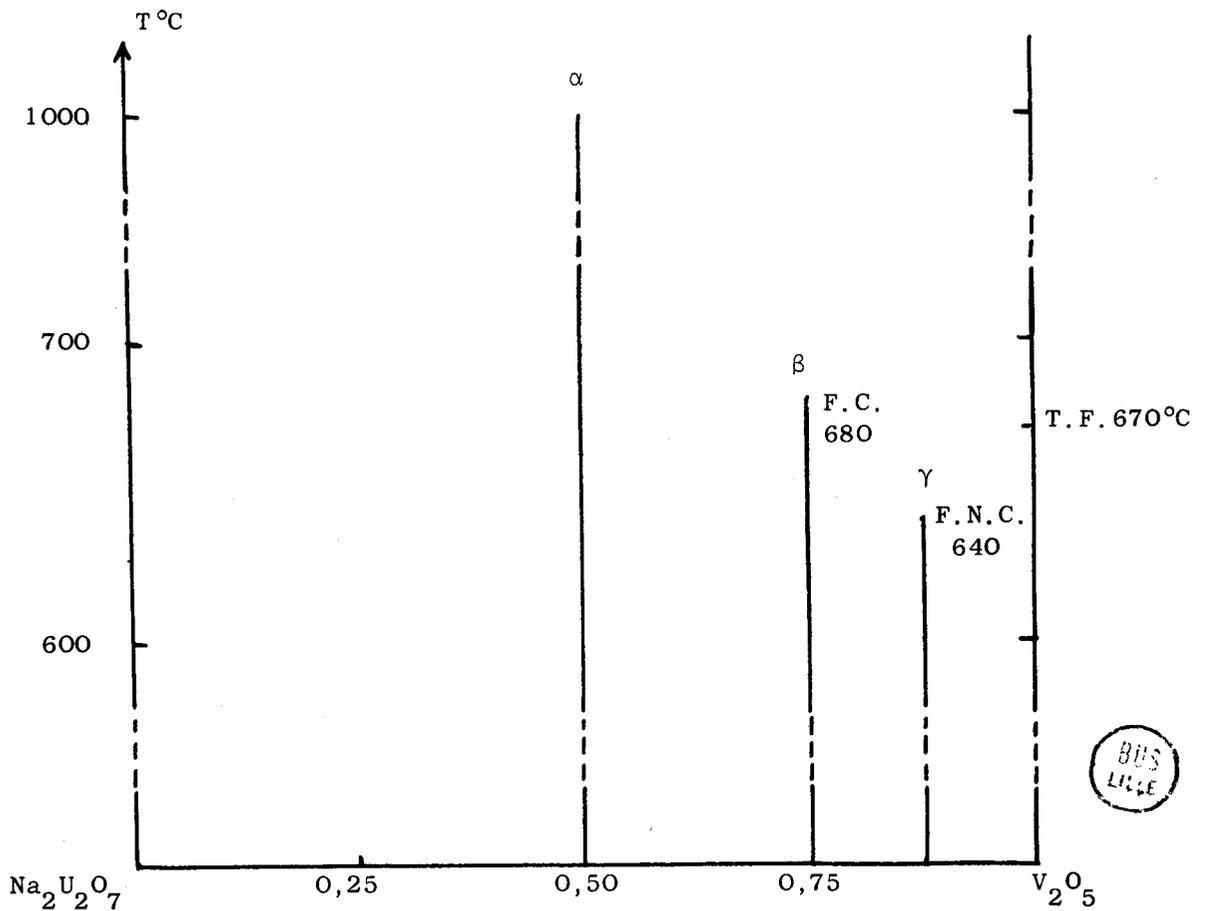


Figure N° 11

Stabilité thermique des différentes phases.

ETUDE DES PHASES ISOLEES DANS LE SYSTEME  $\text{NaVO}_3 - \text{UO}_3$

Nous avons montré que ces phases peuvent aisément s'écrire sous la forme  $\text{Na}_x \text{V}_x \text{U}_{1-x} \text{O}_3$ .

1 - PHASE  $\text{Na}_x \text{V}_x \text{U}_{1-x} \text{O}_3$  AVEC  $x = 0,33$

Etude I.R.

Le spectre I.R. (figure 12) de cette phase présente une très grande analogie avec celui de  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$ . La présence des groupements  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{VO}_4^{3-}$  caractérisés par les deux bandes  $975$  et  $890 \text{ cm}^{-1}$ , permet d'envisager une formule du type  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4, \text{UO}_3$ . Le comportement similaire, sous hydrogène et sous  $\text{H}_2\text{S}$ , des deux phases  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$  et  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4, \text{UO}_3$  milite en faveur de cette hypothèse.

Etude par A.T.D.

La courbe d'A.T.D. enregistrée jusqu'à  $1000^\circ\text{C}$  est monotone. Comme pour les composés à teneur élevée en uranium, la phase  $\text{Na}_{0,33}\text{V}_{0,33}\text{U}_{0,66}\text{O}_3$  ne présente pas le phénomène de fusion dans ce domaine de température.

2 - PHASE NON STOECHIOMETRIQUE  $\text{Na}_x \text{V}_x \text{U}_{1-x} \text{O}_3$   $0,70 \leq x \leq 0,80$

Etude I.R.

Le spectre I.R. (fig. 13) indique une absorption très élevée pour des nombres d'onde inférieurs à  $980 \text{ cm}^{-1}$ . Cette zone correspond au domaine d'absorption du métavanadate de sodium (35) et du groupement  $\text{UO}_2^{2+}$ . Il est donc impossible de conclure en faveur de tel ou tel groupement.

Etude par A.T.D.

La courbe d'A.T.D. (fig. 14) présente un seul pic endothermique à 600°C correspondant à la fusion. Ce pic est réversible et se traduit par un phénomène exothermique attribué à la solidification lors du refroidissement.

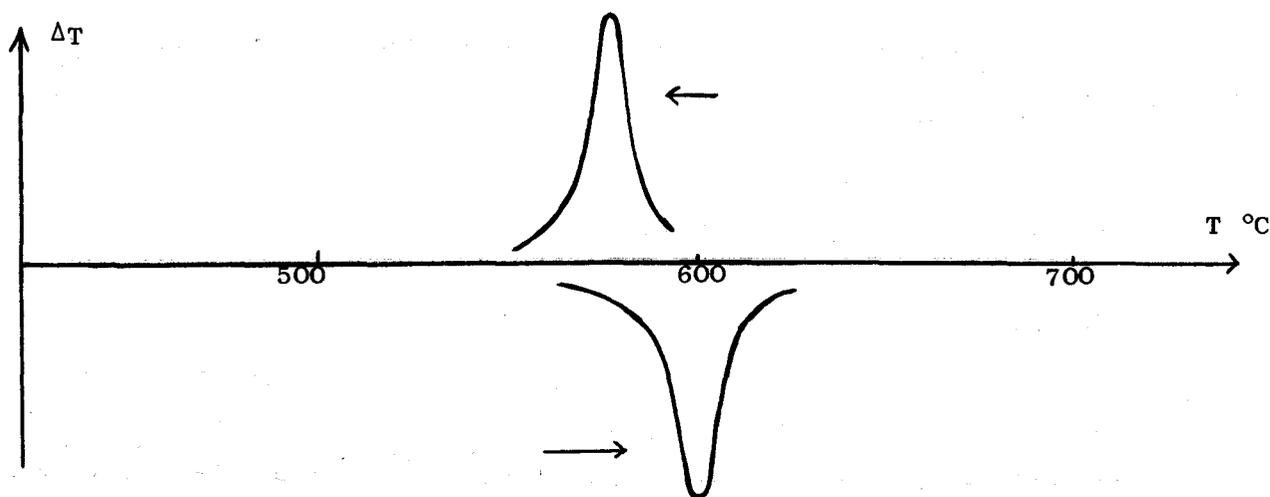


Figure n° 14

Courbe d'A.T.D. : composé  $\text{Na}_x \text{V}_x \text{U}_{1-x} \text{O}_3$   $x = 0,75$

3 - PHASE NON STOECHIOMETRIQUE  $\text{Na}_x \text{V}_x \text{U}_{1-x} \text{O}_3$   $0,86 \leq x \leq 0,90$

Etude I. R.

Comme pour la phase précédente, le spectre I.R. présente une bande d'absorption dans le domaine caractéristique de l'ion  $\text{UO}_2^{2+}$  et du métavanadate de sodium, et il est impossible de conclure à la présence de groupements privilégiés.

Etude par A.T.D.

La courbe d'A.T.D. (fig. 15) du mélange stoechiométrique  $\text{UO}_3 - 7 \text{NaVO}_3$  présente, lors de la montée en température, un premier pic fortement endothermique à 610°C. L'analyse radiocristallographique effectuée sur l'échantillon trempé après ce pic révèle la présence de la phase  $\text{Na}_x \text{V}_x \text{U}_{1-x} \text{O}_3$  avec  $x = 0,875$ . Ce premier phénomène particulièrement bien prononcé est attribué à

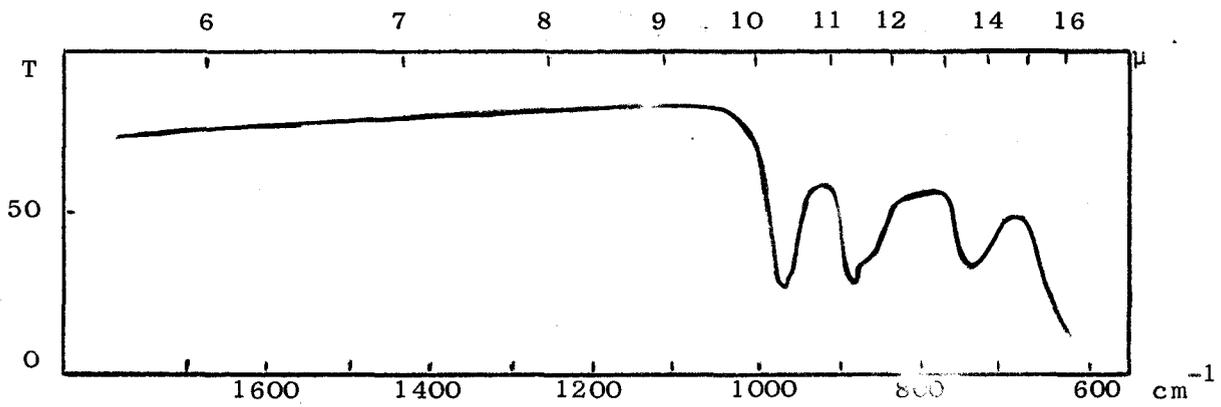


Figure n° 6  
Spectre infra rouge  $\text{NaUVO}_6$

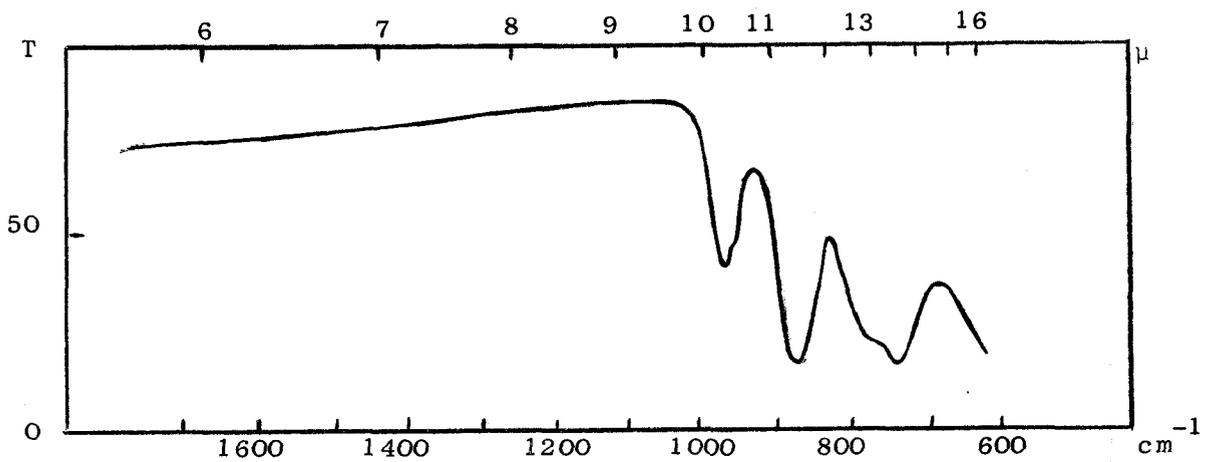


Figure n° 12  
Spectre infra rouge  $\text{Na}_x\text{V}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_3$   
 $x = 0,33$

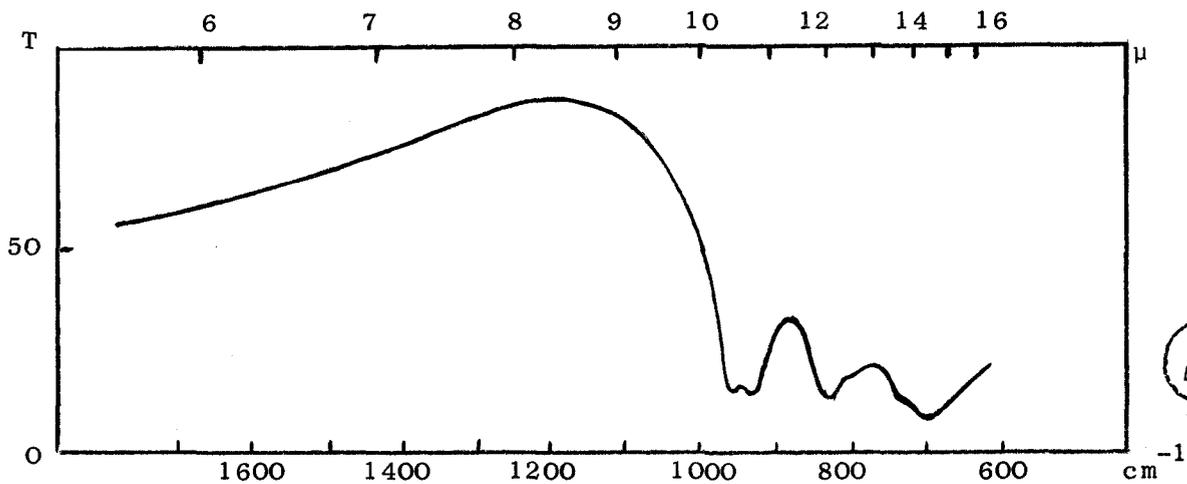


Figure n° 13  
Spectre infra rouge  $\text{Na}_x\text{V}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_3$   
 $x = 0,75$

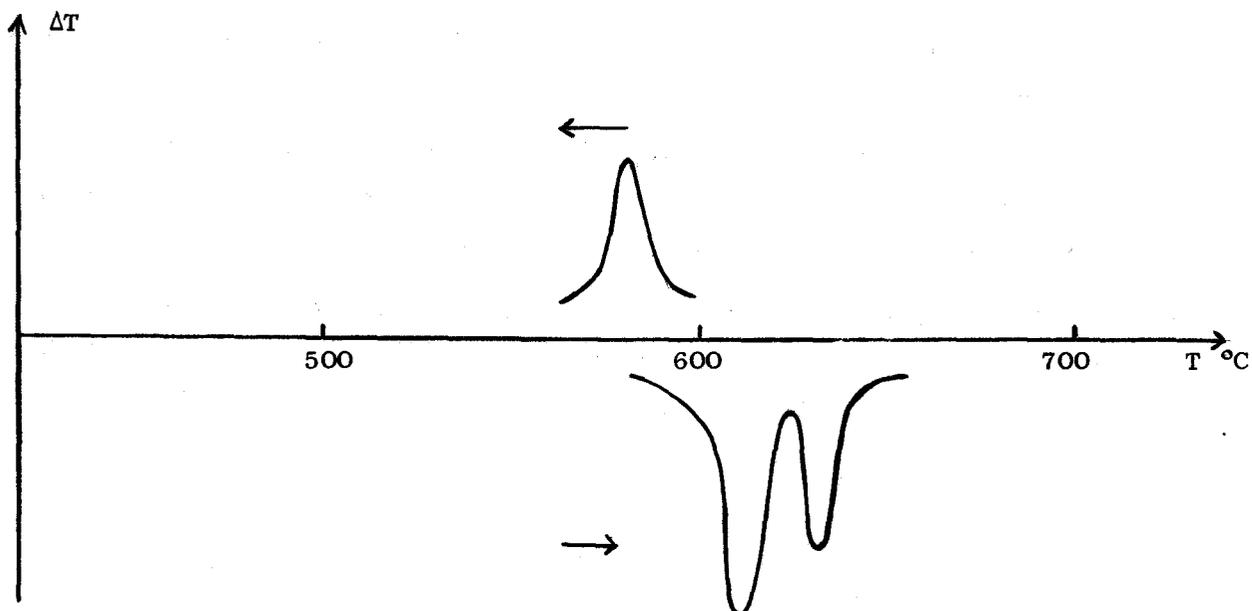


Figure n° 15

Courbe d'A.T.D. : mélange stoechiométrique  $\text{UO}_3 - 7 \text{NaVO}_3$

la formation du composé ; il prouve que la cinétique de la réaction de formation est particulièrement rapide. Les essais de préparation de la phase dans un four réglé à  $610^\circ\text{C}$  montrent que la réaction est quantitative en moins d'un quart d'heure et confirment les résultats de la courbe d'A.T.D.

Le second pic endothermique à  $630^\circ\text{C}$  est attribué à la fusion non congruente du composé. L'analyse radiocristallographique, effectuée après refroidissement de l'échantillon ayant subi la fusion révèle un mélange de  $\text{NaVO}_3$  et  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ . Il faut admettre la présence complémentaire de  $\text{V}_2\text{O}_5$  non visible sur les spectres de diffraction X.

La courbe de refroidissement (fig. 15) présente un pic exothermique situé à  $560^\circ\text{C}$  qui correspond à la solidification du mélange. L'excès de  $\text{NaVO}_3$  par rapport à  $\text{V}_2\text{O}_5$  et la faible différence entre les températures de ces deux composés ne permettent pas de différencier les phénomènes thermiques relatifs à ces deux phases.

La forme précédemment définie est métastable à température ordinaire. Des échantillons conservés plusieurs mois, même à l'étuve pour éviter toute hydratation éventuelle présentent un spectre de diffraction X différent et inédit : il s'agit d'une variété allotropique correspondant à la forme stable à basse température.

Soient  $\alpha$  et  $\beta$  les phases respectivement stables à haute et basse température.

La transformation :  $\alpha \rightarrow \beta$  est extrêmement lente à température ambiante, tandis que la réaction inverse est instantanée, lorsque l'échantillon est porté à une température légèrement inférieure à  $630^{\circ}\text{C}$ .

Les tableaux (VI) et (VII) rassemblent les données relatives aux spectres de diffraction X de ces deux variétés.

## CHAPITRE IV

ACTION DE L'HYDROGENE

ET DE

L'HYDROGENE SULFURE

Le stade final de la réduction par l'hydrogène des phases isolées dans le système  $\text{UO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$  est un mélange de composés d'uranium IV et de vanadium III. Le terme ultime pour le composé d'uranium est toujours le dioxyde  $\text{UO}_2$ . Par contre, suivant les produits initiaux et les conditions opératoires, le vanadium se trouve sous forme de  $\text{NaVO}_2$  ou présent dans le mélange  $\text{V}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$ .

Intermédiairement, il est possible d'isoler des phases nouvelles correspondant à une réduction partielle de l'uranium ou du vanadium.

L'hydrogène sulfuré est à la fois un réducteur doux et un agent sulfurant puissant. Il nous a paru intéressant d'étudier son action sur les uranivanadates de sodium.

## ETUDE DU COMPOSE $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$

### ACTION DE L'HYDROGENE

La courbe thermopondérale (figure 16), tracée pour une vitesse de chauffe de  $120^\circ/\text{h}$ , indique que la réduction par l'hydrogène débute à  $400^\circ\text{C}$  et se termine vers  $550^\circ\text{C}$ . La courbe présente en B un brusque changement de pente attribué à la présence d'un produit de réduction partielle vers  $485^\circ\text{C}$ .

Les deux pics exothermiques abc et cde, enregistrés sur la courbe d'A.T.D. prouvent que la réduction s'effectue en deux étapes et confirment l'existence d'un produit de réduction partielle. L'écart faible entre les deux phénomènes thermiques et le court palier enregistré par A.T.G. montrent que le composé intermédiaire est difficilement isolable.

#### 1 - Examen des produits finals

L'analyse radiocristallographique des échantillons réduits à température supérieure à  $550^\circ\text{C}$  montre qu'il s'agit d'un mélange des phases  $\text{UO}_2$  et  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Les résultats de l'analyse chimique nous conduisent à admettre la présence de  $\text{Na}_2\text{O}$  non visible sur les spectres de diffraction X. Le dioxyde d'uranium, phase non stoechiométrique, passe de la composition  $\text{UO}_{2,20}$  à  $550^\circ\text{C}$  à  $\text{UO}_2$  vers  $1000^\circ\text{C}$ . Ceci se traduit par une légère perte de masse CD sur la courbe thermopondérale.

Dans certaines conditions opératoires, notamment lorsque le programme de chauffe est assez lent (environ  $80^\circ/\text{h}$ ), les spectres de diffraction X montrent la formation de  $\text{NaVO}_2$ . Nous attribuons ce phénomène à la recombinaison de  $\text{V}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . Il est toutefois possible d'affirmer que les produits de réduction sont  $\text{V}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . En effet les travaux récents de CIRIER (4) sur la réduction de  $\text{NaVO}_3$  par  $\text{H}_2$  prouvent que  $\text{NaVO}_2$  est stable jusque  $1000 - 1100^\circ\text{C}$ . C'est seulement au dessus de cette température que le métavanadite se détruit en  $\text{V}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ , or nos réactions sont toujours terminées bien avant  $1000^\circ\text{C}$ .

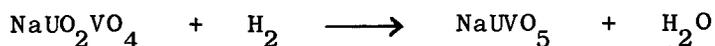
## 2 - Examen du produit présent au palier B

La perte de masse observée en B correspond au départ d'un atome d'oxygène par molécule de  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$ . La diffraction X montre qu'il s'agit d'un composé nouveau auquel l'analyse chimique nous permet d'attribuer la formule  $\text{NaUVO}_5$ . Le tableau (X) rassemble les données radiocristallographiques relatives à cette phase inédite.

Une étude plus précise montre que cette phase présente des écarts importants à la stoechiométrie. Dès que la perte d'oxygène est supérieure à un atome par molécule, il y a destruction du composé et les raies de  $\text{UO}_2$  apparaissent. Par contre l'excès d'oxygène peut être très important et atteindre 0,30 atome par molécule. Ce phénomène ne se traduit pas par une variation sensible du spectre de diffraction X, mais il influe notablement sur la valeur de la susceptibilité magnétique du composé.

Ce composé inédit peut donc se formuler :  $\text{NaUVO}_{5+x}$  avec  $0 \leq x \leq 0,30$ .

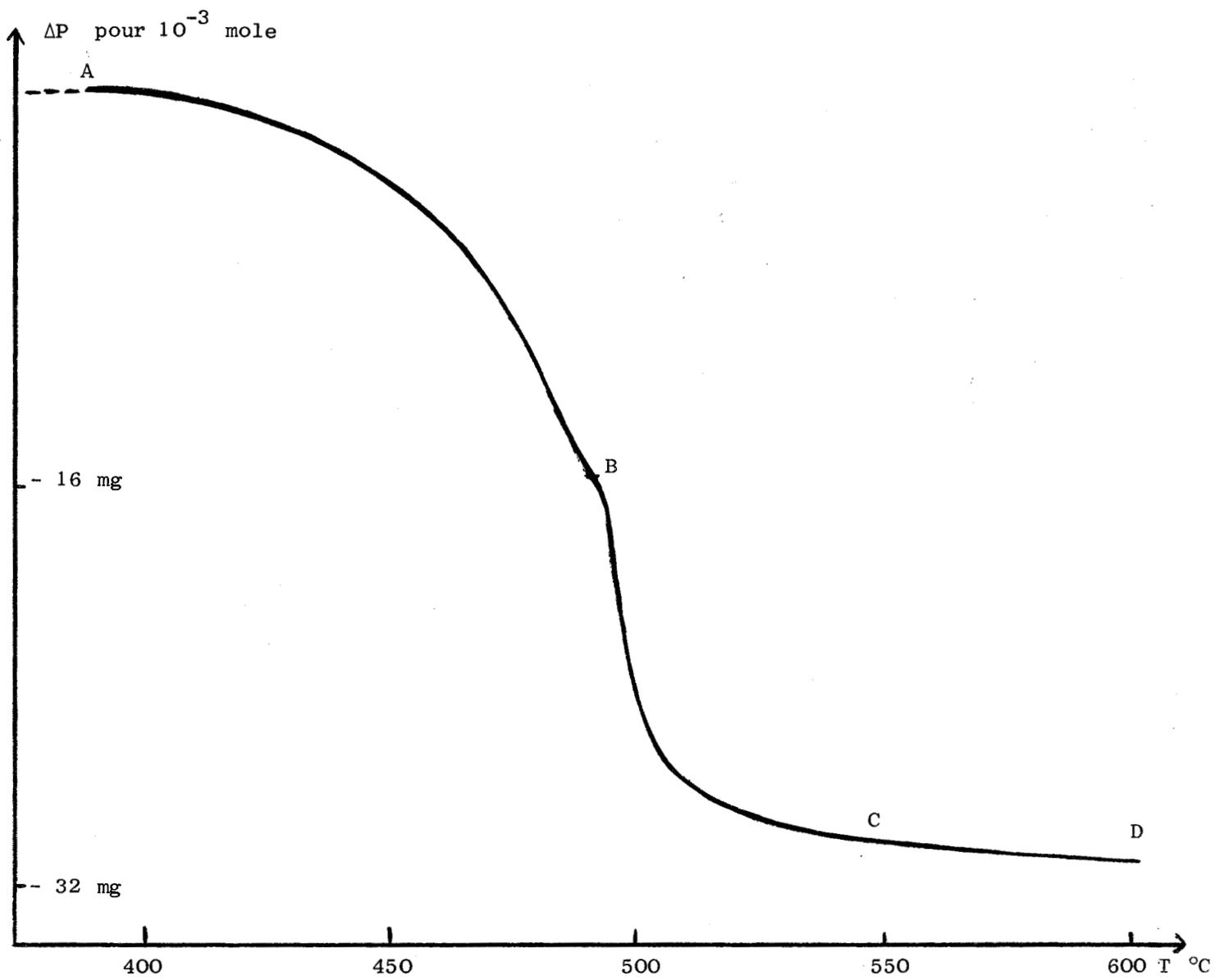
En résumé, l'action de l'hydrogène sur  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$  se traduit par les deux réactions suivantes :



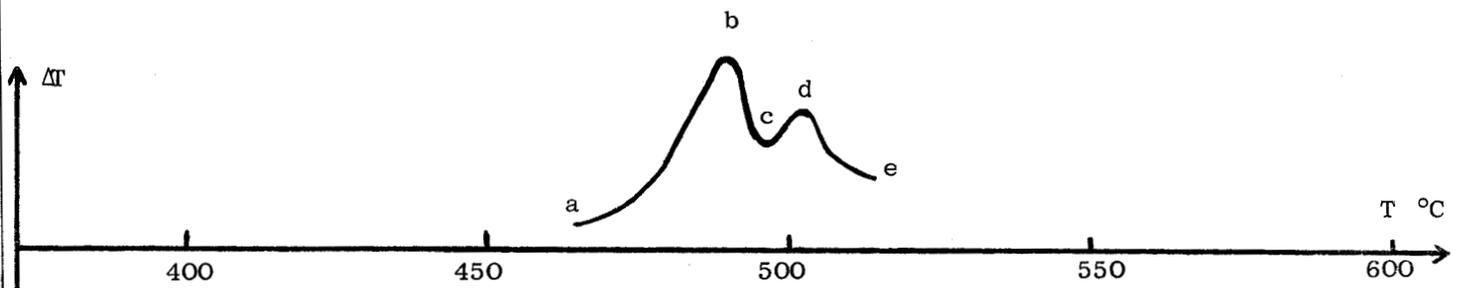
### ACTION DE L'HYDROGENE SULFURE

En raison des propriétés corrosives et de la faible conductibilité thermique de  $\text{H}_2\text{S}$  les expériences sont menées sur une thermobalance du type MAC BAIN.

Cette étude permet de situer les domaines de température où se déroulent les réactions, mais l'enregistrement des variations pondérales n'est généralement pas suffisamment précis pour permettre l'interprétation des courbes. Les manipulations seront donc toujours complétées par des mesures de variation de masse en fonction du temps, effectuées à température constante grâce à un montage approprié décrit au chapitre (I).



Courbe d'A.T.G. sous  $H_2$  de  $NaUO_2VO_4$



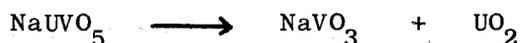
Courbe A.T.D. sous  $H_2$  de  $NaUO_2VO_4$



Figure n° 16

La courbe thermopondérale tracée pour un programme de chauffe de 150°/h indique une très légère perte de poids dès le départ puis un palier qui s'étend entre 100 et 370°C (figure 17). La courbe d'A.T.D. ne présente pas de pic dans ce domaine de température. Ceci peut s'expliquer par la faible vitesse de réaction, en effet une évolution quantitative exige un temps voisin de 15 heures à 300°C. L'analyse radiocristallographique révèle l'apparition de la phase  $\text{NaUVO}_{5+x}$  identifiée lors de la réduction sous hydrogène. Ce composé apparaît généralement souillé de  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$ , en régime dynamique, en raison de la lenteur de la réaction.

Un brusque gain de poids est enregistré vers 380°C tandis que la courbe d'A.T.D. présente deux pics exothermiques. Le premier phénomène est attribuable à la transformation :



et le second pic à la sulfuration de  $\text{NaVO}_3$  en  $\text{VS}_2\text{ONa}$ . Le cliché X de cette dernière phase correspond parfaitement à celui attribué par BUISINE (5) au composé résultant de l'action de  $\text{H}_2\text{S}$  sur  $\text{NaVO}_3$ . Il faut signaler que ce produit est très hygroscopique et il est nécessaire d'opérer en milieu exempt d'humidité pour en obtenir le diagramme X. La non observation des présentes conditions expérimentales conduit au trihydrate  $\text{VS}_2\text{ONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dont le cliché X est rassemblé dans le tableau (IX). Les mesures magnétiques, effectuées sur la phase  $\text{VS}_2\text{ONa}$ , confirment le degré d'oxydation + 5 pour le vanadium.

Le dernier changement de poids observé sur la courbe thermopondérale (fig. 17) correspond à la sulfuration du dioxyde d'uranium en oxysulfure UOS.

### Etudes statiques

Les études statiques s'imposent du fait de l'imprécision de l'enregistrement en régime dynamique. Néanmoins, nous n'effectuerons pas d'expériences au dessus de 370°C car les phases qui apparaissent alors sont bien connues et ne correspondent plus à un composé U - V.

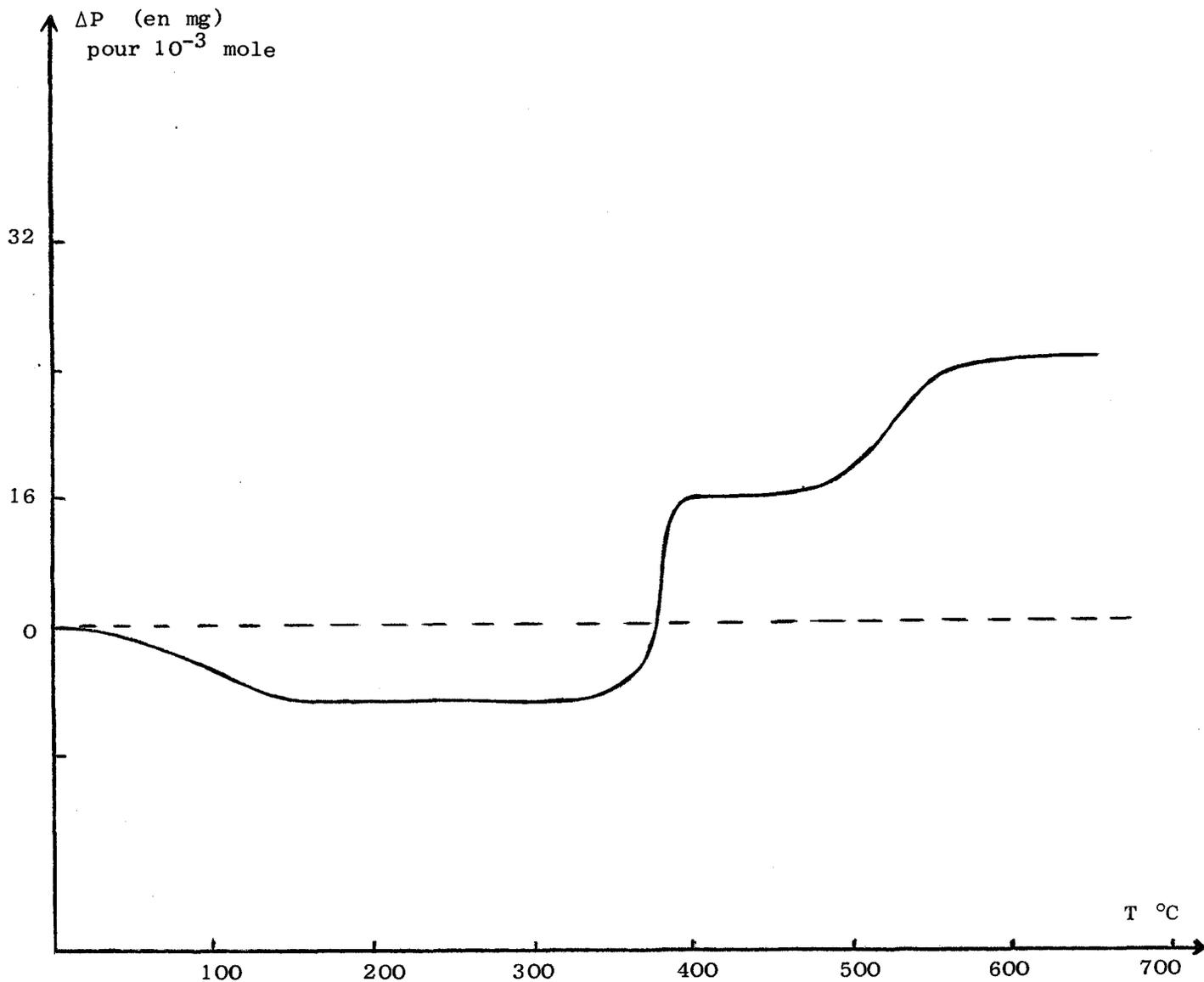
Les courbes de variations de poids en fonction du temps, tracées point par point, pour différentes températures, sont reproduites sur la figure (18). Pour des températures constantes, comprises entre 100 et 370°C, les courbes obtenues tendent asymptotiquement vers une perte de poids de 9 mg pour  $10^{-3}$  mole de  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$ .

La réaction reste lente même pour des températures légèrement inférieures à 370°C. Ceci confirme le caractère très incomplet de la réduction en régime dynamique et justifie l'absence de pic sur la courbe d'A.T.D.

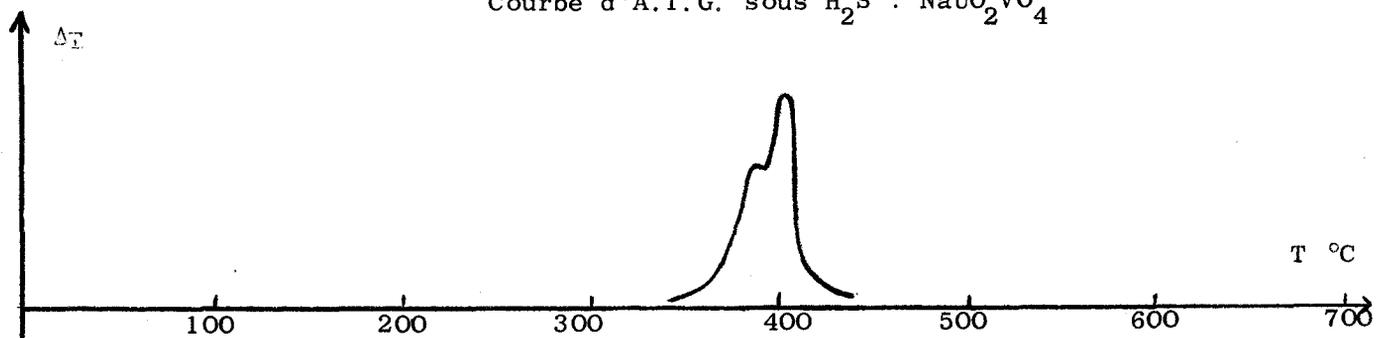
Aucune variation de poids des échantillons n'est décelable après lavage au sulfure de carbone dans un soxhlet. L'analyse chimique des spécimens traités au  $\text{CS}_2$  indique la présence au maximum de 0,1 atome de soufre par molécule. Ce soufre inexpugnable au sulfure de carbone peut être ôté par traitement de l'échantillon vers 320°C, sous vide dynamique. Le fait de constater que le lavage au  $\text{CS}_2$  peut laisser des traces de soufre a déjà été observé par certains Auteurs, notamment LEROY (36).

Le soufre présent dans l'échantillon masque une partie de la perte de poids. Néanmoins, il semble difficile d'obtenir le composé  $\text{NaUVO}_5$  stoechiométrique par action de  $\text{H}_2\text{S}$  sur  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$ .

Le comportement sous  $\text{H}_2$  et sous  $\text{H}_2\text{S}$  de la phase  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$ ,  $\text{UO}_3$  présente de fortes analogies avec celui du composé  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$ , aussi aborderons nous dès maintenant l'étude de la réduction de  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$ ,  $\text{UO}_3$ .



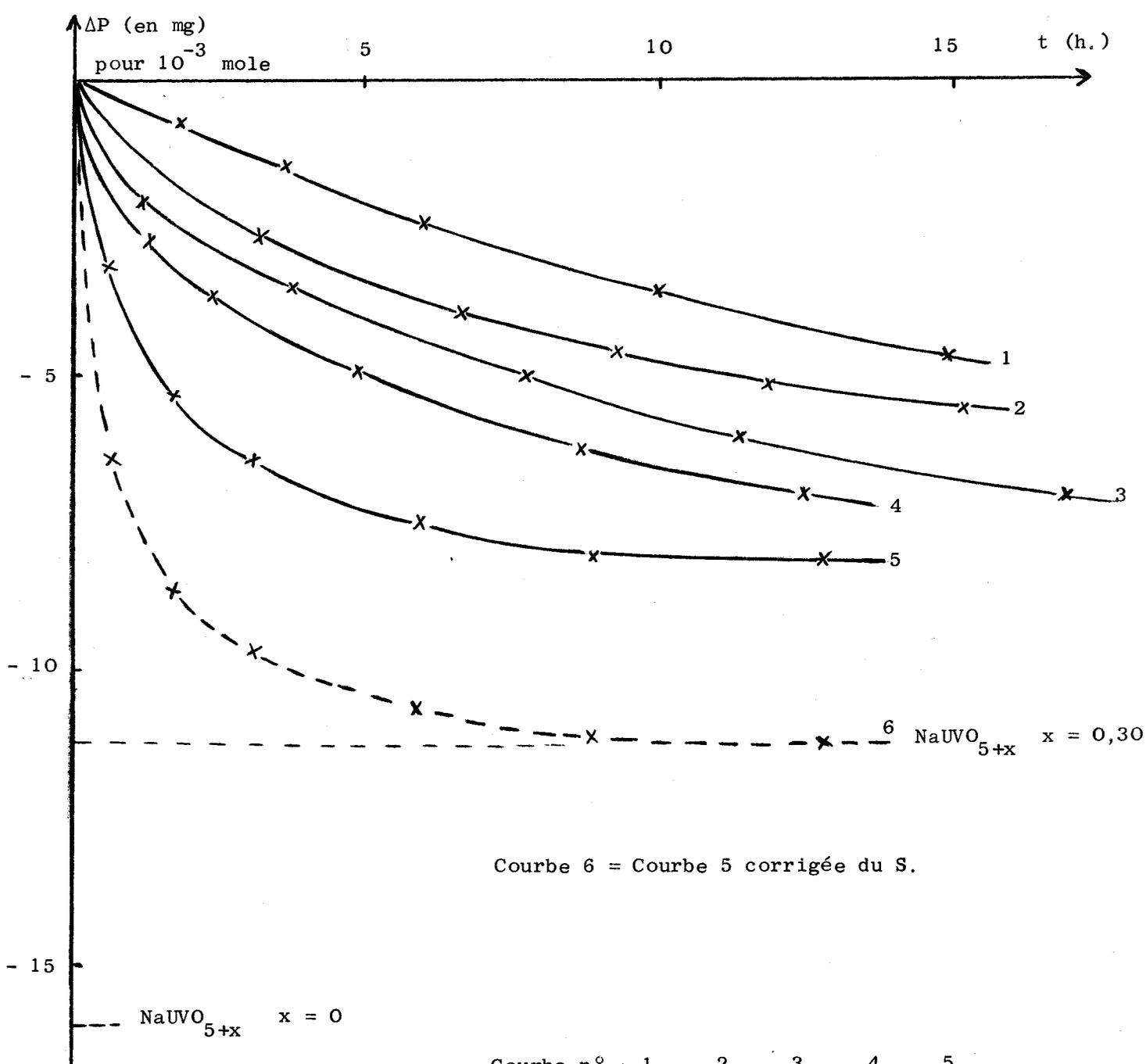
Courbe d'A.T.G. sous  $H_2S$  :  $NaUO_2VO_4$



Courbe d'A.T.D. sous  $H_2S$  :  $NaUO_2VO_4$

Figure N° 17





Courbe 6 = Courbe 5 corrigée du S.

Courbe n°	1	2	3	4	5
T °C	180	275	287	320	350

Figure n° 18

Action de  $\text{H}_2\text{S}$  sur  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$   
 Courbes en régime statique



## ETUDE DU COMPOSE $\text{NaUO}_2\text{VO}_4, \text{UO}_3$

### ACTION DE L'HYDROGENE

La courbe d'A.T.G (figure 19) tracée pour un programme de chauffe de  $80^\circ/\text{h}$ , a une allure générale semblable à celle de  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$ . La réduction débute en A vers  $400^\circ\text{C}$  et termine au delà de  $550^\circ\text{C}$ . En B, à  $500^\circ\text{C}$ , la courbe présente un changement de pente attribué à la présence d'un composé intermédiaire. La courbe d'A.T.D. est monotone, néanmoins, l'analyse radiocristallographique confirme l'hypothèse formulée à partir de la courbe de thermopesée.

#### 1 - Examen du produit final

L'examen radiocristallographique des échantillons, traités à  $550^\circ\text{C}$  permet d'identifier  $\text{UO}_2$  et  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Ce dernier apparaît très faiblement sur les spectres X du fait de son mauvais pouvoir diffractant et de sa teneur dans le mélange.

La perte de masse totale ne dépasse guère 2,60 atomes d'oxygène par molécule et elle est inférieure à la perte théorique de la réaction :



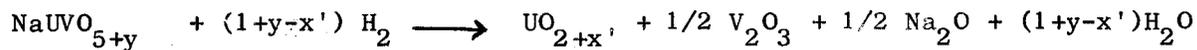
Cette observation s'explique car la température de réduction est beaucoup trop basse pour atteindre  $\text{UO}_2$  stoechiométrique. Les pertes observées conduisent à attribuer la formule  $\text{UO}_{2,20}$  au dioxyde d'uranium ce qui est conforme aux résultats des travaux antérieurs (2).

#### 2 - Examen du produit au palier B

Le spectre de diffraction X d'un échantillon prélevé aux environs de B sur la courbe thermopondérale révèle la présence des phases  $\text{NaUVO}_5$  et  $\text{UO}_2$ . Le point B n'est pas exactement situé aux deux tiers de la perte totale

de masse, ceci s'explique par la non stoechiométrie des phases  $UO_{2+x}$  et  $NaUO_{5+y}$ .

Le schéma de la réduction semble donc être :



### ACTION DE L'HYDROGENE SULFURE

La figure (20) reproduit la courbe obtenue sous  $H_2S$  avec un programme de  $150^\circ/h$ . Comme précédemment, l'action réductrice de  $H_2S$  est prépondérante à basse température.

Le premier gain de masse A - B est attribué à l'adsorption de soufre. Un cliché X confirme cette hypothèse.

Une perte de masse se manifeste à  $150^\circ C$  et conduit vers  $230^\circ C$  au palier D. Le spectre de diffraction X de l'échantillon prélevé en D révèle la présence de  $UO_{2+x}$  et de  $NaUVO_{5+y}$ . L'action de  $H_2S$  est à rapprocher de celle de l'hydrogène.

En conséquence, pas plus que l'hydrogène, l'hydrogène sulfuré ne conduit à la formation d'uranivanadates nouveaux par réduction de  $NaUO_2VO_4, UO_3$ .

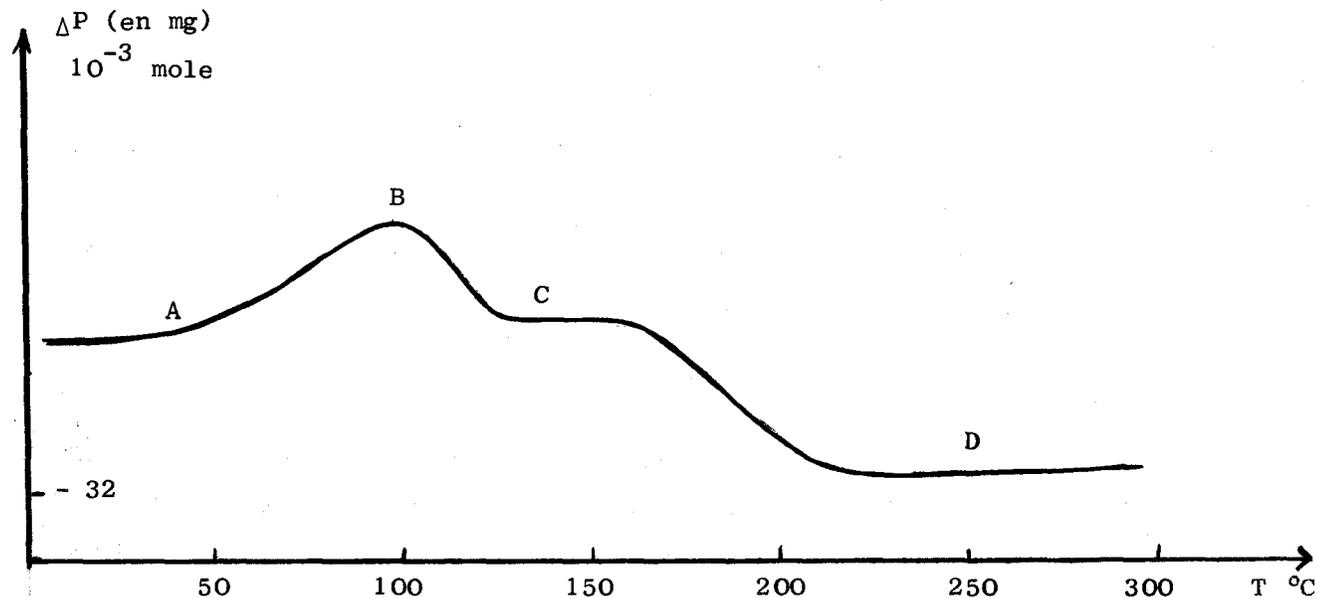


Figure N° 20  
Action de  $H_2S$  sur  $NaUO_2VO_4, UO_3$

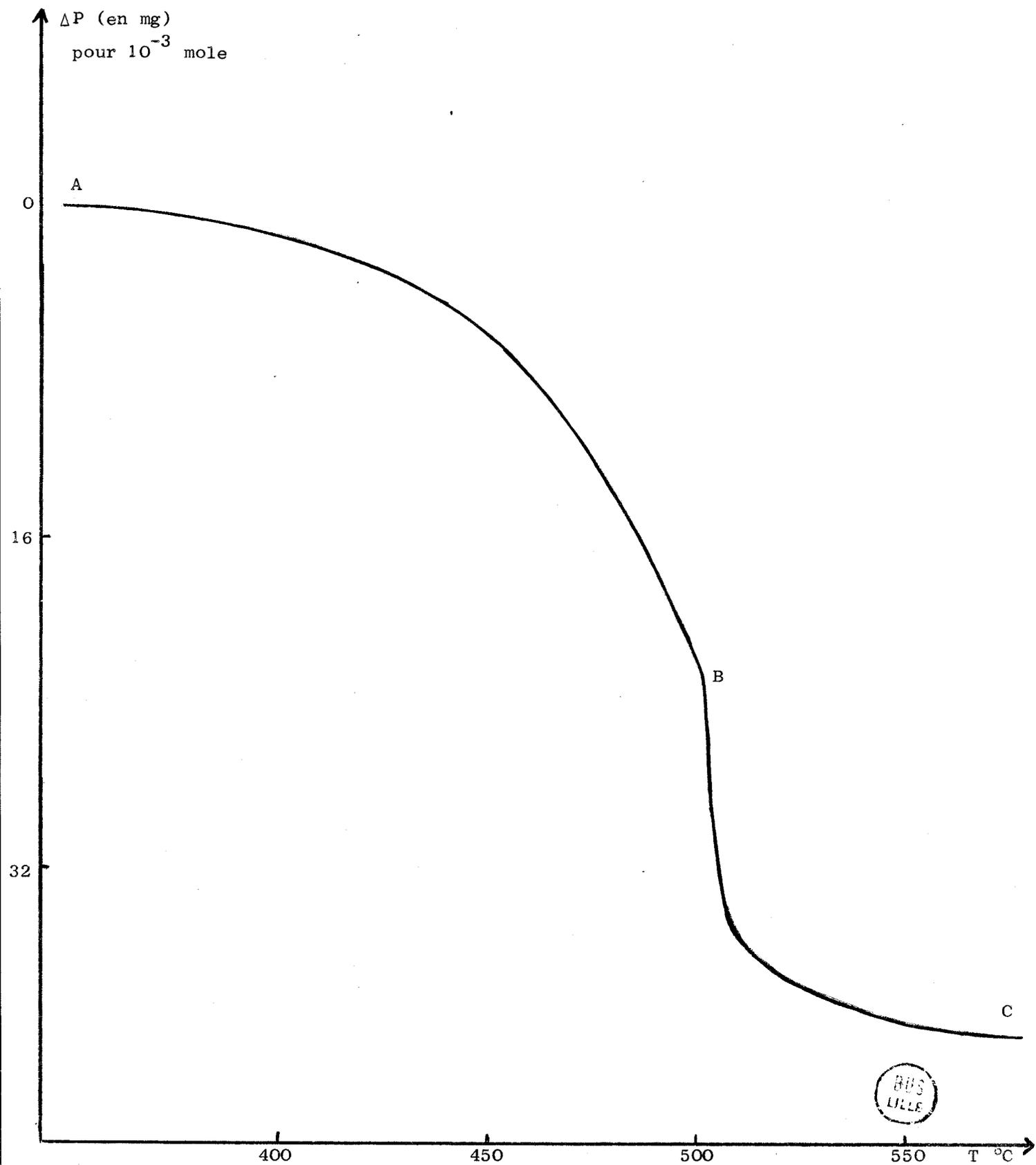


Figure n° 19

Courbe d'A.T.G. sous  $H_2$  :  $NaUO_2VO_4$ ,  $UO_3$

ETUDE DE LA PHASE NON STOECHIOMETRIQUE  $\text{Na}_x\text{V}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x = 0,75$ )

ACTION DE L'HYDROGENE

Le composé non stoechiométrique de formule générale  $\text{Na}_x\text{V}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_3$  avec  $0,70 \leq x \leq 0,80$  a été préparé pour la valeur  $x = 0,75$ . Cette grandeur a l'avantage d'être située au milieu du domaine de non stoechiométrie et de donner des valeurs simples et entières aux coefficients de la formule brute:  $\text{Na}_3\text{UV}_3\text{O}_{12}$ .

La courbe d'A.T.G., tracée pour un programme de chauffe de  $100^\circ/\text{h}$  (figure 21) montre que la réduction sous  $\text{H}_2$  passe également par un stade intermédiaire.

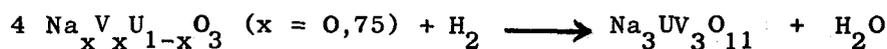
1 - Examen du produit final

L'analyse radiocristallographique de l'échantillon prélevé à  $650^\circ\text{C}$  révèle la présence des phases  $\text{UO}_{2+x}$  et  $\text{NaVO}_2$ .

2 - Examen du produit au palier B.

La réaction de réduction se traduit par une perte de masse correspondant à un atome d'oxygène par molécule entre  $300$  et  $490^\circ\text{C}$ . La courbe d'A.T.D. ne présente pas de pic dans ce domaine de température. Le cliché de diffraction X de l'échantillon prélevé en B est inédit. Il correspond à un composé nouveau auquel l'analyse chimique permet d'attribuer la formule  $\text{Na}_3\text{UV}_3\text{O}_{11}$ . Les données concernant le spectre de diffraction sont rassemblées dans le tableau (XI).

La réaction semble pouvoir se schématiser :



puis à  $525^\circ\text{C}$  :



ACTION DE L'HYDROGENE SULFURE

La courbe thermopondérale tracée pour un programme de chauffe de 150°/h met en évidence plusieurs étapes dans l'action de H<sub>2</sub>S (figure 22).

L'analyse radiocristallographique, effectuée sur l'échantillon prélevé au premier palier vers 160°C, indique qu'il s'agit de la phase Na<sub>3</sub>UV<sub>3</sub>O<sub>11</sub> rencontrée précédemment lors de la réduction partielle par l'hydrogène.

La seconde réaction débute vers 180°C et se termine à 400°C. Le spectre de diffraction des spécimens traités à cette température révèle la présence de UO<sub>2</sub> et de VS<sub>2</sub>ONa.

En résumé, le processus d'action de H<sub>2</sub>S est encore très comparable à celui de l'hydrogène. Dans un premier temps, il se forme Na<sub>3</sub>UV<sub>3</sub>O<sub>11</sub> qui est ensuite réduit avec formation de UO<sub>2</sub> et de VS<sub>2</sub>ONa sous H<sub>2</sub>S ou de UO<sub>2</sub> et NaVO<sub>2</sub> sous H<sub>2</sub>.

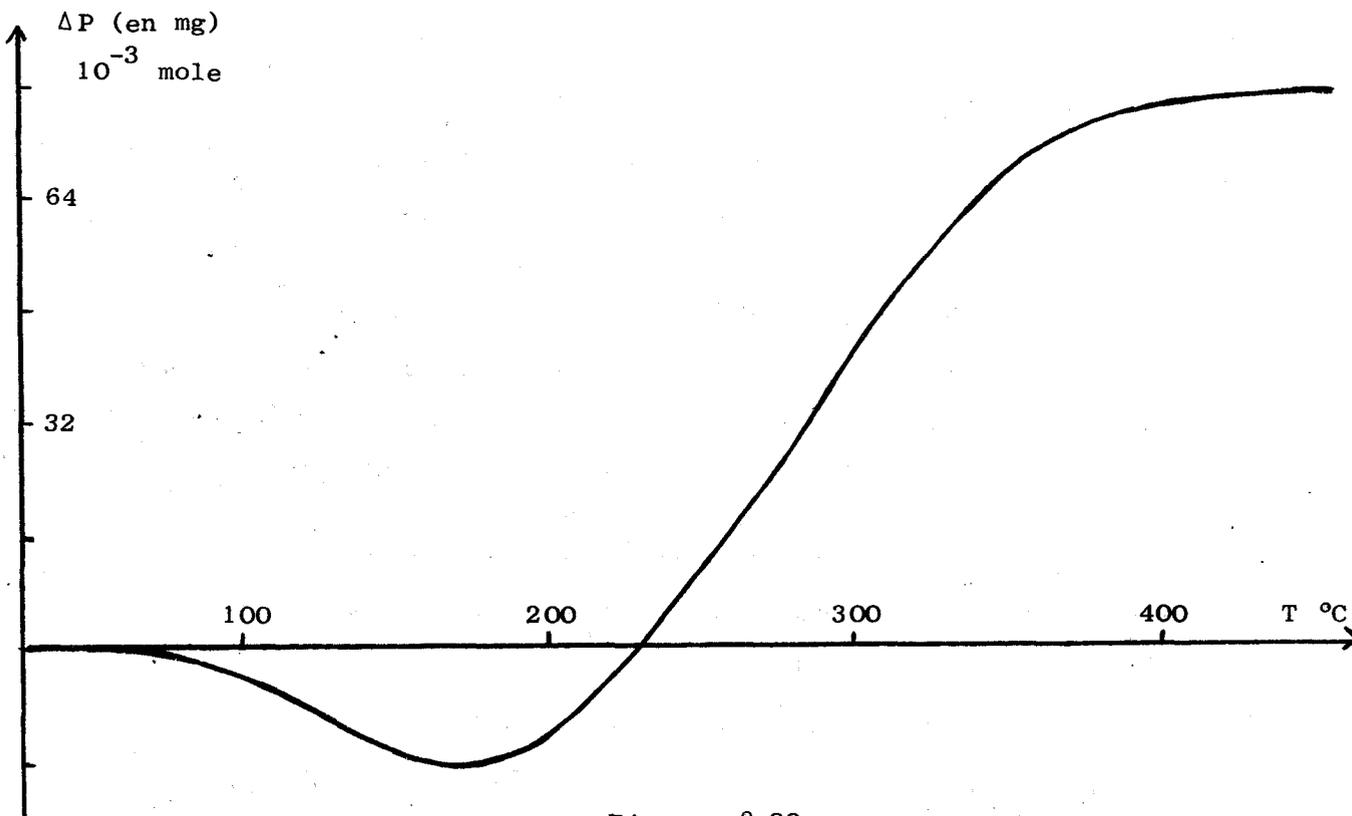


Figure n° 22

Courbe d'A.T.G. sous H<sub>2</sub>S : Na<sub>3</sub>UV<sub>3</sub>O<sub>12</sub>

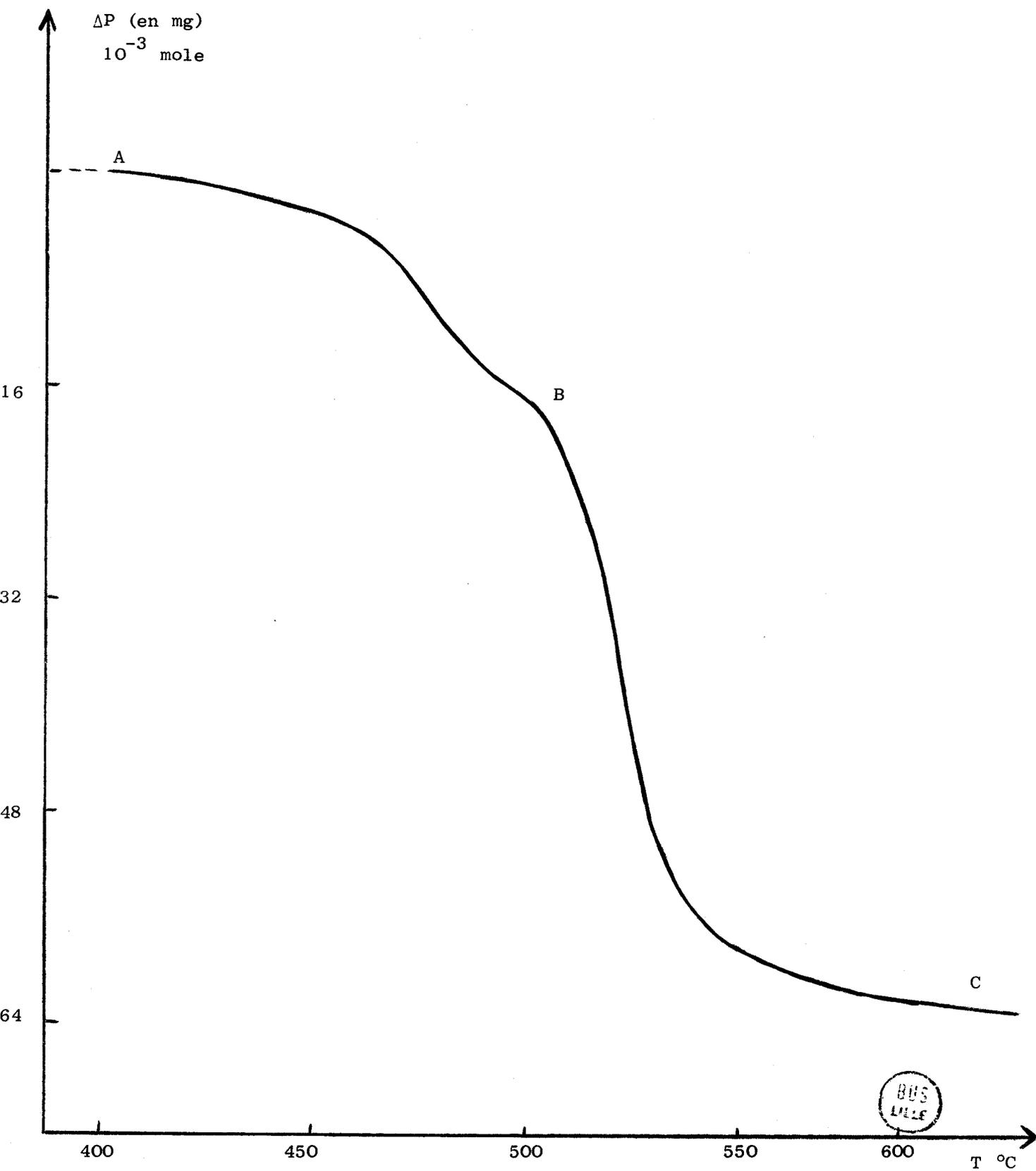


Figure n° 21

Courbe d'A.T.G. sous  $H_2$  :  $Na_3UV_3O_{12}$

ETUDE DE LA PHASE NON STOECHIMETRIQUE  $\text{Na}_x \text{V}_x \text{U}_{1-x} \text{O}_3$  ( $x = 0,875$ )

ACTION DE L'HYDROGENE

Cette seconde phase non stœchiométrique rencontrée dans le diagramme  $\text{NaVO}_3 - \text{UO}_3$ , répond à la formule générale  $\text{Na}_x \text{V}_x \text{U}_{1-x} \text{O}_3$  avec  $0,86 \leq x \leq 0,90$  à  $500^\circ\text{C}$ . Comme précédemment, dans le but d'obtenir une formule dont les coefficients sont des nombres entiers, la phase a été synthétisée pour la valeur  $x = 0,875$  soit une formule globale  $\text{Na}_7 \text{UV}_7 \text{O}_{24}$ .

La courbe thermopondérale de réduction sous  $\text{H}_2$  (figure 23) tracée pour un programme de chauffe de  $150^\circ/\text{h}$ , présente un palier intermédiaire B vers  $510^\circ\text{C}$ , palier d'ailleurs beaucoup mieux marqué que dans tous les cas précédents puisqu'il apparaît très nettement même avec une montée en température relativement rapide de  $200^\circ/\text{h}$ .

La réduction débute vers  $400^\circ\text{C}$  et peut être considérée comme terminée à  $650^\circ\text{C}$ . L'allure générale de la courbe de réduction présente une analogie frappante avec celle de  $\text{NaVO}_3$  (4).

1 - Examen du produit final

Le palier C situé après  $650^\circ\text{C}$  correspond à une perte de 8 atomes d'oxygène par molécule. L'analyse par diffraction X révèle alors la présence des phases  $\text{UO}_{2+x}$  et  $\text{NaVO}_2$ .

2 - Examen du produit au palier B

La perte de masse relative à ce palier correspond exactement à deux atomes d'oxygène par molécule. L'analyse radiocristallographique des échantillons indique qu'il s'agit d'un mélange de deux phases dont l'une est facilement identifiable :  $\text{Na}_3 \text{V}_3 \text{O}_8$ . Ce composé a été isolé par CIRIER (4) lors de la réduction de  $\text{NaVO}_3$  par l'hydrogène.

Cette perte de masse en B est inférieure à la variation théorique due à la réduction de tout le vanadium du composé en  $\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_8$ . Elle est en effet de deux atomes d'oxygène par molécule au lieu de 2,33 théoriquement. Il semble donc que la seconde phase non identifiée contienne encore du vanadium.

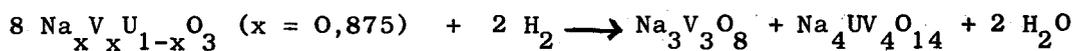
Nous avons tenté d'identifier cette phase par l'examen du système  $\text{UO}_3 - \text{NaVO}_3 - \text{UO}_2 - \text{NaVO}_2$ . Le palier B de la courbe thermopondérale est représenté par le point B sur le schéma (figure 24). L'une des deux phases du mélange B a été identifiée :  $\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_8$ , la seconde phase se situe obligatoirement sur la droite  $\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_8 - \text{B}$  et au delà du point ensemble B. La diffraction X montre qu'il ne peut s'agir du composé  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$ .

L'étude du système fait apparaître que tous les composés obtenus par réduction des phases supérieures se situent sur la droite  $\text{UO}_2 - \text{NaVO}_3$ . Il semble donc logique de penser que le composé inédit se situe à l'intersection des droites  $\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_8 - \text{B}$  et  $\text{UO}_2 - \text{NaVO}_3$ , soit une composition  $\text{Na}_4\text{UV}_4\text{O}_{14}$ .

Nous avons tenté la synthèse directe de cette phase à partir de  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$  et  $\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_8$  en proportions stoechiométriques. Les mélanges, en tubes de silice scellés sous vide sont portés à 600°C pendant plusieurs jours. Le spectre de diffraction X du composé obtenu s'identifie parfaitement à celui de la seconde phase présente dans le mélange de composition B.

Les valeurs relatives au spectre de diffraction de  $\text{Na}_4\text{UV}_4\text{O}_{14}$  sont rassemblés dans le tableau (XII).

La réduction semble donc se dérouler suivant le processus :



puis à 550°C



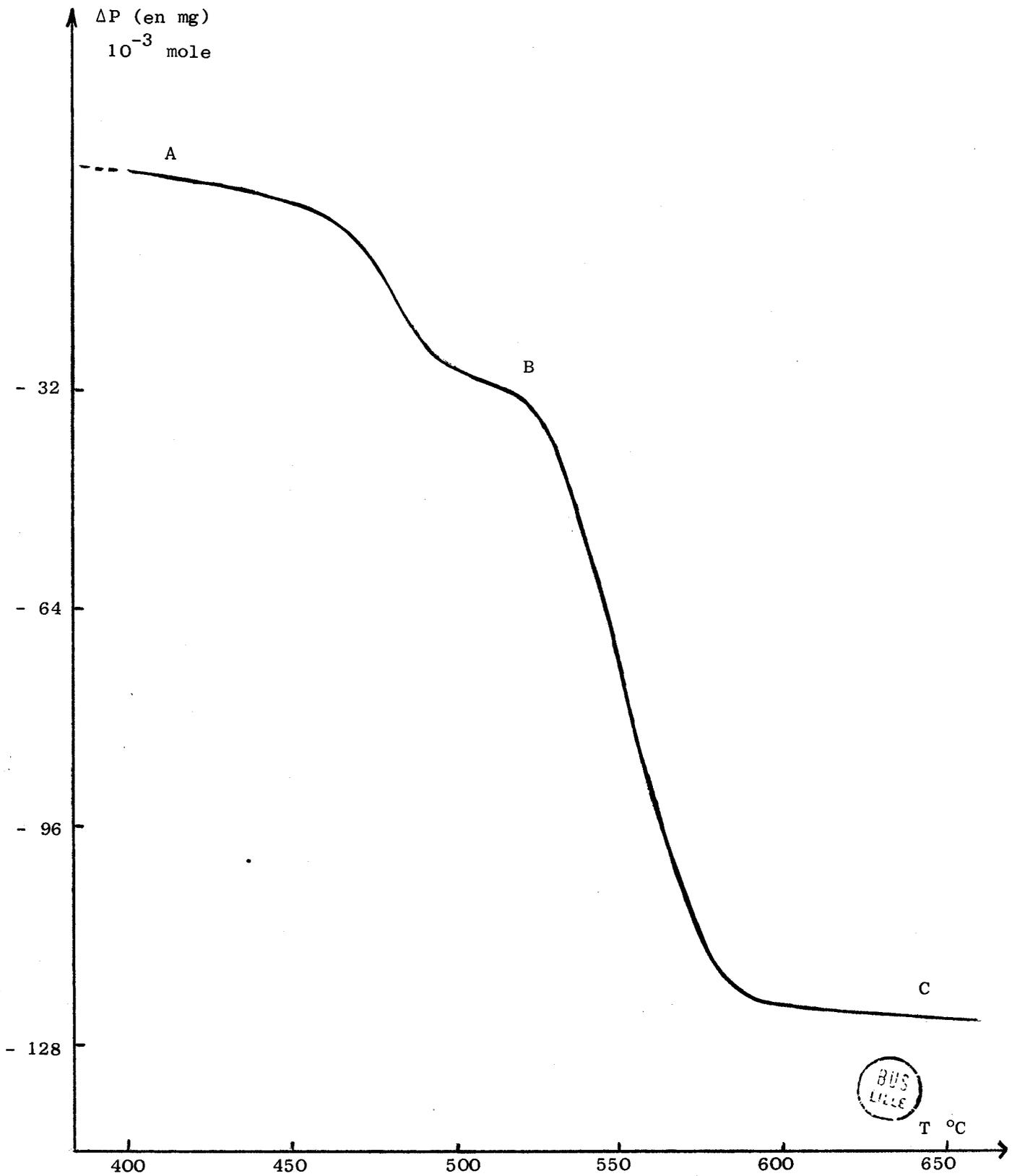
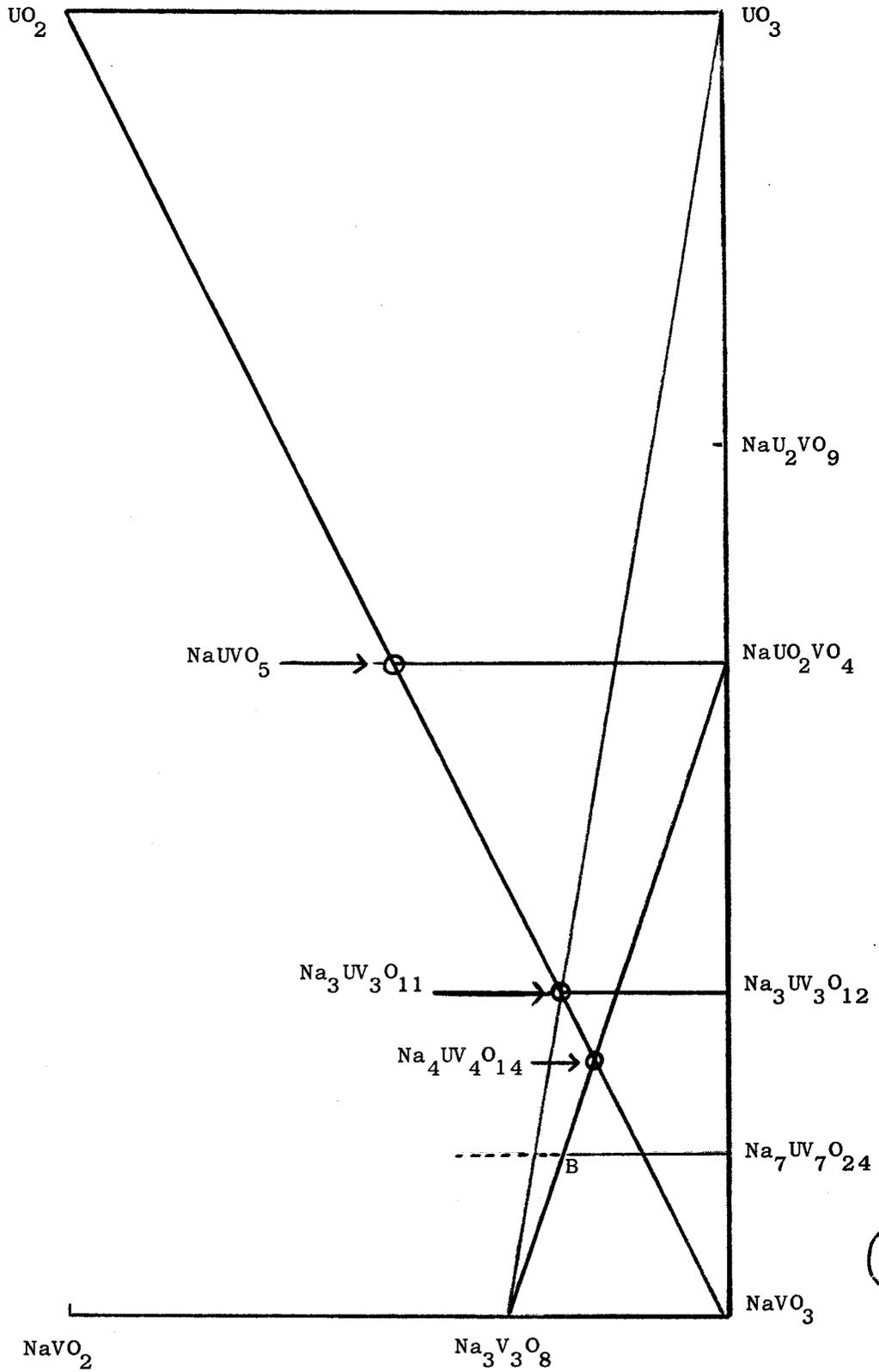


Figure n° 23

Courbe d'A.T.G. sous  $\text{H}_2$  :  $\text{Na}_7\text{UV}_7\text{O}_{24}$



Figure N° 24  
 Système  $\text{UO}_3 - \text{NaVO}_3 - \text{UO}_2 - \text{NaVO}_2$



ACTION DE L'HYDROGENE SULFURE

La courbe de réduction tracée pour un programme de 150°/h est représentée sur la figure (25).

L'examen radiocristallographique des produits au palier final situé vers 520°C confirme la présence des phases UOS et  $VS_2ONa$ .

Le palier B intermédiaire, situé vers 280°C, correspond à la réduction de la phase  $Na V U_x O_{1-x}$  ( $x = 0,875$ ) en  $UO_{2+x}$  et  $NaVO_3$  qui se sulfure immédiatement à cette température.

Les résultats sont conformes aux observations effectuées sur les précédentes phases sous atmosphère d'hydrogène sulfuré.

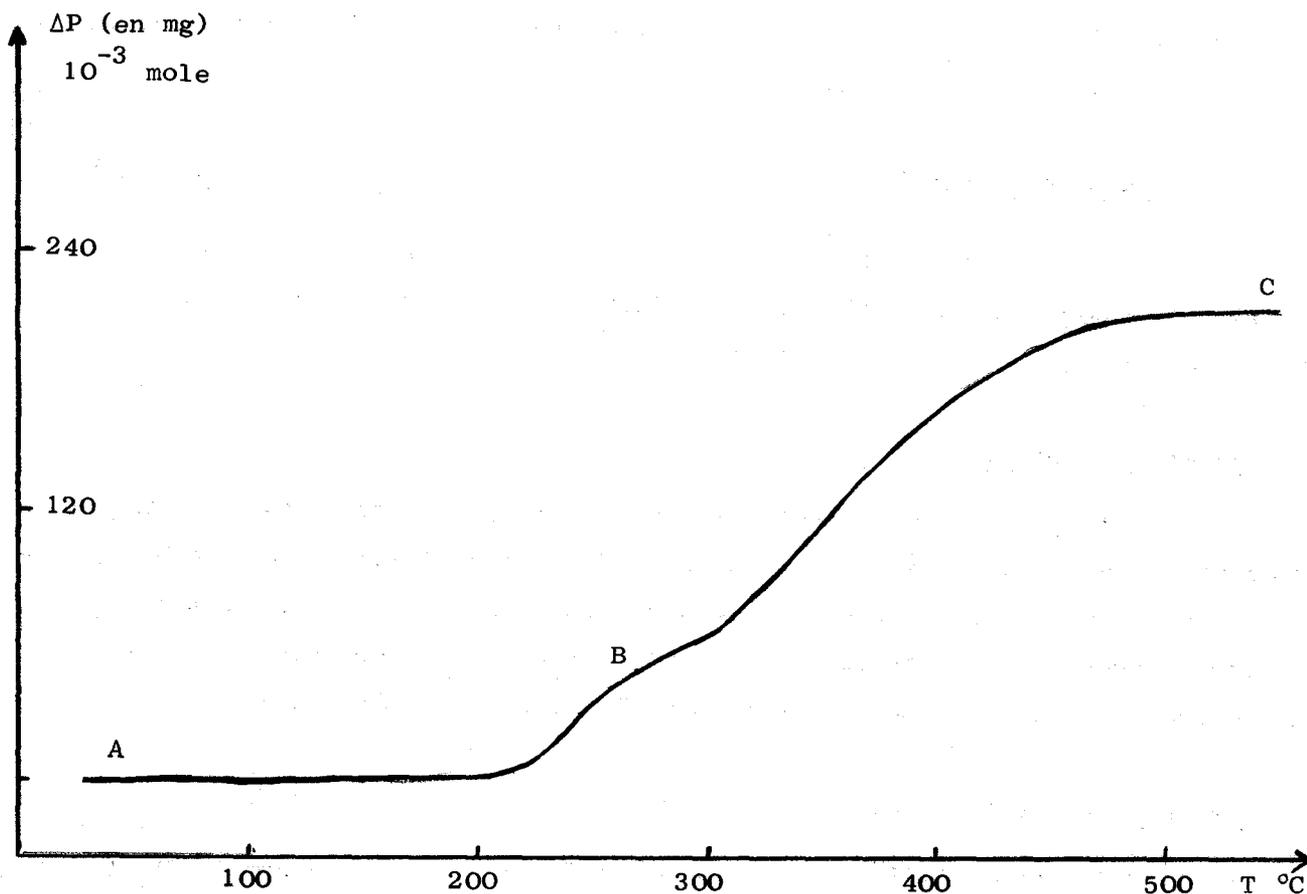


Figure N° 25

Courbe d'A.T.G. sous  $H_2S$  :  $Na_7UV_7O_{24}$

## ETUDE DU COMPOSE $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$

### ACTION DE L'HYDROGENE

La figure (26) représente la courbe de thermopésée obtenue, sous hydrogène, avec un programme linéaire de montée en température de  $85^\circ/\text{h}$ .

L'examen de la courbe thermopondérale montre que la réaction débute vers  $350^\circ\text{C}$  et se termine à  $600^\circ\text{C}$  environ. La courbe d'A.T.D. présente deux phénomènes, le premier pic a b c est attribué au passage B C sur la courbe d'A.T.G. ; le second pic à la transformation marquée par la perte de poids C D sur la courbe d'A.T.G.

#### 1.- Examen du produit final

La perte de masse observée sur la courbe thermopondérale et les analyses chimiques et radiocristallographiques militent en faveur de la formation des oxydes  $\text{UO}_2 - \text{V}_2\text{O}_3$  et  $\text{Na}_2\text{O}$  au palier D.

#### 2 - Examen du produit au palier B

La perte de masse, enregistrée au palier B, correspond exactement au départ d'un atome d'oxygène par molécule du composé initial. L'analyse radiocristallographique révèle l'existence d'une phase inédite. Le dosage chimique permet de lui attribuer la formule  $\text{NaUV}_3\text{O}_{10}$ . Les données relatives au spectre D.S. de ce composé sont rassemblées dans le tableau (XIII).

#### 3 - Examen du produit au palier C.

Dès la température d'obtention de la phase  $\text{NaUV}_3\text{O}_{10}$ , celle-ci perd de l'oxygène pour aboutir en C vers  $530^\circ\text{C}$  au composé de formule globale  $\text{NaUV}_3\text{O}_8$ . L'analyse confirme ces résultats.

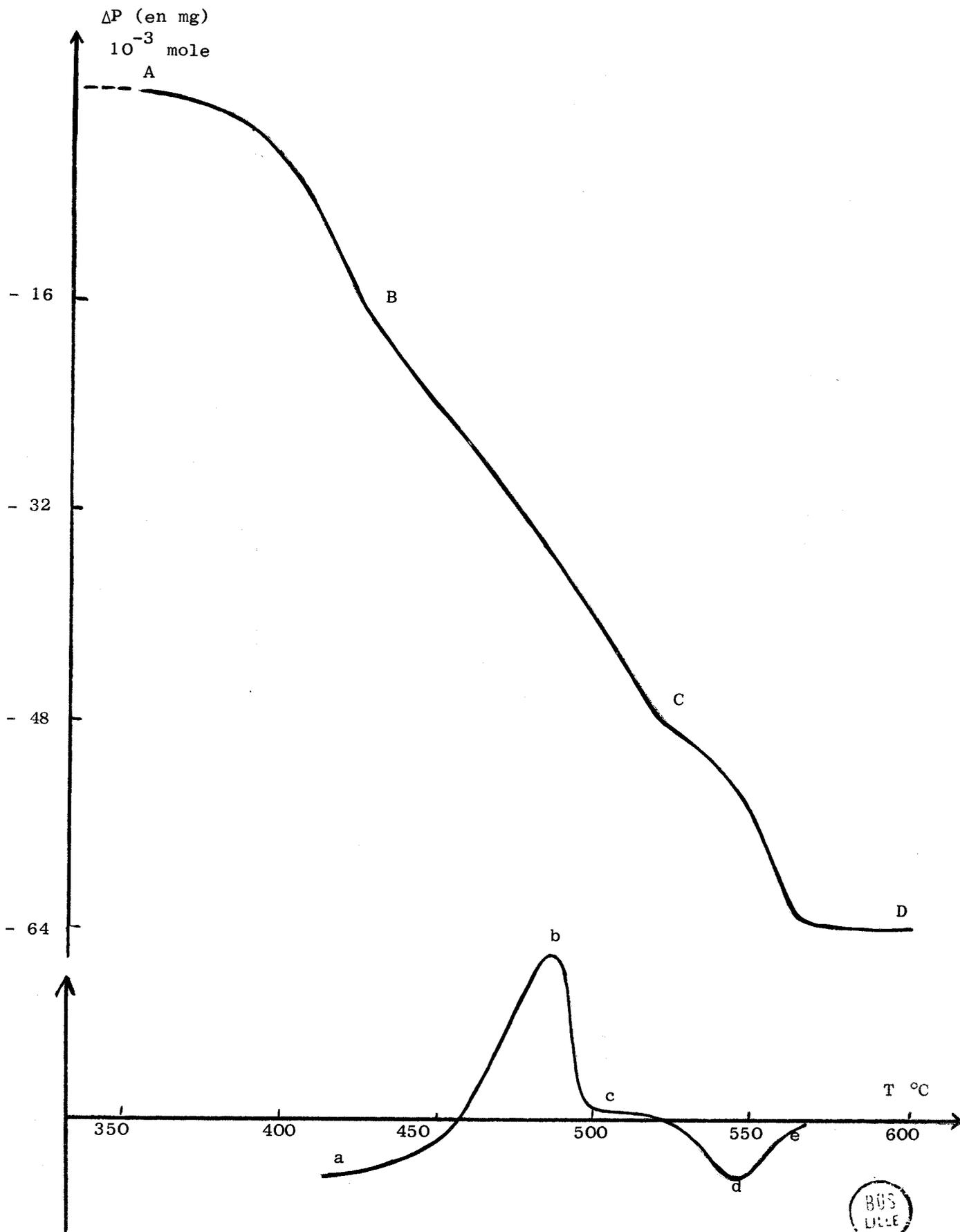


Figure n° 26

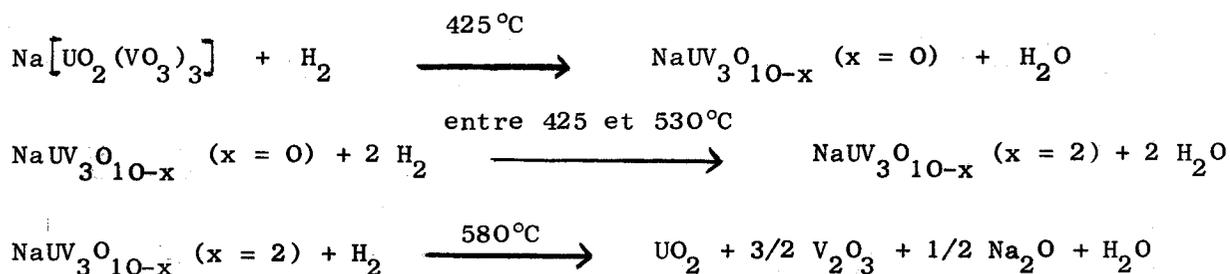
Courbes d'A.T.G. et d'A.T.D. sous  $\text{H}_2$  :  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$



La perte est continue et le départ d'oxygène ne semble pas bouleverser le réseau cristallin. En effet, l'examen des clichés X montre que seules les raies de diffraction les plus faibles disparaissent entre B et C. Les bandes les plus fortes et caractéristiques de la phase  $\text{NaUV}_3\text{O}_{10}$  sont présentes dans les spectres jusqu'à la température de  $540^\circ\text{C}$  où il y a destruction en oxydes  $\text{UO}_{2+x} - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  comme nous l'avons montré précédemment.

Il semble donc que la phase  $\text{NaUV}_3\text{O}_{10-x}$ , non stoechiométrique, possède un domaine d'existence assez grand avec x compris entre 0 et 2.

La réduction de la phase  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$  semble donc s'effectuer en trois étapes.



#### ACTION DE L'HYDROGENE SULFURE

La figure (27) représente la courbe de réduction de  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$  sous  $\text{H}_2\text{S}$ .

Après un gain de poids important à basse température, la courbe présente un palier B situé vers  $180^\circ\text{C}$ . Cette étape se traduit sur la courbe d'A.T.D. par un pic endothermique enregistré à  $85^\circ\text{C}$ .

L'analyse radiocristallographique révèle la présence de la phase  $\text{NaUV}_3\text{O}_{10-x}$  à ce palier B. La perte d'oxygène est masquée par la présence de soufre dans le composé.

Le passage B C, observé sur la courbe d'A.T.G., correspond au départ d'oxygène du réseau de la phase  $\text{NaUV}_3\text{O}_{10-x}$  suivant le processus décrit lors de la réduction sous hydrogène.

Une étude en statique, à température constante, va nous permettre de vérifier cette hypothèse et de préciser les réactions. Les courbes  $\Delta P$  en fonction du temps sont tracées point par point à différentes températures.

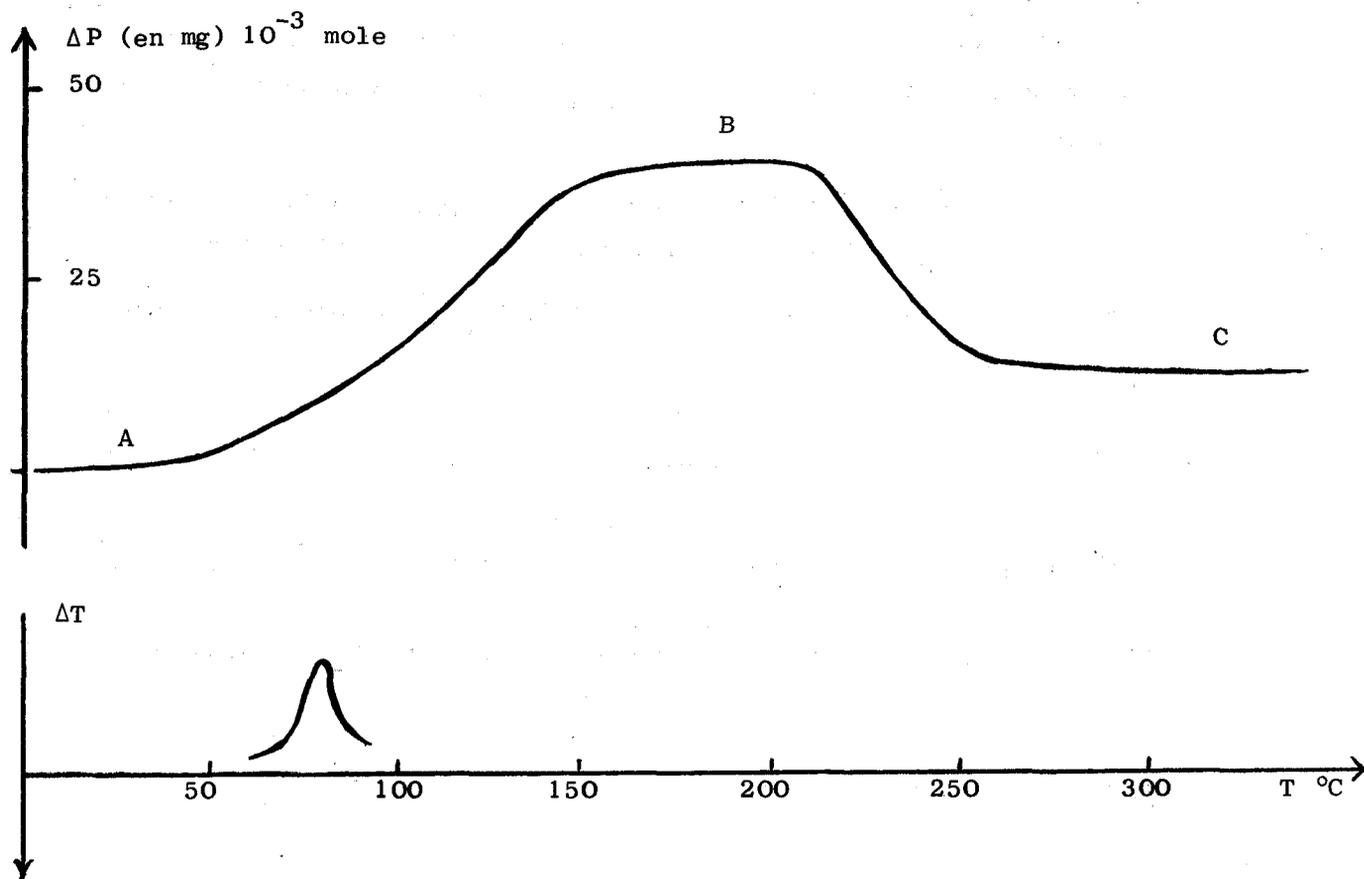


Figure N° 27

Courbes d'A.T.G. et d'A.T.D. sous  $\text{H}_2\text{S}$  :  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$

#### Etude en statique au palier C

L'ensemble des courbes représentant la variation de masse en fonction du temps, pour différentes températures est reproduit sur la figure (28, a).

Pour des températures comprises entre 230 et 340 $^{\circ}\text{C}$ , toutes les courbes tendent asymptotiquement vers la valeur limite : - 32 mg, ce qui correspond au départ de deux atomes d'oxygène par molécule de composé initial. Le lavage des échantillons au  $\text{CS}_2$  dans un soxhlet n'entraîne aucune variation de poids. Néanmoins l'analyse chimique des specimens ainsi traités,

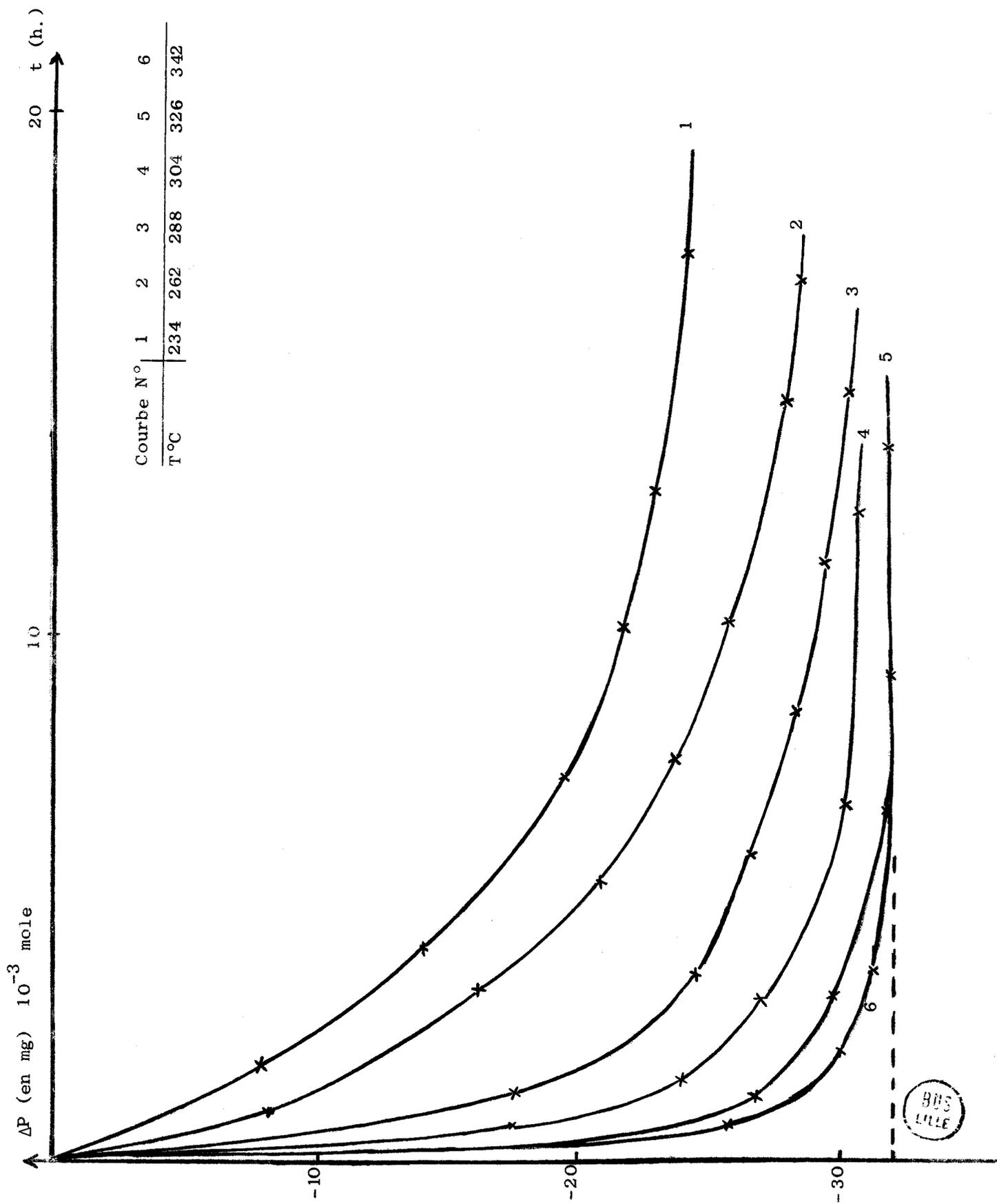


Figure N° 28, a

Courbes sous H<sub>2</sub>S en régime statique : Na[UO<sub>2</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]



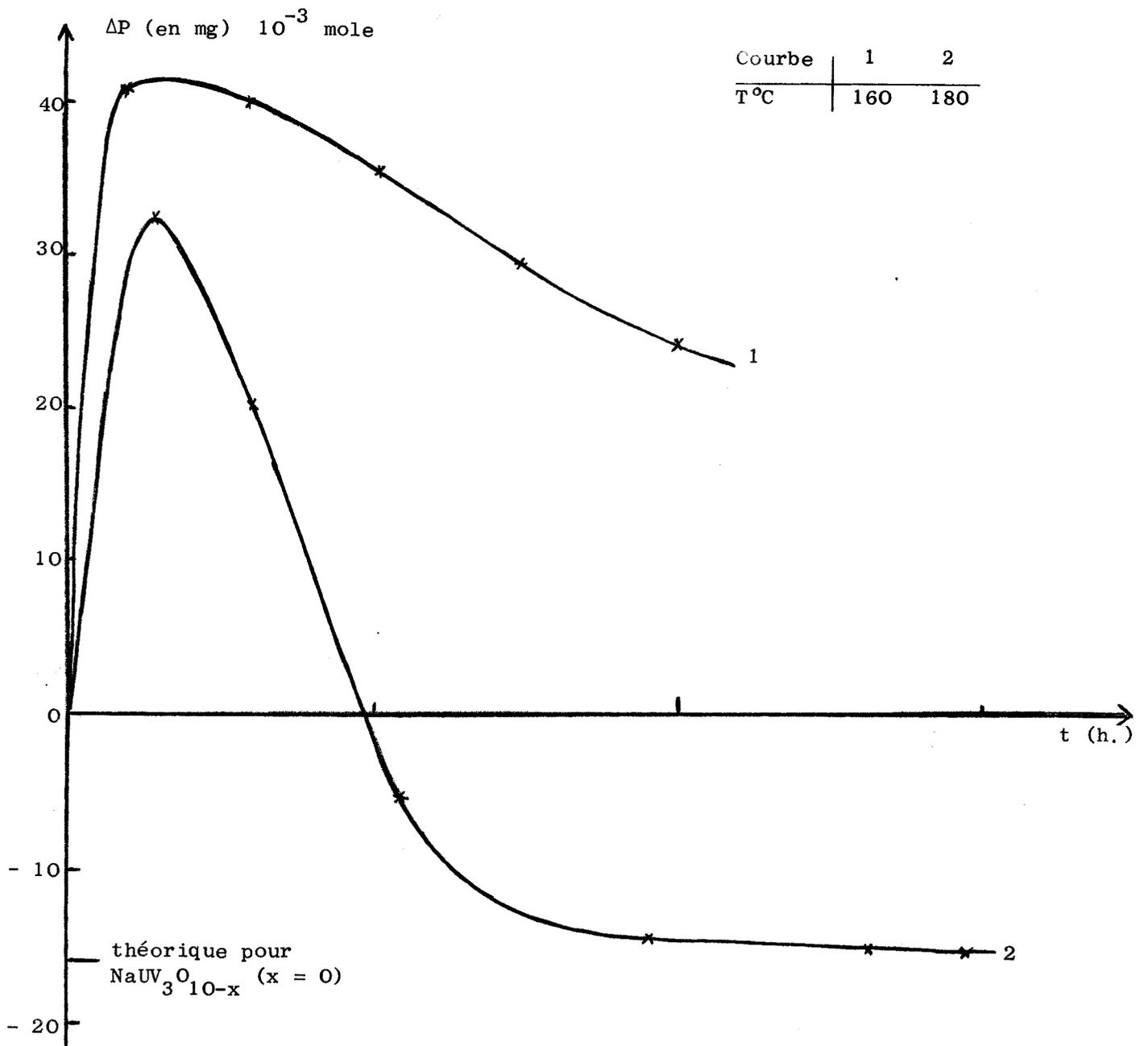


Figure N° 28, b  
 Courbes en régime statique sous  $\text{H}_2\text{S}$  :  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$



révèle la présence de soufre en quantité importante, de l'ordre de 0,5 atome de S par molécule. Un traitement sous vide dynamique à 320°C pendant plusieurs heures modifie considérablement la teneur en soufre des échantillons (0,05 atome de S par molécule). Ces différentes opérations n'entraînent pas de modification dans le spectre de diffraction du composé. Il s'agit donc de soufre adsorbé, inexpugnable au CS<sub>2</sub>. Rappelons que ce phénomène a déjà été observé lors de la formation de NaUVO<sub>5</sub>, par action de H<sub>2</sub>S sur NaUO<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>.

Compte tenu du soufre présent dans le produit correspondant au palier C, il semble que la réduction de Na[UO<sub>2</sub>(VO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>] par H<sub>2</sub>S conduise à la phase NaUV<sub>3</sub>O<sub>10-x</sub> avec la valeur de x = 2.

#### Etude au palier B

L'étude en régime statique à des températures constantes situées dans le domaine du palier B explique l'allure de la courbe obtenue en dynamique et confirme l'interprétation que nous en avons donnée.

L'isotherme tracée à 160°C (figure 28 b) indique un gain de poids initial important. Ce gain diminue en fonction du temps, néanmoins il demeure encore égal à 30 g par mole après huit heures d'expérience. Le lavage de l'échantillon au CS<sub>2</sub> dans un soxhlet conduit à une perte de 42 g de S par mole, ce qui confirme la présence de soufre faiblement adsorbé sur le spécimen dans ce domaine de température.

L'isotherme relatif à la température de 180°C (figure 28, b) est d'allure identique, mais le phénomène de désorption est évidemment plus rapide car la température est supérieure à celle de l'expérience précédente. L'analyse du soufre dans le produit traité à 180°C pendant 15 heures conduit à attribuer la valeur x = 0 à la phase NaUV<sub>3</sub>O<sub>10-x</sub>.

ETUDE DU COMPLEXE URANIVANADIQUE  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 \cdot 7\text{V}_2\text{O}_5$  OU  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$

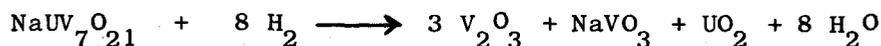
ACTION DE L'HYDROGENE

La courbe thermopondérale, tracée pour un programme de chauffe de 80°/h, ne permet pas de déceler d'étapes intermédiaires au cours de la réduction (figure 29)

La transformation débute à la température relativement peu élevée de 250°C, mais se termine vers 600°C. La cinétique de la réaction est lente ce qui peut expliquer l'absence de pic sur la courbe d'A.T.D. La vitesse de la réaction passe par un maximum vers 425°C. La courbe présente une parfaite symétrie par rapport à ce point et correspond à une sigmoïde parfaite.

La perte de masse est de 8 atomes d'oxygène par molécule de  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$ . Les spectres des échantillons finals révèlent la présence des raies de  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NaVO}_2$  et faiblement celles de  $\text{UO}_2$  en raison de sa teneur peu élevée dans le mélange. La présence de  $\text{NaVO}_2$  peut s'expliquer par la recombinaison, vu la lenteur du programme de chauffe, de  $\text{Na}_2\text{O}$  avec  $\text{V}_2\text{O}_3$  en excès.

Le schéma réactionnel semble donc :



L'analyse radiocristallographique d'échantillons partiellement réduits confirme la seule présence des phases signalées ci-dessus.

ACTION DE L'HYDROGENE SULFURE

La courbe thermopondérale tracée avec un programme de 150°/h est reproduite sur la figure (30).

La réaction se traduit dès la température ambiante par un gain de masse qui s'accroît jusqu'en B situé à 140°C. Dès cette température, le gain de masse diminue puis la courbe présente un palier C qui s'étend dans un très large domaine : de 200 à 550°C.

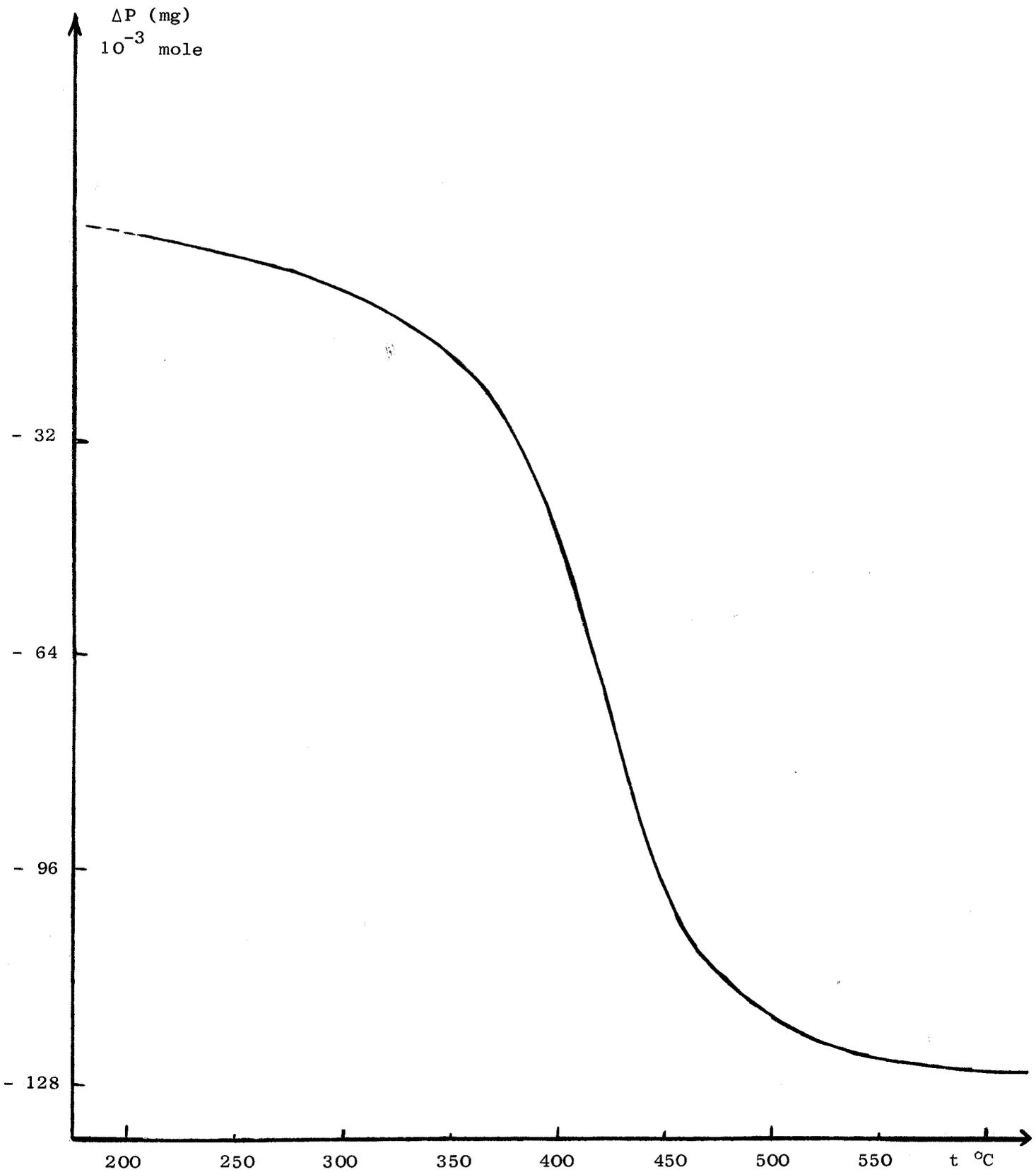


Figure N° 29  
Courbe d'A.T.G. sous  $\text{H}_2$  :  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$



Une augmentation de poids progressive est observable entre 550 et 900°C, sans atteindre de palier. Des études statiques, effectuées à des températures situées aux divers points signalés précédemment permettent d'interpréter les réactions successives.

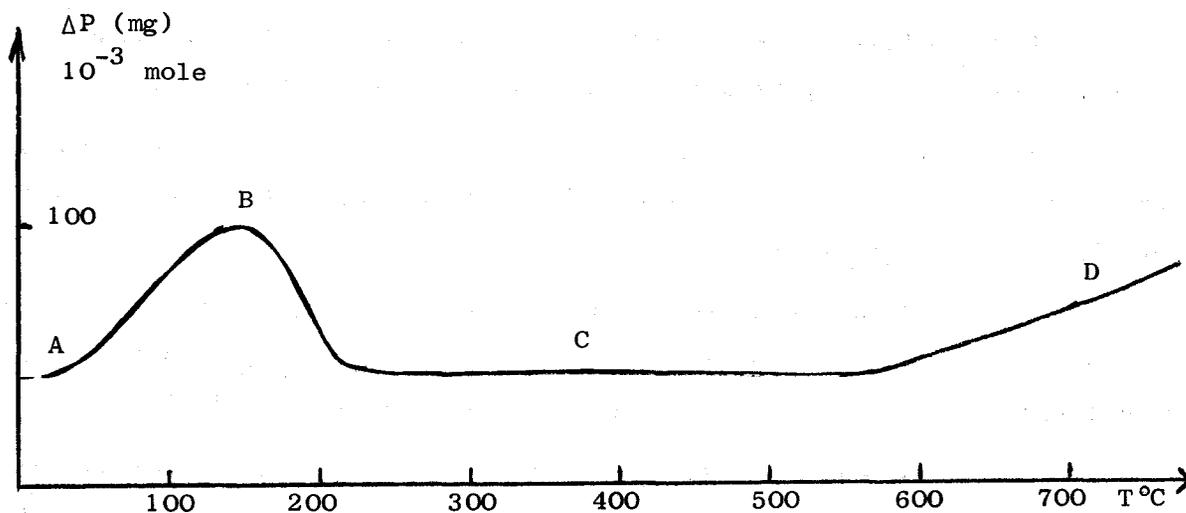


Figure N° 30

Courbe d'A.T.G. sous  $\text{H}_2\text{S}$  :  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$

#### Examen au voisinage du point B

La figure (31) rassemble le faisceau de courbes indiquant les variations de  $\Delta P$  en fonction du temps pour différentes températures constantes.

Le gain de poids observé sur les courbes statiques passe par un maximum pour la courbe tracée à température de 121°C ce qui correspond parfaitement au phénomène observé sur la courbe dynamique. Les analyses chimique et cristallographique montrent qu'il s'agit simplement d'un dépôt de soufre sur l'échantillon. Le soufre peut d'ailleurs être facilement éliminé, d'une manière quasi totale, par un simple lavage au  $\text{CS}_2$  dans un soxhlet.

Examen au palier C.

L'analyse radiocristallographique effectuée sur des échantillons prélevés au palier C sur la courbe dynamique montre l'existence de nombreux composés. Suivant la température (entre 200 et 550°C) et le temps d'expérience, différentes phases ont été mises en évidence par diffraction X :  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$ ,  $\text{VS}_4$ ,  $\text{UO}_2$  ;  $\text{V}_3\text{S}_5$  et  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Il est par contre impossible de savoir s'il se forme  $\text{Na}_2\text{O}$  ou  $\text{Na}_2\text{S}$ .

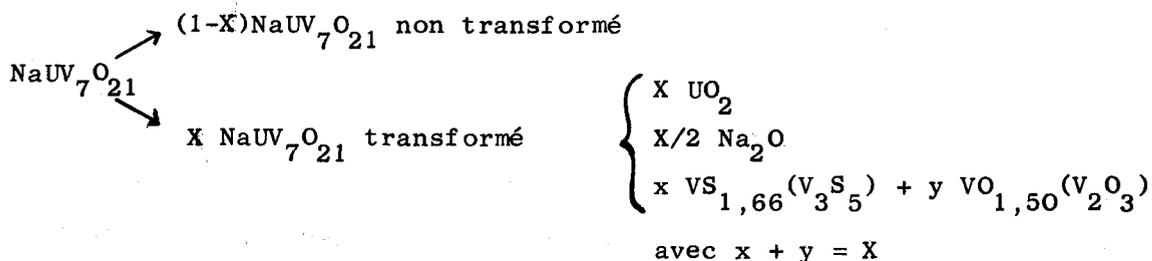
Les isothermes  $\Delta P$  en fonction du temps ont été tracées dans différents domaines de température afin de tenter d'élucider le problème.

Les échantillons finals prélevés après traitement sous  $\text{H}_2\text{S}$  à des températures comprises entre 200 et 280°C sont essentiellement composés de  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$  -  $\text{UO}_2$  -  $\text{V}_2\text{O}_3$  et  $\text{VS}_4$ .

Pour les spécimens traités à températures supérieures à 300°C, on note cette fois la présence de  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$  -  $\text{UO}_2$  -  $\text{V}_2\text{O}_3$  -  $\text{V}_3\text{S}_5$ . L'apparition du sulfure  $\text{V}_3\text{S}_5$  s'explique par la décomposition de  $\text{VS}_4$  dès 310°C (37).

La coexistence d'oxyde  $\text{V}_2\text{O}_3$  et de sulfure de vanadium semble assez anormale, cependant, l'analyse radiocristallographique et les bilans soufre et vanadium obtenus par dosage chimique attestent leurs présences simultanées.

Convenons d'appeler X le taux de conversion, le schéma réactionnel peut être représenté de la manière suivante :



x est déterminé directement par dosage du soufre. Le tracé des isothermes entraîne évidemment la connaissance de  $\Delta P$ . De ces grandeurs, il est possible de tirer X, donc de déterminer par le calcul la composition du mélange dans chaque cas.

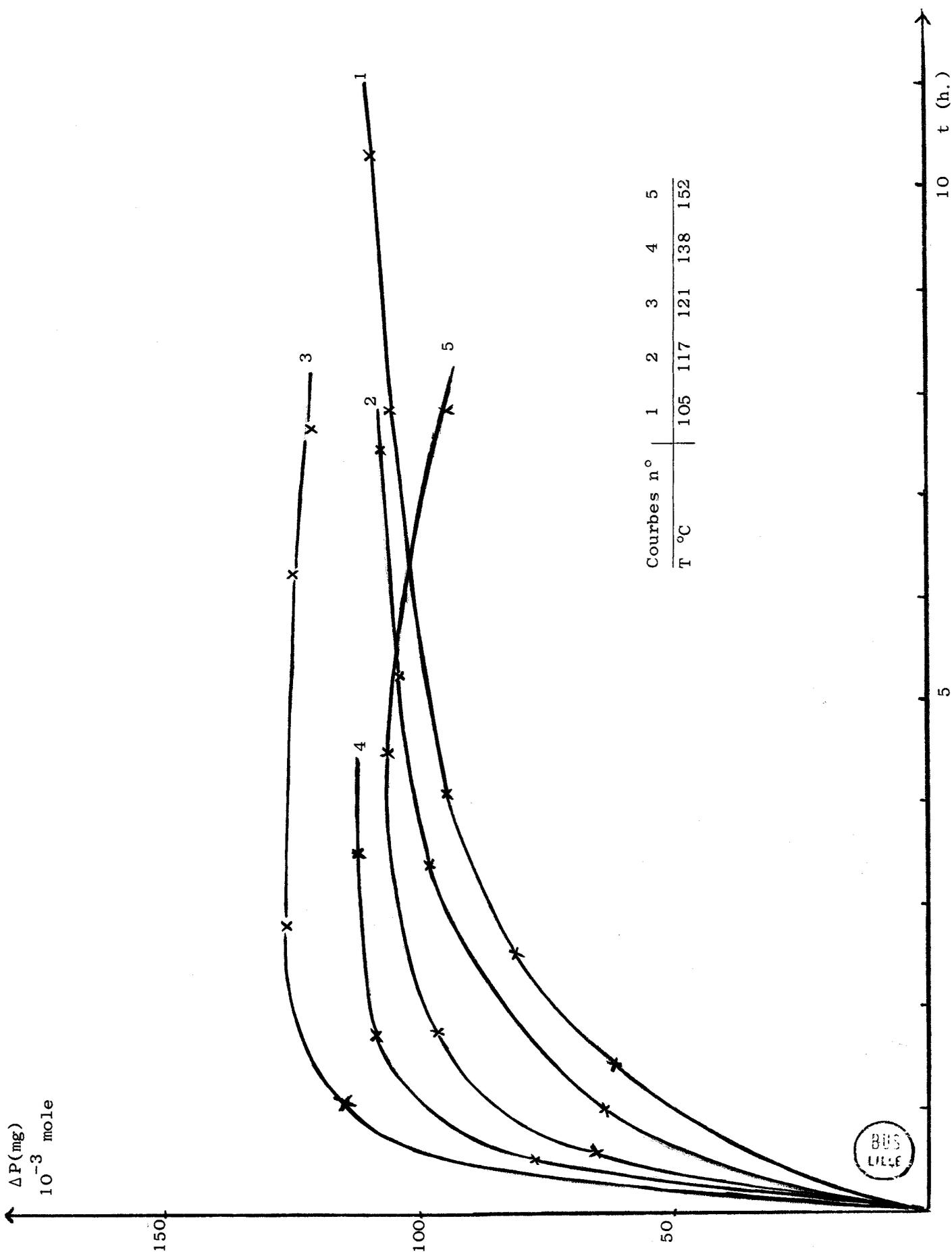


Figure N° 31

Action de  $H_2S$  sur  $NaUV_7O_{21}$   
 Courbes en régime statique



La formule donnant X en fonction de n (n = nombre d'atomes de soufre par molécule de  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$  traitée sous  $\text{H}_2\text{S}$ ) et de  $\Delta P$  est exprimée par l'équation suivante :

$$- 16 X + \frac{3 n}{5} \cdot 13,3 - 16 \left[ 7 X - \frac{3 n}{5} \right] = \Delta P$$

La résolution de cette équation conduit à la formule :

$$X = 0,137 n - \frac{\Delta P}{128}$$

n = nombre d'atomes de soufre, déterminé par dosage, pour une molécule de  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$  traitée sous  $\text{H}_2\text{S}$  puis lavée au sulfure de carbone dans un soxhlet et séchée sous vide.

Le tableau (5) rassemble les valeurs de  $\Delta P = f(t)$  pour les différentes isothermes, et le tableau (6) les valeurs du taux de conversion, calculé suivant la méthode décrite précédemment.

Les résultats bruts obtenus sont très hétérogènes, par contre les valeurs du taux de conversion sont cohérentes.

Deux conclusions semblent se dégager :

- le temps semble peu influent sur le taux de conversion de  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$ , par contre il favorise la sulfuration des oxydes de vanadium. Donc le rapport oxyde de vanadium/sulfure de vanadium diminue en fonction du temps mais le rapport  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21} / (\text{oxyde} + \text{sulfure})$  de vanadium reste constant.

- le taux de conversion, donc le rapport (Oxyde + sulfure) de vanadium /  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$  augmente avec la température.

Le caractère partiel de la transformation :

$\text{NaUV}_7\text{O}_{21} \longrightarrow \text{UO}_2 + 1/2 \text{Na}_2\text{O} + \text{vanadium sous forme de } \text{V}_2\text{O}_3$   
 et  $\text{V}_3\text{S}_5$  peut d'ailleurs être confirmé par les considérations suivantes.

Convenons d'appeler x la fraction molaire de vanadium transformé en  $\text{V}_3\text{S}_5$  et (1-x) celle qui est réduite à l'état de  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Dans ces conditions

$\Delta P$  enregistré pour chaque isotherme doit être une fonction linéaire du nombre d'atomes de soufre contenus par molécule de  $\text{NaUV}_7\text{O}_{21}$  traitée sous  $\text{H}_2\text{S}$ .

Courbe 1 T = 328 °C	$\Delta P$ (g/moles)	18,25 30,7 35,2 31,4 26,6
	t en h	1H50 4H25 8H20 11H20 15h35
Courbe 2 T = 328 °C	$\Delta P$	11,5 22,2 44,5 56,5
	t	3H15 7H15 15H50 36H50
Courbe 3 T = 331 °C	$\Delta P$	+ 1,0 -0,4 -15,5
	t	2H50 6H20 23H05
Courbe 4 T = 388 °C	$\Delta p$	40,0 48,0 66,0 73,5 82,0 77,7 79,0
	t	1H25 4H05 7H05 11H50 14H35 17H55 21H15

Tableau n° 5

N° de courbe et T °C	Gain de masse en %	Perte au soxhlet en %	Gain de masse corrigée en %	n	X (%)
1 328 °C	2,78	0	2,78	6,10	63
2 328 °C	5,90	1,3	4,60	7,00	62
3 331 °C	- 1,62	0	- 1,62	3,74	63
4 388 °C	8,30	0,47	7,83	9,80	76

Tableau n° 6



Dans le cas d'une réaction quantitative ( $X = 1$ ) tout le vanadium se trouve, à  $T = 310^{\circ}\text{C}$ , sous forme de  $\text{V}_3\text{S}_5$  et de  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

En supposant toujours la formation de  $\text{Na}_2\text{O}$ , nous pouvons exprimer  $\Delta P$  suivant la relation :

$$\Delta P = - 16 + 7 \cdot 16 (1,82 x - 1)$$

La droite BC de la figure (32) représente la courbe théorique relative à l'expression mathématique ci-dessus. Pour toute valeur de X inférieure à 1, la courbe théorique se déduit alors de BC par une homothétie de sommet A et de rapport X ( $0 \leq X \leq 1$ ) dans le triangle ABC.

Les points représentatifs (figure 32) des isothermes (1 - 2 - 3) du tableau (6) se situent sur une droite parallèle à la courbe théorique BC, mais déplacée suivant l'axe des ordonnées. Cette observation graphique prouve la constance de X pour ces isothermes, ce qui est logique puisque les températures de réaction sont identiques ou extrêmement voisines.

Les conclusions exprimées précédemment sont confirmées.

Si nous supposons, au lieu de  $\text{Na}_2\text{O}$ , la formation de  $\text{Na}_2\text{S}$  ou de  $\text{VS}_2\text{ONa}$ , les variations pondérales théoriques sont peu modifiées et entraînent simplement un léger déplacement du point B de la figure (32).

Le tableau (7) rassemble les variations limites de masse lorsque  $X = 1$  et  $0 \leq x \leq 1$  pour toutes les hypothèses envisagées. La lettre x exprime respectivement :

- la fraction molaire de vanadium sous forme de sulfure :  $\text{V}_3\text{S}_5$
- la fraction molaire de soufre par rapport à la quantité théorique totale de soufre sous forme de  $\text{V}_3\text{S}_5$  et de  $\text{Na}_2\text{S}$
- la fraction molaire de vanadium sous les formes  $\text{V}_3\text{S}_5$  et  $\text{VS}_2\text{ONa}$ .

Formation de	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{S}$	$\text{VS}_2\text{ONa}$
$x = 0$	- 128	- 128	- 128
$x = 1$	+ 76	+ 84	+ 94,7

Tableau n° 7

Bien que les différentes hypothèses soient très voisines du point de vue graphique (figure 32), il semble plus logique d'admettre la formation de  $VS_2ONa$ , ce qui serait d'ailleurs en meilleur accord avec l'ensemble des résultats obtenus antérieurement concernant l'action de  $H_2S$  sur différents uranivanadates de sodium.

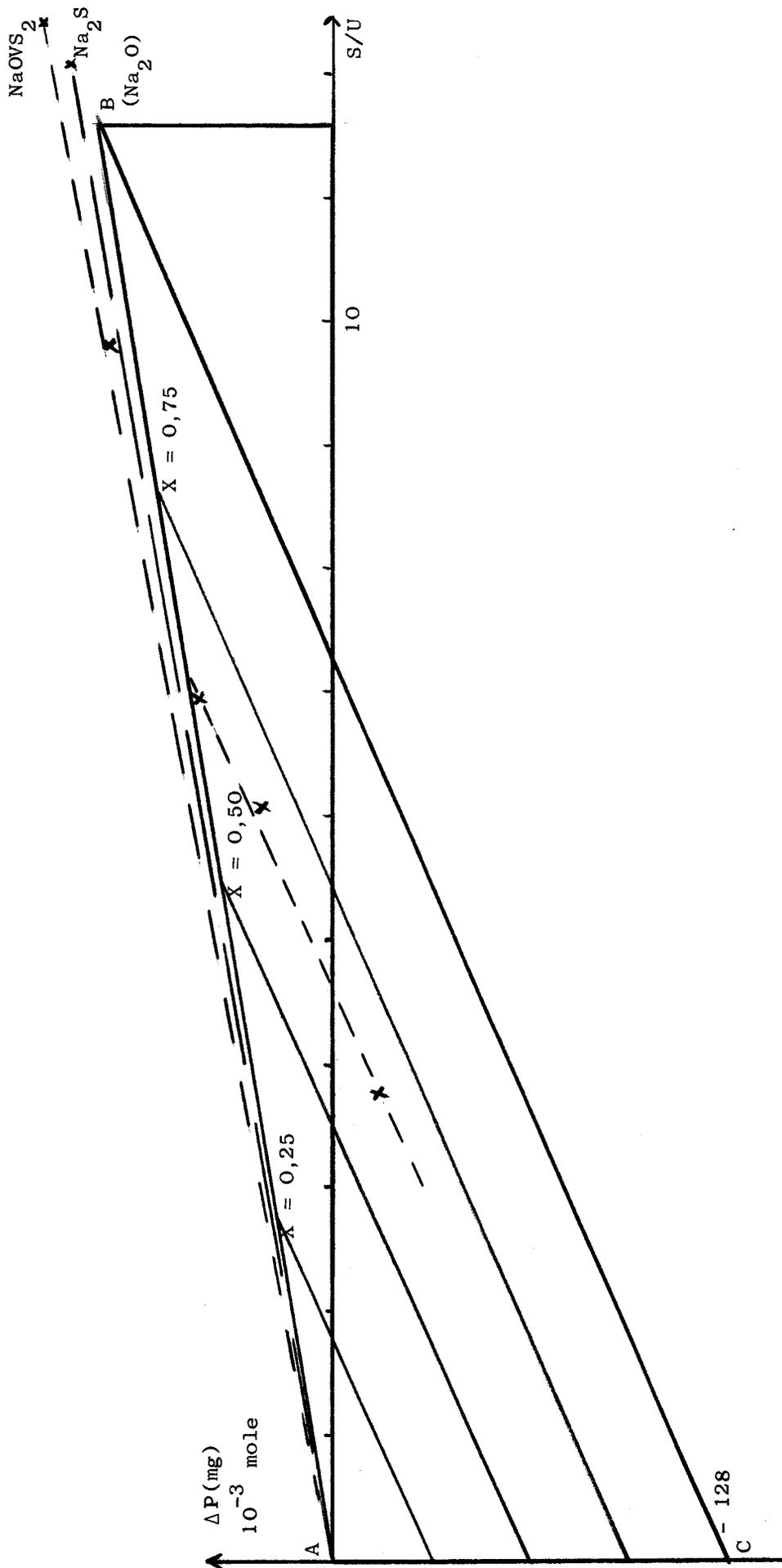


Figure N° 32  
 $\Delta P$  théorique en fonction du rapport  $S/U$  pour  $0 \leq X \leq 1$



ETUDE DU COMPOSE  $12 \text{UO}_3 - 3 \text{V}_2\text{O}_5 - 1 \text{Na}_2\text{O}$

ACTION DE L'HYDROGENE

La courbe d'A.T.G., tracée pour un programme de chauffe de  $75^\circ/\text{h}$ , est reproduite sur la figure (33). La réaction s'effectue en une seule étape et conduit vers  $500^\circ\text{C}$  à la formation de  $\text{UO}_2$  et de  $\text{V}_2\text{O}_3$  qui apparaît faiblement sur les spectres de diffraction du fait de son faible pourcentage dans l'échantillon.

La perte d'oxygène est conforme à la théorie et milite en faveur de la réaction :



ACTION DE L'HYDROGENE SULFURE

La courbe d'A.T.G. tracée, avec un programme de chauffe de  $150^\circ/\text{h}$ , est représentée sur la figure (34). L'hydrogène sulfuré réagit dès la température ambiante et conduit à un premier palier B situé dans tout le domaine de température  $100 - 170^\circ\text{C}$ . Après une perte de masse, enregistrée vers  $225^\circ\text{C}$ , un second palier C apparaît entre  $260$  et  $420^\circ\text{C}$ . La courbe présente ensuite un palier final vers  $700^\circ\text{C}$ .

Examen des produits au palier B.

L'analyse radiocristallographique des échantillons prélevés au palier B révèle la présence de l'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_8$ . L'absence de raies caractéristiques de composés du vanadium s'explique par le mauvais pouvoir diffractant et le faible rapport V/U.

L'action de l'hydrogène sulfuré sur la phase  $12 \text{UO}_3 - 3 \text{V}_2\text{O}_5 - 1 \text{Na}_2\text{O}$  conduit donc à la destruction du composé à très basse température, avec libération de l'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_8$ .

Le passage BC observé sur la courbe d'A.T.G. correspond à la réduction de  $\text{U}_3\text{O}_8$  en dioxyde d'uranium.

Dès  $450^\circ\text{C}$  la phase  $\text{UO}_2$  se sulfure pour aboutir en D à l'oxysulfure UOS.

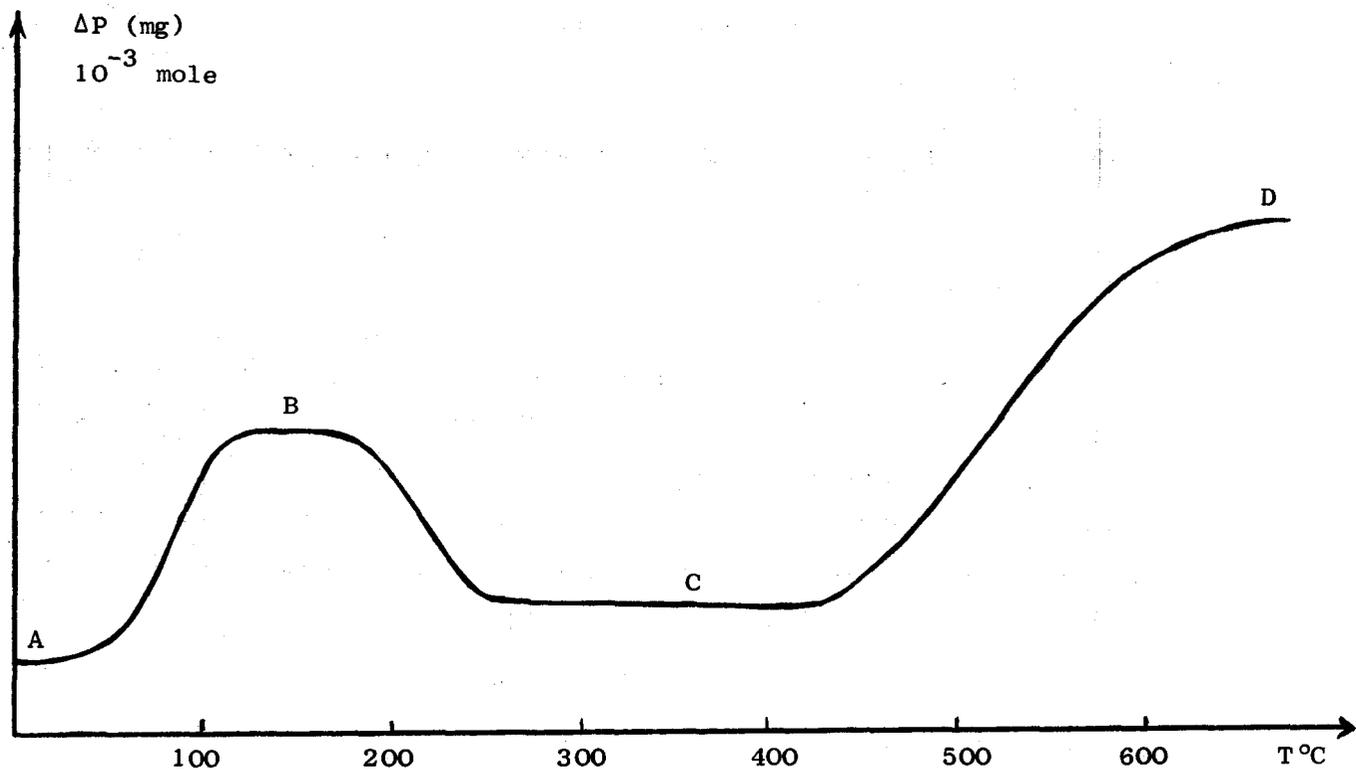


Figure N° 34  
Courbe d'A.T.G. sous  $\text{H}_2\text{S}$  :  $12 \text{UO}_3, 3 \text{V}_2\text{O}_5, 1 \text{Na}_2\text{O}$

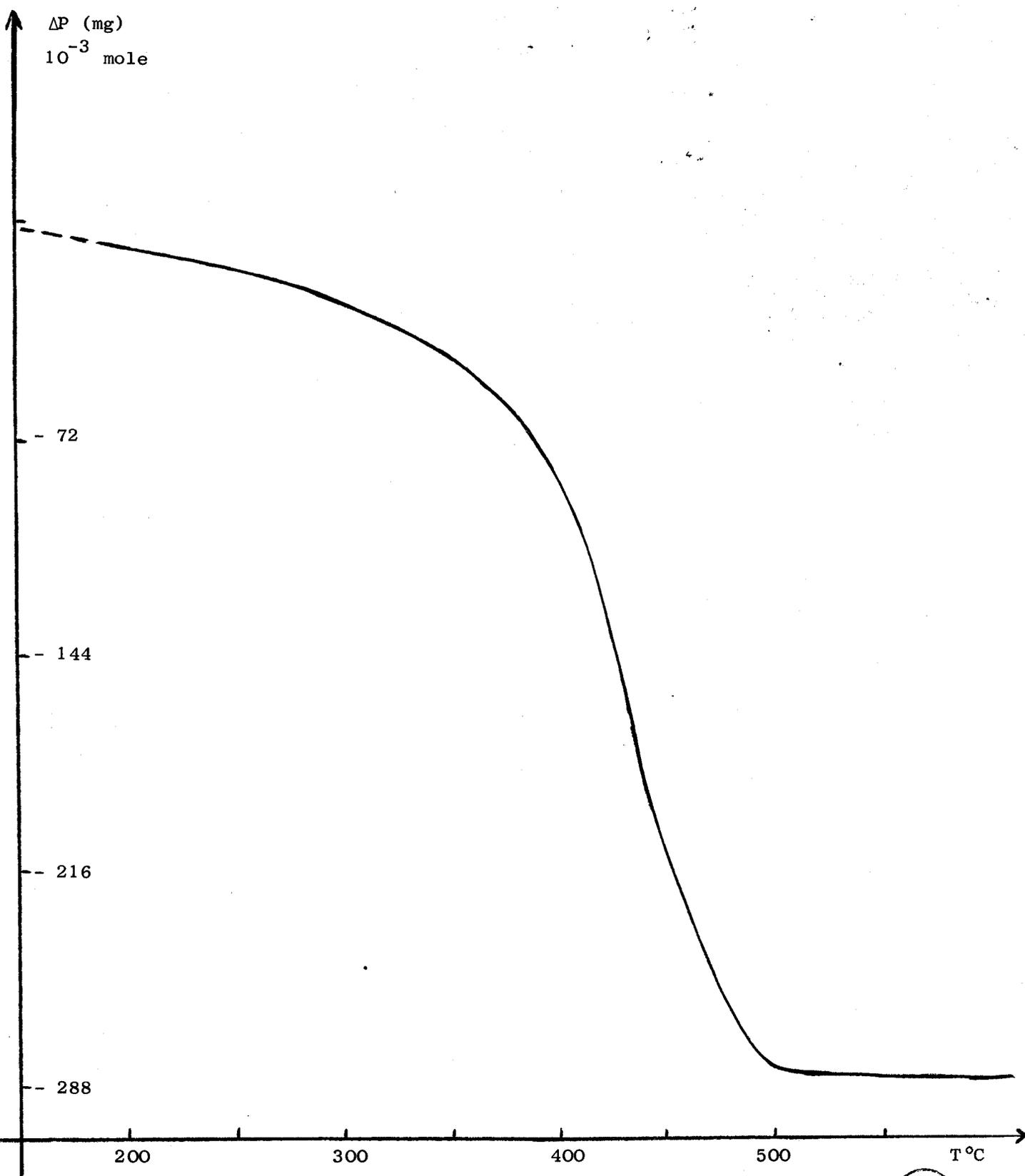


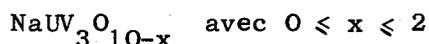
Figure N° 33

Courbe d'A.T.G. sous  $H_2$  : 12  $UO_3$ , 3  $V_2O_5$ , 1  $Na_2O$



En résumé, la réduction par l'hydrogène des phases isolées dans l'étude du système ternaire  $UO_3 - V_2O_5 - Na_2O$  a été suivie par les méthodes d'analyse thermogravimétrique, thermique différentielle et radiocristallographique. La presque totalité des phases obtenues dans le système ternaire se situent sur les lignes  $UO_3 - NaVO_3$  et  $Na_2U_2O_7 - V_2O_5$ . D'une manière générale, pour des températures inférieures à  $1000^\circ C$ , la réduction ultime conduit à un mélange de composés avec l'uranium au degré d'oxydation IV et le vanadium au degré III. Ces résultats sont en accord avec les travaux antérieurs concernant l'action de l'hydrogène sur les vanadates d'uranyle (38), mais le plus souvent, nous observons le passage par un stade intermédiaire de réduction. Nous ne donnons dans ce chapitre que les formules globales des composés isolés, sans préjuger de leur véritable structure.

Dans le système  $Na_2U_2O_7 - V_2O_5$  les deux composés intermédiaires de réduction obtenus sont :



Ils sont préparés respectivement à partir de  $NaUO_2VO_4$  et  $Na(UO_2)(VO_3)_3$  à  $485$  et  $425^\circ C$ . Par contre  $NaUV_7O_{21}$  est directement réduit à  $600^\circ C$  en un mélange des phases  $UO_2$ ,  $V_2O_3$  et  $Na_2O$  avec combinaison partielle de ces deux derniers oxydes.

Dans le système  $UO_3 - NaVO_3$ , les phases observées peuvent s'écrire sous la forme générale  $Na_xV_xU_{1-x}O_3$ .

Le composé  $NaU_2VO_9$  ( $x = 0,33$ ) conduit dans un premier stade, à la température de  $500^\circ C$ , après perte de deux atomes d'oxygène par molécule, au mélange  $UO_2 - NaUVO_{5+x}$  tandis que pour  $x = 0,50$  nous retrouvons  $NaUO_2VO_4$  déjà étudié.

Dans le but d'obtenir des coefficients simples pour les phases des domaines de non stoechiométrie, nous avons préparé les deux composés correspondant aux valeurs de  $x$  suivantes :  $0,75$  et  $0,875$ , soient respectivement  $Na_3UV_3O_{12}$  et  $Na_7UV_7O_{24}$ .

La réduction de  $Na_3UV_3O_{12}$  passe par une étape intermédiaire avec perte de un atome d'oxygène par molécule pour conduire à un composé nouveau  $Na_3UV_3O_{11}$  dès la température de  $490^\circ C$ .

En ce qui concerne  $\text{Na}_7\text{UV}_7\text{O}_{24}$ , la perte de masse observée lors de la réduction fournit un ensemble que l'analyse radiocristallographique d'échantillons prélevés à ce niveau identifie comme un mélange de  $\text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_8$  et  $\text{Na}_4\text{UV}_4\text{O}_{14}$ .

L'étude sous hydrogène sulfuré n'a pas conduit à l'identification de phases nouvelles. L'action de  $\text{H}_2\text{S}$  est comparable à celle de l'hydrogène mais elle s'exerce en général à des températures plus basses et les produits finals sont évidemment des dérivés sulfurés.

C H A P I T R E V

S Y N T H E S E

E T

E T U D E S P H Y S I C O C H I M I Q U E S

D E S C O M P O S E S O - N a E T U - V A U X D E G R E S D ' O X Y D A T I O N

R E S P E C T I V E M E N T I N F E R I E U R S A V I E T V

## SYNTHÈSE

Les uranivanadates de sodium correspondant aux degrés d'oxydation VI de l'uranium et V du vanadium identifiés précédemment appartiennent à deux familles : l'une résulte de l'interaction de  $\text{NaVO}_3 - \text{UO}_3$  et l'autre de  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$ .

La présente partie du travail a pour but d'établir une systématique pour la recherche des conditions de synthèse de composés O - Na et U - V aux degrés d'oxydation inférieurs respectivement à VI et V.

La réduction partielle des phases isolées dans le système  $\text{NaVO}_3 - \text{UO}_3$ , a permis de mettre en évidence trois composés inédits :  $\text{NaUVO}_5$ ,  $\text{Na}_3\text{UV}_3\text{O}_{11}$  et  $\text{Na}_4\text{UV}_4\text{O}_{14}$ . Les points représentatifs des phases sont, dans le système  $\text{UO}_3 - \text{NaVO}_3 - \text{NaVO}_2 - \text{UO}_2$  (figure 35), tous situés sur la droite  $\text{UO}_2 - \text{NaVO}_3$ .

Il semble donc logique d'examiner, dans un premier temps, l'interaction de  $\text{NaVO}_3$  et des oxydes inférieurs d'uranium ; dans un second temps celle de  $\text{UO}_3$  avec les produits résultant de la réduction de  $\text{NaVO}_3$  par l'hydrogène. Il est inutile d'envisager l'action de  $\text{NaVO}_2$  avec  $\text{UO}_2$  car la réduction totale sous  $\text{H}_2$  des uranivanadates de degrés supérieurs montre que ces corps ne réagissent pas l'un sur l'autre.

La réduction partielle sous  $\text{H}_2$  des composés de la seconde famille, isolés dans le système  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5$ , conduit à la formation de phases inédites situées sur la droite  $(2 \text{UO}_2 + \text{Na}_2\text{O}) - \text{V}_2\text{O}_5$ , dans le système  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3 - (2 \text{UO}_2 + \text{Na}_2\text{O})$  (figure 36).

Pour procéder à une recherche systématique, il faut donc envisager l'interaction de  $\text{V}_2\text{O}_5$  avec les phases résultant de la réduction par l'hydrogène de  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  et inversement l'action de  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$  avec les oxydes inférieurs du vanadium.

Une étude préliminaire des phases isolées, lors de la réduction partielle sous  $\text{H}_2$  des uranivanadates supérieurs, montre que leur stabilité thermique est généralement très faible. Pour cette raison, leur synthèse ne peut être envisagée qu'au dessous de  $700^\circ\text{C}$ . Les travaux seront entrepris aux températures comprises entre  $400$  et  $700^\circ\text{C}$ .

ETUDE DU SYSTEME  $\text{NaVO}_3 - \text{UO}_2$

Le mode de préparation de  $\text{NaVO}_3$  a été décrit antérieurement.  $\text{UO}_2$ , considéré en général comme un oxyde peu réactif, a été obtenu selon la méthode préconisée par LEROY (2). L'oxyde ainsi préparé est pyrophorique, un traitement approprié permet cependant de réduire cette tendance à l'auto-inflammation.

L'étude du système est entreprise de la manière habituelle, c'est-à-dire par chauffage en tubes de silice scellés sous vide de mélanges en proportions variables des réactants. Les mélanges sont caractérisés par le nombre  $x$  représentant la fraction molaire de  $\text{NaVO}_3$  dans l'échantillon.

L'analyse radiocristallographique révèle toujours la présence de la phase  $\text{UO}_2$  dans les échantillons portés à  $400^\circ\text{C}$ . A cette température, les réactions ne sont jamais totales.

Pour des valeurs de  $x$  comprises entre 0,50 et 0,90 les spectres de diffraction X des mélanges traités montrent la présence du composé  $\text{Na}_3\text{UV}_3\text{O}_{11}$ . L'intensité des raies passe par un maximum pour la valeur  $x = 0,75$  ce qui correspond aux proportions stoechiométriques pour la synthèse de  $\text{Na}_3\text{UV}_3\text{O}_{11}$ .

Pour des températures comprises entre  $500$  et  $600^\circ\text{C}$ , la phase  $\text{Na}_4\text{UV}_4\text{O}_{14}$  apparaît pure pour  $x = 0,80$ , ce qui est conforme à la valeur théorique. La réaction est quantitative, fait extrêmement rare dans la chimie de  $\text{UO}_2$  qui est considéré comme un oxyde peu réactif.

Par contre dans le domaine  $0 \leq x \leq 0,60$ , les réactions ne sont pas quantitatives, la diffraction X révèle toujours la présence du dioxyde d'uranium. Les phases  $\text{NaUVO}_5$  et  $\text{Na}_3\text{UV}_3\text{O}_{11}$  apparaissent successivement lorsque le système est étudié pour des valeurs croissantes de  $x$ . La présence simultanée du dioxyde d'uranium et de l'un de ces deux composés ne permet pas de leur attribuer une formule globale de la valeur de  $x$  caractéristique. Néanmoins ces deux phases ont été identifiées et analysées précédemment, l'important dans cette étude est de vérifier leur présence sur la ligne  $\text{UO}_2 - \text{NaVO}_3$ .

L'étude à  $700^\circ\text{C}$  est sans intérêt car les phases correspondant à des degrés d'oxydation intermédiaire pour l'uranium et le vanadium sont détruites à cette température.



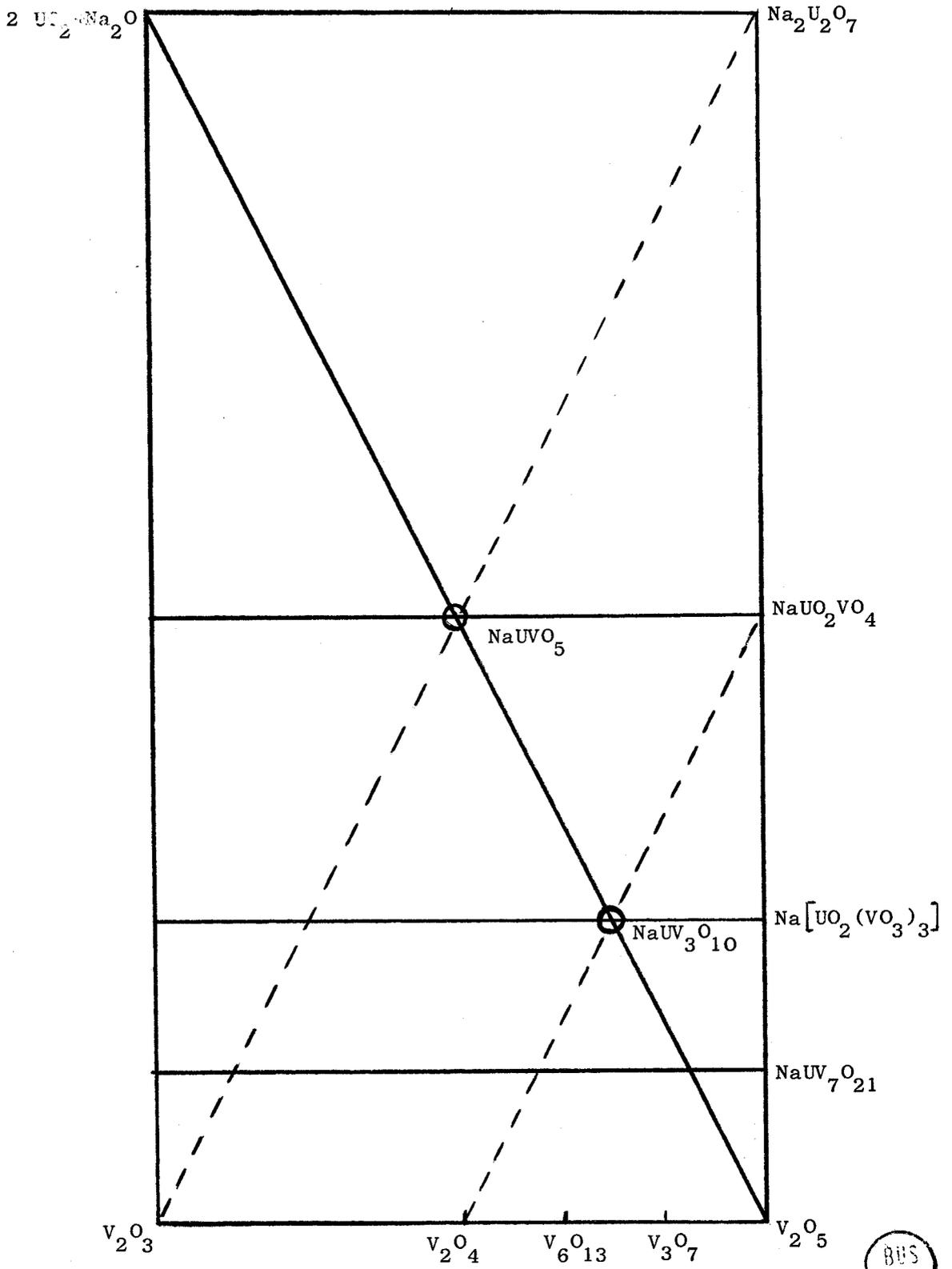


Figure N° 36

Système  $(2 \text{ UO}_2 - \text{Na}_2\text{O}) - \text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{V}_2\text{O}_3$



ETUDE DU SYSTEME  $UO_3 - NaVO_2$

$NaVO_2$  est préparé par réduction totale de  $NaVO_3$  sous  $H_2$  à  $700^\circ C$ . Les études sont effectuées dans le domaine de température  $400 - 600^\circ C$ .

Pour les valeurs de x supérieures ou égales à 0,50 les réactions d'oxydo-réduction entre  $UO_3$  et  $NaVO_2$  sont mises en évidence par la présence des raies de  $UO_2$  dans les spectres des échantillons. La présence de U VI et V III n'est pas décelée dans ces conditions expérimentales. Le couple U IV - V V semble être le couple oxydo réducteur stable.

Pour les mélanges riches en uranium ( $x \leq 0,50$ ), on aboutit initialement à un mélange de di et de trioxyde d'uranium et de métavanadate de sodium.  $NaVO_3$  réagit préférentiellement avec  $UO_3$  pour donner suivant les valeurs de x les phases  $NaUO_2VO_4$  ou  $NaUO_2VO_4, UO_3$ .

ETUDE DU SYSTEME  $Na_3V_3O_8 - UO_3$

L'étude du système  $Na_3V_3O_8 - UO_3$  a permis de confirmer l'existence de la phase  $Na_3UV_3O_{11}$ . Ce composé est identifiable dans les spectres de diffraction X dès  $x = 0,70$ . Pour des valeurs de x supérieures à 0,75 les raies caractéristiques de  $Na_3V_3O_8$  se superposent au spectre de  $Na_3UV_3O_{11}$ .

Pour des valeurs de x inférieures à 0,70 nous retrouvons le phénomène décrit précédemment à savoir que le couple oxydo réducteur stable est U IV - V V ce qui conduit à la formation préférentielle de  $NaUO_2VO_4$  ou de  $NaUO_2VO_4, UO_3$  suivant la valeur de x.

ETUDE DU SYSTEME  $Na_2U_2O_7 - V_2O_3$

Les résultats sont comparables à ceux du système  $UO_3 - NaVO_2$ . Il se produit encore une réaction d'oxydo réduction :



L'analyse par diffraction X révèle la présence de  $UO_2$  dans tous les mélanges effectués pour les valeurs inférieures de x. L'oxyde  $V_2O_3$

apparaît uniquement à partir de  $x = 0,70$  c'est-à-dire lorsqu'il est largement excédentaire.

Nous n'observons pas de recombinaison des corps résultant de la réaction d'oxydo réduction.

#### ETUDE DU SYSTEME $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_4$

Nous avons étudié ce système car l'interaction  $\text{UO}_3 - \text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_8$  est en réalité une réaction entre l'uranium VI et le vanadium aux degrés d'oxydation III et V (4). Il semble donc intéressant d'examiner le système  $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7 - \text{V}_2\text{O}_4$  car ce couple correspond effectivement à de l'uranium VI et du vanadium IV.

L'étude effectuée aux températures comprises entre 400 et 700°C montre l'absence de composés nouveaux. L'analyse radiocristallographique indique la formation des phases dioxyde d'uranium,  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$  et  $\text{NaVO}_3$ .

La première étape semble être la réaction d'oxydo-réduction suivant le schéma :



Le vanadium IV agit encore comme réducteur sur l'uranium VI, ce qui entraîne la formation des oxydes  $\text{UO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{Na}_2\text{O}$ . L'hémipentaoxyde de vanadium ainsi obtenu réagit soit avec le diuranate en excès pour former  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$ , soit avec le  $\text{Na}_2\text{O}$  pour donner  $\text{NaVO}_3$ . Suivant la composition du mélange initial certaines phases sont plus ou moins prépondérantes.

L'étude de la réductibilité sous hydrogène des phases isolées dans le système  $\text{UO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$  d'une part, la recherche systématique des conditions de synthèse des composés O - Na et U - V aux degrés d'oxydation inférieurs d'autre part, nous permettent d'indiquer la méthode de préparation optimale :

$\text{NaUVO}_5$ : par réduction sous hydrogène de  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4$ , avec un programme de chauffe de 120°/h et arrêt de la réaction à 485°C. Néanmoins il semble indispensable de suivre la réaction par A.T.G. pour localiser avec certitude le palier correspondant à la formation de  $\text{NaUVO}_5$ .

$\text{Na}_3\text{UV}_3\text{O}_{10}$  : par réduction sous hydrogène de  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$  dans les conditions décrites au chapitre précédent. La réaction est arrêtée à 420°C.

$\text{Na}_3\text{UV}_3\text{O}_{11}$  : par réduction sous hydrogène de la phase  $\text{Na}_x\text{V}_x\text{U}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x = 0,75$ ) avec arrêt de la réaction à 490°C.

$\text{Na}_4\text{UV}_4\text{O}_{14}$  : par synthèse directe, à partir d'un mélange stoechiométrique  $\text{UO}_2 - 4 \text{NaVO}_3$ , porté sous vide à 500 ou 600°C pendant plusieurs jours.

$\text{Na}_4\text{UV}_4\text{O}_{14}$  est le seul composé de réduction partielle dont la synthèse directe soit possible quantitativement, par exemple par chauffage à 500 ou 600°C de mélanges stoechiométriques  $\text{UO}_2 - 4 \text{NaVO}_3$ .

### ETUDES PHYSICOCIMIQUES

Détermination du degré d'oxydation de l'uranium et du vanadium dans les phases pour lesquelles U et V ne sont pas au degré d'oxydation supérieur.

L'étude des divers systèmes susceptibles de conduire à la synthèse de composés O - Na et U - V aux degrés d'oxydation inférieurs respectivement à VI et V, apporte une contribution à la connaissance du degré probable de l'uranium et du vanadium dans ces phases inédites.

Les phases mises en évidence sont toutes situées sur la droite correspondant au couple  $U_{IV} - V_V$  qui semble se révéler comme le couple stable à l'état solide. En effet, les combinaisons d'échantillons d' $U_{VI}$  et de  $V_{III}$  ou d' $U_{VI}$  et de  $V_{IV}$  conduisent par réaction d'oxydo-réduction au couple  $U_{IV} - V_V$ .

Ces premières observations permettent de penser que les composés O - Na et U - V aux degrés inférieurs sont constitués d'uranium IV et de vanadium V.

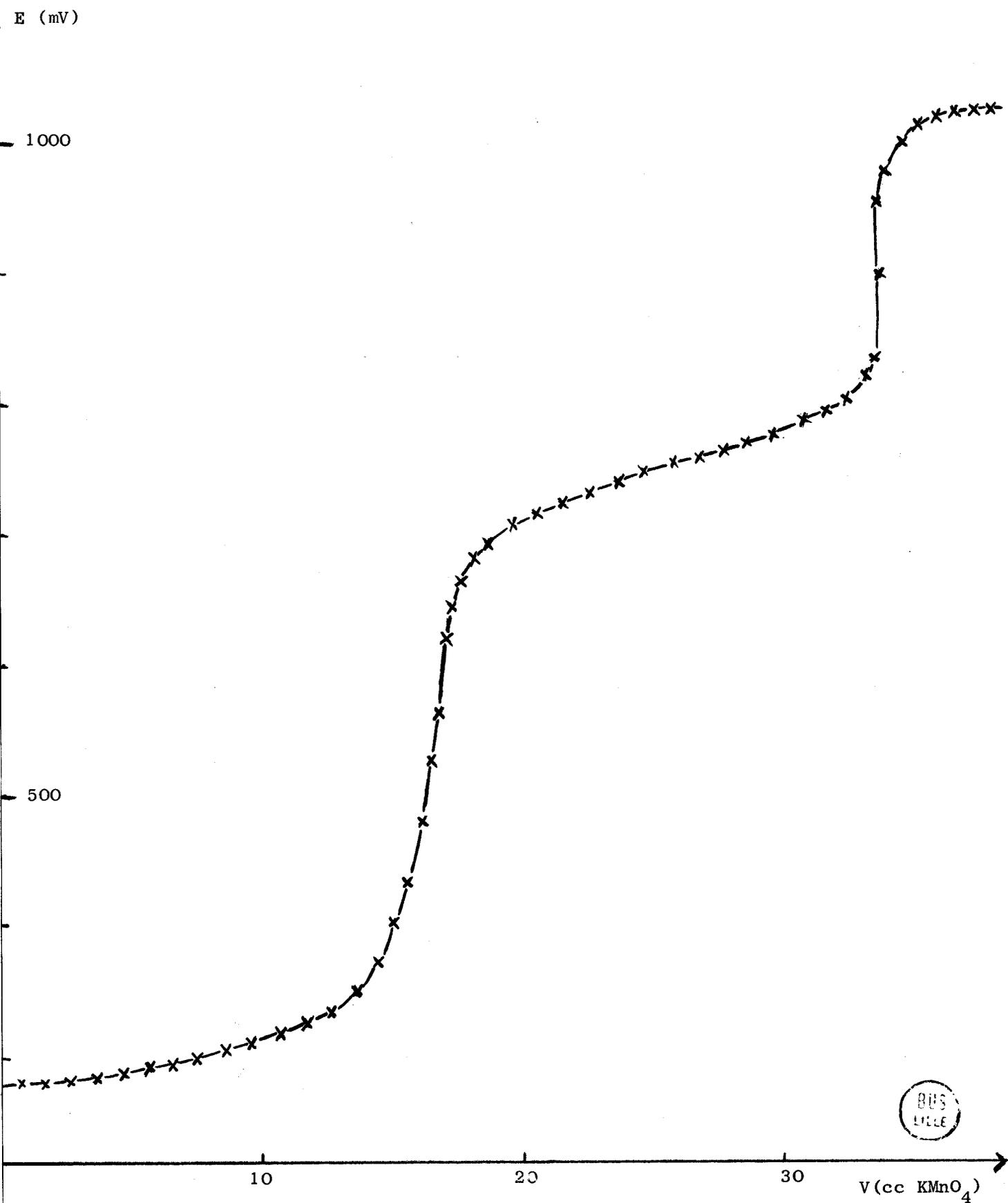
Nous allons tenter de vérifier cette hypothèse au moyen de diverses méthodes telles que : l'analyse potentiométrique, les mesures magnétiques, jointes à des considérations thermodynamiques.

### ANALYSES POTENTIOMETRIQUES

Toutes les courbes sont effectuées par addition de  $KMnO_4$  à une solution sulfurique du composé U - V - Na - O. L'oxydation est suivie par potentiométrie.

#### NaUVO<sub>5</sub>

La courbe potentiométrique (figure 37) présente deux paliers d'égale importance qui confirment la valeur 1 du rapport U/V et le caractère réducteur global du composé.



BUS  
LILLE

Figure N° 37

Courbe de titrage potentiométrique de NaUVO<sub>5</sub> par KMnO<sub>4</sub>

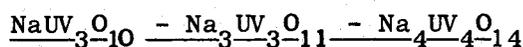
Toutefois, l'indétermination demeure au sujet des degrés d'oxydation respectifs de l'uranium et du vanadium. En effet le premier palier peut être attribué au passage  $V_{III} - V_{IV}$  et le second  $V_{IV} - V_V$  ce qui correspond au couple  $U_{VI} - V_{III}$ .

Cependant le passage  $U_V - U_{VI}$  ayant lieu au même potentiel que  $V_{III} - V_{IV}$ , il peut s'agir d'un couple  $U_V - V_{IV}$ .

Enfin si l'échantillon est composé d'uranium IV et de vanadium V à l'état solide, ce couple est instable en solution et les réactions d'oxydo réduction suivantes apparaissent :

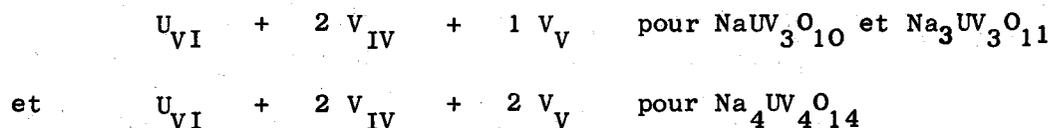


Dans le cas présent, la méthode ne permet pas de trancher en faveur d'un des couples U - V.



Les courbes d'analyse relatives à ces trois phases présentent toutes un seul palier qui correspond au passage  $V_{IV} - V_V$ . Les titrages potentiométriques confirment le caractère réducteur global de chaque composé.

Les résultats obtenus ne permettent pas de rejeter ou d'affirmer l'existence d'un couple - U - V de degré d'oxydation défini dans ces phases. En effet quelles que soient les hypothèses envisagées pour les degrés d'oxydation de l'uranium et du vanadium, la mise en solution des composés entraîne une réaction d'oxydo-réduction qui aboutit dans tous les cas à la formation de :



### MESURES MAGNETIQUES

Cette étude est réalisée par la méthode de FARADAY avec étalonnage au sel de Mohr et au pyrophosphate de manganèse. Le domaine de température étudié s'étend de 77° à 750°K. Les corrections de diamagnétisme sont effectuées en prenant les valeurs moyennes données par la littérature.

NaUVO<sub>5</sub>

Le tableau N° 8 rassemble les valeurs expérimentales de la susceptibilité magnétique à différentes températures. La courbe  $1/\chi_{MC}$  en fonction de la température absolue est représentée sur la figure (38).

Dans la gamme de température étudiée, NaUVO<sub>5</sub> suit la loi de Curie aux températures inférieures à 232°K :  $\chi_{MC} = 0,68/T$  ; puis la loi de Curie Weiss :  $\chi_{MC} = 1,03/T + 120$  et  $\mu_{eff} = 2,88 \pm 0,02 \mu_B$ .

Le tableau ci-dessous rassemble les valeurs du moment effectif calculées dans le cas de divers couples U - V, en admettant une additivité simple des carrés des moments des atomes paramagnétiques. Dans le cas de l'uranium V, les calculs ont été effectués en supposant l'électron célibataire en position 6 d<sup>1</sup> (2).

	$\sqrt{4 S(S+1)}$	$\sqrt{4 S(S+1) + L(L+1)}$	$g\sqrt{J(J+1)}$	expérimentaux donnés dans la littérature
U <sub>VI</sub> - V <sub>III</sub>	2,83 $\mu_B$	4,47 $\mu_B$	1,63 $\mu_B$	2,7 à 2,9 $\mu_B$
U <sub>V</sub> - V <sub>IV</sub>	2,45 $\mu_B$	4,25 $\mu_B$	2,19 $\mu_B$	2,34 à 2,55 $\mu_B$
U <sub>IV</sub> - V <sub>V</sub>	2,83 $\mu_B$	6,16 $\mu_B$	3,58 $\mu_B$	2,9 à 3,2 $\mu_B$

Les valeurs expérimentales relevées dans la littérature montrent que dans les trois couples envisagés, il faut considérer un moment orbital bloqué. Nos résultats magnétiques permettent de rejeter l'hypothèse d'un couple U<sub>V</sub> - V<sub>IV</sub> mais il est impossible de trancher entre le couple U<sub>VI</sub> - V<sub>III</sub> et U<sub>IV</sub> - V<sub>V</sub>.

Le passage d'un paramagnétisme type Curie au paramagnétisme type Curie-Weiss à 232°K semble pourtant dû à la présence d'uranium IV. Le phénomène déjà observé au laboratoire dans le cas de U<sub>11</sub>Ni<sub>2</sub>S<sub>24</sub> (39) peut s'expliquer par un transfert électronique entre les niveaux 5 f<sup>1</sup> 6 d<sup>1</sup> et 5 f<sup>2</sup>.

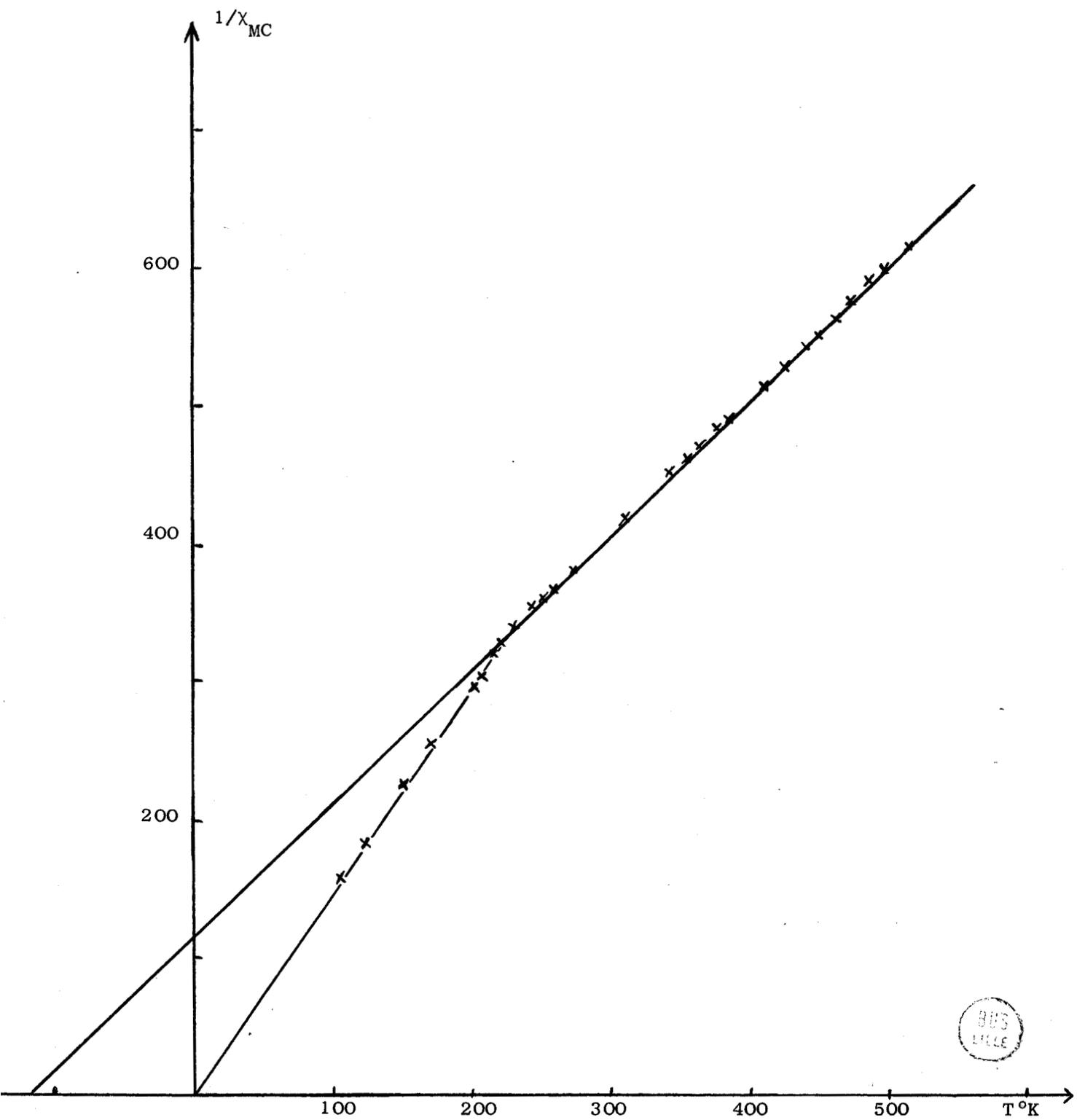


Figure N° 38

NaUVO<sub>5</sub> : 1/χ<sub>MC</sub> = f(T)

T en °K	$\chi_g \cdot 10^6$ (c. g. s.)	$\chi_M \cdot 10^6$ (c. g. s.)	$\chi_M \cdot 10^6$ corr. dia.	$1/\chi_M$ corr. dia.
109	17,33	6792,5	6896,5	145,0
125	13,66	5354,7	5458,7	183,1
150	10,96	4296,3	4400,3	227,2
173	9,64	3780,8	3883,8	257,2
203	8,325	3263,4	3367,4	296,9
209	8,173	3203,8	3307,8	302,3
213	7,807	3060,5	3164,5	316,0
221	7,498	2939,2	3043,2	328,6
233	7,107	2785,9	2889,9	346,0
243	6,802	2666,4	2770,4	360,9
253	6,751	2646,4	2750,4	363,5
261	6,650	2606,8	2710,8	368,8
278	6,446	2526,8	2630,8	380,1
313	5,787	2268,5	2372,5	421,4
329	5,523	2165,1	2269,1	440,7
339	5,381	2109,3	2213,3	451,8
353	5,228	2049,4	2153,4	464,3
363	5,096	1997,6	2101,6	475,8
373	4,975	1950,2	2054,2	486,8
387	4,924	1930,2	2034,2	491,5
411	4,670	1830,6	1934,6	516,9
427	4,568	1790,6	1894,6	527,8
441	4,518	1771,0	1875,0	533,3
453	4,386	1719,8	1823,8	548,3
465	4,264	1671,4	1775,4	563,2
477	4,162	1631,5	1735,4	576,2
489	4,041	1584,1	1688,1	592,3
501	4,010	1571,9	1675,9	596,6
518	3,909	1532,3	1636,3	611,1



TABLEAU N° 8

Mesures magnétiques sur NaVO<sub>5</sub>

T en °K	$\chi_g 10^6$ C.G.S.	$\chi_M 10^6$ C.G.S.	$\chi_M 10^6$ cor. dia.	$1/\chi_M$ cor. dia.
136	11,91	6835,7	7007,7	142,7
159	9,95	5771,3	5883,3	169,9
179	9,567	5491,4	5663,4	176,5
189	8,998	5164,8	5336,8	187,3
204	8,307	4768,2	4940,2	202,4
216	7,957	4567,3	4739,3	211
225	7,104	4077,7	4249,7	235,3
293	5,636	3235,0	3407,0	293,5
334	4,546	2609,4	2781,4	359,5
353	4,310	2473,9	2645,9	377,9
373	4,168	2392,4	2564,4	389,9
393	3,931	2256,4	2428,4	411,7
413	3,694	2120,3	2292,3	436,2
423	3,599	2065,8	2237,8	446,9
449	3,362	1929,8	2101,8	475,7
473	3,221	1848,8	2020,8	494,9
487	3,107	1783,4	1955,4	511,4
515	2,984	1712,8	1884,8	530,5
543	2,842	1631,3	1803,3	554,5
589	2,557	1467,7	1639,7	609,8
637	2,368	1359,2	1531,2	653,0

TABLEAU N° 9

Mesures magnétiques sur NaUV<sub>3</sub>O<sub>10</sub>



NaUV<sub>3</sub>O<sub>10</sub>

Le tableau (9) rassemble les mesures magnétiques expérimentales relatives à NaUV<sub>3</sub>O<sub>10</sub>. La figure (39) représente, en fonction de la température absolue, les variations de l'inverse de la susceptibilité magnétique moléculaire corrigée du diamagnétisme des différents ions. Le composé suit la loi de Curie  $\chi_{MC} = 0,95/T$  avec un moment effectif :  $\mu_{eff} = 2,78 \pm 0,02 \mu_B$ .

Le moment magnétique théorique, calculé pour un moment orbital bloqué et en admettant une additivité simple des carrés des moments, est compris entre 2,45 et 2,83  $\mu_B$  suivant les diverses hypothèses.

1	$U_{VI} - V_{III} - 2 V_V$	$\mu_{eff} = 2,83 \mu_B$
2	$U_{VI} - 2 V_{IV} - 1 V_V$	$\mu_{eff} = 2,45 \mu_B$
3	$U_V - V_{IV} - 2 V_V$	$\mu_{eff} = 2,45 \mu_B$
4	$U_{IV} - 3 V_V$	$\mu_{eff} = 2,83 \mu_B$

Seules les valeurs des solutions (1) et (4) sont compatibles avec l'expérience.

Na<sub>3</sub>UV<sub>3</sub>O<sub>11</sub>

Les valeurs expérimentales des mesures magnétiques sont rassemblées dans le tableau (10). La courbe (40) représente, en fonction de la température absolue, les variations de l'inverse de la susceptibilité magnétique moléculaire, corrigée du diamagnétisme des différents ions.

Le composé est paramagnétique de type Curie-Weiss dans la gamme de température 120 à 540°K avec  $\chi_{MC} = \frac{2,02}{T+180}$  et un moment effectif de  $4,05 \pm 0,02 \mu_B$ .

T°K	$\chi_g \cdot 10^6$ c. g. s.	$\chi_M \cdot 10^6$ c. g. s.	$\chi_M \cdot 10^6$ cor. dia.	$1/\chi_M$ cor. dia.
123	9,95	6328,2	6522,2	153,5
136	9,713	6177,5	6371,5	156,9
148	9,240	5876,6	6070,6	164,7
166	9,003	5725,9	5919,9	168,9
179	8,529	5424,4	5618,4	177,9
199	8,008	5093,1	5287,1	189,1
203	7,771	4942,3	4136,3	194,6
218	7,581	4821,5	5015,5	199,3
227	7,576	4818,2	5012,5	199,5
238	7,534	4791,6	4985,6	200,5
247	7,013	4460,2	4654,2	214,8
268	6,918	4399,8	4593,8	217,6
278	6,634	4219,2	4413,2	226,5
293	6,352	4039,7	4233,7	236,2
311	6,112	3887,2	4081,2	245,0
325	6,065	3857,3	4051,3	246,8
343	5,828	3706,6	3900,6	256,3
358	5,733	3646,2	3840,2	260,4
373	5,544	3526,0	3720,0	268,8
387	5,449	3465,5	3659,5	273,2
415	5,212	3314,8	3508,8	284,9
441	5,070	3224,5	3418,5	292,5
465	4,880	3103,6	3297,6	303,2
493	4,359	2772,3	2966,3	337,1
513	4,359	2772,3	2966,3	337,1
537	4,122	2621,6	2815,6	355,1
577	3,364	2139,5	2333,5	428,5
623	2,085	1326,0	1520,0	657,8
642	1,801	1145,0	1339,0	746,9
667	1,564	994,7	1188,7	841,2
699	1,469	934,2	1128,2	886,3



TABLEAU N° 10

Mesures magnétiques :  $\text{Na}_3\text{UV}_3\text{O}_{11}$

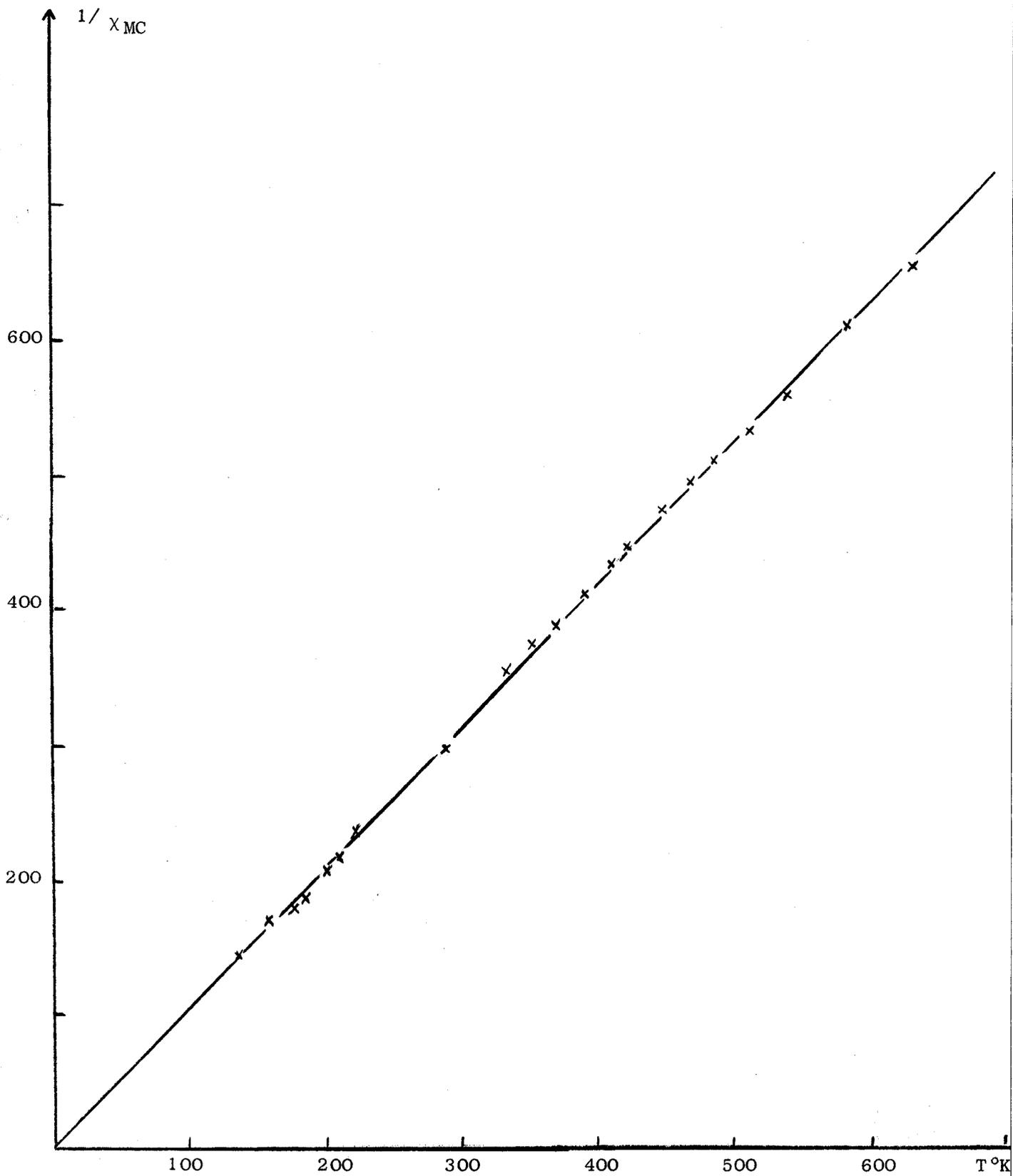
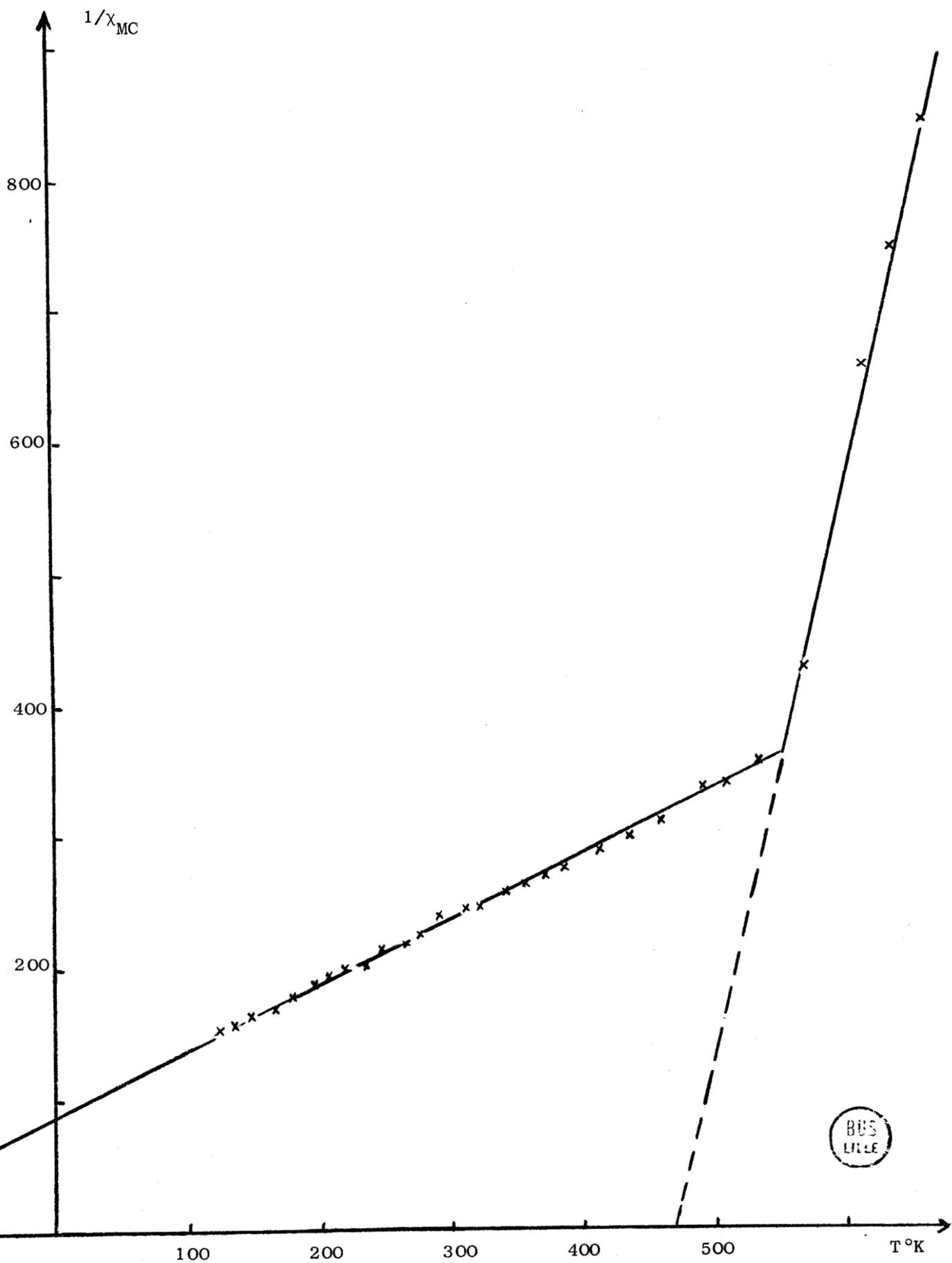


Figure N° 39

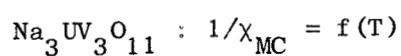
$\text{NaUV}_3\text{O}_{10} : 1/X_{MC} = f(T)$





BUS  
LILLE

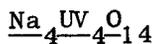
Figure N° 40



Cette valeur élevée du moment magnétique peut s'interpréter par une contribution séparée des moments de spin et orbitaux. Il est impossible de calculer la participation de ces moments donc de conclure en faveur d'un couple U - V de degrés d'oxydation définis.

$U_{VI} - V_{III} - 2 V_V$	$\mu_{eff} = 2,83 \mu_B$
$U_{VI} - 2 V_{IV} - 1 V_V$	$\mu_{eff} = 2,45 \mu_B$
$U_V - 1 V_{IV} - 2 V_V$	$\mu_{eff} = 2,45 \mu_B$
$U_{IV} - 3 V_V$	$\mu_{eff} = 2,83 \mu_B$

Au dessus de 540°K, la susceptibilité magnétique diminue d'une manière brutale. Le moment magnétique devient alors faible et peut correspondre à une interaction entre les moments orbitaux et de spin.



Les valeurs expérimentales des mesures magnétiques sont rassemblées dans le tableau (11). La figure (41) représente en fonction de la température absolue, les variations de l'inverse de la susceptibilité magnétique moléculaire corrigée du diamagnétisme des différents ions.

Ce composé suit la loi de Curie aux températures inférieures à 264°K :  $\chi_{MC} = 0,58/T$  puis la loi de Curie-Weiss  $\chi_{MC} = 1,14/T + 276$  et  $\mu_{eff} = 3,03 \pm 0,02 \mu_B$ . Comme pour  $NaUVO_5$ , l'hypothèse mettant en jeu l'uranium au degré d'oxydation V est à rejeter.

1	$U_{VI} - V_{III} - 3 V_V$	$\mu_{eff} = 2,83 \mu_B$
2	$U_{VI} - 2 V_{IV} - 2 V_V$	$\mu_{eff} = 2,45 \mu_B$
3	$U_V - 1 V_{IV} - 3 V_V$	$\mu_{eff} = 2,45 \mu_B$
4	$U_{IV} - 4 V_V$	$\mu_{eff} = 2,83 \mu_B$

T°K	$\chi_g 10^6$ C.G.S.	$\chi_M 10^6$ C.G.S.	$\chi_M 10^6$ corr. dia.	$1/\chi_M$ corr. dia.
140	5,065	3839,3	4078,3	245,2
166	4,206	3188,0	3427,0	291,8
179	3,922	2973,3	3212,3	311,3
189	3,732	2829,4	3068,4	325,9
203	3,501	2654,5	2893,5	345,6
217	3,252	2465,1	2704,1	369,8
222	3,124	2368,5	2607,5	383,5
230	2,946	2233,7	2470,7	404,4
243	2,803	2125,0	2364,0	423,0
259	2,596	1968,5	2207,5	453,0
270	2,481	1880,9	2119,9	471,7
278	2,428	1840,8	2079,8	480,8
286	2,354	1784,8	2023,8	494,1
294	2,309	1750,6	1989,6	502,6
314	2,234	1693,7	1932,7	517,4
329	2,173	1647,4	1886,4	530,1
345	2,144	1625,2	1864,2	536,4
357	2,088	1582,8	1821,8	548,9
368	1,998	1514,7	1753,7	570,2
388	1,943	1473,3	1712,3	584,0
407	1,896	1437,4	1676,4	596,5
449	1,778	1348,0	1587,0	630,1
465	1,720	1303,9	1542,9	648,1
483	1,644	1246,2	1485,2	673,3

TABLEAU N° 11

Mesures magnétiques :  $UV_{414}O_{14}Na_4$



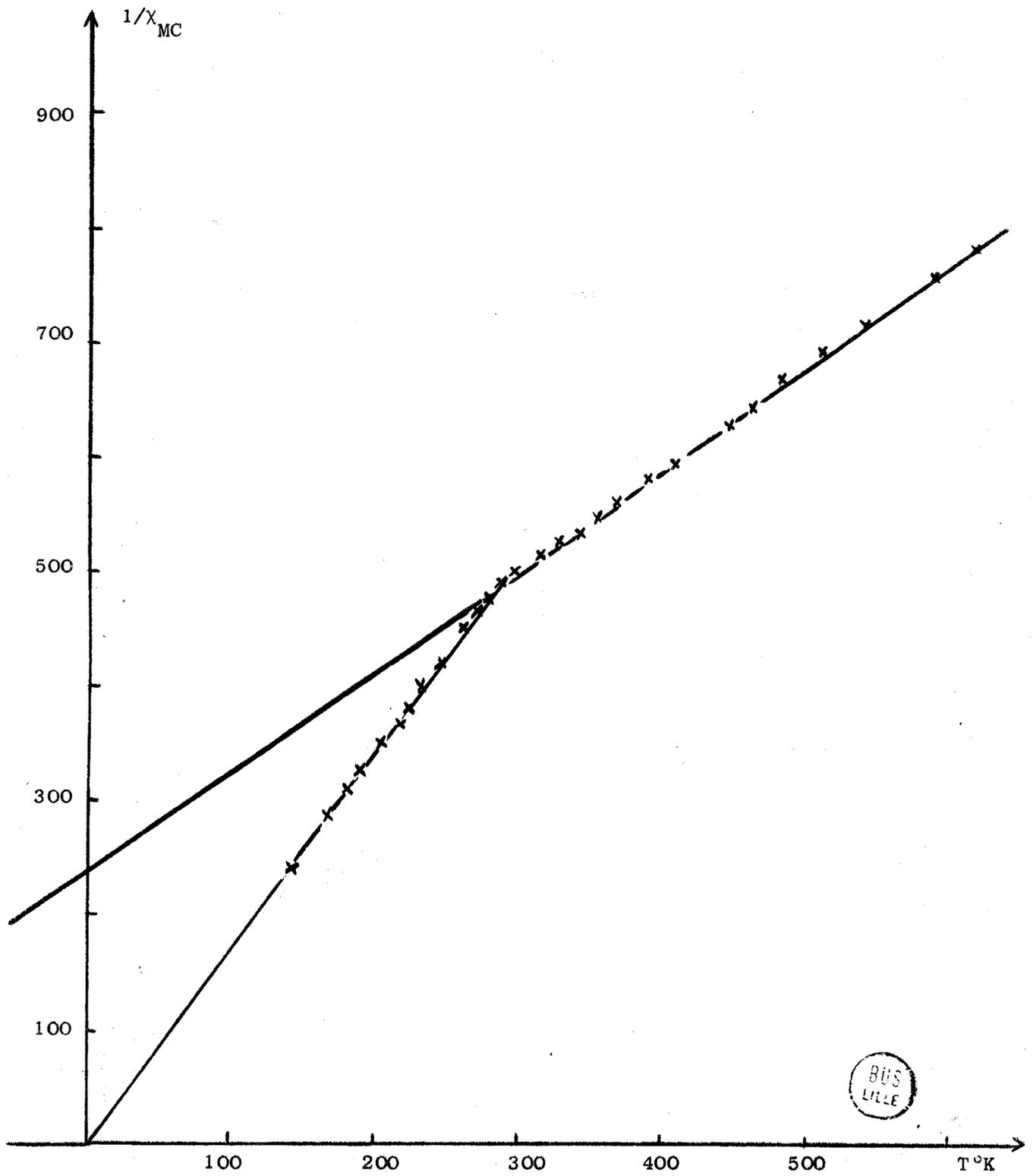
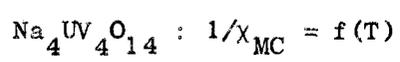


Figure N° 41



Il est toujours impossible de faire un choix entre la solution (1) et (4), néanmoins la valeur 3,03 semble plus proche des valeurs obtenues pour l'uranium IV.

Le phénomène observé à 284°K, attribuable au transfert électronique des niveaux  $5f^1 6d^1$  à  $5f^2$ , milite en faveur du couple  $U_{IV} - V_V$ .

### ETUDE THERMODYNAMIQUE

Des considérations simples de pression d'oxygène permettent de représenter les domaines de stabilité de différents oxydes d'uranium et de vanadium dans le diagramme  $P_{O_2} - T$ .

La figure (42) représente les variations de l'enthalpie libre en fonction de la température absolue pour divers oxydes d'U et de V classés dans un ordre de réduction croissante.

Les pressions d'oxygène à l'équilibre ont été calculées à partir des entropies et des enthalpies de formation des différents oxydes à 298°C, tirées de l'ouvrage de KUBASCHEWSKI et EVANS (25). Elles sont indiquées ci-dessous ainsi que les réactions chimiques qui s'y rapportent.



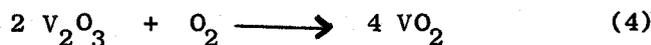
$$RT \text{ Log } P_{O_2} = - 84\ 000 + 37,2 T$$



$$RT \text{ Log } P_{O_2} = - 72\ 960 + 37,36 T$$



$$RT \text{ Log } P_{O_2} = - 55\ 800 + 42,4 T$$



$$RT \text{ Log } P_{O_2} = - 100\ 000 + 46,4 T$$



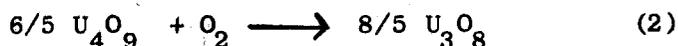
$$RT \text{ Log } P_{O_2} = - 59\ 000 + 35,6 T$$

Ces relations ne constituent que des expressions approchées de la réalité car nous n'avons pas tenu compte de l'influence sur  $\Delta H$  et  $\Delta S$  de la variation des capacités calorifiques molaires à pression constante en fonction de la température.

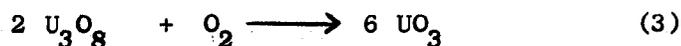
Un calcul plus rigoureux, tenant compte de ces variations conduit aux relations suivantes :



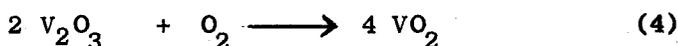
$$RT \text{ Log } P_{\text{O}_2} = - 66500 - 123,74 T + 20,54 T \cdot \text{Log } T + 6,98 \cdot 10^{-3} T^2 - \frac{16,04}{T} \cdot 10^5$$



$$RT \text{ Log } P_{\text{O}_2} = - 84800 + 163,58 T - 16,71 T \text{ Log } T - 6,56 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{9,35}{T} \cdot 10^5$$



$$RT \text{ Log } P_{\text{O}_2} = - 50015 - 27,11 T + 9,56 T \cdot \text{Log } T + 1,41 \cdot 10^{-3} T^2 - \frac{4,19}{T} \cdot 10^5$$



$$RT \text{ Log } P_{\text{O}_2} = - 103015 + 86,48 T - 5,54 T \text{ Log } T + 1,86 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{2,28}{T} \cdot 10^5$$



$$RT \text{ Log } P_{\text{O}_2} = - 66070 + 133,92 T - 14,52 T \cdot \text{Log } T + 7,8 \cdot 10^{-3} T^2 + \frac{5,12}{T} \cdot 10^5$$

A 1000°K, les valeurs numériques tirées des expressions rigoureuses et des expressions approchées diffèrent généralement d'une valeur inférieure à 1000 cal, notamment en ce qui concerne les réactions (4) et (5).

Pour les autres réactions, en particulier, celles où intervient  $\text{U}_4\text{O}_9$ , l'accord est moins bon. L'écart à 1000°K peut être au maximum égal à 7000 cal. Ceci est dû principalement au fait que  $C_p \text{ U}_4\text{O}_9$  ne figure pas dans l'ouvrage de

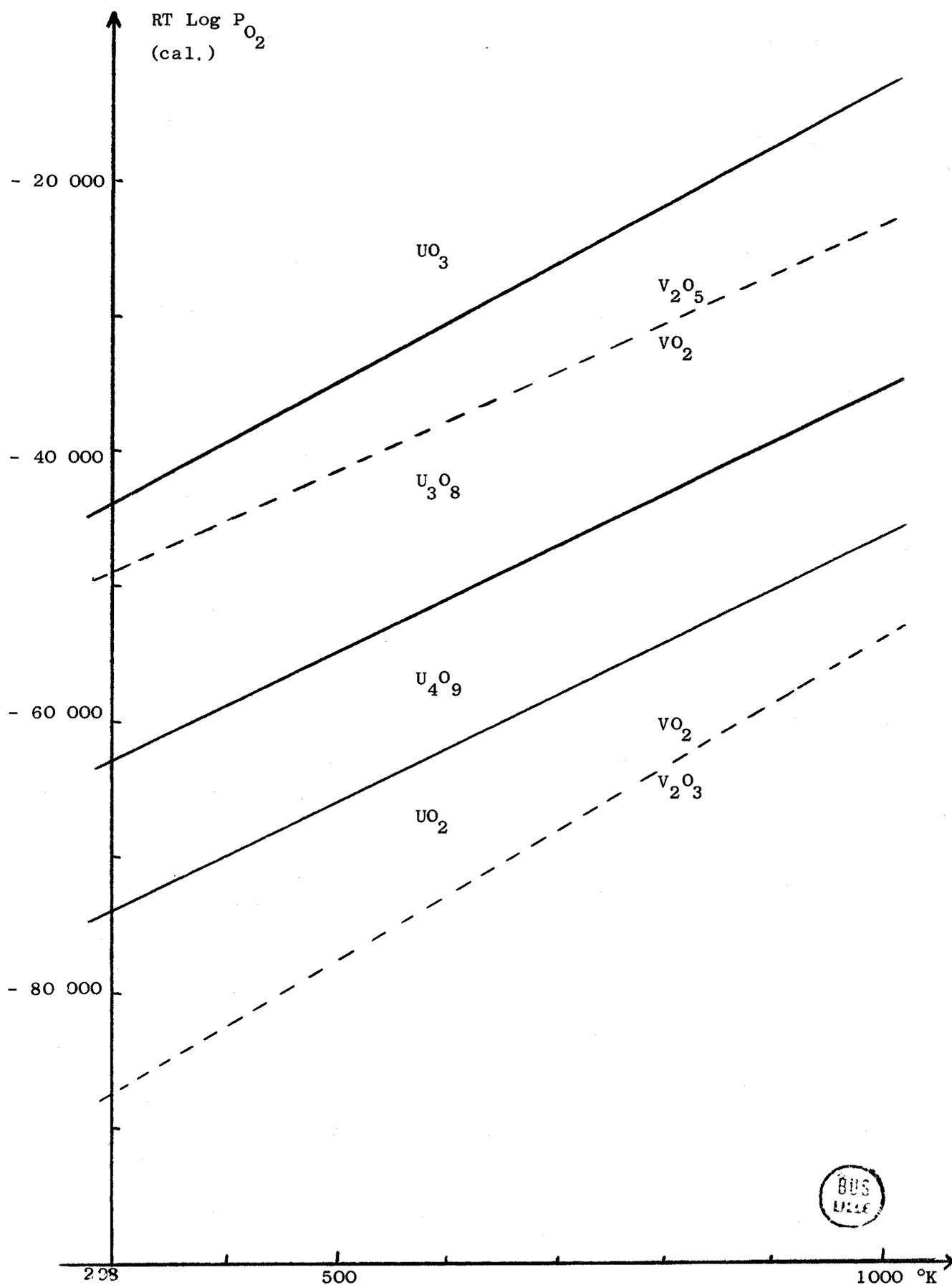


Figure N° 42

$$RT \log P_{O_2} = f(T)$$

KUBASCHEWSKI et EVANS. La valeur que nous avons trouvée dans la littérature ne contient qu'un terme constant :  $C_p U_4O_9 = 70,11 \text{ cal. mole}^{-1} \text{ degré}^{-1}$ .

L'utilisation des expressions approchées modifie donc assez peu la disposition des courbes, mais facilite la représentation graphique. Dans le domaine 298 - 1000°K, les droites obtenues (fig. 42) délimitent le domaine de stabilité de chaque oxyde.

L'examen de cet ensemble de droites montre que la coexistence d'uranium au degré (VI) et de vanadium au degré (III) est impossible car les domaines respectifs n'ont aucun point commun même si à l'extrême limite, on considère que  $U_{VI}$  puisse être présent, avec une activité faible, dans les oxydes inférieurs de l'uranium tels que  $U_4O_9$ .

L'absence de zone de recouvrement pour  $U_{IV}$  et  $V_V$  ne permet évidemment pas d'affirmer la présence de ce couple, néanmoins la proximité des régions concernées rend cette hypothèse assez plausible. L'existence d'un domaine commun si l'on admet que  $U_{IV}$  puisse être présent avec une activité très faible dans des oxydes de l'uranium tels que  $U_3O_8$ , vient d'ailleurs renforcer cette hypothèse.

Les grandeurs thermodynamiques relatives aux composés isolés sont évidemment inconnues et il est impossible de calculer les expressions de  $\Delta G$ . Il est toutefois vraisemblable que les domaines de stabilité thermique des composés U - V étudiés se situent dans des positions relatives assez proches de celles des oxydes.

Les conclusions théoriques tirées de l'étude précédente des oxydes sont vérifiées expérimentalement. Comme prévu, l'expérience montre que  $UO_3$  est plus facilement réductible que  $V_2O_5$ . Lors de la réduction de  $UO_3$  sous  $H_2$ , la phase  $UO_{2+x}$  apparaît dès 435°C alors que pour  $V_2O_5$ , la réduction débute seulement à partir de 400°C, ceci évidemment dans les mêmes conditions opératoires (programme de chauffe de 150°/h).

Nous avons vérifié expérimentalement que l'ordre de réduction des sels  $Na_2U_2O_7$  et  $NaVO_3$  demeure le même que celui des oxydes d'uranium et de vanadium. En effet, le diuranate est plus facilement réductible que le méta-vanadate puisque les réactions débutent respectivement à 410 et 470°C.

Ceci montre que les positions relatives des domaines de stabilité des composés de l'uranium et du vanadium ne sont pas modifiées lorsqu'on compare des séries homologues.

Les considérations thermodynamiques militent en faveur du couple  $U_{IV} - V_V$  puisque l'uranium semble être le métal qui se réduit le premier en passant du degré d'oxydation VI à IV tandis que le vanadium demeure, dans ce premier stade, au degré V.

En résumé, l'analyse potentiométrique a permis de déterminer le caractère réducteur global des composés, mais les degrés d'oxydation respectifs de l'uranium et du vanadium ne sont pas définis.

Les mesures magnétiques nous autorisent à refuter la présence d'uranium V dans les échantillons, cependant la méthode n'exclut pas la possibilité de couples  $U_{IV} - V_V$  ou  $U_{VI} - V_{III}$ .

Les considérations thermodynamiques militent en faveur du couple  $U_{IV} - V_V$ . Les synthèses ont été envisagées à partir d'oxydes et de sels de sodium de divers degrés d'oxydation pour l'uranium et le vanadium ( $U_{VI} - V_{III}$ ,  $U_{IV} - V_V$ ). Les préparations ont toujours abouti à l'obtention de phases situées sur la ligne  $U_{IV} - V_V$ .

La concordance entre les résultats expérimentaux et les considérations théoriques nous amène à conclure en faveur de la présence du couple  $U_{IV} - V_V$  dans les composés étudiés dans ce chapitre.

ESSAIS DE SYNTHÈSE DES

URANIVANADATES ALCALINS

ESSAIS DE SYNTHÈSE DES DIVERS URANIVANADATES ALCALINS

La famille des alcalins étant très homogène, il nous a semblé intéressant de transposer les résultats obtenus, lors des études sur les sels de sodium, aux autres uranivanadates.

Les mélanges, effectués dans les proportions correspondant aux phases rencontrées dans le ternaire  $UO_3 - V_2O_5 - Na_2O$ , sont portés pendant cinq jours à des températures comprises entre 500 et 700°C.

COMPOSÉS DE RAPPORT V/U = 1 DU TYPE  $MUO_2VO_4$  OU  $M_2(UO_2)_2V_2O_8$ .

Le traitement thermique d'un mélange en proportions stoechiométriques de  $UO_3 - V_2O_5$  et  $M_2O$  apporté sous la forme de carbonate, conduit à la formation quantitative des composés de rapport V/U = 1 pour tous les alcalins. Nous avons vérifié pour les sels de Li, Na, K que les résultats de la synthèse sont analogues lorsqu'on part de mélanges en proportions stoechiométriques de  $M_2U_2O_7 - V_2O_5$  ou de  $UO_3 - MVO_3$ .



Les spectres de diffraction X des divers sels de rapport V/U = 1 montrent l'existence de deux familles cristallographiques de type  $MUO_2VO_4$  et  $M_2(UO_2)_2V_2O_8$ . Nous avons examiné ce problème lors de l'étude des sels de sodium.

Les diagrammes X des sels de Li et de Na ne correspondent pas à celui de la carnotite définie par BARTON (11) et formulée  $M_2(UO_2)_2V_2O_8$ .

Néanmoins la synthèse du sel de K, effectuée à partir de  $K_2U_2O_7$  préparé par voie humide, conduit à un mélange des deux formes dont les spectres de diffraction X appartiennent respectivement à la série formulée  $M_2(UO_2)_2V_2O_8$  par BARTON et à la série  $MUO_2VO_4$  définie dans cette étude.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau (12).

Les sels d'éléments alcalins légers (Li, Na) cristallisent dans la famille de type  $MUO_2VO_4$ . Le composé  $Li_2(UO_2)_2V_2O_8$  n'est pas décrit par BARTON, et nous observons généralement  $NaUO_2VO_4$  pour le sel de sodium.

Série $M_2(UO_2)_2V_2O_8$ définie par BARTON	Série $MUO_2VO_4$ , phases inédites, isolées dans le présent travail
	$LiUO_2VO_4$
$Na_2(UO_2)_2V_2O_8$ *	$NaUO_2VO_4$
$K_2(UO_2)_2V_2O_8$ *	$KUO_2VO_4$
$Rb_2(UO_2)_2V_2O_8$ *	
$Cs_2(UO_2)_2V_2O_8$ *	

\* Phase observée dans le présent travail

Tableau N° 12

Le phénomène est inversé à partir du potassium.  $KUO_2VO_4$  est difficilement observable et les sels de Rb, Cs cristallisent toujours dans la famille de type  $M_2(UO_2)_2V_2O_8$ .

Les données concernant les spectres de diffraction X des phases inédites de type  $MUO_2VO_4$  sont rassemblées dans les tableaux (I et XIV).

COMPOSES DE RAPPORT V/U = 3 DU TYPE  $M[UO_2(VO_3)_3]$  OU  $MUV_3O_{11}$

Les composés de Li et de Na sont facilement obtenus à 700°C à partir de mélanges ternaires  $UO_3 - V_2O_5 - M_2O$  en proportions stoechiométriques ou de mélanges binaires  $M_2U_2O_7 - 3 V_2O_5$ .

Le sel de K se synthétise plus difficilement car il se forme préférentiellement la phase de rapport V/U = 1. Il a cependant pu être isolé à partir de diuranate de potassium préparé en solution donc plus réactif et de  $V_2O_5$  en proportions stoechiométriques.

Les sels des éléments alcalins plus lourds n'ont pu être obtenus il apparaît toujours le composé du type  $M_2UO_2V_2O_8$ .

Les tableaux (XV), (II) et (XVI) rassemblent les données radiocristallographiques relatives aux spectres  $M[UO_2(VO_3)_3]$  avec  $M = Li, Na$  et  $K$ .

COMPOSE DE RAPPORT V/U = 7 DU TYPE  $MV_xU_{1-x}O_{21}$

L'étude précédente a montré que le sel de sodium est peu stable thermiquement.

Les essais effectués à 500 et 600°C n'ont pas permis l'obtention des représentants des autres alcalins.

COMPOSES DU TYPE  $MV_xU_{1-x}O_3$

Pour le sodium, quatre composés du type  $MV_xU_{1-x}O_3$  avec les valeurs de  $x : 0,33 ; 0,50 ; 0,70 \leq x \leq 0,80 ; 0,86 \leq x \leq 0,90$  ont été isolés.

Les deux phases non stoechiométriques ne peuvent être préparées qu'à partir de  $UO_3$  et  $NaVO_3$ . Les essais effectués avec les autres éléments alcalins n'ont pas permis l'obtention de composés analogues bien que toutes les précautions concernant les températures d'essais aient été prises. Il apparaît toujours le sel de rapport  $V/U = 1$  accompagné de métavanadate de sodium.

Pour la valeur  $x = 0,50$  nous retrouvons évidemment les composés du type  $MUO_2VO_4$  ou  $M_2(UO_2)_2V_2O_8$  étudiés précédemment.

Les phases correspondant à  $x = 0,33$  ont été synthétisées à partir de mélanges ternaires. La formation de tous les sels alcalins est quantitative.

Les tableaux (XVII, IV, XVIII et XX) rassemblent les données radiocristallographiques relatives aux spectres de diffraction X de ces composés pour  $M = Li, Na, K, Rb$  et  $Cs$ .

R E S U M E

E T

C O N C L U S I O N

Le présent travail a permis de montrer l'existence d'uranivanadates de sodium et de définir leurs méthodes de préparation par réactions en phase solide.

Sept phases inédites sont isolées et identifiées dans le système ternaire  $UO_3 - V_2O_5 - Na_2O$ .

L'étude de l'interaction  $Na_2U_2O_7 - V_2O_5$ , en phases solides, met en évidence trois composés stoechiométriques inédits :

- l'orthovanadate de sodium et d'uranyle :  $NaUO_2VO_4$
- l'uranitrimétavanadate de sodium :  $Na[UO_2(VO_3)_3]$
- et le complexe uranivanadique  $NaUV_7O_{21}$

L'examen du système  $NaVO_3 - UO_3$  montre l'existence de trois phases inédites de formule générale  $Na_xV_xU_{1-x}O_3$  avec  $x = 0,33$ ,  $0,70 \leq x \leq 0,80$  et  $0,86 \leq x \leq 0,90$ . La phase  $NaUO_2VO_4$ , isolée dans le système  $Na_2U_2O_7 - V_2O_5$  est retrouvée pour la valeur  $x = 0,50$ .

Tous les uranivanadates de sodium, caractérisés dans les deux systèmes binaires, à l'exception des deux phases non stoechiométriques, peuvent être synthétisés directement, sous oxygène ou à l'air, à partir de mélanges ternaires  $UO_3 - V_2O_5$  et  $Na_2O$  apporté sous forme de carbonate de sodium.

Une recherche systématique de toutes les phases susceptibles de se former avec examen particulier des compositions correspondant aux intersections des lignes de phases conduit à l'identification d'un seul composé nouveau de formulation :  $12 UO_3 - 3 V_2O_5 - 1 Na_2O$ .

Les composés apparaissent généralement dès  $400^\circ C$ , souvent à l'état de traces et mal cristallisés, mais se forment quantitativement pour des températures supérieures.

La température de fusion et la stabilité thermique des composés décroissent avec la teneur en vanadium.

Les phases  $NaUV_7O_{21}$  et  $Na_xV_xU_{1-x}O_3$  avec  $0,86 < x < 0,90$  sont particulièrement fragiles. Elles se décomposent respectivement à  $640^\circ C$  en  $Na[UO_2(VO_3)_3]$  et  $V_2O_5$  et à  $630^\circ C$  en  $Na_2U_2O_7 - NaVO_3$  et  $V_2O_5$ .

La réduction par l'hydrogène des phases isolées dans le système ternaire  $UO_3 - V_2O_5 - Na_2O$  a été suivie par les méthodes d'analyse thermogravimétrique, thermique différentielle et radiocristallographique.

D'une manière générale, la réduction ultime conduit à un mélange de composés avec l'uranium au degré d'oxydation IV et le vanadium au degré III. Le plus souvent, un stade intermédiaire de réduction est mis en évidence.

Deux composés de réduction partielle sont obtenus à partir des phases issues du système  $Na_2U_2O_7 - V_2O_5$ .  $NaUVO_{5+x}$  et  $NaUV_3O_{10-x}$  sont ainsi préparés respectivement à partir de  $NaUO_2VO_4$  et  $Na[UO_2(VO_3)_3]$  à 485 et 425°C. Par contre, le complexe uranivanadique  $Na_2U_2O_7 - 7V_2O_5$  est directement réduit à 600°C en un mélange des phases  $UO_2$ ,  $V_2O_3$  et  $Na_2O$  avec combinaison partielle de ces deux derniers oxydes.

Les quatre phases issues de l'interaction de  $UO_3 - NaVO_3$  de formulation générale  $Na_xV_xU_{1-x}O_3$ , passent également par un stade intermédiaire de réduction.

Le composé  $Na_xV_xU_{1-x}O_3$  ( $x = 0,33$ ) conduit dans une première étape, vers 500°C, au mélange  $UO_{2+x} - NaUVO_{5+x}$ , après perte de deux atomes d'oxygène par molécule. Pour la phase correspondant à  $x = 0,50$  nous retrouvons  $NaUO_2VO_4$  étudié précédemment.

Dans le but d'obtenir des coefficients simples pour les représentants étudiés des phases non stoechiométriques, nous avons préparé les deux composés correspondant aux valeurs suivantes de  $x$  : 0,75 et 0,875, soient respectivement  $Na_3UV_3O_{12}$  et  $Na_7UV_7O_{24}$ .

La réduction de  $Na_3UV_3O_{12}$  passe par une étape intermédiaire avec perte d'un atome d'oxygène par molécule, pour conduire dès la température de 490°C, à un composé nouveau de formule  $Na_3UV_3O_{11}$ .

La perte de masse observée et l'analyse radiocristallographique de l'échantillon obtenu, montrent l'apparition des phases  $Na_3V_3O_8$  et  $Na_4UV_4O_{14}$  lors de la réduction de  $Na_7UV_7O_{24}$ .

La synthèse directe de ces composés inédits correspondant à un stade intermédiaire de réduction, a été envisagée de façon systématique. Elle a pu être réalisée quantitativement de trois façons différentes pour  $Na_4UV_4O_{14}$ .

- à partir de mélanges stoechiométriques  $\text{UO}_2 - 4 \text{NaVO}_3$  portés plusieurs jours à 500 ou 600°C en tubes de silice scellés sous vide,
- d'une manière analogue, à partir de mélanges  $\text{NaUVO}_5 - 3 \text{NaVO}_3$ ,
- ou encore à partir de mélanges stoechiométriques  $\text{NaUO}_2\text{VO}_4 - \text{Na}_3\text{V}_3\text{O}_8$ .

La synthèse des autres phases n'a pu être réalisée quantitativement. Toutefois, par les méthodes déjà décrites, il a été possible de préparer partiellement  $\text{Na}_3\text{UV}_3\text{O}_{11}$  à 400°C et  $\text{NaUVO}_{5+x}$  à 500 et 600°C à partir de mélanges stoechiométriques  $\text{UO}_2 - \text{NaVO}_3$ . En raison de la fragilité thermique de ces composés à partir de 700°C, il est vain de penser améliorer le rendement des réactions de synthèse en élevant la température.

La réduction des phases du système  $\text{UO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$  conduit donc à quatre nouveaux composés :



$\text{NaUV}_3\text{O}_{10}$ ,  $\text{Na}_3\text{UV}_3\text{O}_{11}$  et  $\text{Na}_4\text{UV}_4\text{O}_{14}$  situés dans le système  $\text{UO}_2 - \text{V}_2\text{O}_5 - \text{Na}_2\text{O}$ , avant d'aboutir aux phases du système final :  $\text{UO}_2 - \text{V}_2\text{O}_3 - \text{Na}_2\text{O}$  pour des températures inférieures à 1000°C.

Le système  $\text{U}_{\text{IV}} - \text{V}_{\text{V}}$  semble être le couple oxydo-réducteur stable de ces quatre composés intermédiaires isolés.

Les mesures potentiométriques, magnétiques et les considérations thermodynamiques militent en faveur de cette interprétation.

Le caractère réducteur du gaz  $\text{H}_2\text{S}$  se manifeste à basse température et permet de retrouver dans la plupart des cas, les composés intermédiaires signalés ci-dessus. Ces phases sont généralement détruites à des températures supérieures, avec sulfuration des produits issus de la dégradation.

La famille des alcalins étant particulièrement homogène, nous avons cherché à étendre nos résultats aux autres alcalins. Seule la synthèse des composés correspondant aux degrés d'oxydation supérieurs de l'uranium et du vanadium a été envisagée.

Le présent travail apporte donc une contribution à la connaissance des composés chimiques de l'uranium en vue de son extraction des gisements secondaires et du traitement judicieux des minerais.

Hormis cet intérêt nos recherches constituent une étape primordiale dans l'étude exhaustive des propriétés catalytiques des composés oxygénés du vanadium et de l'uranium.

$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$
5,70	7,76	100
6,92	6,39	25
7,56	5,85	75
8,65	5,12	25
9,62	4,61	25
10,15	4,37	10
10,79	4,12	50
11,17	3,97	65
13,20	3,37	40
13,92	3,20	60
14,21	3,18	70
15,03	2,970	65
16,79	2,666	20
17,30	2,590	40
21,08	2,141	40
22,91	1,978	50
23,41	1,939	25
23,50	1,932	20
23,53	1,787	15
25,94	1,761	25
27,68	1,658	20
28,04	1,638	20
30,29	1,527	15

TABIEAU N° I

Spectre DEBYE et SCHERRER de  $\text{NaVO}_2\text{VO}_4$



$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$
3,41	12,96	50
6,80	6,50	30
7,38	5,99	30
8,16	5,42	55
10,26	4,32	60
12,95	3,44	15
13,42	3,32	15
14,67	3,04	15
15,00	2,976	100
15,41	2,899	45
16,54	2,706	50
18,32	2,450	25
20,04	2,248	40
20,34	2,216	50
21,25	2,125	35
24,55	1,853	20
26,15	1,747	15
26,68	1,715	65
27,12	1,698	10
27,66	1,659	20
28,12	1,634	15
28,86	1,596	30
31,18	1,487	45
32,10	1,449	25
33,22	1,406	25

TABLEAU N° II

Spectre D.S. de  $\text{Na}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$



$\theta$	d Å	I/I <sub>0</sub>
4,54	9,72	20
6,02	7,34	25
7,42	5,96	10
9,28	4,78	10
10,32	4,30	50
12,25	3,63	5
13,14	3,39	50
13,85	3,22	20
14,52	3,07	10
14,87	3,00	100
15,26	2,926	20
15,40	2,900	25
16,37	2,732	25
18,29	2,454	30
19,95	2,257	20
20,72	2,177	10
22,95	1,975	10
25,28	1,803	15
26,52	1,725	60
28,76	1,600	20
31,08	1,492	40

TABLEAU N° III

Spectre D.S. de NaUV<sub>7</sub><sup>0</sup><sub>21</sub>



$\theta$	d Å	I/I <sub>0</sub>	$\theta$	d Å	I/I <sub>0</sub>
5,49	8,05	45	20,58	2,191	10
6,31	7,01	5	20,82	2,167	10
6,80	6,51	5	21,25	2,125	2
7,47	5,92	10	21,65	2,088	35
8,03	5,51	10	21,70	2,083	2
8,50	5,21	5	22,50	2,013	20
9,29	4,77	20	22,90	1,979	30
9,49	4,67	2	24,25	1,875	10
10,64	4,17	80	24,62	1,849	1
11,02	4,03	30	24,98	1,824	15
12,18	3,65	50	25,11	1,815	10
12,94	3,44	100	25,50	1,789	55
13,79	3,23	35	25,64	1,780	5
14,06	3,17	10	25,94	1,761	5
14,24	3,13	5	26,19	1,745	5
14,68	3,04	10	26,67	1,716	10
14,83	3,01	5	27,01	1,696	15
15,03	2,969	5	27,45	1,671	5
16,33	2,740	10	28,18	1,631	15
16,89	2,651	75	29,03	1,587	25
17,36	2,581	10	32,46	1,435	20
18,57	2,418	15	32,95	1,416	10
19,83	2,270	20	33,38	1,400	5
19,92	2,261	20	33,70	1,388	10

TABLEAU N° IV

Spectre D.S. de  $\text{Na}_x \text{V}_x \text{U}_{1-x} \text{O}_3$   $x = 0,33$  soit  $\text{NaUO}_2 \text{VO}_4, \text{UO}_3$



$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$
3,69	11,98	55
7,17	6,17	75
7,41	5,97	100
7,93	5,58	25
8,84	5,01	20
9,06	4,89	30
11,16	3,98	25
12,35	3,60	25
12,90	3,45	80
13,58	3,28	80
13,67	3,26	65
14,02	3,18	55
14,11	3,16	55
14,43	3,09	95
14,90	2,985	10
15,28	2,923	20
15,57	2,870	25
16,12	2,774	40
16,68	2,683	10
17,18	2,607	10
18,21	2,465	10
18,54	2,422	10
21,48	2,103	15
21,77	2,077	25
22,69	1,997	15
23,69	1,917	45
24,27	1,874	15
25,44	1,793	10
26,18	1,746	25
26,57	1,722	25
27,13	1,689	15
28,10	1,635	10
28,66	1,606	5



TABLEAU N° V

Spectre D.S. de  $\text{Na}_x \text{V}_x \text{U}_{1-x} \text{O}_3$   $x = 0,75$  soit  $\text{Na}_3 \text{UV}_3 \text{O}_{12}$

$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$	$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$
4,75	9,29	50	19,13	2,350	10
7,24	6,11	50	19,24	2,337	10
7,47	5,92	35	19,52	2,305	15
8,63	5,13	50	19,76	2,278	15
8,85	5,00	90	20,02	2,250	10
12,08	3,68	100	20,23	2,227	5
12,34	3,60	10	20,91	2,158	25
12,71	3,50	15	21,10	2,139	10
12,94	3,44	15	21,64	2,089	5
13,12	3,39	5	21,82	2,072	5
13,33	3,34	5	22,09	2,048	10
13,57	3,28	55	22,49	2,014	10
13,67	3,26	30	22,66	1,999	5
13,98	3,19	40	22,89	1,980	10
14,23	3,13	25	23,23	1,952	10
14,43	3,09	15	23,47	1,934	10
15,01	2,973	30	24,22	1,878	5
15,34	2,912	30	24,46	1,860	10
15,75	2,837	15	24,70	1,843	10
15,91	2,809	30	25,23	1,807	25
16,06	2,785	30	25,41	1,795	10
16,13	2,772	35	26,05	1,754	10
16,24	2,754	20	26,52	1,725	5
16,71	2,678	15	26,93	1,700	5
17,44	2,570	20	27,38	1,675	10
17,86	2,511	10	27,66	1,659	10
18,35	2,446	5	27,97	1,636	10
18,65	2,408	5	28,42	1,618	10

TABLEAU N° VI

Spectre D.S. de  $\text{Na}_x\text{V}_x\text{U}_{1-x}$   $x = 0,875$  soit  $\text{Na}_{7,7}\text{UV}_{7,7}\text{O}_{24}$

(Forme  $\alpha$  : haute température)



$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$
5,49	8,05	55
6,25	7,07	25
8,84	5,01	100
9,55	4,64	40
12,59	3,53	25
13,75	3,24	65
13,92	3,20	55
14,81	3,01	25
15,14	2,950	65
16,71	2,678	35
17,66	2,539	10
19,40	2,319	15
19,63	2,292	5
20,21	2,229	10
23,12	1,961	10
25,01	1,822	20
26,04	1,753	15
26,72	1,713	10

TABLEAU N° VII

Spectre D.S. de  $\text{Na}_x \text{V}_x \text{U}_{1-x} \text{O}_3$   $x = 0,875$  soit  $\text{Na}_7 \text{UV}_7 \text{O}_{24}$

(forme  $\beta$  : basse température)



$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$	$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$
5,17	8,54	10	20,92	2,157	25
5,57	7,93	20	21,20	2,130	15
6,25	7,07	25	21,96	2,060	10
7,25	6,10	20	22,26	2,033	30
8,55	5,18	5	22,94	1,976	10
8,95	4,95	40	23,48	1,933	15
9,04	4,90	70	23,73	1,914	15
10,03	4,42	50	23,94	1,898	25
10,99	4,04	65	24,55	1,854	25
12,28	3,62	100	24,82	1,835	20
12,68	3,51	30	25,24	1,806	25
13,25	3,36	75	25,75	1,773	40
13,54	3,29	70	26,31	1,738	15
13,84	3,22	10	26,62	1,719	10
14,34	3,11	5	27,01	1,696	10
14,97	2,982	40	27,52	1,667	20
15,29	2,921	25	27,86	1,648	15
15,74	2,839	30	28,08	1,636	5
15,86	2,818	45	28,46	1,616	30
16,61	2,694	35	28,97	1,590	15
17,54	2,556	35	31,08	1,492	10
17,97	2,496	10	31,48	1,475	5
18,02	2,490	25	31,84	1,460	10
18,24	2,461	40	31,99	1,454	10
19,90	2,263	45	32,98	1,415	10
20,42	2,208	25	33,43	1,398	5
20,51	2,198	25	33,68	1,389	10

TABLEAU N° VIII

Spectre D.S. de  $12 \text{ UO}_3 - 3 \text{ V}_2\text{O}_5 - 1 \text{ Na}_2\text{O}$



$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$
3,76	11,74	90
7,56	5,85	20
8,20	5,40	15
12,51	3,56	35
15,80	2,829	40
16,59	2,698	65
17,05	2,627	30
18,19	2,468	100
18,90	2,378	15
20,46	2,203	35
28,05	1,638	95
28,35	1,622	65
29,24	1,577	10
33,39	1,399	10
34,39	1,364	10

TABLEAU N° IX

Spectre D.S. de  $VS_2ONa, 3 H_2O$



$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$
6,83	6,48	50
7,09	6,24	100
8,57	5,17	20
10,62	4,18	55
11,13	3,99	30
11,42	3,89	50
13,67	3,26	45
13,88	3,21	60
14,29	3,12	50
15,20	2,938	65
15,98	2,798	20
16,24	2,754	45
16,58	2,698	60
20,79	2,170	60
21,70	2,083	10
22,21	2,038	20
22,53	2,010	35
23,05	1,967	30
23,33	1,945	30
23,98	1,895	25
25,15	1,812	10
26,30	1,738	20
27,45	1,671	30
27,81	1,651	20
28,85	1,596	10
29,21	1,578	5
30,18	1,532	10
32,66	1,427	10



TABLEAU N° X

Spectre D.S. de  $\text{NaUVO}_{5+x}$  ( $x = 0$ )

$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$
3,54	12,46	25
7,44	5,95	100
7,56	5,85	25
8,77	5,05	30
11,39	3,90	10
12,44	3,58	45
12,86	3,46	45
13,55	3,29	70
13,90	3,21	40
14,17	3,14	60
14,61	3,05	55
14,99	2,978	40
15,26	2,926	30
15,51	2,881	40
16,19	2,762	15
17,03	2,630	15
17,61	2,546	5
17,88	2,508	5
18,70	2,402	5
20,40	2,209	15
21,14	2,135	10
22,89	1,980	55
24,18	1,880	30
24,28	1,873	5
24,63	1,848	5
24,81	1,836	5
25,37	1,797	5
26,07	1,753	25
26,49	1,727	10
28,02	1,640	10
29,30	1,574	5
29,59	* 1,560	5
33,44	1,398	5



TABLEAU N° XI  
Spectre D.S. de  $\text{Na}_3\text{UV}_3\text{O}_{11}$

$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$
6,70	6,60	70
7,28	6,08	80
7,53	5,84	100
8,84	5,01	30
9,17	4,83	20
10,13	4,38	30
12,42	3,58	60
13,62	3,27	35
13,84	3,22	50
14,20	3,14	70
14,39	3,10	20
14,94	2,988	15
15,29	2,921	40
15,55	2,873	40
16,04	2,788	40
16,72	2,677	45
19,22	2,340	10
19,62	2,294	15
20,20	2,231	30
20,42	2,208	30
22,01	2,055	10
22,89	1,980	60
23,18	1,957	30
24,23	1,877	30
25,33	1,800	30
26,05	1,754	25
28,41	1,619	20
29,27	1,575	10
30,76	1,506	15
32,74	1,424	10



TABLEAU N° XII

Spectre D.S. de  $\text{Na}_{4^4} \text{UV}_{4^4} \text{O}_{14}$

$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$
7,47	5,92	40
7,87	5,62	35
8,20	5,40	40
12,35	3,60	5
13,04	3,41	40
13,84	3,22	5
14,92	2,991	100
15,14	2,950	100
16,54	2,706	20
18,50	2,427	25
19,97	2,255	50
20,36	2,214	35
22,97	1,973	15
26,47	1,727	80
26,64	1,718	90
27,69	1,658	20
27,95	1,643	30
28,86	1,595	20
29,64	1,557	15
31,09	1,491	60
34,42	1,362	5
36,37	1,299	15

TABLEAU N° XIII

Spectre D.S. de  $\text{NaUV}_3\text{O}_{10-x}$  ( $x = 0$ )



$\theta$	d Å	I/I <sub>0</sub>	$\theta$	d Å	I/I <sub>0</sub>
5,42	8,15	70	21,20	2,123	25
6,75	6,55	40	22,06	2,051	35
6,91	6,40	20	22,70	1,997	25
8,47	5,23	35	23,32	1,945	10
10,12	4,38	35	23,78	1,910	30
10,84	4,10	60	24,05	1,890	5
11,64	3,82	30	24,44	1,861	10
11,74	3,79	10	24,89	1,830	15
11,91	3,73	40	25,31	1,801	30
13,51	3,30	45	25,42	1,794	30
13,94	3,20	40	26,05	1,754	15
14,25	3,13	40	26,44	1,730	40
14,47	3,08	100	27,14	1,688	20
14,74	3,03	100	27,93	1,644	15
16,02	2,790	50	28,53	1,613	5
16,14	2,771	30	28,96	1,591	15
16,71	2,678	25	29,34	1,572	20
17,09	2,621	20	29,92	1,544	25
17,24	2,599	20	30,54	1,516	15
18,14	2,474	55	30,90	1,500	15
18,46	2,432	20	31,42	1,477	5
18,74	2,398	20	32,29	1,442	15
19,42	2,316	10	32,62	1,429	15
20,16	2,235	35	33,87	1,382	15
20,93	2,156	15	34,31	1,366	15



TABLEAU N° XIV  
Spectre D.S. de  $\text{LiVO}_2\text{VO}_4$

$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$
5,17	8,54	25
6,75	6,55	10
7,34	6,03	10
10,16	4,37	10
12,84	3,47	5
14,91	2,993	100
15,32	2,914	10
16,51	2,710	15
18,27	2,456	15
20,04	2,248	10
26,54	1,724	35
26,82	1,707	5
28,78	1,600	10
31,06	1,493	20
32,06	1,451	10
33,12	1,410	10

TABLEAU N° XV

Spectre D.S. de  $\text{Li}[\text{UO}_2(\text{VO}_3)_3]$



$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$
3,54	12,48	5
7,00	6,32	5
7,54	5,87	10
7,74	5,72	10
8,29	5,34	10
9,20	4,82	10
11,21	3,96	15
12,79	3,48	5
14,50	3,07	20
15,09	2,959	100
15,54	2,875	20
16,75	2,673	20
18,56	2,419	20
20,20	2,231	30
20,47	2,202	20
20,82	2,167	30
22,57	2,006	10
26,75	1,711	50
28,02	1,639	10
29,11	1,583	15
31,33	1,481	35
33,47	1,396	15

TABLEAU N° XVI

Spectre D.S. de  $K[(UO_2)(VO_3)_3]$



$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$
6,25	7,07	25
8,05	5,50	30
9,25	4,79	55
10,67	4,16	50
10,85	4,09	55
12,15	3,66	100
13,04	3,41	55
13,86	3,22	15
14,05	3,17	55
14,66	3,04	20
16,40	2,727	30
16,96	2,640	55
17,31	2,589	35
18,73	2,398	35
19,77	2,277	30
20,24	2,226	25
20,61	2,188	20
21,79	2,075	15
22,04	2,053	15
22,58	2,006	25
24,19	1,880	15
24,88	1,832	20
25,47	1,791	25
25,72	1,775	50
25,94	1,760	25
26,74	1,712	10
27,11	1,690	25
27,48	1,669	15
27,97	1,642	25
29,04	1,587	20
32,68	1,427	10
33,29	1,403	10



TABLEAU N° XVII

Spectre D.S. de  $\text{Li V U}_{x \times 1-x} \text{O}_3$

( $x = 0,33$ )

$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$
5,04	8,77	10
6,90	6,41	80
8,75	5,06	20
9,98	4,44	65
10,54	4,21	25
10,67	4,16	30
12,64	3,52	50
12,95	3,44	20
13,35	3,33	100
13,74	3,24	35
13,89	3,21	40
14,17	3,14	5
14,33	3,11	40
14,43	3,09	45
14,99	2,978	15
15,86	2,818	40
16,56	2,702	15
16,92	2,646	15
17,20	2,604	15
17,59	2,549	25
18,13	2,475	30
20,32	2,217	30
20,89	2,160	20
22,32	2,028	20
25,67	1,778	30
27,41	1,673	15

TABLEAU N° XVIII

Spectre D.S. de  $K V U_{x-1} O_3$  ( $x=0,33$ )



$\theta$	d Å	I/I <sub>0</sub>	$\theta$	d Å	I/I <sub>0</sub>
4,97	8,88	10	18,21	2,464	25
5,99	7,38	20	18,31	2,451	15
6,57	6,73	90	20,32	2,218	30
8,74	5,07	25	20,93	2,156	25
9,97	4,45	50	21,48	2,103	10
10,31	4,30	15	21,80	2,074	15
10,54	4,21	15	22,26	2,034	15
10,69	4,15	40	22,70	1,996	25
12,51	3,56	95	23,07	1,965	25
13,00	3,42	60	23,21	1,954	20
13,22	3,34	85	23,39	1,940	15
13,80	3,23	20	23,95	1,897	15
14,20	3,14	100	25,67	1,778	50
14,25	3,13	100	25,73	1,774	45
15,03	2,970	45	26,56	1,723	20
15,90	2,811	30	27,14	1,688	25
16,58	2,699	15	28,34	1,622	25
16,96	2,640	45	28,96	1,591	15
17,17	2,608	30	31,16	1,488	15

TABLEAU N° XIX

Spectre D.S. de Rb<sub>x</sub>U<sub>x</sub>1-x<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (x=0,33)



$\theta$	$d \text{ \AA}$	$I/I_0$
4,87	9,06	10
5,86	7,54	30
6,21	7,12	50
9,91	4,47	60
10,65	4,17	20
11,99	3,71	25
12,29	3,62	85
12,66	3,51	30
13,00	3,42	35
13,26	3,36	100
14,04	3,17	55
14,24	3,13	30
15,02	2,973	75
15,90	2,811	50
16,53	2,707	25
17,10	2,619	25
17,47	2,566	25
18,20	2,466	40
20,24	2,226	55
20,92	2,182	20
21,55	2,096	15
22,17	2,041	20
23,10	1,963	20
23,37	1,942	35
23,93	1,899	25
25,65	1,779	50
26,69	1,715	30
27,27	1,681	35
31,22	1,486	25
33,79	1,462	10
33,99	1,378	10
34,57	1,357	10



TABLEAU N° XX

Spectre D.S. de  $CsV U_{1-x} O_3$  ( $x=0,33$ )

## BIBLIOGRAPHIE

- 1 - J. NICOLE et G. TRIDOT, Brevet P.V., 160 - 315, 1968.
- 2 - J.M. LEROY, Thèse de Docteur ès-Sciences, Lille, 1966.
- 3 - J. TUDO, Thèse de Docteur ès-Sciences, Lille, 1964.
- 4 - J.P. CIRIER, Thèse de Docteur de 3ème cycle, Lille, 1967.
- 5 - A. BUISINE, Thèse d'Ingénieur-Docteur, Lille, 1960.
- 6 - G.S. PETIT et C.A. KIENBERGER, Anal. chim. Acta (B), 25, 6, p. 579, 1961.
- 7 - J. NICOLE, Thèse de Docteur ès-Sciences, Lille, 1967.
- 8 - BERZELIUS, J. Pogg. Ann., 22, p. 10, 1830.
- 9 - CARNOT, C.R., 104, p. 1850, 1887.
- 10 - G. CANNERI et V. PESTELLI, Gaz. chim. italiana, 54, p. 641, 1924.
- 11 - BARTON, J. Mineralogical Soc. Am., 43, p. 799, 1958.
- 12 - L.M. KOVBA, SHIH-HUA-WANG and E.I. SIROTKINA, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 148, p. 113, 1963.
- 13 - J.C. BOBO, Thèse de Docteur ès-Sciences, Paris, 1964.
- 14 - PECHUROVA, IPPOLITOVA et KOVBA, Issled, v. obl. Khim. Urana, Sb. Statei., p. 86, 1961.
- 15 - J. LUCAS, Thèse de Docteur ès-Sciences, Rennes, 1964.
- 16 - G. TRIDOT, Thèse d'Ingénieur Docteur, Paris, 1949.
- 17 - J.M. LEROY, Rev. Chim. Miner., 41, p. 129, 1967.
- 18 - W. KLEMM et E. HOSCHEK, Z. anorg. allgem. chem., 226, p. 361, 1936.
- 19 - G. TRIDOT et J. TUDO, C.R. Acad. Sc. Paris, 263, p. 421, 1966.
- 20 - E. LOPEZ de RODRIGUEZ, C. DION et J.M. LEROY, C.R. Acad. Sc. Paris, 270, p. 1015, 1970.
- 21 - E. LOPEZ de RODRIGUEZ, D.E.S., Lille, 1966.
- 22 - I. SPITSYN, E.A. IPPOLITOVA, K.M. EFREMOVA et Y.P. SIMANOV, Issled. v. obl. Khim. Urana. Sb. Statei, p. 121, 1961.
- 23 - LUCKAS, Acad. Rep. Pop. Rom., 13, p. 2171, 1962.
- 24 - FOTIEV, Zh. Prikl. Khim., 801, 6, p. 38, 1965.
- 25 - LELONG, Rev. Chim. Minér., 3, 2, p. 305, 1966.
- 26 - C. DION, J.M. LEROY et G. TRIDOT, C.R. Acad. Sc. Paris, 272, p. 392, 1971.
- 27 - SUNDBERG, INGRID and L.G. SILLEN, Arkiv. Kemi., 1, p. 337-351, 1949.
- 28 - G. TRIDOT, Thèse de Docteur ès-Sciences, Paris, 1955.
- 29 - DANIEL. E. APPLEMAN and HOWARD. T. EVANS, Jr. U.S. géological Survey Washington, D.C., 50, 7 et 8, p. 825, 1965.

- 30 - EFREMOVA, GUMEROV, KOVBA, Radiokhimiya, 10, 2, 1968.
- 31 - EFREMOVA, KOVBA, SPITSYN, Zh. Sturkt. Khim., 10, 2, p. 344, 1969.
- 32 - R. CHEVALIER, M. GASPERIN, Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr., 93, 1, p. 18, 1970.
- 33 - MORATCHEVSKY, BELYAeva, géochimia, t. 7, p. 20, 1956.  
J. Anal. Chem. U.R.S.S., 13, 5, p. 570, 1958.
- 34 - KOVBA, SIROTKINA, VAN-SI-HUA, Akad. Nauk., 113, p. 148, 1963.
- 35 - HAUSEN, FREDERICKSON, Anal. Chim., 6, p. 818, 1963.
- 36 - J.M. LEROY et G. TRIDOT, C.R. Acad. Sc. Paris, 262, p. 114, 1966.
- 37 - J. TUDO et G. TRIDOT, C.R. Acad. Sc. Paris, 257, p. 3602, 1963.
- 38 - SHIH-HUA-WANG et L.M. KOVBA, Vestn. Mosk. Univ. Ser. II, Khim., 5, p. 63, 1962.
- 39 - DEWALLY, Thèse de Docteur de 3ème cycle, Lille, 1970.

