HAL open science

Le système V2O5 - ThO2

Gilles Le Flem

To cite this version:

Gilles Le Flem. Le système V2O5 - ThO2. Matériaux. Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux, 1964. Français. NNT : 1964BORUS272 . tel-01442276

HAL Id: tel-01442276

https://theses.hal.science/tel-01442276v1

Submitted on 20 Jan 2017

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

3e CYCLE
D'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR

N° d'ordre : 272

THÈSE

PRÉSENTÉE

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

POUR L'OBTENTION DU TITRE DE

DOCTEUR EN PHYSICO-CHIMIE STRUCTURALE

PAR

Gilles LE FLEM

Attaché de Recherches au C.N.R.S.

LE SYSTÈME V_2O_5 - ThO_2

Soutenue le 15 Juin 1964, devant la Commission d'Examen

MM. HAGENMULLER ..... *Président*
HARDY .....
FAYARD ..... } *Examinateurs*
LECERF .....

Éditions du Centre Universitaire de Polycopiage de l'A.G.E.B., 125, cours Alsace-Lorraine, Bordeaux.

Université
de
Bordeaux

FACULTE DES SCIENCES

Doyen M. CALAS

Professeurs honoraires

M. DAURE ..... Professeur à la Sorbonne
M. KASTLER ..... Professeur à la Sorbonne
M. QUELET ..... Professeur à la Sorbonne
M. PISOT ..... Professeur à la Sorbonne
Mlle JOSIEN ..... Professeur à la Sorbonne

Professeurs

M. DANGEARD ..... Botanique
M. GENEVOIS ..... Chimie biologique et Phys. vég.
M. MILLOUX ..... Calcul infinitésimal
M. CAU ..... Physique expérimentale
M. BRUS ..... Chimie
M. AVEL ..... Zoologie et physiologie animale
M. ROUSSET ..... Physique générale
M. ROGER ..... Mécanique rationnelle
M. WEILL ..... Anatomie comparée et embryogénie
M. DUFRESNOY ..... Mathématiques générales
M. LAFON ..... Physiologie générale
M. BOUNHIOL ..... Biologie animale
M. SERVANT ..... Physique
M. CALAS ..... Chimie organique
M. GAY ..... Minéralogie
M. LAMARE ..... Géologie (remplacé par M. EMBERGER)
M. PACAULT ..... Chimie physique
M. SCHOELLER ..... Géologie
M. DAVID ..... Biologie végétale
M. COLMEZ ..... Méthodes mathématiques de la physique
M. CAMBAR ..... Biologie animale
M. VIGNEAUX ..... Géologie
M. PANOUSE ..... Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. ARZELIES ..... Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. RIBEREAU-GAYON.. Oenologie et chimie agricole
M. RISS ..... Mathématiques (détaché à l'Institut Français du Maroc)
M. GUIZONNIER ..... Physique
M. DIEUZEIDE ..... Biologie générale
M. HAGET ..... Zoologie expérimentale
M. SEMIROT ..... Astronomie
M. CHASTEL ..... Physique nucléaire
M. HAGENMULLER .... Chimie minérale
M. ALLARD ..... Chimie
M. CREAC'H ..... Biologie animale S.P.C.N.
M. LOUDETTE ..... Mécanique physique
M. PATY ..... Chimie
M. BORDES ..... Préhistoire
M. SECHET ..... Botanique

M. LAFARGUE ..... Physique - C.S.U. de Pau -
M. BAGANAS ..... Mathématiques
M. VALENTIN ..... Radioélectricité
M. ENNOUCHI ..... Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. EYME ..... Botanique
M. FRAINNET ..... Chimie organique
M. RUAMPS ..... Physique électronique
M. DESCHAMPS ..... Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
M. HOARAU ..... Chimie physique
M. LALANDE ..... Chimie appliquée
M. MARCHAND ..... Chimie
Mme TISON ..... Calcul des probabilités
M. GOTTIS ..... Géologie approfondie
M. LEMANCEAU ..... Chimie
M. CLASTRE ..... Cristallographie physique
M. BLONDEL ..... Mathématiques
M. SOURISSEAU ..... Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
M. JOUSSOT-DUBIEN.. Chimie M.P.C.-S.P.C.N.
M. MAYER ..... Physique - C.S.U. de Pau -
Mlle FAURE-MURET .. Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mme PAMBRUN-VINCENT Zoologie
Mlle LAFFITTE ..... Physique M.G.P.
M. ROCH ..... Physique
M. LOCHET ..... Physique
M. VALADE ..... Chimie organique
M. VINDT ..... Biologie végétale
M. REGNIER ..... Mathématiques
M. DESTRIAU ..... Chimie
M. PETIT ..... Physique corpusculaire
M. CLIN ..... Géologie
M. BARAUD ..... Chimie biologique
M. EMBERGER ..... Géologie
M. CARDO ..... Psychophysiologie
M. SIMONOFF ..... Chimie physique
M. BOTHOREL ..... Chimie
M. CHARRU ..... Physique M.P.C.

Maître de conférences honoraire : M. DE PUYMALY

Maîtres de conférences

M. BONASTRE ..... Chimie -C.S.U. de Pau-
M. LASCOMBE ..... Chimie
M. RIMPAULT ..... Mathématiques
M. VINH MAU ..... Physique théorique
M. BARETS ..... Biologie animale
M. GROMB ..... Chimie -C.S.U. de Pau-
M. HARDY ..... Chimie -C.S.U. de Pau-
M. BERTHE ..... Mathématiques -C.S.U. de Pau-
M. DUBOIS ..... Physique -C.S.U. de Pau-
Mme VINH MAU ..... Physique théorique
M. BOUSSEAU ..... Physique
N..... Mathématiques

Conseiller Administratif : M. LLORENS

Ce travail a été effectué au laboratoire de Monsieur le Professeur HAGENMULLER. Nous lui exprimons notre profonde gratitude pour l'accueil qu'il nous a réservé et le grand intérêt qu'il n'a cessé de porter à notre travail.

Nous adressons nos remerciements à Monsieur FAYARD qui nous a fait l'honneur de faire partie de notre jury.

Nous tenons à remercier tout spécialement :
Monsieur LECERF qui nous a guidé quotidiennement au cours de ce travail ;

Monsieur HARDY qui a dirigé nos recherches structurales ;

Monsieur TOURNOUX qui nous a fait bénéficier de son expérience de la chimie à l'état solide.

Nous remercions aussi Messieurs FOUASSIER et GALY pour l'aide qu'ils nous ont apportée dans nos calculs, ainsi que toute l'équipe du laboratoire.

*

* *

LE SYSTEME V_2O_5 - ThO_2

I - INTRODUCTION

A - L'anydride vanadique
B - La thorine
C - Les vanadates de thorium hydratés.

II - LE PYROVANADATE ET LE METAVANADATE DE THORIUM

A - Méthodes de préparations
B - Préparation à partir de V_2O_5 et $Th(NO_3)4$.

a) Dosage des produits de départ
b) Appareillage
c) Description de la réaction.

C - Préparation par coprécipitation d'hydroxydes.

a) Principe
b) Préparation des coprécipités.
c) Description de la réaction.

D - Identification des phases.

a) Analyse radiocristallographique
b) Analyse chimique.

E - Résultats.

F - Le métavanadate de thorium.

G - Le pyrovanadate de thorium.

III - L'ORTHOVANADATE DE THORIUM

1) PREPARATION.

A - Mise en évidence.

a) Par dégradation du pyrovanadate
b) Par action de la chaux sur le pyrovanadate.

B - Synthèse de l'orthovanadate.

a) Etude du rapport V/Th = 4/3
b) " " " V/Th = 5/3
c) " " " V/Th = 3/3.

2) STRUCTURE .

A - Détermination du système cristallin.

B - Détermination des paramètres.

C - Détermination du groupe d'espace.

D - Description de l'orthovanadate.

IV - CONCLUSION

*

* *

I - INTRODUCTION

A - L'ANHYDRIDE VANADIQUE

L'environnement électronique de l'atome de vanadium présente le profil suivant : 1s2 2s2 2p6 3s2 3p6 3d3 4s2. Mais la probabilité de trouver un électron 3d près du noyau est très faible, de sorte qu'il a un niveau d'énergie supérieur à tout électron 4s. La mobilité de ces électrons 3d introduit trois valences principales pour le vanadium illustrant son caractère de métal de transition. A ces trois valences correspondent trois oxydes :

1°) V_2O_3 où le vanadium est trivalent, qui a surtout des propriétés basiques. Cependant on connait des vanadites alcalins.

2°) VO_2 où le vanadium est tétravalent et qui est amphotère. Il donne naissance à des hypovanadates et à des sels de vanadium (IV) comme ceux de vanadyle VO++ .

3°) L'anhydride vanadique où le vanadium est à son degré de valence le plus élevé (V), ce qui lui confère un caractère uniquement acide ; V_2O_5 réagit facilement sur les oxydes basiques et dans le cas des alcalins, les vanadates ont été très étudiés. Ils constituent les produits de départ de composés, doués de propriétés magnétiques et électriques intéressantes, dans lesquels le vanadium est à la fois aux valences (IV) et (V) et connus sous le nom de bronzes de vanadium.

Toutefois une difficulté de préparation des vanadates, réside dans le choix du matériau réfractaire à employer, à cause de l'extrême réactivité de V_2O_5. C'est ce qui nous a amené à étudier son comportement vis à vis de la thorine, pour préciser les domaines thermiquement stables du système V_2O_5 - ThO_2 .

B - LA THORINE

Dans le cas du thorium, le principal oxyde est ThO_2 . Il est relativement rare et l'émission de rayonnement α de l'atome de thorium peut conduire à la formation de composés métamictes. La tétravalence provient de la mobilité des électrons, de ses dernières sous-couches en 6d2 et 7s2 .

Le caractère faiblement basique de la thorine est dû simultanément :

1°) A la dimension de l'ion Th4+ (I, 02A°), ce qui le situe à côté du sodium et des terres rares.

2°) Ensuite à la place occupée par l'élément Th dans la classification périodique, en bas de la colonne IV .
D'autre part, sa grande stabilité chimique, liée à son haut point de fusion font de lui un très bon réfractaire dont l'action sur V_2O_5 n'a pas encore été envisagée.

C - LES VANADATES DE THORIUM HYDRATES

En effet les seuls vanadates de thorium connus ont été préparés uniquement par voie humide. Ce sont des précipités obtenus en mélangeant des solutions de vanadates alcalins et de sels de thorium.

1°) K. VOLCK[1] : décrit un pyrovanadate hydraté ThV_2O_7, 6 H_2O, obtenu en mélangeant des solutions de chlorure de thorium et de métavanadate d'ammonium.

2°) M. B. RANE et K. KONDIAH[2], obtiennent un composé V_2O_5, ThO_2, H_2O par action du métavanadate d'ammonium sur une solution de chlorure ou de nitrate de thorium.

A notre connaissance, aucun vanadate de thorium anhydre n'a été préparé.

Notre travail, qui a pour but de tenter cette préparation, a été marqué par les étapes suivantes :

- une première partie consacrée à la description du système V_2O_5 - ThO_2 à 650° et plus particulièrement à la préparation du métavanadate et le pyrovanadate de thorium.

- une deuxième partie étudiant les modes de formation et la structure de l'orthovanadate.

*

* *

PREMIERE PARTIE

LE METAVANADATE ET LE PYROVANADATE DE THORIUM

A - METHODES DE PREPARATION

Le choix des méthodes de préparation doit tenir compte des difficultés suivantes :

1°) La volatilisation de V_2O_5 au-delà de son point de fusion. A 1000°C, la tension de vapeur de l'anhydride vanadique liquide est de 1,36 mmHg.

2°) Sa dissociation qui commence aussi au point de fusion avec formation de VO_2 ; dans la réaction $V_2O_5 \rightleftharpoons 2VO_2 + \frac{1}{2} O_2$ la pression partielle d'oxygène augmente rapidement avec la température et atteint 100 mmHg à 1000° C. Toutes nos préparations seront donc effectuées sous courant d'oxygène pour éviter la décomposition éventuelle de V_2O_5.

3°) La faible réactivité de la thorine qui est d'autant plus grande que celle-ci a été calcinée à plus haute température.

Ces conditions nous ont amenés à envisager deux méthodes de préparations concurrentes :

a) l'action de V_2O_5 sur le nitrate de thorium.
b) la coprécipitation des hydroxydes de vanadyle et de thorium.

Dans les deux cas, la thorine est rendue plus active, soit par dégradation du nitrate, soit par déshydratation de l'hydroxyde, ce qui permet d'abaisser la température de réaction au-dessous du point de fusion de l'anhydride vanadique.

B - PREPARATION A PARTIR DE V_2O_5 et $Th(NO_3)_4$

a) Dosage des produits de départ

I - V_2O_5

L'anhydride vanadique est mis en solution, puis dosé par oxydimétrie ; les ions V^{5+} sont réduits à l'état V^{4+} par le fer ferreux, les ions Fe^{++} en excès sont dosés en retour par le bichromate de potassium.

$$V^{5+} + Fe^{++} \longrightarrow V^{4+} + Fe^{+++}$$

$$6Fe^{++} + Cr_2O_7^{--} + 14H^+ \longrightarrow 6Fe^{+++} + 2Cr^{+++} + 7H_2O$$

L'oxyde est dissout dans une solution sulfurique (9 N) étendue ensuite à (3 N). Les proportions sont d'environ 100 mg de V_2O_5 pour 100 cc de H_2SO_4 (3N). On ajoute de l'acide phosphorique pour complexer les ions Fe^{3+} qui se formeront. L'indicateur coloré est la diphènyl-amine sulfonate de Ba qui colore la solution de vanadium (V) en violet. On ajoute une quantité connue de solution de sel de MOHR, dans H_2SO_4 (N), et titrée le jour même. L'excès d'ions Fe (II) n'ayant pas servi à réduire le vanadium (V), est dosé par le bichromate en solution (N/10). La quantité de $K_2Cr_2O_7$ à ajouter est indiquée par la réapparition de la couleur violette de l'indicateur.

Le calcul est le suivant :

a) étant le nombre de cc total de solution de Fe (II) introduit, le nombre d'équivalents-grammes correspondants est :

$$a \cdot 1/10 \cdot 10^{-3} .$$

b, étant le nombre de cc de bichromate employé pour oxyder l'excès de Fe (II), correspond à :

$$b.\ 1/10\ .\ 10^{-3}\ .\ \text{équivalents-grammes},$$

le nombre d'équivalents-grammes de vanadium (V) présents au départ égale la différence :

$$(a-b)\ .\ 1/10\ .\ 10^{-3}\ .$$

la masse atomique du vanadium étant 50,95 le poids de vanadium dosé est donc

$$(a-b)\ .\ 1/10\ .\ 10^{-3}\ .\ 50,95\ .\ \text{gr.}$$

Notre solution de bichromate titre N . 0,102 et le pourcentage en V_2O_5 du produit de départ = 98,8 .

II - $Th(NO_3)_4$

Le nitrate de thorium est dosé sous forme de thorine dans un creuset en silice par dégradation lente d'une quantité connue et calcination ultime au chalumeau à gaz. Le produit de départ titre :

47,52 % en ThO_2 .

b) Appareillage

Les réactions ont été effectuées dans un four électrique à résistance KANTHAL permettant de monter jusqu'à 1100°C. Le tube laboratoire est en alumine et les nacelles contenant les préparations sont soit en alumine soit en thorine. Un courant d'oxygène préalablement désséché sur colonnes de P_2O_5 et de potasse est distribué sous un faible débit. La température est :

1°) Mesurée par un couple thermo-électrique Pt-Pt 10 % Rh dont la soudure est située au niveau de la nacelle.

2°) Régulée automatiquement par un appareillage type "PYROMETRIE INDUSTRIELLE" à relais de mercure.

Si cette propriété s'applique mal à V_2O_5, son minimum de solubilité ayant lieu pour un ph de 1,6 il s'est révélé très efficace avec l'hydroxyde de vanadyle.

VO_2, nH_2O est insoluble pour un ph compris entre 5 et 8. La solution acide est verte ou bleue suivant la concentration en ions VO ++ et la solution basique est brun noir. En faisant jouer à la thorine, totalement insoluble à ph7, son rôle d'absorbant, nous avons pu inventorier la plus grande partie du système V_2O_5-ThO_2 ; un courant d'oxygène fait ensuite passer le Vanadium (IV) à l'état pentavalent.

b) Préparation des coprécipités

Une solution titrée en Vanadium (IV) est obtenue par dissolution d'une quantité connue de V_2O_5 dans l'acide chlorhydrique à chaud ; le Vanadium (V) passant à l'état d'ion vanadyle. La solution titrée en ions Th4 + est obtenue par dissolution du nitrate de thorium dans l'eau. On mélange des volumes connus de ces deux solutions en agitant longuement ce qui permet d'avoir des liqueurs homogènes de rapports V/Th donnés.

On verse ensuite celle-ci dans un excès d'ammoniaque concentrée pour éviter une précipitation préférentielle de l'un des hydroxydes et à chaud pour faire floculer le précipité. Nous obtenons des coprécipités marrons qui sont séchés à l'étuve pendant 24 heures, lavés ensuite à l'eau pour éliminer le chlorure d'ammonium et séchés une seconde fois.

Toutefois l'expérience a montré que tout l'hydroxyde de vanadyle n'était précipité en présence de ThO_2, nH_2O que pour un rapport atomique de départ V/Th $\leqslant 4$; on vérifie que la précipitation est complète en analysant une prise d'essai du filtrat. Après passage en milieu acide et traitement par l'eau oxygénée, une coloration jaune orange indique la présence d'ions vanadium 5+ .

c) Description de la réaction

Le précipité est porté au four de même type que celui décrit plus haut. La réaction débute à 600° C, mais à cette température le spectre DEBYE-SCHERRER révèle un mauvais état de cristallisation. Nous avons des produits bien cristallisés à 650°C au bout de 15 heures de chauffe. Cette méthode abaisse donc le temps de réaction comme on pouvait le prévoir. Elle a l'inconvénient de ne pas permettre l'étude du domaine correspondant à un rapport $V/Th > 4$.

D - IDENTIFICATION DES PHASES

Elle s'est faite simultanément par analyse radiocristallographique et chimique.

a) Analyse radiocristallographique

Pour chaque atome soumis à un rayonnement X , on définit un facteur de diffusion, lié au nombre d'électron qui entoure son noyau, et à l'intensité diffusée par ceux-ci. Dans le cas du thorium ce facteur est très important. Il en résulte que les raies des composés contenant du thorium sont très intenses par rapport à celles des composés constitués d'éléments plus légers qui en sont dépourvus. Ceux-ci ne pourront être mis en évidence que s'ils sont présents en quantité importante.

Deux exemples que nous rencontrerons dans ce travail illustrent cette remarque :

1°) il faut un rapport $V/Th = 20$ pour déceler de l'anhydride vanadique à côté du métavanadate de thorium.

2°) un mélange de 1 molécule de V_2O_5, pour I de thorine et I de CaO ne donne sur le spectre que les raies relatives à la thorine. Nous verrons de même que les vanadates

de calcium sont masqués par les vanadates de thorium.

Pour différencier les phases en présence, nous avons obtenu une sensibilité maximale en faisant appel à l'enregistrement par compteur du spectre de poudre au moyen d'un diffractomètre. Il nous a permis d'attribuer certaines raies communes ou très proches à des composés différents et de suivre leur évolution avec la variation du rapport V/Th.

Mais les mesures quantitatives d'intensités de raies, sur les diffractrogrammes d'échantillons différents sont entachées d'erreurs provenant de la qualité inégale de ceux-ci et en particulier d'un effet d'orientation des cristaux pratiquement inévitable et due au tassement de la poudre dans le porte-échantillon.

b) Analyse chimique

La séparation du vanadium et du thorium a été effectuée de la manière suivante :

Les produits obtenus sont solubilisés dans une solution sulfurique (3 N). La difficulté de cette dissolution croît avec la proportion de thorine présente, mais jusqu'à un rapport V/Th = 2, elle est complète. Les ions Vanadium V colorent les solutions en jaune. On précipite à chaud l'oxalate de thorium à l'aide d'une solution saturée d'acide oxalique. Cette précipitation est complète après un quart d'heure d'ébullition en présence de quelques gouttes d'acide nitrique concentré. Le précipité est lavé abondamment et séché à l'étuve. Il est ensuite calciné au chalumeau à gaz en creuset de silice ; l'oxalate se transforme en thorine suivant la réaction :

$$Th\ (C_2O_4)_2 \longrightarrow ThO_2 + 2CO + 2CO_2$$

Au cours de la précipitation le Vanadium (V) est réduit et passe à l'état d'ions vanadyle. On peut le réoxyder, dans le filtrat par l'eau oxygénée pour le doser, mais nous

b, étant le nombre de cc de bichromate employé pour oxyder l'excès de Fe (II), correspond à :

$$b \cdot 1/10 \cdot 10^{-3} \cdot \text{équivalents-grammes,}$$

le nombre d'équivalents-grammes de vanadium (V) présents au départ égale la différence :

$$(a-b) \cdot 1/10 \cdot 10^{-3} \cdot$$

la masse atomique du vanadium étant 50,95 le poids de vanadium dosé est donc

$$(a-b) \cdot 1/10 \cdot 10^{-3} \cdot 50,95 \cdot \text{gr.}$$

Notre solution de bichromate titre N . 0,102 et le pourcentage en V_2O_5 du produit de départ = 98,8 .

II - $Th(NO_3)_4$

Le nitrate de thorium est dosé sous forme de thorine dans un creuset en silice par dégradation lente d'une quantité connue et calcination ultime au chalumeau à gaz. Le produit de départ titre :

47,52 % en ThO_2 .

b) Appareillage

Les réactions ont été effectuées dans un four électrique à résistance KANTHAL permettant de monter jusqu'à 1100°C. Le tube laboratoire est en alumine et les nacelles contenant les préparations sont soit en alumine soit en thorine. Un courant d'oxygène préalablement désséché sur colonnes de P_2O_5 et de potasse est distribué sous un faible débit. La température est :

1°) Mesurée par un couple thermo-électrique Pt-Pt 10 % Rh dont la soudure est située au niveau de la nacelle.

2°) Régulée automatiquement par un appareillage type "PYROMETRIE INDUSTRIELLE" à relais de mercure.

c) Description de la réaction

Le point de fusion de V_2O_5 sous courant d'oxygène : 675°, a été mesuré de façon très précise par analyse thermique différentielle.

La dégradation du nitrate de thorium suivie à la thermobalance, montre que le palier correspondant à l'apparition de la thorine débute vers 450°C. Nous avons donc effectué nos expériences entre ces deux températures. On part de quantités connues de V_2O_5 et de $Th(NO_3)_4$ correspondant à des rapports V/Th différents. Après broyage au mortier, ces mélanges sont portés au four, à des températures croissantes, pendant des temps de plus en plus longs. Ces expériences ont montré, que les conditions optima de réaction sont une température de 650°C et une durée de 24 heures.

C - PREPARATION PAR COPRECIPITATION D'HYDROXYDES

a) Principe

Deux hydroxydes peuvent présenter des domaines communs d'insolubilité ce qui permet de les coprécipiter par une base à partir de solutions des sels correspondants. Cette méthode a été mise largement à contribution pour obtenir un certain nombre d'oxydes doubles à haute température. Elle a l'avantage, comme le signale STOCKER[3], d'accroître très fortement la vitesse de réaction grâce à la très bonne homogénéisation des phases réagissantes et à la très grande réactivité des corps à l'état amorphe.

On peut étendre le champ d'action de cette méthode en bénéficiant du pouvoir absorbant d'un des hydroxydes vis à vis de l'autre même dans la zone de ph où celui-ci est partiellement soluble. On parle alors "d'entraineur de précipitation" pour le premier hydroxyde.

Si cette propriété s'applique mal à V_2O_5, son minimum de solubilité ayant lieu pour un ph de 1,6 il s'est révélé très efficace avec l'hydroxyde de vanadyle.

VO_2, nH_2O est insoluble pour un ph compris entre 5 et 8. La solution acide est verte ou bleue suivant la concentration en ions VO ++ et la solution basique est brun noir. En faisant jouer à la thorine, totalement insoluble à ph7, son rôle d'absorbant, nous avons pu inventorier la plus grande partie du système V_2O_5-ThO_2 ; un courant d'oxygène fait ensuite passer le Vanadium (IV) à l'état pentavalent.

b) Préparation des coprécipités

Une solution titrée en Vanadium (IV) est obtenue par dissolution d'une quantité connue de V_2O_5 dans l'acide chlorhydrique à chaud ; le Vanadium (V) passant à l'état d'ion vanadyle. La solution titrée en ions Th4 + est obtenue par dissolution du nitrate de thorium dans l'eau. On mélange des volumes connus de ces deux solutions en agitant longuement ce qui permet d'avoir des liqueurs homogènes de rapports V/Th donnés.

On verse ensuite celle-ci dans un excès d'ammoniaque concentrée pour éviter une précipitation préférentielle de l'un des hydroxydes et à chaud pour faire floculer le précipité. Nous obtenons des coprécipités marrons qui sont séchés à l'étuve pendant 24 heures, lavés ensuite à l'eau pour éliminer le chlorure d'ammonium et séchés une seconde fois.

Toutefois l'expérience a montré que tout l'hydroxyde de vanadyle n'était précipité en présence de ThO_2, nH_2O que pour un rapport atomique de départ V/Th $\leqslant 4$; on vérifie que la précipitation est complète en analysant une prise d'essai du filtrat. Après passage en milieu acide et traitement par l'eau oxygénée, une coloration jaune orange indique la présence d'ions vanadium 5+ .

c) Description de la réaction

Le précipité est porté au four de même type que celui décrit plus haut. La réaction débute à 600° C, mais à cette température le spectre DEBYE-SCHERRER révèle un mauvais état de cristallisation. Nous avons des produits bien cristallisés à 650°C au bout de 15 heures de chauffe. Cette méthode abaisse donc le temps de réaction comme on pouvait le prévoir. Elle a l'inconvénient de ne pas permettre l'étude du domaine correspondant à un rapport $V/Th > 4$.

D - IDENTIFICATION DES PHASES

Elle s'est faite simultanément par analyse radiocristallographique et chimique.

a) Analyse radiocristallographique

Pour chaque atome soumis à un rayonnement X , on définit un facteur de diffusion, lié au nombre d'électron qui entoure son noyau, et à l'intensité diffusée par ceux-ci. Dans le cas du thorium ce facteur est très important. Il en résulte que les raies des composés contenant du thorium sont très intenses par rapport à celles des composés constitués d'éléments plus légers qui en sont dépourvus. Ceux-ci ne pourront être mis en évidence que s'ils sont présents en quantité importante.

Deux exemples que nous rencontrerons dans ce travail illustrent cette remarque :

1°) il faut un rapport $V/Th = 20$ pour déceler de l'anhydride vanadique à côté du métavanadate de thorium.

2°) un mélange de 1 molécule de V_2O_5, pour I de thorine et I de CaO ne donne sur le spectre que les raies relatives à la thorine. Nous verrons de même que les vanadates

de calcium sont masqués par les vanadates de thorium.

Pour différencier les phases en présence, nous avons obtenu une sensibilité maximale en faisant appel à l'enregistrement par compteur du spectre de poudre au moyen d'un diffractomètre. Il nous a permis d'attribuer certaines raies communes ou très proches à des composés différents et de suivre leur évolution avec la variation du rapport V/Th.

Mais les mesures quantitatives d'intensités de raies, sur les diffractrogrammes d'échantillons différents sont entachées d'erreurs provenant de la qualité inégale de ceux-ci et en particulier d'un effet d'orientation des cristaux pratiquement inévitable et due au tassement de la poudre dans le porte-échantillon.

b) Analyse chimique

La séparation du vanadium et du thorium a été effectuée de la manière suivante :

Les produits obtenus sont solubilisés dans une solution sulfurique (3 N). La difficulté de cette dissolution croît avec la proportion de thorine présente, mais jusqu'à un rapport V/Th = 2, elle est complète. Les ions Vanadium V colorent les solutions en jaune. On précipite à chaud l'oxalate de thorium à l'aide d'une solution saturée d'acide oxalique. Cette précipitation est complète après un quart d'heure d'ébullition en présence de quelques gouttes d'acide nitrique concentré. Le précipité est lavé abondamment et séché à l'étuve. Il est ensuite calciné au chalumeau à gaz en creuset de silice ; l'oxalate se transforme en thorine suivant la réaction :

$$Th\ (C_2O_4)_2 \longrightarrow ThO_2 + 2CO + 2CO_2$$

Au cours de la précipitation le Vanadium (V) est réduit et passe à l'état d'ions vanadyle. On peut le réoxyder, dans le filtrat par l'eau oxygénée pour le doser, mais nous

avons obtenu de meilleurs résultats en faisant le dosage sur une autre prise d'essai comme il a été indiqué dans le cas de V_2O_5.

E - RESULTATS

Nous avons représenté sur la figure (I) ci-jointe, les diagrammes DEBYE-SCHERER, obtenus pour des rapports V/Th croissants. Nous avons fait figurer la place des raies et leur intensité. On constate que deux spectres originaux s'intercalent entre ceux de V_2O_5 et de ThO_2.

1) Une première série de raies nouvelles apparait seule pour un rapport V/Th au départ égal à 4. Elle correspond à la réaction :

$$2V_2O_5 + ThO_2 \longrightarrow Th(VO_3)_4$$

L'analyse chimique de cette phase, faite sur des échantillons de 200 mg a donné les résultats suivants :

	% Exp.	% Th.
V	32,38	32,36
Th	36,74	36,96
Oxygène par différence	30,88	30,68

2) Une deuxième série de raies nouvelles apparait seule pour un rapport $\frac{V}{Th}$ ... ~~égal à 1.~~ au départ = 2

Elle correspond à la réaction :

$$V_2O_5 + ThO_2 \longrightarrow ThV_2O_7$$

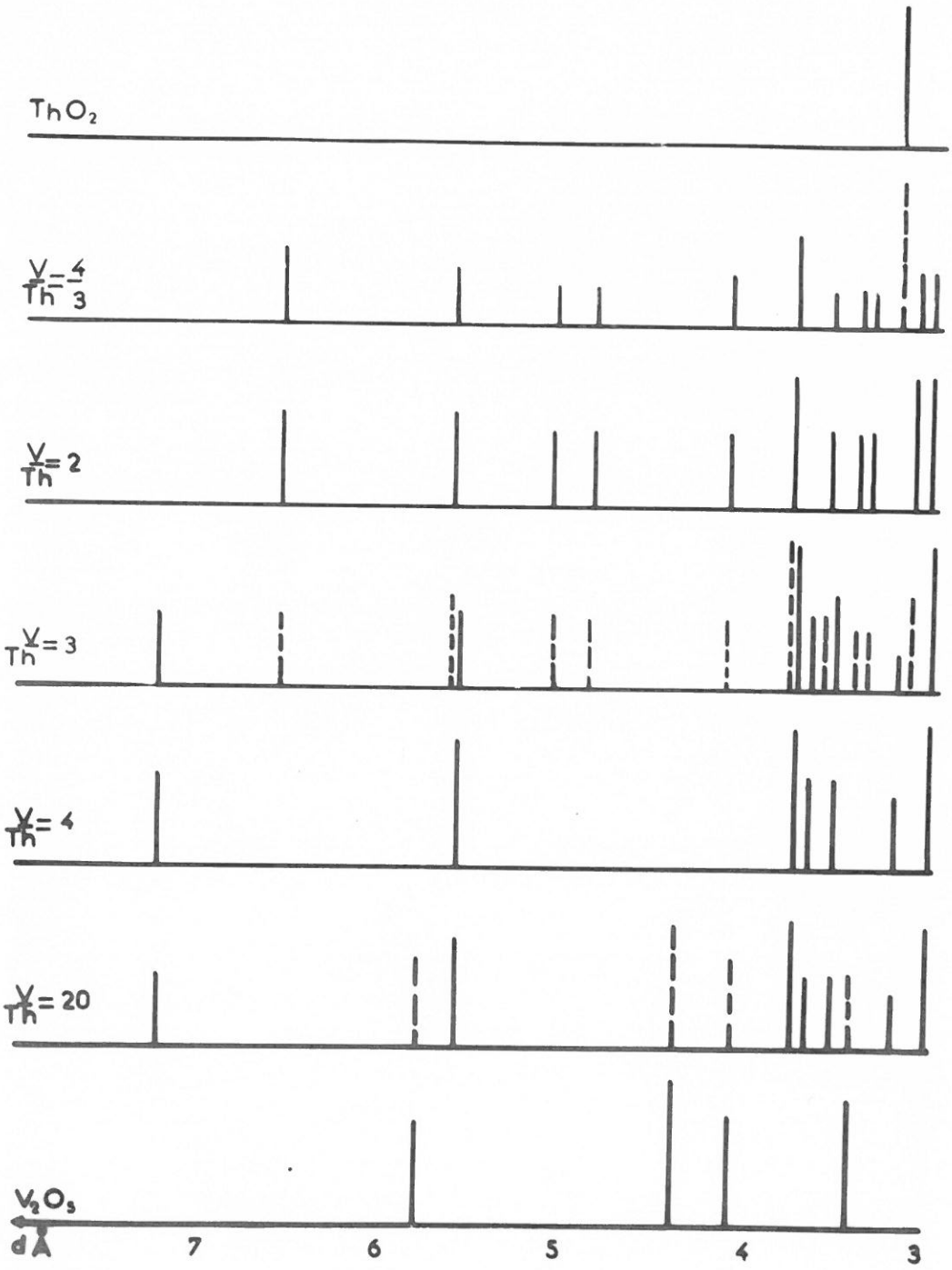


Fig 1

L'analyse de cette deuxième phase faite sur des échantillons de 100 à 150 mg (la solubilisation de ThV_2O_7 étant plus difficile que celle de $Th_3(VO_4)_4$ a donné les résultats suivants :

	% Exp.	% Théo.
V	22,46	22,85
Th	51,88	52,04
oxygène par différence	25,66	25,11

Pour des rapports V/Th comprises entre 2 et 4 nous avons un mélange de ces deux phases.

Nous convenons de classer les vanadates les plus simples préparés par voie sèche, suivant la valeur du rapport V/M du vanadium à l'autre métal. Le tableau ci-dessous (1) donne les valeurs de ce rapport pour des métaux possédant respectivement les valences : I, II, III, IV.

$\frac{V}{M}$	I	II	III	IV
A	1	2	3	4
B	1/2	2/2	3/2	4/2
C	1/3	2/3	3/3	4/3

On a successivement en A les métavanadates, en B les pyrovanadates en C les orthovanadates.

Les composés $Th(VO_3)_4$ et ThV_2O_7 correspondent respectivement au métavanadate de thorium et au pyrovanadate de thorium.

En résumé, l'étude du système V_2O_5 - ThO_2 à 650° C permet de mettre en évidence les phases suivantes :

1°) - $V/Th > 4$: mélange de V_2O_5 et de $Th(VO_3)_4$

2°) - $V/Th = 4$: métavanadate $Th(VO_3)_4$

3°) - $2 < V/Th < 4$: mélange de $Th(VO_3)_4$ et de ThV_2O_7

4°) - $V/Th = 2$: pyrovanadate ThV_2O_7

5°) - $V/Th < 2$: Mélange de pyrovanadate et de thorine.

F - LE METAVANADATE DE THORIUM - $Th(VO_3)_4$

Le métavanadate de thorium se présente sous la forme d'une poudre jaune-orange, dont les distances réticulaires et les intensités des spectres DEBYE-SCHERRER sont données par le tableau (2). Son point de fusion mesuré par analyse thermique différentielle est de 990° C. A cette température il commence à se dégrader et les spectres DEBYE-SCHERRER donnent un mélange de métavanadate et de pyrovanadate entre 990° C et 1100°C. A ce moment le métavanadate a complètement disparu. L'équation de réaction est la suivante :

$$Th(VO_3)_4 \longrightarrow ThV_2O_7 + V_2O_5$$

Le départ de V_2O_5 ne peut être mis en évidence par gravimétrie car l'anhydride vanadique attaque la nacelle, lors de sa volatilisation, en la colorant en rouge. On ne peut donc se fonder que sur les spectres X.

D'autre part ces résultats ne sont donnés que pour un temps de réaction de 6 heures. Pour une durée plus longue (24 heures), la transformation du métavanadate en pyrovanadate est totale dès 1000°C.

C - LE PYROVANADATE DE THORIUM - ThV_2O_7

Le pyrovanadate de thorium est un solide jaune dont les distances réticulaires et les intensités du spectre DEBYE-SCHERRER sont données par le tableau (3). Sa dégradation

$Th(VO_3)_4$

d en A°	I/I$_0$
7,23	32
5,57	42
3,77	100
3,67	35
3,55	31
3,18	13
3,02	12
2,760	20
2,657	37
2,606	11
2,360	12
2,322	11
2,097	23
2,051	12
1,976	10
1,913	13
1,895	8
1,872	14
1,843	29
1,689	5
1,667	13
1,642	7

Tableau 2

$Th\ V_2O_7$

d en A°	I/I$_0$
6,60	50
5,66	59
5,08	67
4,84	42
4,14	52
3,78	83
3,58	50
3,42	31
3,35	32
3,11	100
3,03	70
2,94	38
2,728	86
2,610	14
2,405	25
2,272	41
2,170	21
2,108	38
1,974	60
1,912	47
1,883	20
1,860	68
1,838	21
1,821	22

Tableau 3

uniquement caractérisée aux rayons X pour les mêmes raisons que dans le cas du métavanadate est décelable à 1100°C. A 1200°C des cristaux ocres apparaissent au sein de la masse de pyrovanadate fondue. Leur spectre de poudre est différent de ceux du métavanadate et du pyrovanadate ; mais la faible quantité obtenue ne nous a pas permis de les doser directement. Nous les identifierons, dans la deuxième partie, comme étant de l'orthovanadate de thorium $Th_3(VO_4)_4$.

A 1400°C la dégradation du pyrovanadate est terminée à cette température le spectre DEBYE-SCHERRER est celui de la thorine.

*

* *

DEUXIEME PARTIE

L'ORTHOVANADATE DE THORIUM

I - PREPARATION

A - MISE EN EVIDENCE

D'après les conventions précédentes, s'il existe un orthovanadate de thorium, il aura donc pour formule $Th_3(VO_4)_4$. L'exploration du système : V_2O_5 - ThO_2 à 650°C, montre que pour un rapport V/Th = 4/3, on obtient un mélange de pyrovanadate et de thorine.

On peut envisager l'obtention de l'orthovanadate de deux manières différentes :

1°) En mettant à profit la volatilisation de V_2O_5 à partir du pyrovanadate fondu ; on passe de la même manière, de $Th(VO_3)_4$ à ThV_2O_7 .

2°) En chauffant à température plus haute et pendant un temps plus long, un coprécipité de rapport atomique V/Th = 4/3.

a) Dégradation du pyrovanadate

Ces réactions se situant au-dessus de 1100°C ont été effectuées dans un four SUPER KANTHAL S R 70/320 à régulation automatique de température et sous pression de 760 mm d'oxygène. Le tube laboratoire et le tube de protection utilisés sont en alumine.

Pour un temps de réaction de 6 heures, entre 1100°C et 1200°C, un examen des clichés X montre qu'une partie des raies du pyrovanadate disparait, l'intensité des autres varie considérablement. On distingue en outre quelques raies nouvelles.

Une réaction faite dans les conditions suivantes nous a permis de préciser ce résultat : 3,944 gr de V_2O_7Th sont préparés par coprécipitation à 650°C. On porte ce pyrovanadate à 1200°C pendant 15 heures ; l'examen de la nacelle montre l'existence de deux phases : une masse jaune de pyrovanadate fondu au sein de laquelle apparaissent des cristaux ocres. D'autre part on enregistre une importante perte de poids (426,7 mg), sans pouvoir en tirer une conclusion quantitative à cause de l'attaque du réfractaire par V_2O_5. Toutefois elle est inférieure à la perte de la totalité d'anhydride vanadique.

Cette expérience permet de conclure :

- que la phase cristalline est plus riche en thorine que le pyrovanadate étant donné la variation de poids qui ne peut provenir que d'un départ de V_2O_5.

La perte de V_2O_5 n'ayant pas de signification quantitative, un mode de formation de cette phase nouvelle peut être envisagé en jouant sur un déplacement de la thorine à partir de ThV_2O_7.

b) Action de la chaux sur le pyrovanadate de thorium

La thorine peut être déplacée du pyrovanadate de thorium par une base plus forte qu'elle. Nous avons utilisé la chaux en partant d'un nitrate de calcium dosé à 31,34 % en CaO.

Après avoir broyé longtemps soit un mélange de $Ca(NO_3)_2$ et de ThV_2O_7, soit un mélange de V_2O_5, ThO_2, et de $Ca(NO_3)_2$ en quantité convenable, les réactions ont été effectuées à 950°C pendant 20 heures sous oxygène.

Pour un rapport Ca/Th = 1, le spectre DEBYE-SCHERRER comporte les raies de la phase cristalline et celles de la thorine, mais ne donne aucune indication sur le vanadate de calcium formé.

Si le rapport Ca/Th = 2/3 la phase cristalline apparaît seule. En admettant que le vanadate de Ca formé soit le pyrovanadate $Ca_2V_2O_7$, les réactions suivantes se sont produites :

$$Ca/Th = 1 \quad 4ThV_2O_7 + 4CaO \longrightarrow 2Ca_2V_2O_7 + ThO_2 + Th_3(VO_4)_4$$

$$Ca/Th = 2/3 \quad 6ThV_2O_7 + 4CaO \longrightarrow 2Ca_2V_2O_7 + 2Th_3(VO_4)_4$$

et il y aurait formation d'orthovanadate de thorium.

B - SYNTHESE DE L'ORTHOVANADATE

a) Etude du rapport V/Th = 4/3

Les remarques faites aux paragraphes précédents nous ont amenées à étudier de façon plus détaillée, la réaction correspondant à un rapport V/Th = 4/3. A 650°C nous avons un mélange de thorine et de pyrovanadate. Or ThV_2O_7 fond à 1070°C avec risque de décomposition. Nous avons choisi une température de réaction de 1050°C qui évite une perte de poids probable par fusion de ThV_2O_7.

A 1050°C la réaction est complète au bout de 200 h. et aboutit à la synthèse de l'orthovanadate suivant la réaction :

$$2ThV_2O_7 + ThO_2 \longrightarrow Th_3(VO_4)_4$$

Les diagrammes DEBYE-SCHERRER reproduits sur la figure 2 permettent de suivre l'évolution de la réaction en fonction du temps. Les raies de la thorine disparaissent progressivement ainsi que quelques raies du pyrovanadate. Par contre, on peut remarquer que la plupart de celles de celles de $Th_3(VO_4)_4$ coïncident avec celles de ThV_2O_7;les intensités étant

nettement différentes permettent de les différencier. Dans la figure ci-contre, nous avons représenté les spectres pour des distances réticulaires supérieures à 2 A°. Le tableau ci-dessous (4) indique les raies communes de l'orthovanadate et du pyrovanadate, avec leurs intensités respectives. Le manque de précision dans la mesure, ne permet qu'une comparaison qualitative .

Tableau 4

d A°	$I_{ThV_2O_7}$	$I_{Th_3(VO_4)_4}$
4,85	42	45
3,62	50	90
2,90	38	20
2,73	86	100
2,26	41	19
2,06	38	13

On peut noter dans ce domaine, la présence d'une raie caractéristique de l'orthovanadate pour d = 2,55 Le tableau 5 donne le dépouillement du spectre de l'orthovanadate. Une série de trempes faites à 1050°C dans les mêmes conditions ne provoquent aucune modification dans l'évolution de la réaction.

Pour préciser les résultats obtenus, les mêmes opérations ont été effectuées pour des rapports atomiques V/Th entourant la valeur 4/3.

b) Etude du rapport V/Th = 5/3

Par rapport à la réaction précédente nous sommes dans le cas où la proportion de thorine est insuffisante pour transformer tout le pyrovanadate en orthovanadate. La réaction est la suivante :

$$5V_2O_7Th + ThO_2 \longrightarrow Th_3(VO_4)_4 + 3V_2O_7Th$$

On doit donc voir sur le spectre disparaître les raies de ThO_2. C'est, en effet, ce que montrent les diffractogrammes correspondant à un temps de chauffe à 1050°C de 0,98, 191 heures. Les raies A et B sont les raies 100 et 35 de la thorine ; la raie C est commune au pyrovanadate et à l'orthovanadate et son intensité croît avec le temps de chauffe. Fig. 3. 4. 5.

I_c

Nous avons mesuré pour une valeur ramenée à 100 de la raie A .

	I_c
départ	11
98 H	68
191 H	100

c) Etude du rapport V/Th = 3/3

En présence d'un excès de thorine nous devons aboutir à un mélange d'orthovanadate et de thorine. La réaction est la suivante :

$$2ThV_2O_7 + 2ThO_2 \longrightarrow Th_3(VO_4)_4 + ThO_2$$

C'est en effet ce que montre le diffractogramme obtenu après 211 heures de chauffe à 1050°C.

Dans ce cas quelques enregistrements effectués pendant la réaction permettent d'apprécier son évolution au cours du temps.

TABLEAU 5

$Th_3(VO_4)_4$

d(A°)	I/I_o	h k l
4,85	45	101
3,62	90	200
2,90	20	211
2,73	100	112
2,56	19	220
2,26	19	301
2,068	13	103
1,922	17	321
1,871	76	312
1,814	16	400
1,796	13	213
1,698	6	411
1,623	27	420
1,512	20	332
1,478	21	204
1,416	7	501
1,368	16	431 224
1,319	1	521
1,303	15	512
1,283	7	440
1,208	18	404
1,174	1	611
1,163	13	532
1,147	18	620

- o -

Le premier diffractogramme correspond au mélange de départ ThO_2-ThV_2O_7

Le 2ème " " à 18 heures de chauffage à 1050°C

Le 3ème " " à 33 heures de chauffage à 1050°C

Le 4ème " " à 102 heures de chauffage à 1050°C

Le 5ème " " à 165 heures de chauffage à 1050°C

Le 6ème " " à 191 heures de chauffage à 1050°C

Le 7ème " " à 211 heures de chauffage à 1050°C

Fig. 6-7-8-9-10-11-12-13.

Nous avons choisi 4 raies caractéristiques et nous avons suivi leurs variations d'intensités au cours des traitements thermiques.

A, appartient à la thorine, B et C à ThV_2O_7 et $Th_3(VO_4)_4$ (raies communes) et D au pyrovanadate seul. Les valeurs obtenues sont consignées dans le tableau 5 ci-dessous ; pour faciliter les comparaisons, nous avons calculé les rapports :

$$\frac{ID}{IB} \text{ et } \frac{IA}{IB} .$$

Le premier de ces rapports tend vers 0 puisqu'il correspond à la disparition du pyrovanadate et $\frac{IA}{IB}$ tend vers une valeur constante, comme le montre la courbe ci-dessous, ce qui prouve que les proportions relatives de thorine et d'orthovanadate restent invariables en fin de réaction. Fig. 14

TABLEAU 6

	I	2	3	4	5	6	7
I_A	100	100	100	100	100	57	65
I_B	18	28	45	70	60	100	100
I_D	18	26	33	48	42	20	0
$\frac{ID}{IB}$	1	0,93	0,73	0,69	0,70	0,50	0
$\frac{IA}{IB}$	5,5	3,57	2,22	1,42	1,67	0,57	0,65

*

* *

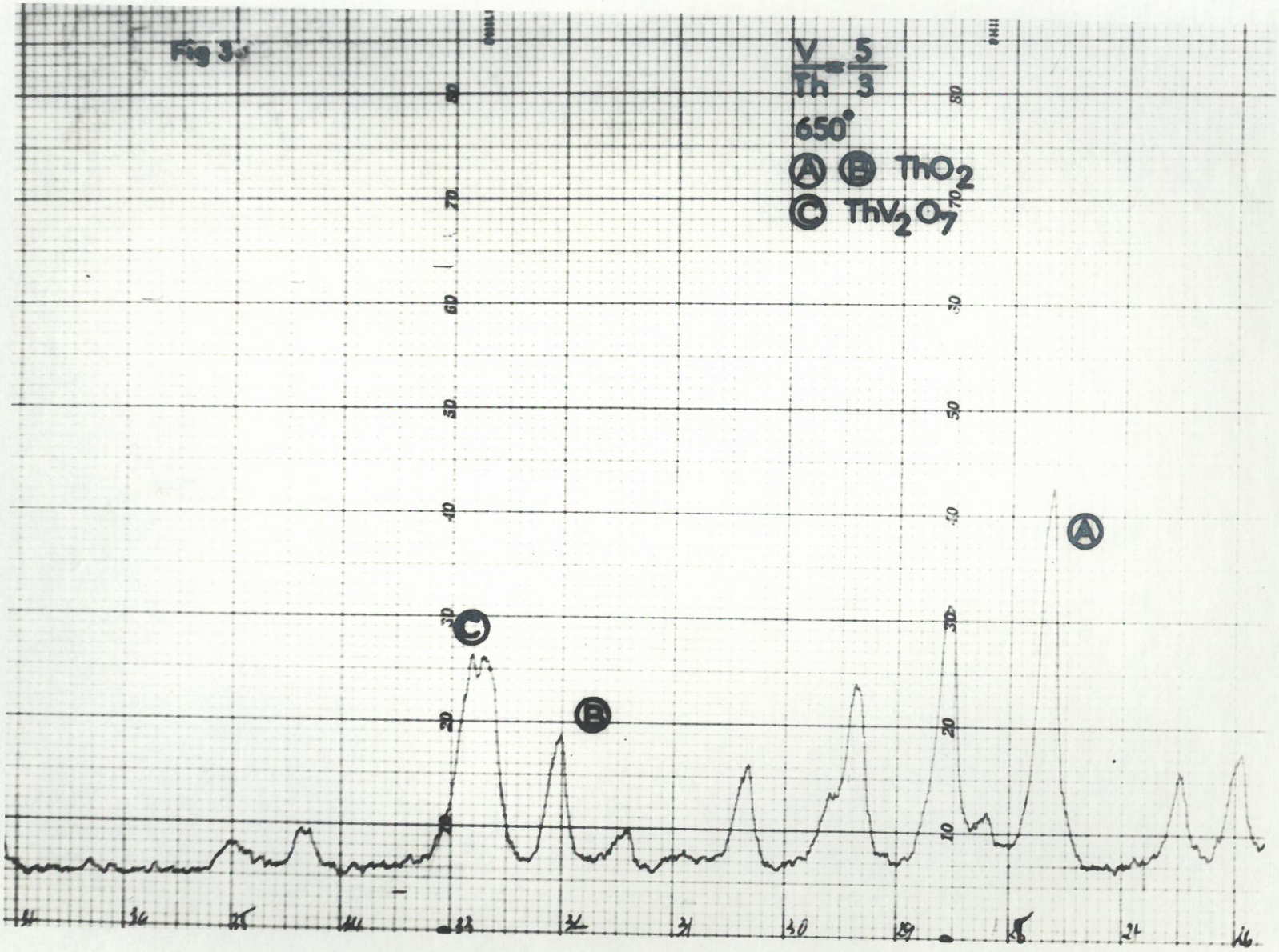


Fig 3
V/Th = 5/3
650°
A B ThO2
C ThV2O7
A
B
C

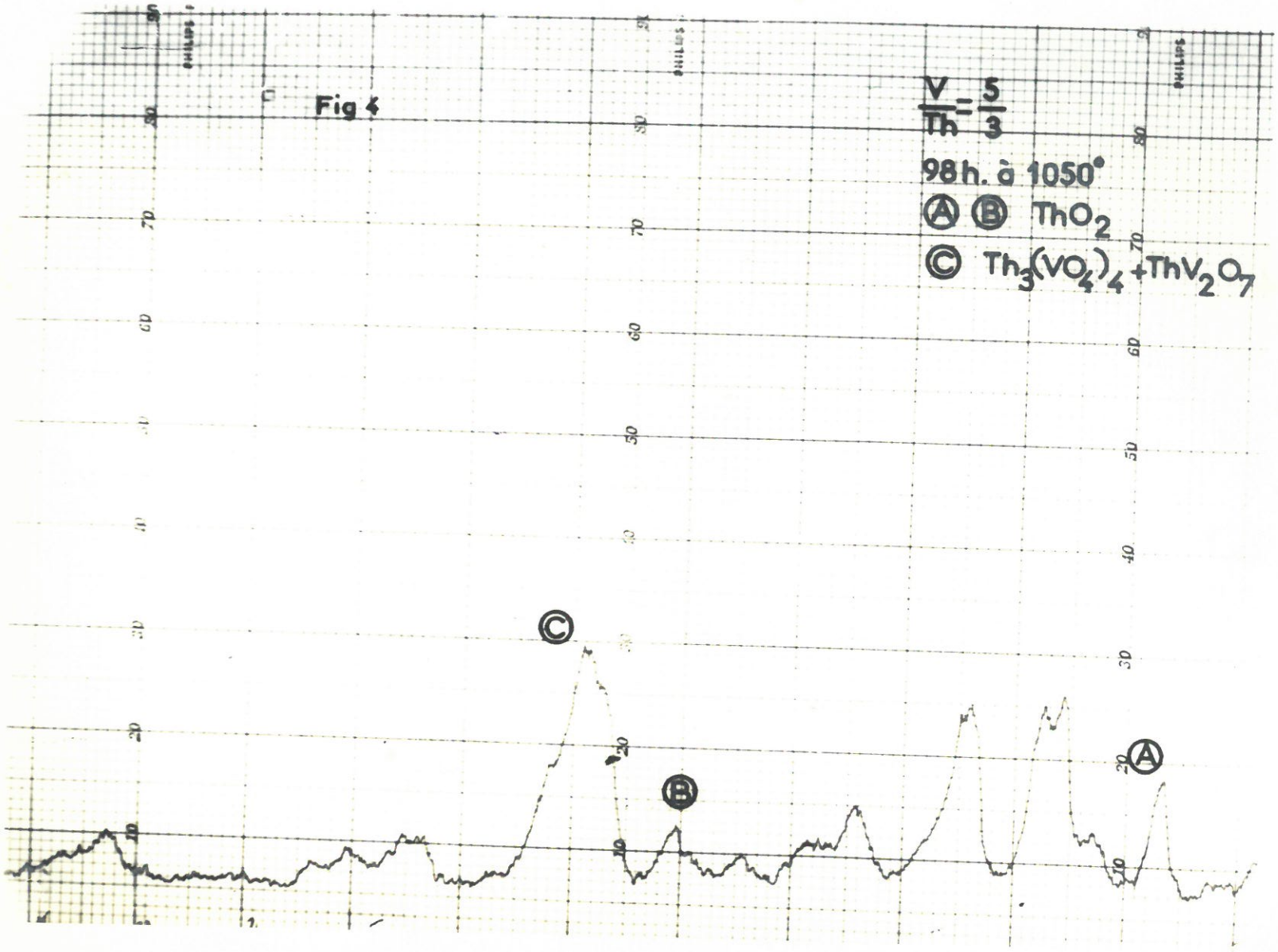


Fig 4
V/Th = 5/3
98 h. à 1050°
Ⓐ Ⓑ ThO2
Ⓒ Th3(VO4)4 + ThV2O7
Ⓒ
Ⓑ
Ⓐ

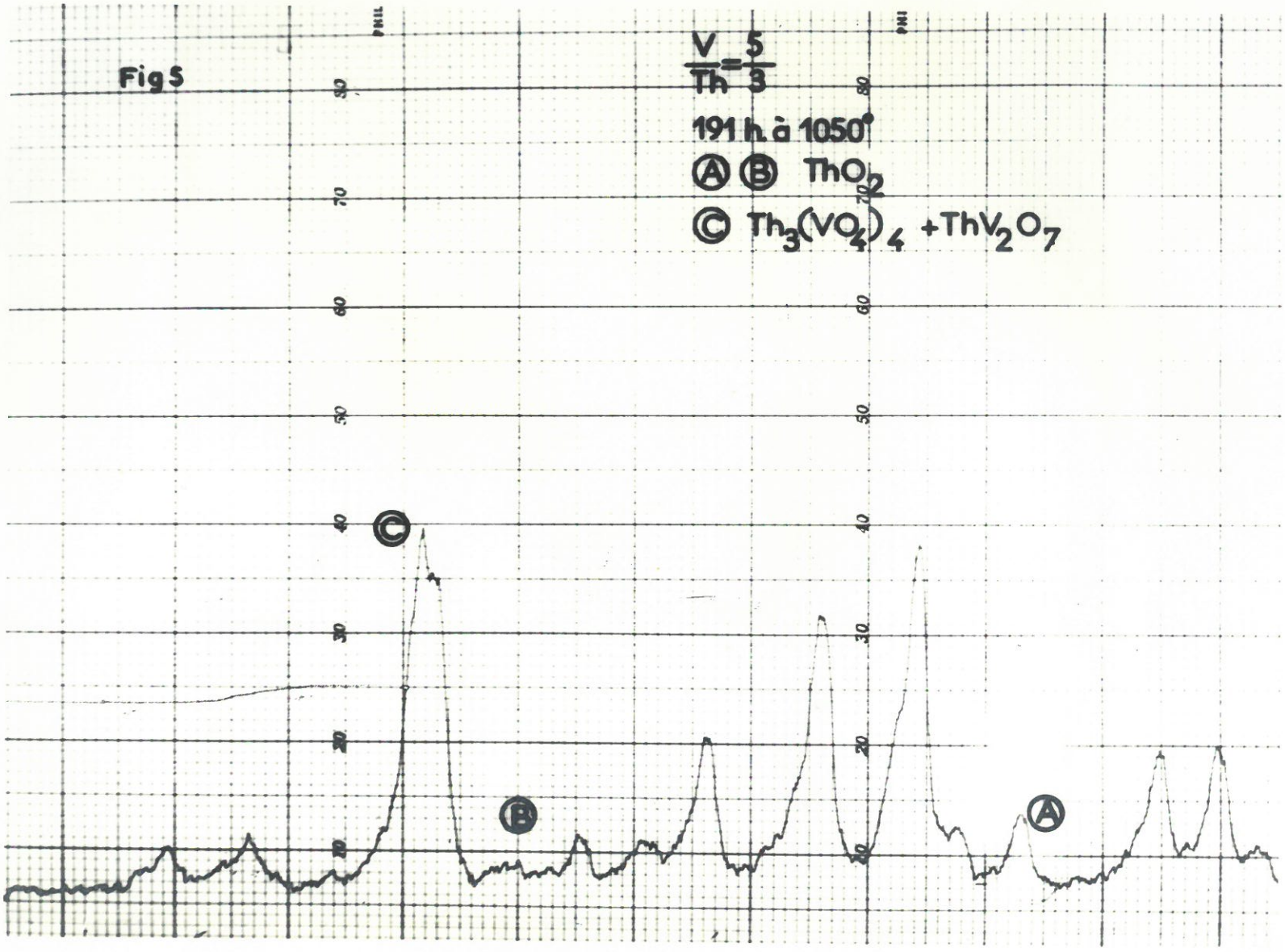


Fig 5
V/Th = 5/3
191 h. à 1050°
Ⓐ Ⓑ ThO2
Ⓒ Th3(VO4)4 + ThV2O7
Ⓒ
Ⓑ
Ⓐ

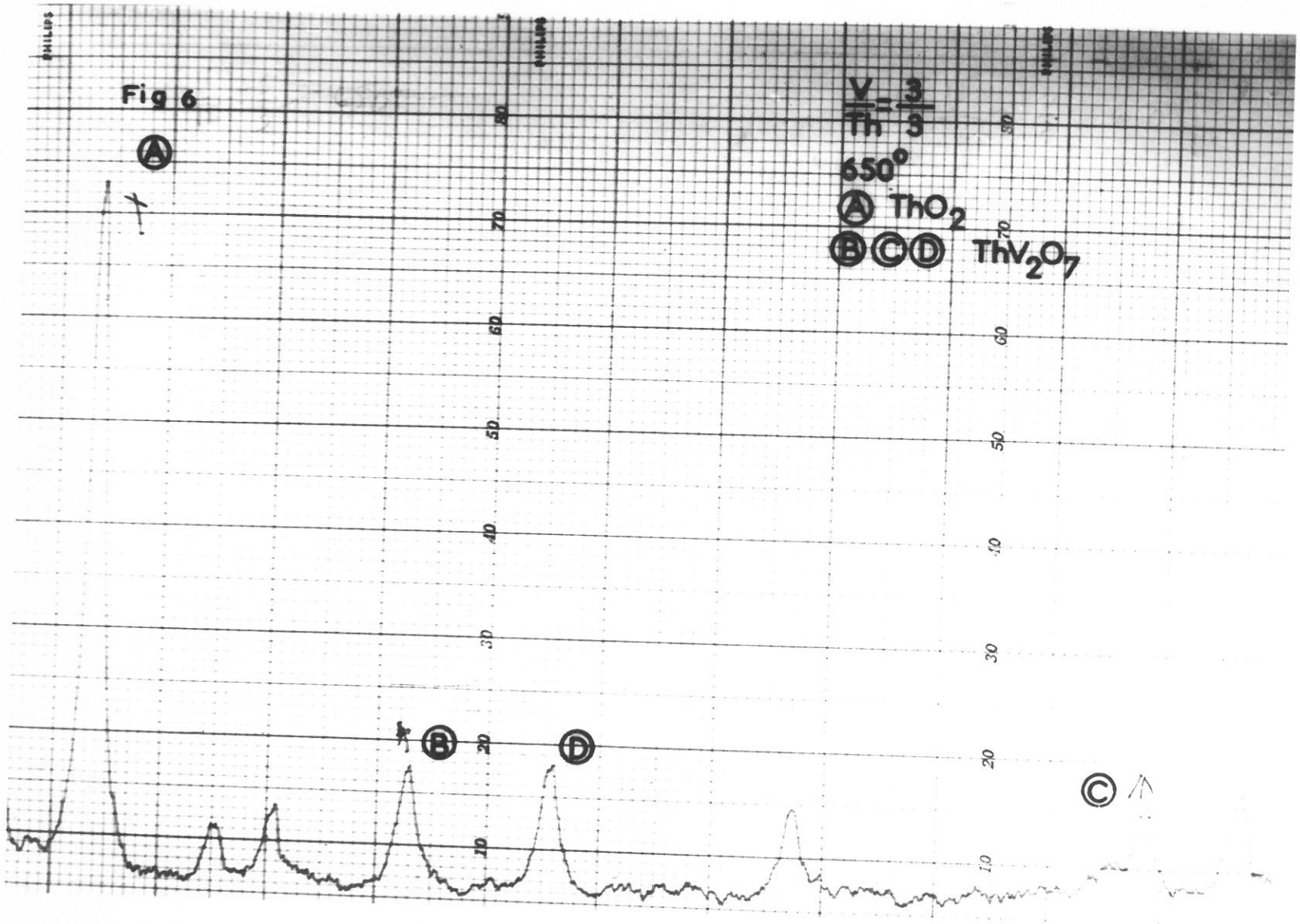


Fig 6
A
B
D
C
V/Th = 3/3
650°
A ThO2
B C D ThV2O7
10
20
30
40
50
60
70
80
90

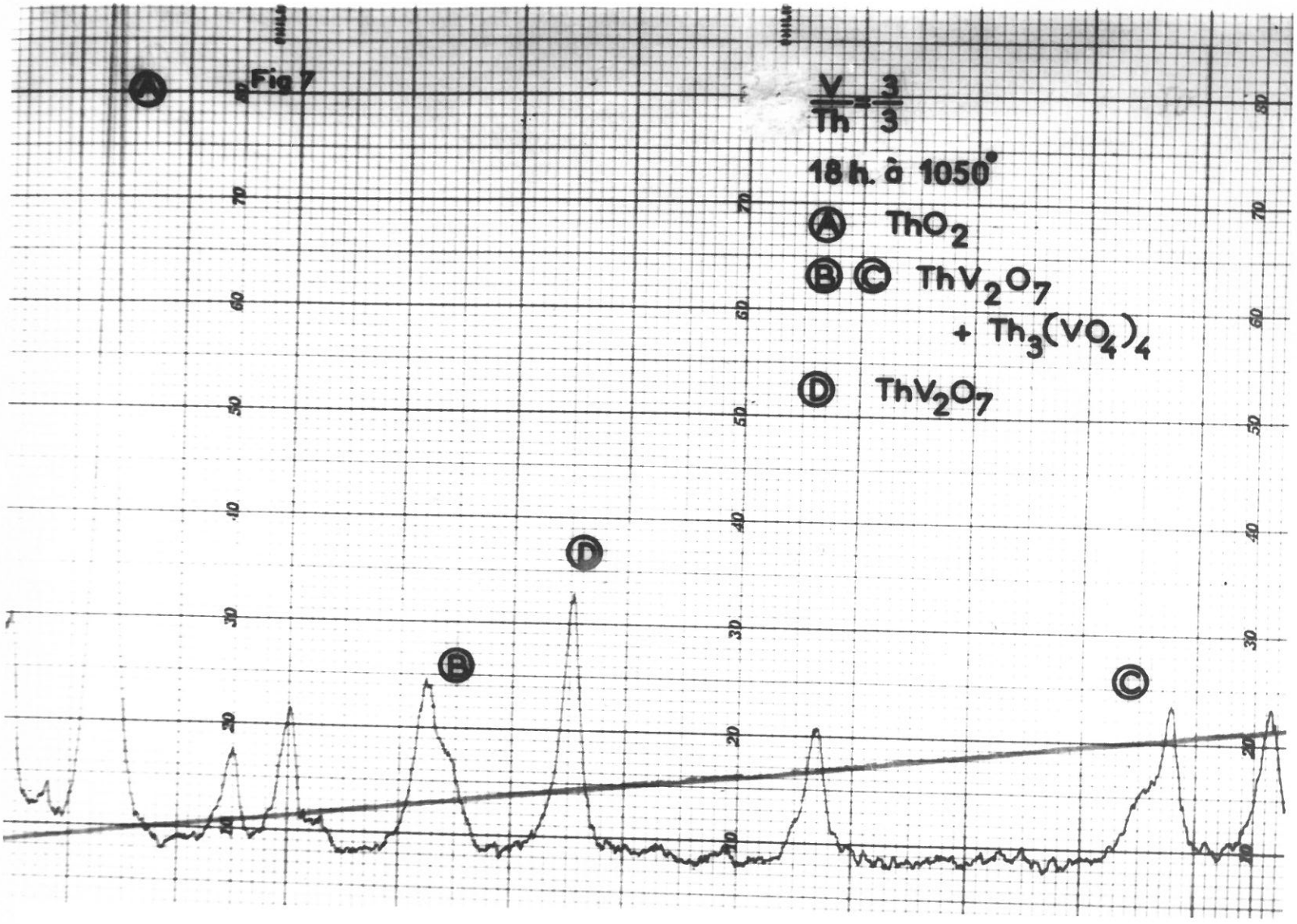


Fig 7
V/Th = 3/3
18 h. à 1050°
A ThO2
B C ThV2O7
+ Th3(VO4)4
D ThV2O7
A
B
C
D

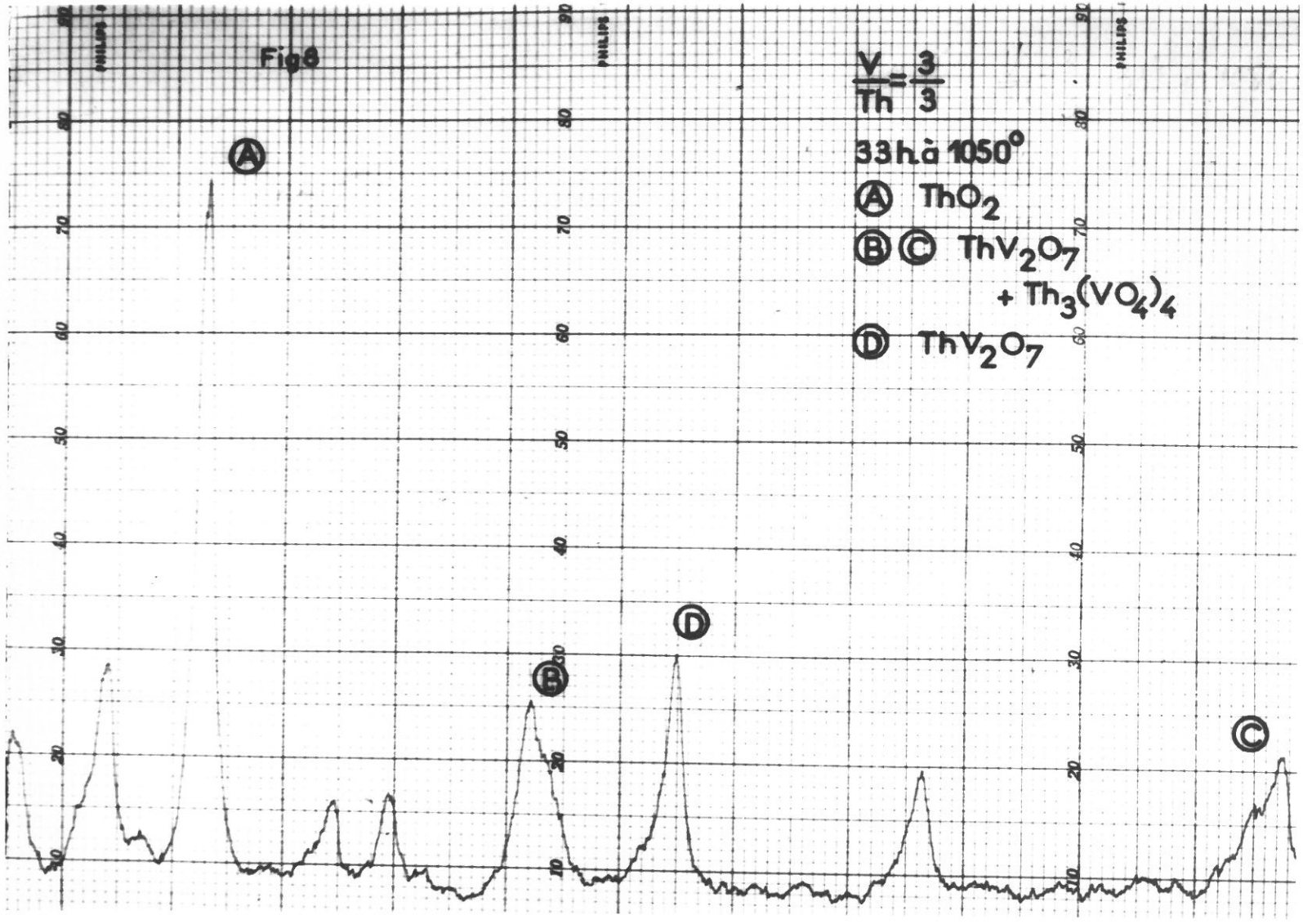
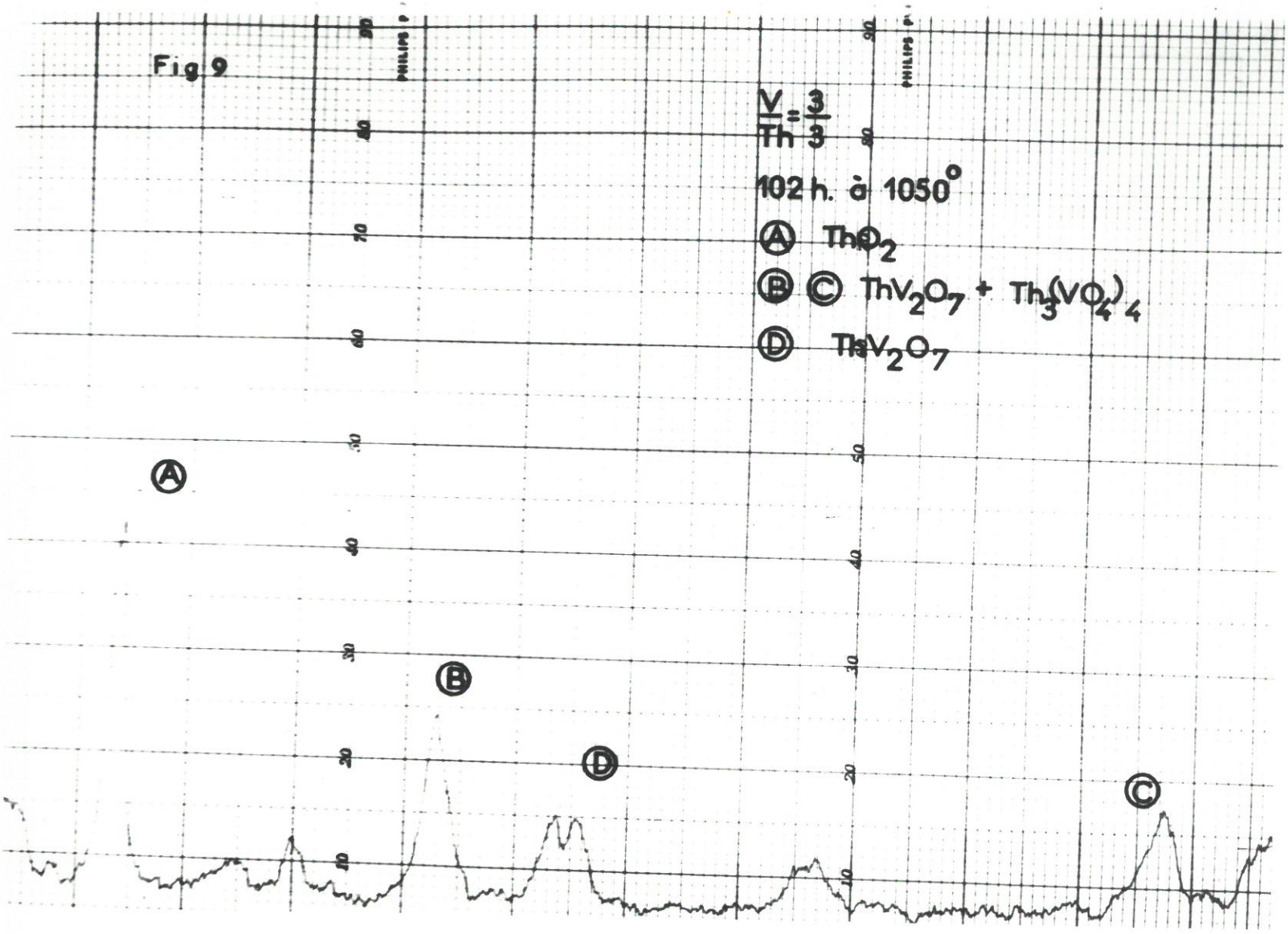


Fig8
V/Th = 3/3
33 h. à 1050°
A ThO2
B C ThV2O7
+ Th3(VO4)4
D ThV2O7
A
B
C
D

Fig 9



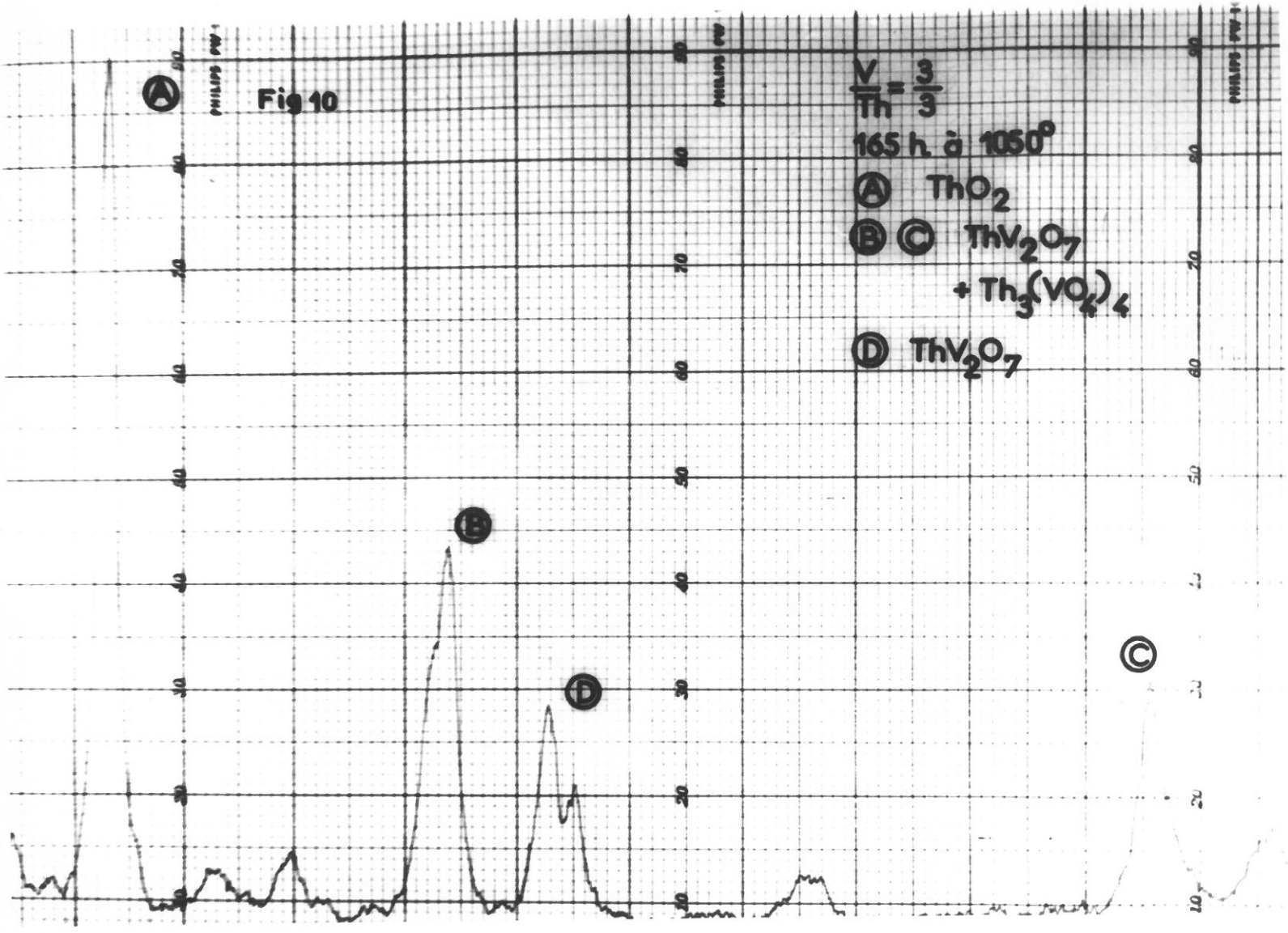


Fig 10
V/Th = 3/3
165 h. à 1050°
A ThO2
B C ThV2O7
+ Th3(VO4)4
D ThV2O7
A
B
C
D

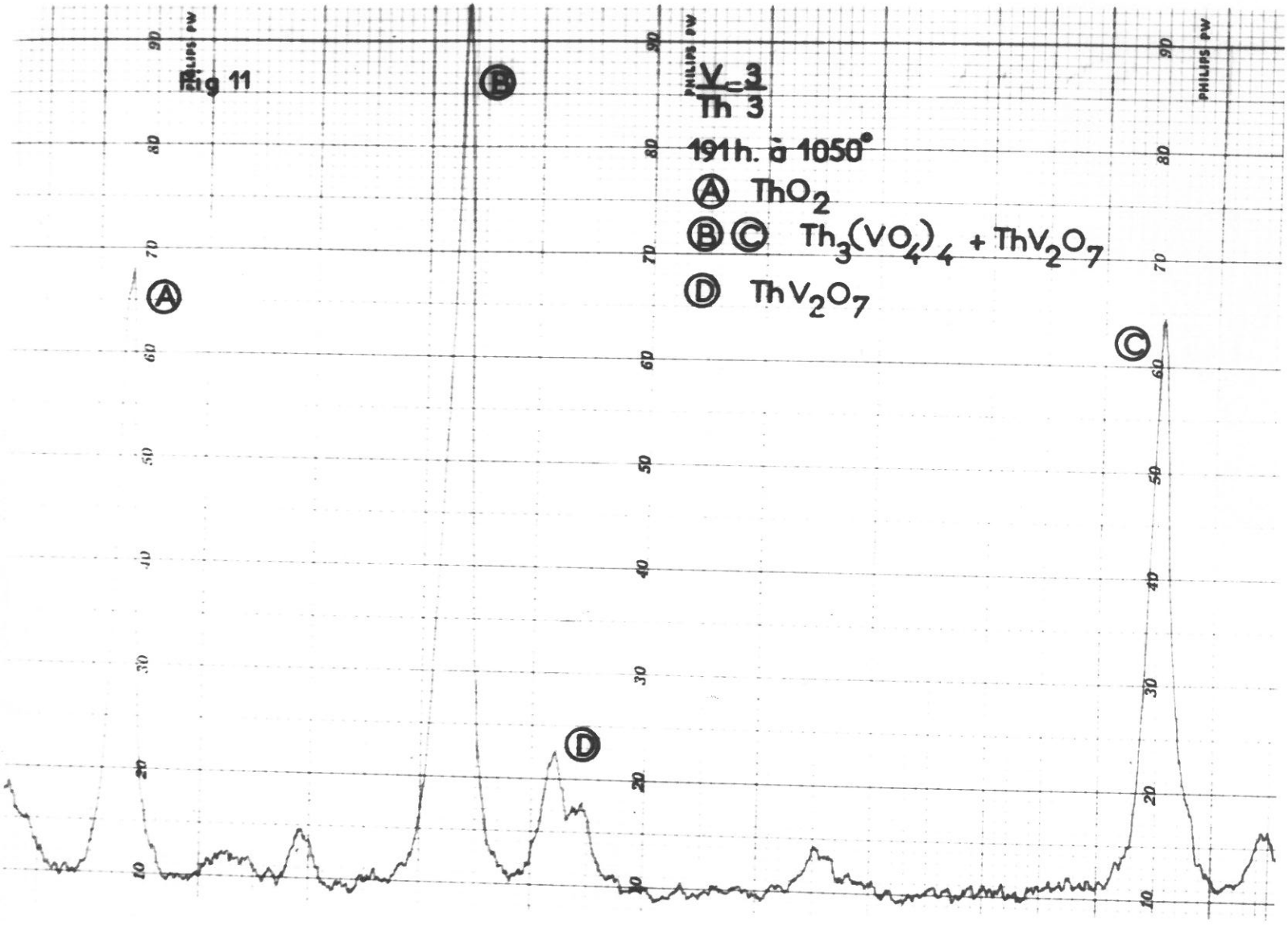


Fig 11
V_3
Th 3
191h. à 1050°
A ThO2
B C Th3(VO4)4 + ThV2O7
D ThV2O7
A
B
C
D
PHILIPS PW

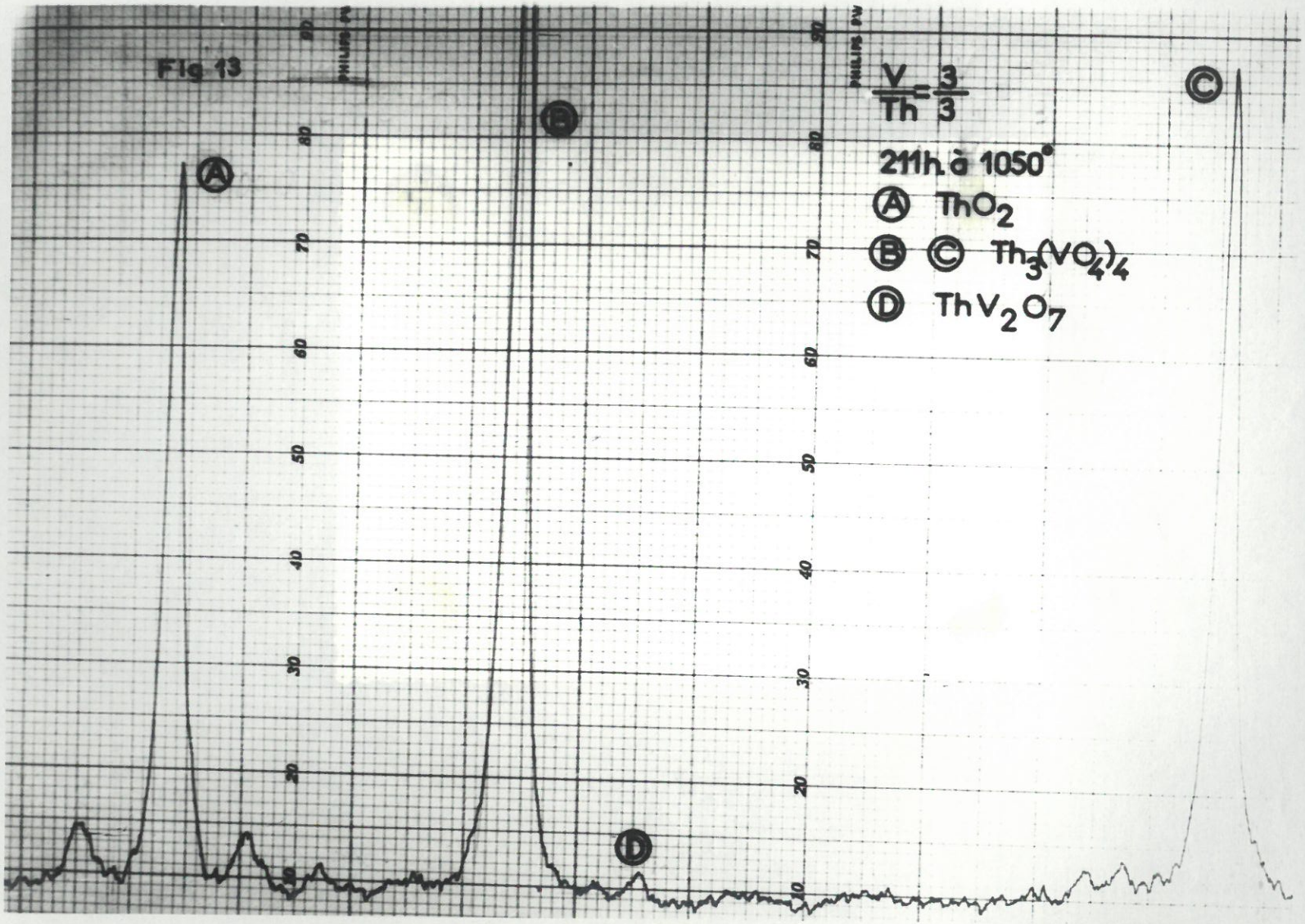
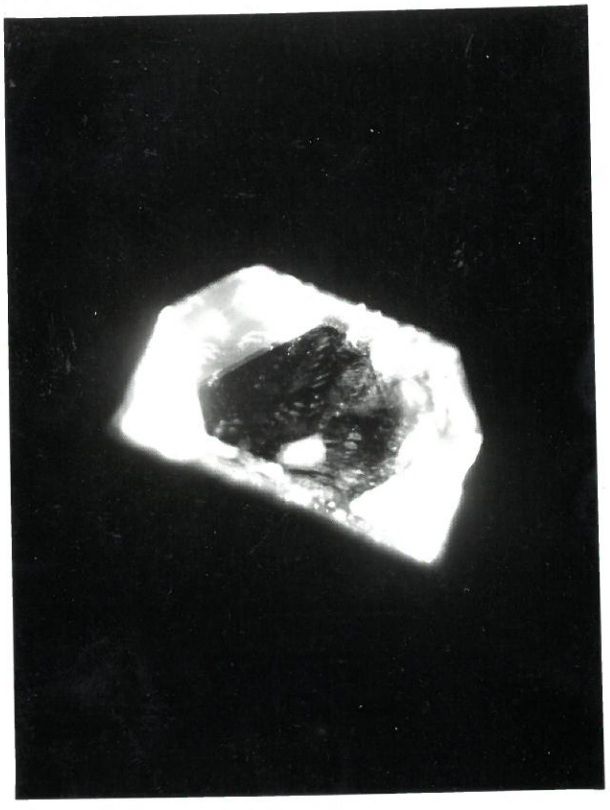


Fig 13
PHILIPS PW
V/Th = 3/3
211h à 1050°
A ThO2
B C Th3(VO4)4
D ThV2O7
A
B
C
D
10
20
30
40
50
60
70
80
90



II - STRUCTURE DE L'ORTHOVANADATE DE THORIUM

A - DETERMINATION DU SYSTEME CRISTALLIN

La dégradation du pyrovanadate de thorium a permis la préparation de cristaux d'orthovanadate dans les conditions que nous avons indiquées. photo -

Ces cristaux de couleur ocre se présentent sous la forme d'un octaèdre quadratique. La mesure des angles entre les faces bien développées par une lunette autocollimatrice donne les résultats suivants :

98°
124°
83,2°

Ces valeurs sont compatibles avec la symétrie d'un octaèdre quadratique de 1ère espèce de troncature 1 0 1 et de rapport c/a = 0,89 .

Les diagrammes de LAUE confirment ce résultat en indiquant la présence d'un axe quaternaire perpendiculaire à deux séries d'axes binaires. $Th_3(VO_4)_4$ cristallise donc dans le système quadratique.

B - DETERMINATION DES PARAMETRES

Des diagrammes de BRAGG sont effectués suivant les deux directions des axes de symétrie ; la mesure des distances interstrates donne un ordre de grandeur des paramètres de la maille.

Suivant le grand axe :

n° de la strate	2 l	valeur du paramètre en A°
1	16,7	7,21
2	36	7,23
3	64	7,20

Suivant le petit axe :

n° de la strate	2 l	valeur du paramètre en A°
1	18,8	6,44
2	42,7	6,32
3	79,5	6,41

Après avoir indexé les strates équatoriales, les grandeurs de ces paramètres sont précisées par la méthode du cristal oscillant. A cet effet on effectue un diagramme oscillant autour de la direction parallèle au grand axe . En effet si le cristal tourne d'un petit angle, un nombre limité de noeuds du réseau réciproque coupe la sphère d'EWALD, ce qui permet de différencier des taches pouvant être confondues sur la strate équatoriale.

On augmente la précision en indexant des taches d'ordre de réflexion aussi élevé que possible.

Détermination de a

Le calcul a été effectué sur la tache 8 0 0 .

λ en A°	4R θ	d	$\Delta d/d = \Delta l/l$ cotg θ	a
CuK α_1 : 1,54041	154,80	0,9079	$7,32.10^{-4}$	7,26 ± 0,05

Détermination de c

Le calcul a été effectué sur la tache 0 0 8

λ en A°	4 Rθ	d	$\Delta d/d = \Delta l/l$ cotg θ	c
CuKα_1 : 1,54041	192,30	0,80939	$1,36.10^{-4}$	6,47 + 0,01

Le rapport c/a ainsi calculé : 0,891 confirme la valeur trouvée en mesurant les angles dièdres du cristal.

La densité mesurée au picnomètre = 6,24 ± 0,05 ce qui d'après la formule $Z = \frac{N\ V\ d}{M}$ donne 1 motif par maille.

(V : volume de la maille, N nombre d'AVOGADRO, M masse moléculaire).

La densité théorique correspondante à ces paramètres d_x= 5,63.

C - DETERMINATION DU GROUPE D'ESPACE

La détermination du groupe d'espace a été faite en identifiant les taches des rétigrammes de de JONG :

1) Les réflexions khl, n'existent que si h+k+l = 2 n ;
2) " " hko, " " " h=2n et k=2n ;
3) " " hhl, " " " 2h+l=4n ;

L'ensemble de ces conditions caractérise le groupe

D_{4h}^{19} I $4_1/a$ m d

Les atomes de thorium et de vanadium ne peuvent occuper que les positions 4(a) et 4(b). Le fait, que pour les raies fortes nous ayons comme condition supplémentaire de réflexion $2k + l = 2n + 1$ ou $2k + l = 4n$, confirme ces positions. L'orthovanadate de thorium présente donc les caractéristiques suivantes :

Système QUADRATIQUE

Groupe D_{4h}^{19} $I\,4_1/a\,m\,d$

Paramètres : $a = 7,26 \pm 0,05$ A°

$c = 6,47 \pm 0,01$ A°

Rapport : $c/a = 0,891$

$d_{exp} = 6,24 \pm 0,05$; $d_X = 5,63$

Nombre de motif par maille = I

Masse molaire = 1156,16

La structure est la même que celle des composés du type MVO_4 (orthovanadates préparés par BROCH (4), MILLIGAN et VERNON (5), et DURIF-VARAMBON (6) c'est à dire qu'elle est du type ZIRCON.

Dans ces conditions, les vanadiums et les thoriums occupent les places respectives des siliciums et zirconiums dans $ZrSiO_4$.

La mauvaise qualité du cristal ne nous a pas permis une mesure satisfaisante des intensités des taches des rétigrammes. La position des oxygènes a été étudiée à partir du spectre de poudre, par comparaison des intensités calculées et mesurées de ses raies. Mais l'importance des facteurs de diffusion du vanadium et du thorium ne nous a pas permis de

déterminer exactement leurs coordonnées. Toutefois un calcul approché permet d'affirmer qu'elles sont proches des positions envisagées par MILLIGAN et VERNON (5) dans le cas des vanadates de terres rares.
Les positions atomiques sont donc :

3 Th en 4(a) : 0 0 0 ;

4 V en 4(b) : 0 0 1/2 ;

16 O en 16 (h) : o x z avec x = 0,19 et z = 0,35.

D - DESCRIPTION DE L'ORTHOVANADATE DE THORIUM Fig. 15

Pour le silicate de zirconium, l'atome de silicium est dans un site tétraèdrique d'oxygène et le zirconium est entouré de 8 oxygènes dont 4 sont proches et 4 plus éloignés.

Dans le cas de l'orthovanadate de thorium, les thoriums occupent incomplètement les positions correspondantes des atomes de zirconium ; la distribution est probablement statistique ; en effet, s'il existe une transformation ordre-désordre dans $Th_3(VO_4)_4$, celle-ci serait caractérisée par un système de raies de surstructure inexistant pour $ZrSiO_4$. Or aucune raie de surstructure n'a pu être mise en évidence dans l'orthovanadate de Th ce qui permet de conclure à une répartition statistique du déficit en atome lourd.

En conclusion l'orthovanadate de thorium présente une structure de type ZIRCON déficitaire en cation. On peut considérer qu'il dérive de $ZrSiO_4$ par substitution d'un groupement VO_4 au groupement SiO_4. En reprenant la notation de DURIF-VARAMBON (6) cette substitution est de la forme :

$$3\ Th^{4+} + 4\ V^{5+} + \square = 4Si^{4+} + 4\ Zr^{4+}.$$

Cette forme de transposition n'a jamais été signalé à notre connaissance.

IV - CONCLUSION

Le but du travail était l'étude du système V_2O_5-ThO_2, qui n'a fait l'objet d'aucune publication antérieure et dont certains constituants étaient susceptibles de présenter des propriétés réfractaires intéressantes La méthode utilisée était l'emploi conjugué de l'analyse chimique et radiocristallographique. Les résultats obtenus constituent un ensemble important et entièrement nouveau :

1°) A 650°C deux phases nouvelles ont été identifiées : le métavanadate de thorium $Th(VO_3)_4$ et le pyrovanadate de thorium ThV_2O_7, obtenus soit par action de V_2O_5 sur le nitrate de thorium, soit par calcination sous oxygène d'un coprécipité des gels VO_2,nH_2O et ThO_2, nH_2O.

2°) La pyrolyse du métavanadate conduit au pyrovanadate entre 1000° et 1100°C avec départ de V_2O_5. A 1200°C il y a apparition d'une troisième phase, plus riche en thorium, au sein de la masse fondue de pyrovanadate : l'orthovanadate $Th_3(VO_4)_4$;

3°) L'orthovanadate est préparé à 1050°C en phase solide par action de ThV_2O_7 sur la thorine.

4°) Une étude de l'orthovanadate sur monocristal, montre que $Th_3(VO_4)_4$ cristallise dans le système quadratique avec le groupe de symétrie D_{4h}^{19} . Il est isotype du zircon $ZrSiO_4$, un site de zirconium sur quatre étant remplacé par une lacune et le groupement tétraèdrique VO_4 se substituant à SiO_4 :

$$4\ Si_4+ \quad + \quad 4\ Zr4+ = 3\ Th4+ \quad + \quad 4V5+ \quad + \square$$

Trois phases nouvelles ont donc été mises en évidence dans le système V_2O_5-ThO_2 : $Th(VO_3)_4$, ThV_2O_7, $Th_3(VO_4)_4$. Un certain nombre de données cristallographiques ont été précisées pour ce dernier, qui possède incontestablement le caractère d'un vanadate.

*

B I B L I O G R A P H I E

*

* *

(1) K. VOLCK. Z. anorg. Chem., 1894, 6, 161.

(2) M.B. RANE et K. KONDIAH. - J. Indian Chem. Soc., 1931, 8, 289.

(3) J. STOCKER.- Bull. Soc. Chim., 1961, p. 78.

(4) E. BROCH. Z. physik. Chem., 1932. 20B, 345.

(5) W. O. MILLIGAN et L. W. VERNON.- J. Phys. Chem., 1952, 56, 145-148.

(6) A. DURIF-VARAMBON.- Bull. Soc. franc. Miner. Crist. 1959, p. 285.

*

Vu et Approuvé :

BORDEAUX, le .....

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

R. CALAS

Vu et Permis d'imprimer :

BORDEAUX, le .....

Le Recteur de l'Académie de Bordeaux,

J. BABIN

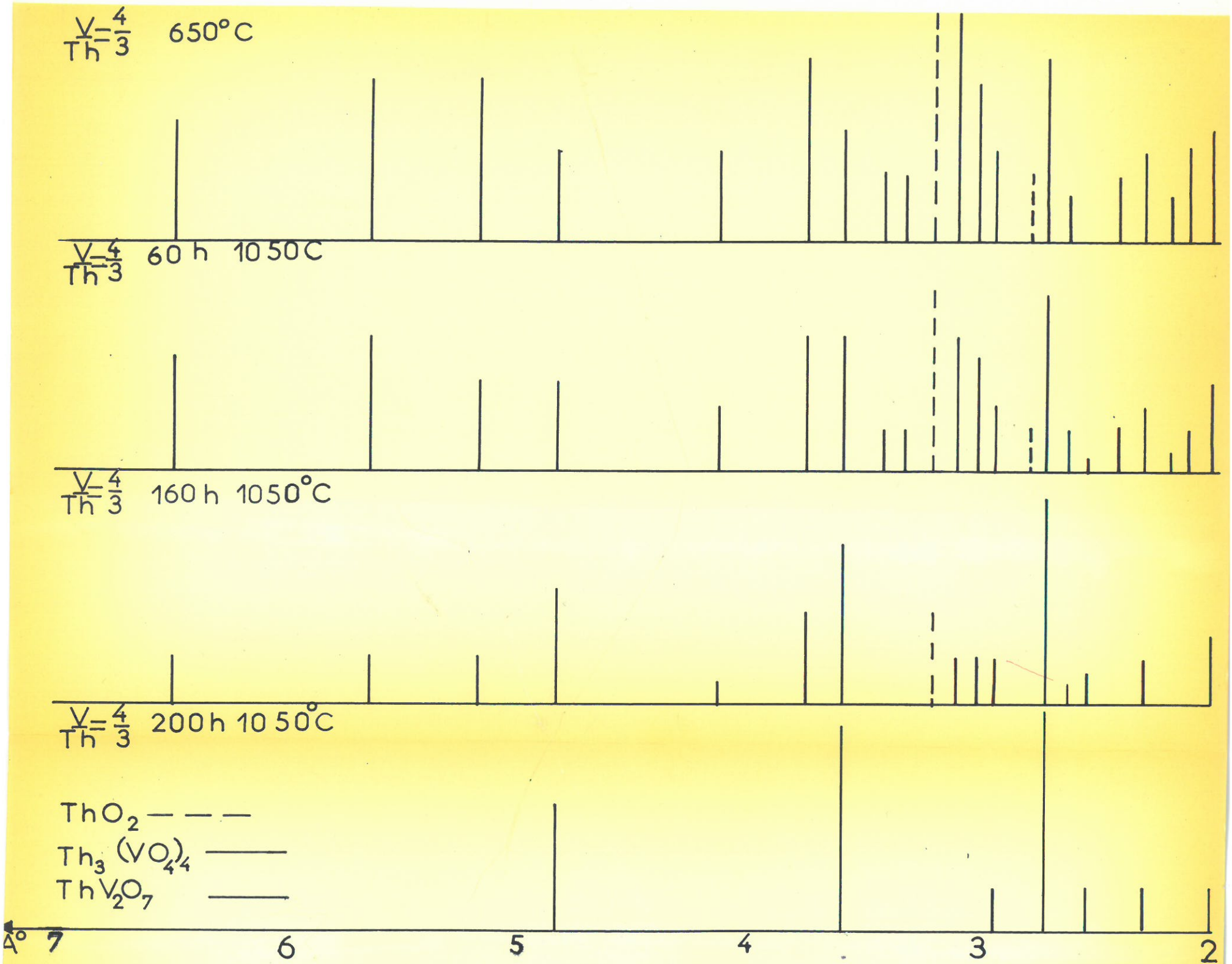

V/Th = 4/3 650°C
V/Th = 4/3 60 h 1050C
V/Th = 4/3 160 h 1050°C
V/Th = 4/3 200h 1050°C
ThO2 — — —
Th3 (VO4)4 ———
ThV2O7 ———
A° 7
6
5
4
3
2

Fig. 2

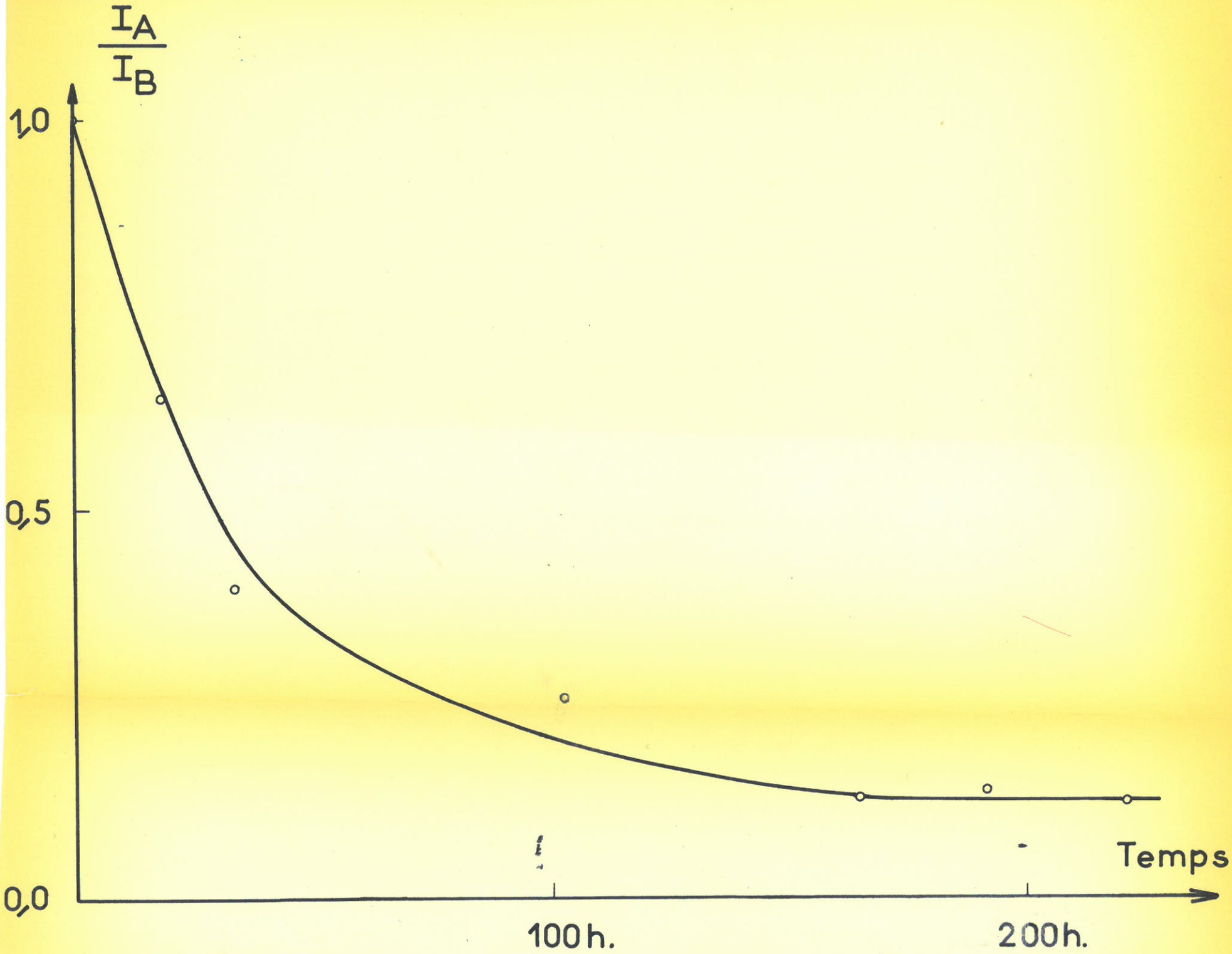
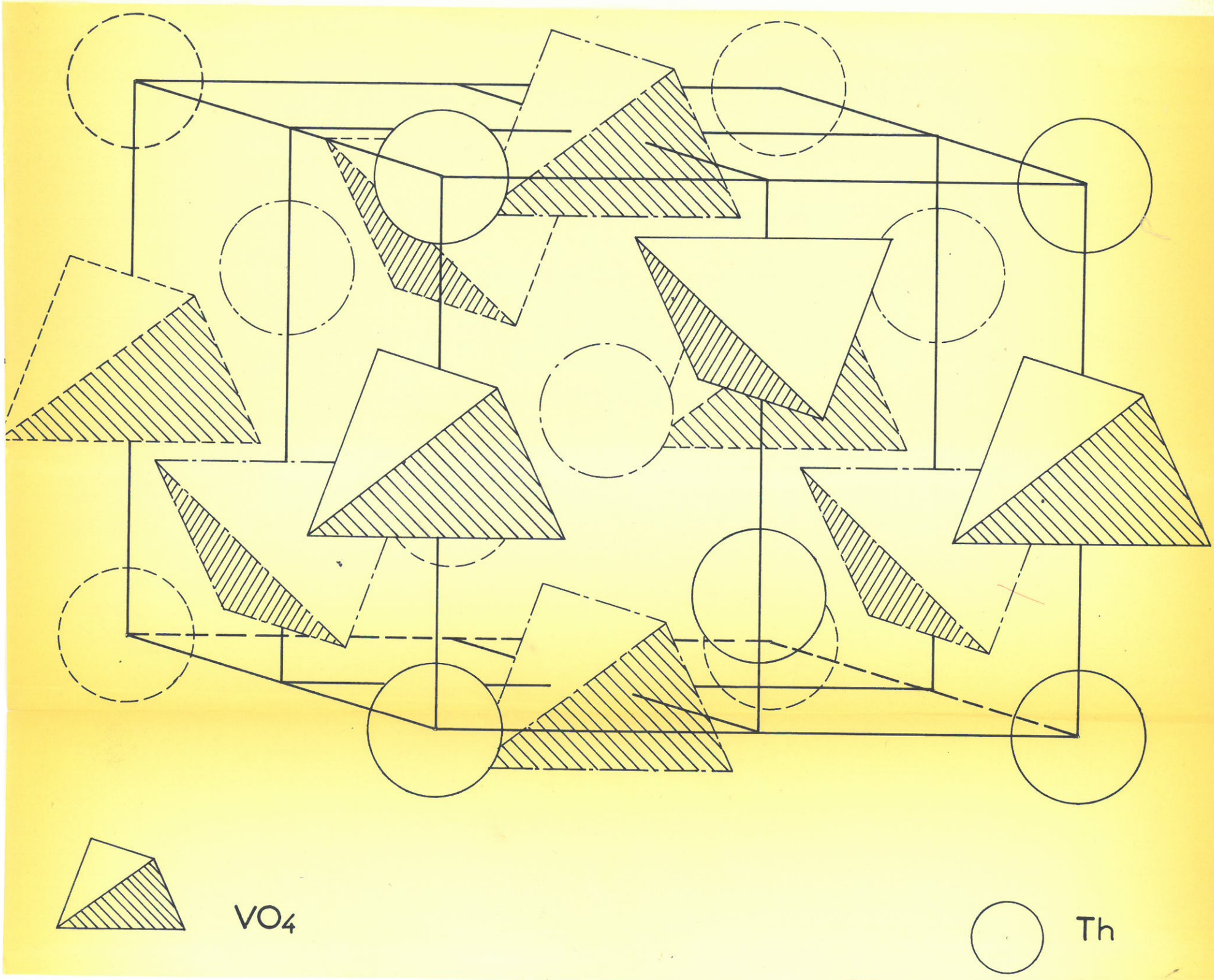


Fig. 14


VO4
Th