

PREMIER MINISTRE
COMMISSARIAT A
L'ÉNERGIE ATOMIQUE

**PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE QUELQUES
ÉLÉMENTS DANS L'EUTECTIQUE CHLORURE
DE LITHIUM-CHLORURE
DE POTASSIUM FONDU**

par

Roger MOLINA

Rapport C.E.A. n° 2125

CENTRE D'ÉTUDES
NUCLÉAIRES DE SACLAY

CEA 2125 — MOLINA Roger

PROPRIETES CHIMIQUES DE QUELQUES ELEMENTS DANS L'EUTECTIQUE CHLORURE DE LITHIUM, CHLORURE DE POTASSIUM FONDU (1962).

Sommaire :

Le développement de l'utilisation des milieux fondus notamment en chimie préparative et pour certaines applications technologiques, a posé le problème de la connaissance des propriétés chimiques des éléments dans ces solvants.

Les études de structure des solutions fondues font état de l'existence d'espèces connues en solution aqueuse, telles que les ions et les complexes. Ce fait et d'autre part quelques travaux portant sur l'étude de réactions chimiques en milieu fondu, nous ont amené à établir une comparaison entre ces milieux et les solutions aqueuses. Nous nous sommes proposés de montrer que l'on retrouve dans ces milieux les phénomènes fondamentaux de la chimie des solutions aqueuses, permettant de prévoir et d'interpréter les réactions. Les propriétés chimiques du vanadium, de l'uranium et du soufre dans l'eutectique LiCl-KCl fondu à 480 °C, nous ont servi d'exemple.

Le premier problème est l'identification des divers degrés d'oxydation de ces éléments existant dans le solvant choisi. Nous avons tenté de le résoudre par la comparaison des spectres d'absorption obtenus en solution aqueuse et dans l'eutectique fondu. Nous discutons les possibilités de cette méthode dans un chapitre consacré à la spectrophotométrie d'absorption dans l'eutectique LiCl-KCl.

CEA 2125 — MOLINA Roger

CHEMICAL PROPERTIES OF SOME ELEMENTS IN A MOLTEN LITHIUM CHLORIDE, POTASSIUM CHLORIDE EUTECTIC (1962).

Summary :

The increasing use of molten media especially in chemical preparations and for certain technological applications, has made it more necessary to have a knowledge of the chemical properties of elements in these solvents.

Structural studies on molten solutions show the existence of certain species such as ions and complexes known to exist in aqueous solutions. This fact, together with certain experiments on chemical reactions in molten media has led us to establish a comparison between these media and aqueous solutions. We wish to show that the same fundamental phenomena occur in these media as are found in the chemistry of aqueous solutions and that this makes it possible to predict certain reactions. We have taken as examples the chemical properties of vanadium, uranium and sulphur in a LiCl-KCl eutectic melted at 480 °C.

The first problem is to identify the various degrees of oxidation of these elements existing in the solvent chosen. We have tried to resolve it by comparing the absorption spectra obtained in aqueous solution and in the molten eutectic. We consider the possibilities of this method in a chapter on absorption spectrophotometry in the LiCl-KCl eutectic.

Au cours de l'étude des propriétés chimiques, nous insistons sur les moyens mis en œuvre pour déplacer les équilibres : formation de complexes, variation des propriétés oxydo-réductrices avec la formation de complexes — L'attention est plus particulièrement portée sur les complexes de l'ion O^{2-} .

L'étude de l'échange de cette particule est facilitée par l'établissement d'une classification de quelques-uns de ses complexes, que par analogie avec l'échelle de pH nous appelons « échelle de pO^{2-} »; la grandeur pO^{2-} étant définie par la relation :

$$pO^{2-} = -\log O^{2-}$$

Dans le même ordre d'idées, l'utilisation de diagrammes potentiel apparent — pO^{2-} — rend possibles la prévision et l'interprétation des réactions mettant en jeu l'échange simultané d'électrons et d'ions O^{2-} entre les différents degrés d'oxydation d'un même élément. L'étude de quelques réactions de ce type entre deux éléments distincts permet de placer, l'un par rapport à l'autre, les diagrammes relatifs à chacun de ces éléments. Nous en fournissons un exemple à propos des diagrammes de l'uranium et du soufre.

Les propriétés chimiques du soufre montrent que le phénomène de dismutation entre également dans les réactions observées en milieu fondu, accentuant ainsi les analogies avec les solutions aqueuses.

Pour terminer, nous montrons brièvement comment il est possible de prévoir qualitativement les propriétés chimiques d'un élément donné dans un solvant fondu autre que l'eutectique LiCl-KCl.

1962

80 pages

During the study of the chemical properties we stress the various methods of displacing the equilibria: complex formation, variation of the oxydation-reduction properties with complex formation. The complexes of the O^{2-} ion are considered in particular.

The study of the exchange of this particle is facilitated by the use of a classification of some of its complexes which we call the pO^{2-} scale by analogy with the pH scale; the value pO^{2-} is defined by the relationship:

$$pO^{2-} = -\log O^{2-}$$

Similarly, the use of apparent potential diagrams — pO^{2-} — makes it possible to predict and to interpret reactions involving the simultaneous exchange of electrons and O^{2-} ions between the various degrees of oxydation of the same element. It is possible, by studying some reactions of this type between two elements. We give the diagrams of uranium and sulphur as examples.

The chemical properties of sulphur show that the dismutation phenomenon operates also in molten media reactions, thus emphasising the resemblance with aqueous solutions.

Finally, we show briefly how it is possible to predict qualitatively the chemical properties of a given element in a molten solvent other than the LiCl-KCl eutectic.

1962

80 pages

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
de l'Université de PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

Roger MOLINA

PREMIÈRE THÈSE

Propriétés chimiques de quelques éléments
dans l'eutectique chlorure de lithium-chlorure de potassium fondu

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 19 décembre 1961 devant la Commission d'examen

MM. R. LUCAS

Président

G. CHAMPETIER

G. CHARLOT

} Examineurs

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie Analytique de l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie, sous la direction de Monsieur le Professeur CHARLOT.

Je dois à son enseignement l'essentiel de ma formation scientifique. De plus, son aide, ses conseils toujours empreints de bienveillance m'ont permis d'aboutir à la conclusion de cette thèse.

Qu'il veuille bien trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'enrichissement qu'il m'a ainsi apporté.

En de nombreuses occasions, j'ai apprécié les fructueuses discussions que j'ai eues avec M. Bernard TREMILLON. Je l'en remercie très sincèrement.

J'ai pu accomplir ce travail grâce au Commissariat à l'Energie Atomique. J'exprime ma gratitude à cet organisme et plus particulièrement à M. HURE, Chef du Service de Chimie du C.E.N. de Saclay, pour l'appui constant qu'il m'a fourni.

MM. les Professeurs LUCAS et CHAMPETIER m'ont fait l'honneur de s'intéresser à ce travail. Leur aide et leurs conseils m'ont toujours été profitables. Je leur adresse respectueusement mes remerciements.

INTRODUCTION

A - IMPORTANCE DES SELS FONDUS

Le nombre de travaux concernant les sels fondus a subi un important accroissement au cours de ces dix dernières années. Les problèmes qui les ont suscités sont très variés, mais on peut les classer arbitrairement en deux grands groupes.

1 - Applications pratiques et technologiques

La préparation et l'affinage de métaux purs sont conditionnés par l'utilisation d'un solvant exempt de traces d'éléments susceptibles de modifier les propriétés mécaniques de ces métaux. Ces éléments sont principalement : le carbone, l'azote, l'oxygène, le phosphore, le soufre. Ces exigences ont depuis longtemps orienté les techniques vers l'emploi d'électrolytes fondus ne contenant pas ces éléments, c'est-à-dire les halogénures des métaux à préparer ou les halogénures alcalins. Dans le domaine de la chimie préparative, on a souligné, plus récemment, les possibilités qu'offrent les sels fondus pour la réalisation de réactions homogènes en phase liquide à haute température. D'une façon générale la réactivité des composés croît avec la température ; on fera donc appel aux sels fondus comme solvant pour faire réagir entre eux des composés inertes aux températures usuelles. Ainsi, l'utilisation directe de divers produits pétroliers à la production d'énergie électrique ne peut être envisagée que dans le cycle d'une pile à combustible en milieu fondu.

Le pouvoir solvant des sels fondus est connu et mis à profit depuis longtemps dans le domaine de la chimie analytique pour l'attaque des minerais ou des verres, en vue d'une mise en solution ultérieure.

D'autre part, la grande variété de cette classe de solvants permet le choix d'un milieu présentant une bonne résistance aux radiations ; d'où les possibilités d'étude en milieu fondu d'éléments très radioactifs, de récupération des produits de fission des combustibles nucléaires, de constitution de réacteurs nucléaires homogènes à haute température.

Les sels fondus possèdent en général une bonne conductibilité thermique. De là leur utilisation, déjà ancienne, pour la constitution de bains de trempe des aciers, et plus récente, pour l'évacuation des calories d'une enceinte réactionnelle.

Les problèmes relatifs à la corrosion des matériaux sont naturellement issus de l'emploi des milieux fondus. Signalons encore que la chimie des laitiers et des verres, dans laquelle subsistent bien des inconnues, entre aussi dans l'étude du comportement des espèces dans les solvants fondus.

2 - Applications d'ordre théorique

Les sels fondus représentent un aspect particulier de l'état liquide et c'est à ce titre que leur nature attire l'attention des physico-chimistes. Certains sels fondus, en particulier les halogénures alcalins, sont totalement dissociés ; ils constituent donc des solutions ioniques très concentrées, qui se prêtent à l'extension des théories rendant compte des interactions ioniques dans les solutions d'électrolytes. En effet, il est permis de penser que les interactions électrostatiques entre ions y ont une valeur maximale non atteinte dans d'autres solvants. On peut ainsi espérer pouvoir déterminer les coefficients d'activité dans un domaine de valeurs de la force ionique non encore exploré.

Il est possible de faire varier d'une façon continue la concentration des ions dans la solution par constitution de mélanges de sels fondus. Par exemple, le chlorure d'aluminium $AlCl_3$ fondu n'est

pratiquement pas dissocié, mais l'addition de chlorure de sodium NaCl augmente considérablement la conductivité de la solution ; ce phénomène est expliqué par la formation de complexes anioniques chlorure-aluminium. Ceci constitue un moyen d'obtenir des solutions dont le pouvoir ionisant varie au gré du chercheur.

La grande diversité de nature et de propriétés de ces solvants offre des possibilités considérables pour l'étude d'une espèce déterminée, car on peut généralement trouver un solvant ou un mélange dans lequel elle existe en solution.

B - COMPARAISON ENTRE SOLUTIONS AQUEUSES ET SOLUTIONS EN SELS FONDUS

Les théories concernant la nature et la structure des milieux fondus, font état de l'existence des espèces suivantes :

- Ions simples, dans l'acception usuelle du terme. Notons que ces ions sont susceptibles d'entrer en combinaison avec le solvant.

- Complexes, définis comme des composés résultant de l'union de plusieurs ions, leur charge pouvant être positive, négative ou nulle.

On constate une analogie avec les espèces auxquelles on a fait appel en solution aqueuse pour y édifier une chimie maintenant bien connue. L'analogie se prolonge par la possibilité de dissoudre des gaz dans les sels fondus. Cette similitude a engagé certains chercheurs à concevoir pour les milieux fondus des raisonnements identiques à ceux utilisés en solution aqueuse. Ainsi JANDER et ses collaborateurs ont énoncé pour des solvants tels que les halogénures d'antimoine et d'arsenic fondus, les principes d'une chimie analogues à ceux des solutions aqueuses ; en particulier ils ont mis en évidence le rôle du solvant en tant que donneur ou accepteur de ses propres particules par un mécanisme calqué sur les propriétés d'acide et de base de l'eau. D'autre part, LUX, dans l'eutectique $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$ et plus récemment DELARUE dans l'eutectique LiCl-KCl ont montré que le potentiel d'un système échangeant simultanément l'électron et l'ion O^{2-} , dépend de la concentration en ions O^{2-} . C'est un phénomène analogue à la variation du potentiel avec le pH d'un système oxydo-réducteur présentant des propriétés d'acide ou de base en solution aqueuse.

C - BUT DU TRAVAIL ENTREPRIS

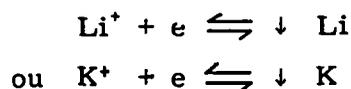
A l'heure actuelle, on dispose d'un nombre assez important de constantes physiques et thermodynamiques relatives aux sels fondus. Pour les établir, il a largement été fait appel à toutes les méthodes physico-chimiques. La revue de ces méthodes déborde du cadre de ce travail, mais on pourra se référer à deux des plus récentes mises au point dans ce domaine, réalisées par BLOOM et BOCKRIS (1) et par BLOMGREN et VAN ARTSDALEN (2). Ce sont principalement des études de structure qui ont orienté ces déterminations et les connaissances concernant la réactivité des corps dissous dans un solvant fondu sont très limitées. Comme on ignore les valeurs des énergies de solvation des composés, on est incapable de calculer avec exactitude la constante d'équilibre d'une réaction chimique, à partir des données thermodynamiques fondamentales. C'est pourquoi, comme le font remarquer BLOMGREN et VAN ARTSDALEN : "... on en est au même point (dans le domaine des sels fondus) qu'il y a soixante quinze ans en solution aqueuse. On ne sait prévoir quel gaz va se dégager ou quel précipité va se former."

Dans ce travail, nous nous proposons de montrer que l'on retrouve dans les solutions fondues, les phénomènes fondamentaux de la chimie des solutions aqueuses et qu'il est ainsi possible de prévoir ou d'interpréter les réactions. Nous nous appuyons sur des exemples fournis par l'étude des propriétés chimiques de quelques éléments, en insistant plus particulièrement sur les moyens mis en oeuvre pour déplacer les équilibres : formation de complexes, variations des propriétés oxydo-réductrices d'un système avec la concentration d'une espèce déterminée. Nous citons également quelques réactions mettant en jeu le phénomène de dismutation.

1 - Solvant utilisé

Nous employons l'eutectique LiCl-KCl fondu. A l'état solide, ce mélange est très hygroscopique, et c'est l'inconvénient majeur qu'il présente pour certaines applications. Mais en contrepartie, ce solvant offre les possibilités suivantes qui ont motivé notre choix. Stable thermiquement, cet eutectique a un point de fusion assez bas (352°C) pour que l'on puisse l'employer dans un appareil-

lage en verre Pyrex jusqu'à des températures voisines de 500° C. Sa faible viscosité, de valeur peu différente de 0,01 poise (1) assure une bonne diffusion des espèces au sein de la solution. Son pouvoir ionisant élevé, dû à sa dissociation complète à l'état fondu, permet de prévoir qu'un bon nombre de composés y seront solubles. On peut envisager l'existence de nombreux systèmes oxydoréducteurs dans ce milieu. En effet, on sera limité vers les faibles valeurs des potentiels par la réduction des ions Li^+ ou K^+ suivant :



et vers les grandes valeurs des potentiels, par l'oxydation des ions Cl^- suivant :



Or ces réactions délimitent un grand domaine de potentiels s'étendant sur environ 3 volts (3) alors que dans l'eau il est pratiquement de 2 volts.

D'autre part, l'ion O^{2-} n'entre pas dans la constitution de la molécule du solvant. Il se comporte donc comme un solvant inerte à l'égard de cette particule, c'est-à-dire qu'il ne peut en limiter l'échange par ses propriétés de donneur de l'ion O^{2-} .

Il présente, de plus, une zone de complète transparence pour les radiations de longueurs d'onde comprises entre 250 et 800 m μ (4). Cette particularité est intéressante pour y aborder l'étude des réactions par spectrophotométrie d'absorption.

2 - Notation des espèces en solution

Dans ce qui va suivre, nous allons être amené à écrire des réactions chimiques, c'est-à-dire à adopter des notations dont nous précisons dès maintenant les conventions.

Le terme "solvatation" a une acception bien définie, qui désigne l'ion solvaté comme l'association de l'ion avec un certain nombre de molécules du solvant. La stabilité de cet édifice est assurée par l'attraction électrostatique entre l'ion et les molécules qui sont des dipôles constants ou induits. De cette définition, il découle que l'on ne peut invoquer le phénomène de solvatation dans un solvant totalement ionisé. Certains auteurs utilisent le terme "complexe" pour désigner la combinaison d'un ion avec les ions d'un tel solvant. Pour des raisons de commodité, il nous a semblé préférable de réserver ce vocable aux associations d'ions étrangers à ceux du solvant, et de nommer les autres "ions solvatés".

De plus, nous avons adopté la convention, admise en solution aqueuse, de ne pas faire figurer dans la notation des ions les particules du solvant qui leur sont associées. Par exemple : U^{4+} représente U^{4+} , $n\text{Cl}^-$ c'est-à-dire la série de complexes possibles : UCl^{3+} , UCl_2^{2+} , UCl_3^+ , UCl_4 , UCl_5^- etc... Certains de ces complexes peuvent être des anions ; cette notation risque donc d'introduire une confusion si l'on se préoccupe des phénomènes de migration des ions au cours de l'électrolyse, mais elle peut être utilisée sans inconvénient dans l'interprétation des réactions chimiques. Nous ne formulons aucune hypothèse quant à la stabilité de ces complexes ; l'un d'eux peut être très stable et exister pratiquement seul en solution. Au cours des réactions chimiques, la concentration des ions Cl^- reste très sensiblement constante, il s'ensuit que les proportions relatives de ces complexes sont également constantes. Cette remarque n'est valable que dans la mesure où tous ces complexes restent en solution, l'un d'eux peut être volatil et quitter le bain fondu, les différents équilibres sont alors déplacés de telle sorte que la tension de vapeur d'équilibre soit atteinte. Citons quelques exemples de ce cas : H^+ auquel correspond le composé volatil HCl , V^{4+} et VCl_4 , S^+ et S_2Cl_2 .

La même convention vaut pour les anions solvatés par les ions K^+ ou Li^+ .

Le signe \downarrow désigne l'eutectique saturé d'un composé peu soluble, et le signe \uparrow l'eutectique saturé d'un corps volatil sous la pression atmosphérique.

D - METHODES D'ETUDE DES REACTIONS EN SOLUTION FONDUE

L'analogie des phénomènes en solution aqueuse et en milieu fondu amène à concevoir des méthodes d'études semblables, mais les difficultés techniques restreignent considérablement le choix dans le dernier cas. Il en résulte que les méthodes indicatrices utilisables en milieu fondu sont peu

nombreuses. Ce que l'on attend d'une telle méthode est, d'une part l'identification qualitative des espèces et d'autre part, la mesure de leur concentration. A cet égard, les méthodes électrochimiques, par leur variété, offrent des possibilités considérables. Elles constituent donc la classe de moyens d'étude la plus utilisée, tant pour la préparation des espèces au sein de la solution par coulométrie, que pour leur identification par voltammétrie. Cependant, dans le cas particulier de l'eutectique LiCl-KCl, deux facteurs limitent l'utilisation de ces méthodes. Seules les microélectrodes solides s'avèrent d'un emploi commode dans ce solvant et l'expérience montre que les courbes intensité-potential tracées au moyen de ces électrodes ne sont ni assez reproductibles, ni suffisamment définies pour se prêter aux mesures des concentrations. Ce fait serait la conséquence de la modification de l'état de surface de l'électrode au cours des réactions électrochimiques (5). D'autre part, dans l'état actuel des connaissances, il est difficile de trouver un matériau conducteur à l'aide duquel on puisse constituer une électrode inattaquable dans l'eutectique LiCl-KCl fondu. Ainsi, la participation de l'électrode aux réactions chimiques ou électrochimiques restreint également le champ d'application des méthodes électrochimiques.

La cryométrie à haute température est généralement considérée comme une méthode d'étude des solvants. Mais on peut aussi l'utiliser à l'identification des espèces au sein des milieux fondus (5) car il a été démontré que l'abaissement cryoscopique n'était dû qu'aux ions étrangers à ceux du solvant (7). Dans certains cas, elle permet le calcul des constantes de complexes (8). Mais on ne peut atteindre les concentrations par cette méthode, qui présente en outre un certain nombre d'inconvénients. En premier lieu, elle n'est applicable qu'aux points des diagrammes d'état présentant un palier horizontal, soit : point de fusion d'un corps pur, point eutectique, point indifférent et point de transition (7). D'autre part, la cryométrie ne permet que le dénombrement des particules et l'identification de celles-ci n'a lieu que par élimination entre plusieurs schémas de réactions possibles. Il peut advenir que plusieurs hypothèses soient valables simultanément lorsque le nombre d'ions mis en jeu est important et peu différent pour chacun des schémas proposés. La précision qu'atteint cette méthode rend alors la discrimination impossible.

La spectrophotométrie d'absorption est une méthode qui fournit des indications proportionnelles aux concentrations. Nous avons tenté de l'utiliser pour l'étude des réactions dans l'eutectique LiCl-KCl fondu, ce qui est développé dans le chapitre suivant.

Remarque

Les titrages constituent dans quelques cas particuliers, des méthodes d'étude de réactions. Certains titrages volumétriques, mais surtout coulométriques, ont été étudiés ; le point équivalent est mis en évidence au moyen de méthodes électrochimiques classiques. Les travaux portant sur les méthodes de séparation sont plus rares.

Cependant, certaines séparations ont pu être réalisées par chromatographie d'adsorption et par extraction ; dans ce dernier cas, les deux phases sont constituées par deux sels fondus non miscibles ou par un solvant organique et un sel fondu. La réduction par les amalgames a également fait l'objet de recherches.

CHAPITRE I

SPECTROPHOTOMÉTRIE D'ABSORPTION DANS L'EUTECTIQUE LiCl-KCl FONDU

A - POSSIBILITES OFFERTES PAR LA SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION

L'application de cette méthode aux milieux fondus est récente puisqu'elle a seulement été mise en oeuvre au cours des quatre dernières années. L'analyse des problèmes techniques qu'elle soulève est faite dans l'annexe expérimentale.

Il a été montré que la spectrophotométrie d'absorption permettait l'identification des espèces par comparaison des spectres obtenus dans les milieux fondus et en solution aqueuse (9). Ainsi, ont été mis en évidence des ions tels que : Cl_3^- , I_3^- , I_2Cl^- , Br_3^- , résultant de la dissolution de Cl_2 , I_2 , Br_2 dans les halogénures fondus (10) ; les spectres de U (III), U (IV) et U (VI) ont également fait l'objet de telles comparaisons (11). La modification de l'allure des spectres d'absorption, causée par la nature différente des solvants est interprétée par la constitution de complexes entre l'espèce étudiée et les ions du solvant. En effet, de l'environnement de l'ion, de la nature des liaisons qu'il échange dépend le mécanisme d'absorption d'énergie. Ainsi l'apparition d'un pic nouveau dans un spectre, est l'indice de la constitution d'une nouvelle liaison. Le tracé du spectre d'une espèce dans un solvant donné est donc un moyen d'atteindre la valeur de l'indice de coordination de cet ion. Par exemple l'étude de la liaison $\text{Ni}^{2+} - \text{Cl}^-$ a fait l'objet de plusieurs travaux (4), (12), (13), (14) aboutissant à la conclusion que Ni^{2+} est entouré de quatre ions Cl^- dans une configuration tétraédrique.

En opérant avec des mélanges, on peut changer progressivement la nature de l'atmosphère ionique autour de l'espèce étudiée et la comparaison des spectres peut alors donner l'ordre de stabilités relatives de différents complexes (15). Dans le même ordre d'idées l'étude des anions comportant l'ion O^{2-} a également été entreprise (16). L'orientation de ces travaux indique dans quel domaine ont surtout été exploitées les possibilités de la spectrophotométrie d'absorption. Dans un travail relatif aux propriétés des actinides dans les sels fondus (17) les auteurs tirent un parti différent des spectres de ces éléments ; ces spectres présentent une bande d'absorption dont la largeur croît avec le numéro atomique, et les auteurs pensent pouvoir établir la corrélation entre cette particularité et les propriétés chimiques des actinides. Ceci permettrait alors de prévoir les propriétés encore inconnues.

Nous constatons que la spectrophotométrie a été peu utilisée comme méthode de dosage et les tentatives faites dans ce sens (18) ont fourni une précision médiocre.

Dans ce travail, nous avons envisagé la spectrophotométrie comme un moyen d'atteindre les concentrations des espèces dont l'identification nous serait fournie par les méthodes de comparaison citées plus haut.

La mise au point de l'appareillage et du mode opératoire est décrite dans l'annexe expérimentale. Nous avons utilisé pour la construction des cuves, le matériau le plus courant : le verre Pyrex, qui résiste assez bien à l'action corrosive du bain fondu. L'absorption du verre nous limite donc au domaine des radiations visibles. Dans ce domaine, nous nous proposons de déterminer les produits de solubilité des oxydes de cations colorés, par la méthode simple suivante : on réalise une solution saturée d'un oxyde MO et, après décantation dans la cellule de mesure, on trace le spectre d'absorption de la solution.

Si l'on admet que la dissociation de l'oxyde a lieu suivant l'équilibre :



la densité optique de la solution à une longueur d'onde donnée fournira la concentration de l'ion M^{2+}

par interpolation sur une courbe d'étalonnage. On obtient alors aisément la valeur du produit de solubilité : $s = |M^{2+}| \cdot |O^{2-}|$ car en présence de la phase solide MO on a la relation supplémentaire : $|M^{2+}| = |O^{2-}|$, d'où l'on tire : $s = |M^{2+}|^2$

Remarque

Si l'oxyde MO est soluble et peu dissocié, la concentration des molécules MO en solution (MO_3) est grande. La spectrophotométrie doit mettre ceci en évidence car il est permis de penser que les spectres d'absorption de M^{2+} et de MO diffèrent ; la comparaison des spectres de l'ion M^{2+} seul et de la solution saturée d'oxyde indique si l'oxyde est ionisé.

Nous avons rencontré un certain nombre de difficultés qui sont exposées dans la discussion des résultats obtenus.

B - RESULTATS OBTENUS

1 - Identification des espèces.

Nous rappelons qu'elle repose sur l'analogie des spectres tracés d'une part en solution aqueuse, d'autre part dans l'eutectique LiCl-KCl fondu. Remarquons tout d'abord que cette comparaison n'est possible que si l'on connaît le spectre de l'espèce en solution aqueuse. Cela implique au moins que l'espèce existant en milieu fondu existe également dans l'eau, ce qui n'est pas toujours le cas étant donné les propriétés chimiques différentes des deux solvants. Cette remarque restreint l'application de la méthode aux ions connus dans l'eau. Les figures 1, 2, 3 et 4 représentent les spectres d'absorption de U(IV), U(VI), V(IV) et V(V) tracés dans l'eutectique LiCl-KCl et dans l'eau (les spectres de U(IV) et U(VI) ont déjà été tracés dans le même eutectique par GRUEN et coll. (11)). On constate qu'il existe une certaine analogie entre les deux spectres d'une même espèce, ce qui est traduit globalement par le fait que ces ions ont sensiblement la même couleur en solution aqueuse et dans l'eutectique LiCl-KCl.

Mais cette analogie ne subsiste pas dans le domaine des faibles longueurs d'ondes. Les spectres tracés dans l'eutectique présentent en général le début d'une bande continue que les théories de l'absorption attribuent à un phénomène de transfert de charge entre l'ion et le solvant (19). Ce transfert aurait donc lieu à des longueurs d'onde plus grandes, c'est-à-dire pour des énergies plus faibles, dans l'eutectique que dans l'eau. Il est en effet concevable que cet échange de charge soit facilité par l'élévation de la température, et qu'il soit plus aisé entre un cation et un ion Cl^- qu'entre ce cation et une molécule d'eau.

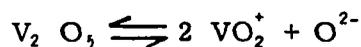
- Cas de l'Uranium.

Après GRUEN et coll. (11), nous concluons pour les degrés d'oxydation IV et VI de cet élément, à l'existence des espèces U^{4+} et UO_2^{2+} .

- Cas du Vanadium

- Degré d'oxydation IV - En solution aqueuse le cation existant est VO^{2+} , étant donné la correspondance des spectres, nous admettrons l'existence de VO^{2+} dans l'eutectique LiCl-KCl fondu.

- Degré d'oxydation V - Le problème de la comparaison des spectres est ici plus délicat car V(V) donne lieu à la formation d'ions condensés en solution aqueuse. Le spectre de la figure 4 qui représente l'absorption de V(V) en solution aqueuse est resté identique pour des valeurs de la force ionique notablement différentes, le pH étant compris entre 0 et 2. En particulier, des concentrations croissantes d'ions Cl^- , jusqu'à saturation de la solution en KCl, ne modifient pas l'allure de ce spectre. Comme il est admis que l'espèce qui existe dans ce domaine de pH est le cation VO_2^+ (20), nous concluons donc à l'existence de VO_2^+ dans le bain fondu, c'est-à-dire que la dissociation de V_2O_5 aurait lieu suivant le schéma :



Ces conclusions seront complétées lors de l'étude des propriétés chimiques de ces éléments. Cependant nous signalons dès maintenant qu'en admettant l'existence de ces ions, on arrive à un formalisme cohérent pour les différentes réactions chimiques étudiées dans l'eutectique fondu.

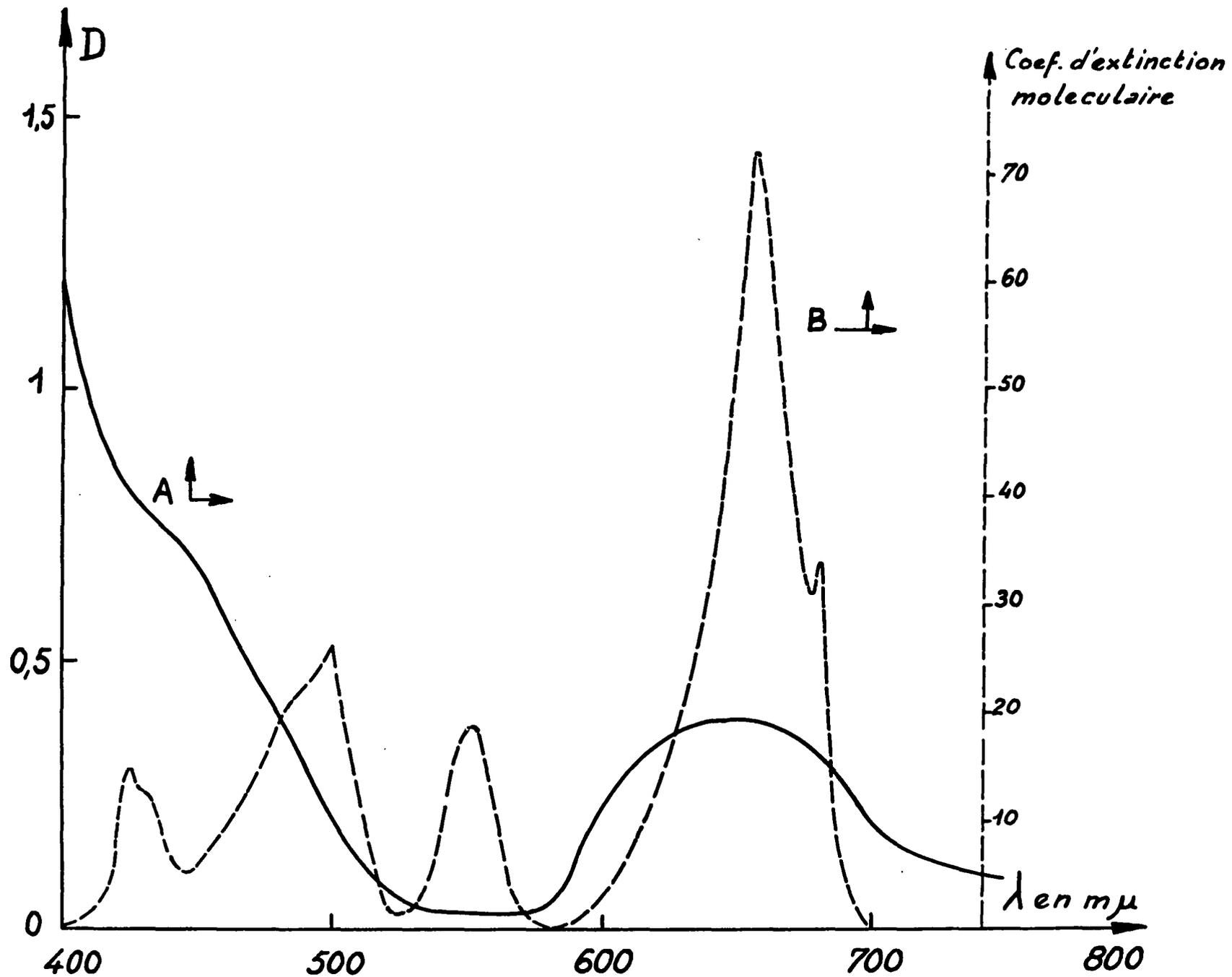


Fig. 1 - Courbe A : Spectre de U(IV) dans l'eutectique LiCl-KCl - Température : 480° C - Concentration : $5,96 \cdot 10^{-2}$ M ;
 Courbe B : Spectre de U(IV) dans HCl concentré (d'après : Analytical Chemistry of the Manhattan Project. Mc. GRAW-HILL 1950, 80).

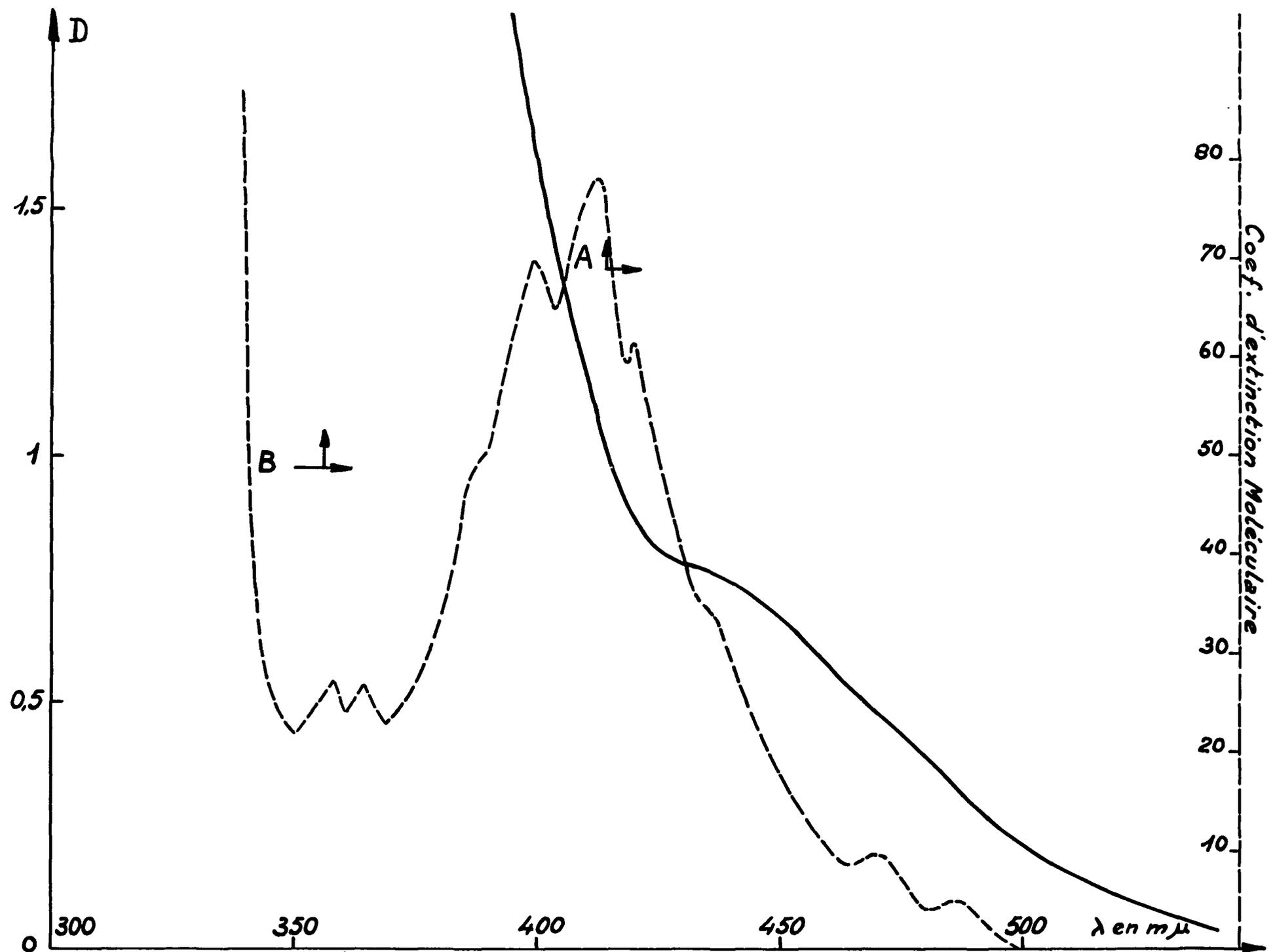


Fig. 2 - Courbe A : Spectre de U(VI) dans l'eutectique LiCl-KCl - Température : 480° C - Concentration : $4,75 \cdot 10^{-3}$ M ;
 Courbe B : Spectre de U(VI) dans HC10, M (d'après 11).

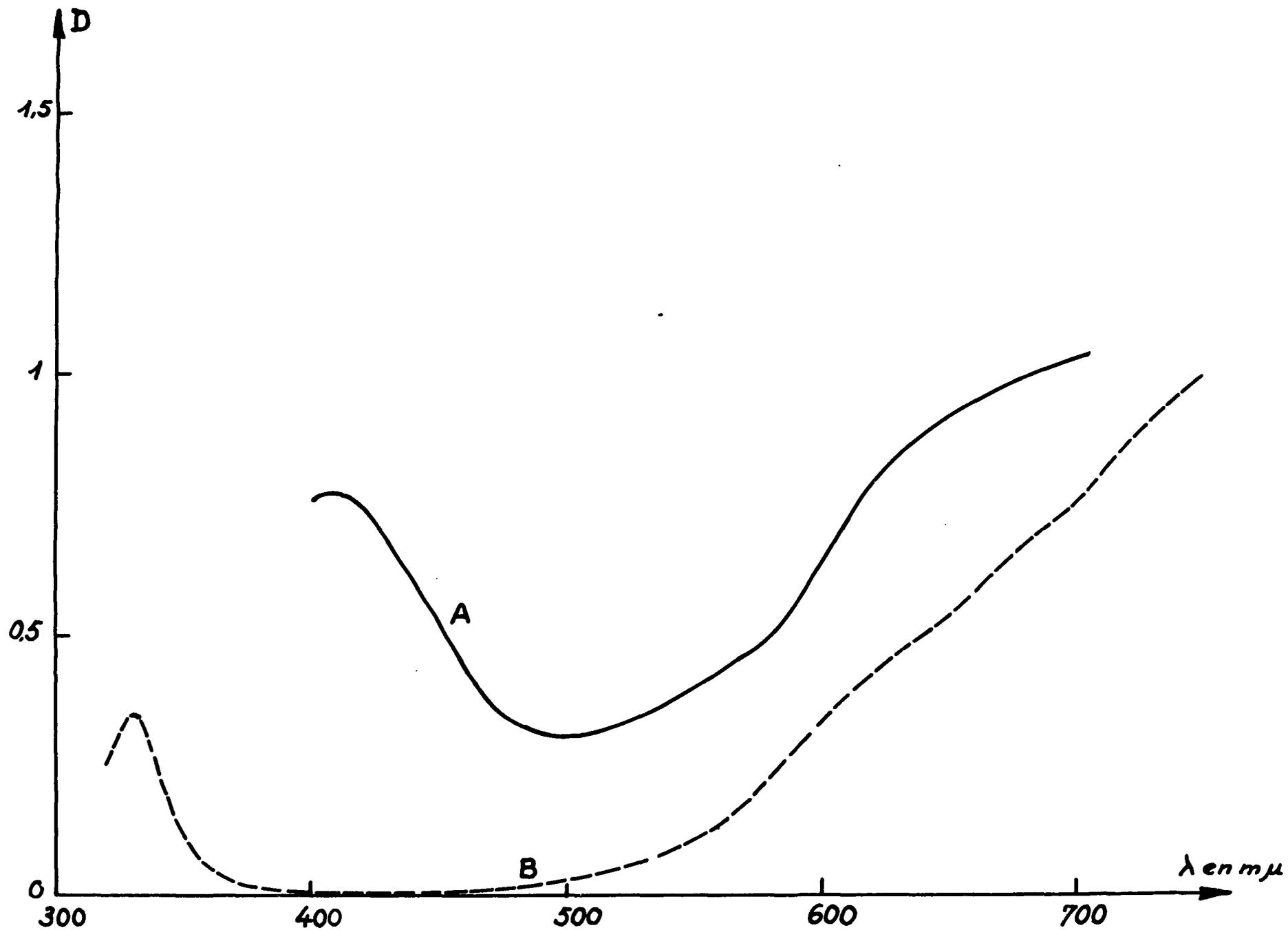


Fig. 3 - Courbe A : Spectre de V(IV) dans l'eutectique LiCl-KCl - Température : 480° C - Concentration : $4,34 \cdot 10^{-2}$ M ;
Courbe B : Spectre de V(IV) dans l'eau. (Réduction de VO_3^- par SO_3^{2-}) Concentration : $5 \cdot 10^{-2}$ M.

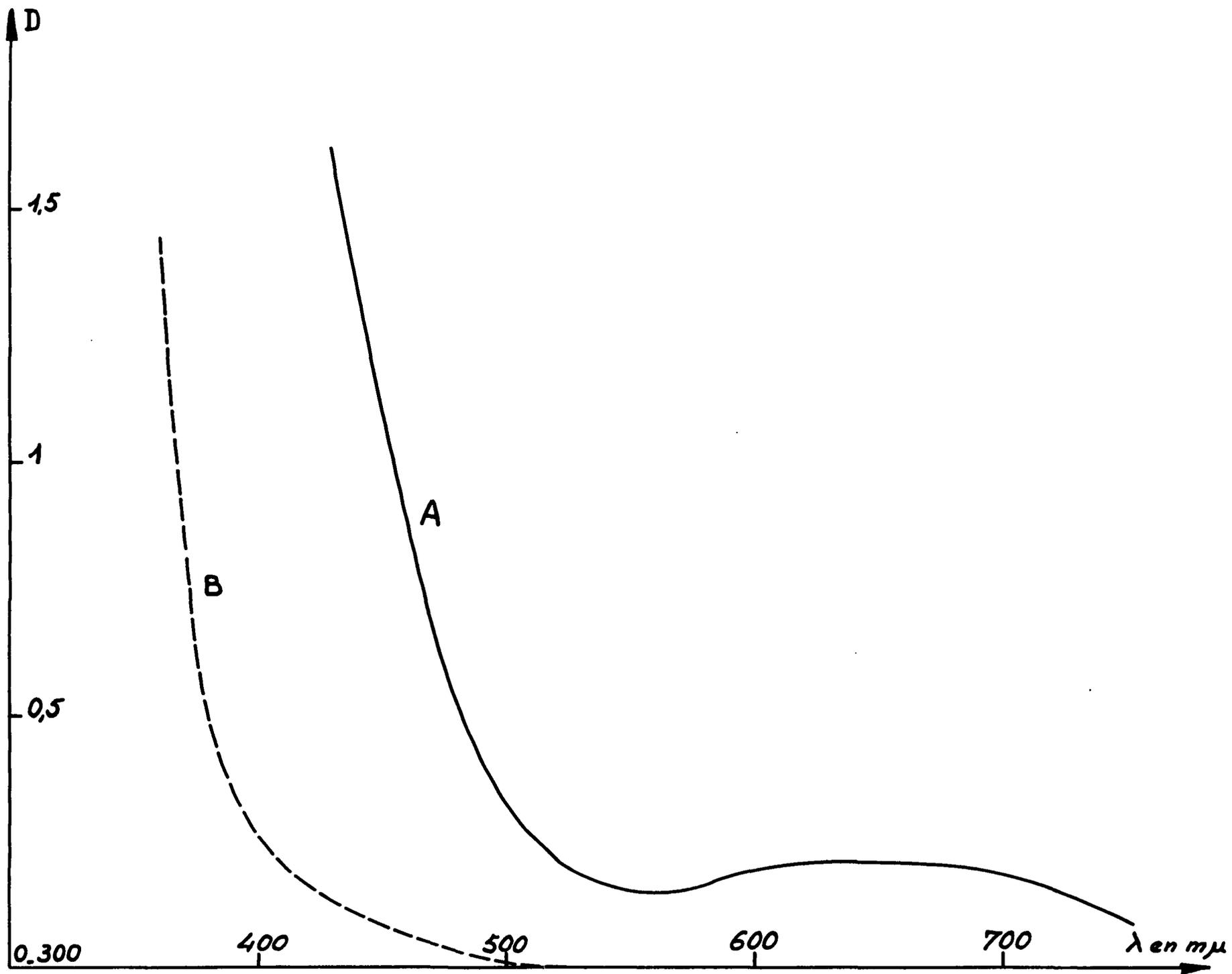
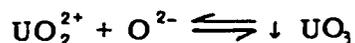


Fig. 4 - Courbe A : Spectre de V(V) dans l'eutectique LiCl-KCl - Température : 480° C - Concentration : $3,5 \cdot 10^{-2}$ M ;
Courbe B : Spectre de V(V) dans HCM - Concentration : $5 \cdot 10^{-2}$ M.

2 - Mesure des concentrations

Nous avons tout d'abord tenté la détermination du produit de solubilité du trioxyde d'uranium UO_3 . Etant admise l'existence du cation UO_2^{2+} , l'équilibre de précipitation de cet oxyde s'écrit :



La méthode que nous nous proposons de suivre consiste à tracer les spectres d'une série de solutions contenant des concentrations croissantes du cation UO_2^{2+} ; ces solutions sont obtenues par dissolution de chlorure d'uranyle UO_2Cl_2 dans l'eutectique fondu. La figure 5 donne un exemple des spectres tracés.

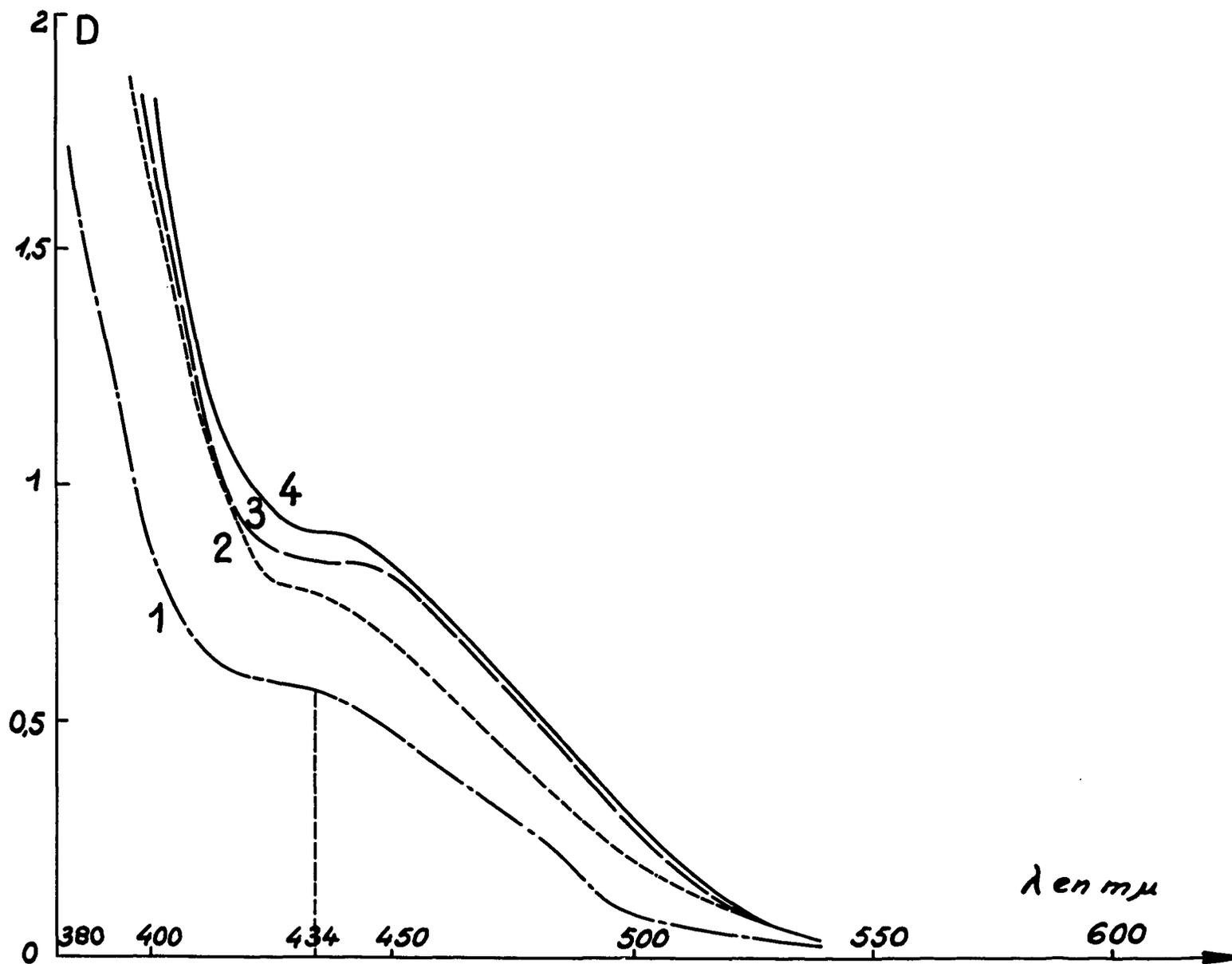


Fig. 5 - Spectre de UO_2^{2+} dans l'eutectique LiCl-KCl
Concentrations: Courbe 1: $4,75 \cdot 10^{-3} M$, Courbe 2: $7,6 \cdot 10^{-3} M$, Courbe 3: $9,65 \cdot 10^{-3} M$, Courbe 4: $12,9 \cdot 10^{-3} M$

On constate que les différentes courbes ne sont pas affines, la loi d'absorption de LAMBERT - BEER n'est donc pas suivie. Pour établir la relation entre absorption et concentration, nous nous sommes placés à une longueur d'onde (434 m μ) où le spectre présente une zone de pente faible, afin de nous affranchir les écarts à la loi de BEER résultant de la polychromaticité de la lumière.

La figure 6 indique alors clairement qu'il n'y a pas une relation linéaire entre absorption et concentration. Nous ne sommes pas en mesure de fournir une explication pour cet écart ; en solution aqueuse, le phénomène d'association ionique ou moléculaire amène un écart du même type à la loi d'absorption, mais dans l'état actuel de nos connaissances, nous ne pouvons l'invoquer ici. Etant donnée la précision que nous obtenons pour les valeurs des densités optiques, cette courbe d'étalonnage se prête assez mal aux interpolations à cause de son allure asymptotique. Signalons d'autre part une difficulté d'ordre pratique : la décantation parfaite de la phase solide est rendue impossible par les mouvements de convection thermique affectant l'ensemble de la solution. L'unique méthode de séparation est donc la filtration que nous réalisons au moyen de l'appareil décrit dans l'annexe expérimentale.

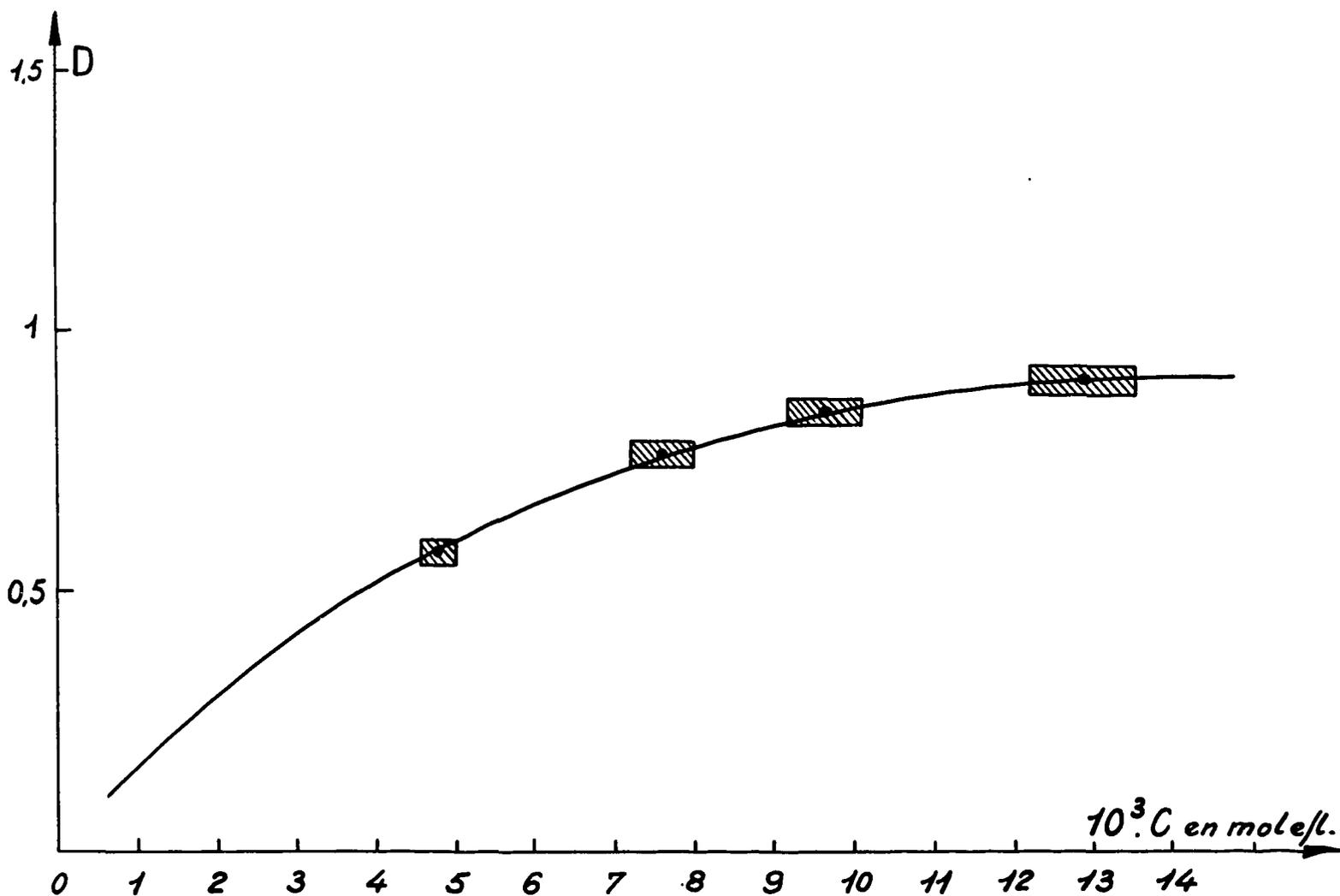


Fig. 6 - Densité optique de solutions de UO_2^{2+} à 434 m μ , dans l'eutectique LiCl-KCl.

C - CONCLUSION

Comme toutes les méthodes instrumentales utilisées dans les sels fondus, la spectrophotométrie d'absorption s'avère techniquement délicate.

D'autre part, l'eutectique LiCl-KCl non deshydraté exerce une action corrosive importante sur les cuves de mesure. Le solvant doit donc subir un traitement particulier qui implique de longues manipulations. Les précautions à observer pour éviter toute contamination ultérieure des solutions ont pour conséquence un rendement très faible de la méthode.

L'identification des espèces en solution est possible par la méthode d'analogie des spectres. Mais on doit y apporter les restrictions formulées plus haut, relatives à l'existence nécessaire des ions dans les deux solvants pour lesquels on établit la comparaison. Il faut également faire la part de l'approximation imposée par les conditions très différentes d'obtention des spectres dans les deux solvants.

En ce qui concerne la mesure des concentrations, nous avons vu que la loi d'absorption de BEER n'est pas suivie pour l'ion UO_2^{2+} ; l'allure de la courbe d'étalonnage n'est pas favorable à une détermination précise des concentrations. S'ajoutant à ces faits, des difficultés techniques rendent difficilement praticable la détermination des produits de solubilité par spectrophotométrie. Nous avons expérimenté une méthode plus simple dont il est question dans le chapitre suivant.

CHAPITRE II

CLASSIFICATION DE QUELQUES OXYDES - ÉCHELLE DE pO^{2-}

A - ETUDE DE L'ECHANGE DE L'ION O^{2-}

Etant données la variété et la multiplicité des combinaisons dans lesquelles entre l'ion oxyde, un intérêt particulier s'attache à l'étude des réactions comportant l'échange de cet ion. Divers moyens de recherche sont utilisés dans les milieux fondus.

1 - Electrodes indicatrices de O^{2-}

Elles permettent de suivre la concentration de cette particule. H. LUX a développé une étude importante au moyen de la potentiométrie à courant nul, dans l'eutectique $Na_2 SO_4 - K_2 SO_4$ (21, 22, 23, 24, 25). Ces travaux constituent les bases de la chimie des oxydes dans les milieux fondus. On constate cependant que l'électrode à oxygène est peu utilisée ; nous allons tenter d'analyser les causes de ce fait.

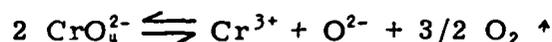
En général, une telle électrode peut être employée dans des solvants fondus tels que : carbonate, borate, silicate, sulfate, phosphate, dans lesquels on s'accorde pour admettre que son comportement est réversible. Cela revient à dire que les espèces qui déterminent le potentiel de l'électrode sont O_2 dissous et O^{2-} libre, et que le système O_2/O^{2-} est rapide du point de vue électrochimique (26). On peut donc prévoir que les solvants susceptibles de fixer énergiquement l'ion O^{2-} se prêteront mal à l'utilisation de l'électrode à oxygène. Une autre condition à réaliser est de trouver une électrode à laquelle on puisse observer la réduction de l'oxygène et l'oxydation de l'ion O^{2-} . Dans les chlorures fondus, les métaux les plus difficilement oxydables ne répondent pas à ces conditions : le platine et l'or s'oxydent avant O^{2-} (5).

Il subsiste néanmoins la possibilité d'utiliser un autre système indicateur de O^{2-} . Par exemple, l'électrode étant constituée d'un métal M, le système M/MO pourra convenir (électrode indicatrice dite du 2ème genre) s'il est rapide électrochimiquement. Cela implique, en particulier, que l'oxyde MO soit conducteur, c'est-à-dire que l'électrode ne se passive pas lorsqu'elle est recouverte d'oxyde. Ainsi ont été utilisés dans l'eutectique LiCl-KCl, les systèmes suivants : Pt/PtO, Cu/Cu₂O, Pd/PdO, Bi/BiOCl, Mg/MgO, Ni/NiO (27, 28). L'emploi de telles électrodes indicatrices est limité par la solubilité des oxydes, aux grandes valeurs de la concentration de O^{2-} .

Une électrode de graphite pourrait également être indicatrice des ions O^{2-} . En effet, il a été montré (29, 5) qu'en présence de ces ions, le carbone s'oxyde en anhydride carbonique CO_2 . Mais dans l'eutectique LiCl-KCl, le système : $C + 2O^{2-} - 4e \rightleftharpoons CO_2 \uparrow$ n'est pas réversible et une électrode de graphite plongée dans une solution d'ions O^{2-} prend un potentiel mixte qui n'atteint sa valeur d'équilibre qu'au bout de six à sept heures (27).

2 - Système indicateur chimique

Il est constitué par un couple donneur-accepteur de la particule O^{2-} , le donneur et l'accepteur ayant des teintes différentes. De tels systèmes ont été utilisés dans les verres fondus (30, 31). A titre d'exemple, nous citons le système Cr (VI)/ Cr(III) où l'échange de l'ion O^{2-} est représenté par :



Cr(VI) étant jaune et Cr(III) violet, on voit que la couleur de la solution dépend de la concentration en ions O^{2-} lorsque la pression d'oxygène est fixée. On constate qu'il y a échange simultané de 2

types de particule : l'électron et l'ion O^{2-} , par conséquent il est nécessaire de définir l'intervalle de virage pour chaque valeur du potentiel de la solution. Ceci limite les possibilités de tels systèmes indicateurs à des cas très particuliers. Nous verrons par la suite des exemples de couples donneur-accepteur qui n'échangent que l'ion O^{2-} , mais alors les teintes des 2 espèces ne sont pas suffisamment différentes pour qu'un tel système soit indicateur. Nous n'avons signalé cette méthode que pour illustrer le parallélisme des raisonnements que l'on peut établir en solution aqueuse et dans les milieux fondus.

3 - Equilibres chimiques mettant en jeu des espèces volatiles

Dans ce cas on maintient constante la pression partielle de l'espèce volatile, et après trempe du système par brusque refroidissement, on étudie la composition du mélange à l'équilibre. L'échange de l'ion O^{2-} entre les carbonates alcalins et une espèce A, qui a lieu suivant :



a été étudié par cette méthode (32, 33, 34, 35).

Il est également possible de suivre la cinétique d'une réaction par un équilibre de ce genre (36, 37).

4 - Etude des réactions au moyen d'une classification des composés oxygénés

Nous verrons plus loin qu'une classification des différents couples accepteur-donneur de l'ion oxyde, établie pour un solvant déterminé, permet la prévision des réactions d'échange de cet ion.

Ce travail a été fait d'une façon qualitative pour l'eutectique LiCl-KCl par DELARUE (5). Nous nous proposons de le reprendre et de le compléter par des données quantitatives. A cet effet, nous déterminons tout d'abord les produits de solubilité de quelques oxydes, utilisés ensuite comme indicateurs turbidimétriques (apparition ou disparition du précipité).

B - PRODUITS DE SOLUBILITE DE QUELQUES OXYDES

Lorsqu'on met en solution un oxyde de formule générale $MxOy$, on peut avoir les équilibres suivants :



La phase solide étant présente, on définit un produit de solubilité S par la relation : $S = |M^{a+}|^x |O^{2-}|^y$.

La connaissance de $|M^{a+}|$ et $|O^{2-}|$, concentrations en solution des ions M^{a+} et O^{2-} permet d'atteindre la valeur de S.

La première méthode utilisée (parfois dénommée "méthode de saturation isothermique") consiste à préparer une solution saturée d'oxyde à étudier. On prélève ensuite une fraction de la solution par filtration et on procède à son analyse en solution aqueuse. Les détails opératoires sont décrits en annexe expérimentale.

Cette méthode ne nous a pas donné une précision supérieure à celle obtenue par le mode opératoire suivant, que nous avons finalement adopté : dans un volume connu d'eutectique fondu, on met en solution une quantité déterminée de chlorure du cation M^{a+} . On connaît ainsi la concentration de M^{a+} . Puis on ajoute des ions O^{2-} (par l'intermédiaire d'un oxyde très soluble et dissocié, comme BaO) jusqu'à l'apparition du précipité $MxOy \downarrow$. Ce dernier existant alors en quantité très faible, les concentrations en solution de M^{a+} et de O^{2-} n'ont pratiquement pas varié et sont connues, d'où la valeur de S.

Exemple : Produit de solubilité de NiO.

Dans 10 ml d'eutectique fondu, on dissout 6,5 mg de $NiCl_2$ anhydre soit : $|Ni^{2+}| = 5 \cdot 10^{-3}$. Le précipité apparaît après addition de 4,5 mg de BaO soit $|O^{2-}| = 2,5 \cdot 10^{-3}$. A la suite d'un dosage, on sait que : 1 mg de baryte correspond à $56 \cdot 10^{-7}$ ion O^{2-} . On a donc :

$$S = |\text{Ni}^{2+}| \cdot |\text{O}^{2-}| = 5 \cdot 10^{-3} \cdot 2,5 \cdot 10^{-3} = 10^{-4,9}$$

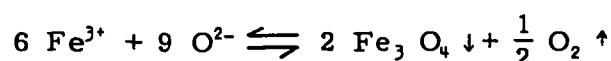
En général, la solubilité des composés peut varier considérablement avec la température. Nos déterminations ont été faites dans un four à rayonnement dont la température varie de $\pm 5^\circ \text{C}$ autour de 480°C . Moyennant cette précaution, cette méthode simple est susceptible de donner une reproductibilité de $\pm 0,15$ sur le logarithme de S. Il faut noter qu'elle ne peut être mise en oeuvre que pour des oxydes assez solubles.

Nous mentionnons ici les résultats obtenus pour quelques oxydes, en indiquant les valeurs moyennes trouvées pour $pS = -\log S$

Oxydes	ZnO	CoO	UO ₃ , MgO, FeO	NiO	VO ₂	UO ₂	Fe ₃ O ₄
pS = - log S	3,5	4	4,6	4,9	6	9	17*

* Remarque

Pour l'oxyde Fe₃O₄, nous avons déterminé la constante de la réaction globale :



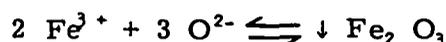
$$\text{soit } K = |\text{Fe}^{3+}|^6 \cdot |\text{O}^{2-}|^9$$

Cette constante n'a de sens que si la pression partielle de O₂ est constante, ce qui est le cas dans notre mode opératoire. Cette constante globale est d'un emploi plus aisé que le produit de solubilité de Fe₃O₄ qui s'exprimerait par :

$$|\text{Fe}^{2+}| \cdot |\text{Fe}^{3+}|^2 \cdot |\text{O}^{2-}|^4$$

Si l'on appelle S le produit de solubilité de l'oxyde Fe₂O₃, on voit que $K = S^3$. Nous avons calculé : $S = K^{1/3} = 10^{-17}$.

Il semble normal de caractériser la précipitation de Fe₃O₄ par une constante qui est le produit de solubilité de Fe₂O₃. En effet, on peut invoquer un mécanisme où la réaction initiale serait :



Cette dernière réaction, qui a lieu entre solides, n'affecte par conséquent en rien l'état de la solution, elle n'apparaît donc pas dans la constante S qui caractérise cet état.

C - ECHELLE DE pO²⁻

Par analogie avec le pH, nous définissons la grandeur pO²⁻ par la relation : $pO^{2-} = -\log |\text{O}^{2-}|$. Connaissant les valeurs des produits de solubilité des oxydes, on peut les classer sur un axe gradué en valeurs croissantes de pO²⁻. Pour cela nous choisissons arbitrairement $|\text{M}^{a+}| = 10^{-2} \text{ M}$, concentration usuelle dans les réactions chimiques étudiées par la suite. Sur cet axe, l'abscisse de l'oxyde MxOy, de produit de solubilité S est :

$$pO^{2-} = \frac{pS}{y} - \frac{2x}{y} \quad \text{où } pS = -\log S$$

Si la solution contenant le cation M^{a+} à la concentration 10⁻² M est caractérisée par une valeur de la grandeur pO²⁻ inférieure à $\frac{pS}{y} - \frac{2x}{y}$, l'oxyde MxOy précipitera. M^{a+} ne restera en solution que si pO²⁻ est supérieur à cette valeur. On peut utiliser un langage différent et dire par exemple

que UO_3 précipite à $\text{pO}^{2-} = 2,6$ (puisque l'on a : $\text{UO}_2^{2+} = 10^{-2} \text{ M}$).

Remarque

Cette valeur indique le début de précipitation. Nous dirons que la précipitation est quantitative à $n \%$ près quand il restera en solution $n \%$ de la concentration initiale du cation. Celle-ci a été choisie égale à 10^{-2} M , ce qui donne les valeurs suivantes pour un oxyde MxOy :

$$\text{début de précipitation : } \text{pO}^{2-} = \frac{\text{pS}}{y} - \frac{2x}{y}$$

$$\text{fin de précipitation à } n \% \text{ près : } \text{pO}^{2-} = \frac{\text{pS}}{y} - \frac{x}{y}(4 - \log n)$$

La précipitation a donc lieu dans un intervalle :

$$\Delta \text{pO}^{2-} = \frac{x}{y}(2 - \log n)$$

Pour reprendre l'exemple cité, la précipitation de l'oxyde UO_3 ($x = y$) sera quantitative à 1% près pour $\text{pO}^{2-} = 0,6$.

Il est possible de considérer un oxyde comme un complexe de l'ion O^{2-} . Le donneur du système est alors MxOy et l'accepteur, le cation M^{2+} . Par de telles considérations on est amené à inclure dans la classification des oxydes, tout système donneur accepteur de l'ion O^{2-} , c'est-à-dire tout complexe de l'ion O^{2-} .

Remarque

Dans ses travaux effectués dans l'eutectique $\text{Na}_2\text{SO}_4 - \text{K}_2\text{SO}_4$, H. LUX (21) a utilisé une terminologie différente de la nôtre. Il appelle "acide" toute espèce susceptible de fixer O^{2-} et "base" celle susceptible de céder cet ion. L'équilibre d'échange se formule alors : $\text{Base} \rightleftharpoons \text{Acide} + \text{O}^{2-}$.

Un caractère de généralité a été conféré à cette définition par certains auteurs, pour la raison suivante : une correspondance apparaît entre acides forts en solution aqueuse et en milieux fondus ; car d'une manière qualitative, on peut dire que si O^{2-} est énergiquement lié au reste de la molécule (acide fort de LUX), la liaison O-H est faible (acide fort de BRONSTED). Mais cette analogie est uniquement formelle et ne fait pas intervenir les propriétés du solvant.

Afin d'en tenir compte, nous définirons comme réaction acide-base au sens le plus large, tout échange d'une particule faisant partie du solvant.

L'échange de protons en solution aqueuse est alors une réaction acide-base, conformément à la définition de BRONSTED. Si la particule échangée n'entre pas dans la composition du solvant, la réaction d'échange est dite de formation de complexes. C'est le cas pour l'échange de l'ion O^{2-} dans l'eutectique LiCl-KCl .

Un complexe AO, caractérisé par la constante

$$K_A = \frac{|\text{A}^{2+}| \cdot |\text{O}^{2-}|}{|\text{AO}|}$$

aura pour abscisse sur l'axe gradué : $\text{pO}^{2-} = \text{p}_{K_A}$. Cette valeur est tirée de la relation $\text{pO}^{2-} = \text{p}_{K_A} + \log \frac{|\text{A}^{2+}|}{|\text{AO}|}$ où l'on a pris : $|\text{A}^{2+}| = |\text{AO}|$. Ainsi à un complexe stable correspond une valeur de pO^{2-} élevée. Le déplacement de l'équilibre : $\text{AO} + \text{B}^{2+} \rightleftharpoons \text{A}^{2+} + \text{BO}$ est régi par l'ordre des pK des deux complexes AO et BO. Si $\text{pK}_B > \text{pK}_A$, il sera déplacé vers la droite et, cette réaction sera d'autant plus quantitative que $\Delta \text{pK} = \text{pK}_B - \text{pK}_A$ sera plus grand. L'axe étant gradué en valeurs croissantes de la gauche vers la droite on peut remarquer que tout accepteur prendra O^{2-} de tout donneur situé à sa gauche.

Ainsi, si un oxyde passe en solution par addition de l'espèce A, cela signifie que le complexe AO est assez stable pour déplacer vers la droite l'équilibre :



ou encore que le pK de ce complexe est supérieur à la valeur de pO^{2-} qui caractérise la précipita-

tion de l'oxyde. Ceci est un moyen d'établir un classement semi-quantitatif des complexes avec l'ion O^{2-} , lorsque les produits de solubilité des oxydes sont connus.

On peut aussi opérer de la façon suivante : on constitue une solution tampon de l'ion O^{2-} , à l'aide du complexe AO, en prenant $|A^{2+}| = |AO|$: On sait alors que $pO^{2-} = pK$. A cette solution on ajoute des quantités connues du cation M^{a+} . Si, à l'apparition du précipité $MxOy \downarrow$, on a $|M^{a+}| = C$, alors $|O^{2-}|^y = \frac{S}{C^x}$

$$\text{ou } pO^{2-} = \frac{pS}{y} + \frac{x}{y} \log C$$

Comme $pO^{2-} = pK$, cette relation détermine la valeur de la constante K. On voit ainsi comment un oxyde peut être utilisé comme indicateur turbimétrique, lorsque son produit de solubilité est connu. En opérant de proche en proche, nous avons établi une classification que, par analogie avec l'échelle de pH en solution aqueuse ; nous appelons : échelle de pO^{2-} . Anticipant sur les résultats obtenus ultérieurement, nous avons représenté ce graphique (figure 7) en portant à la partie supérieure les accepteurs des différents systèmes et dans la partie inférieure, les donneurs.

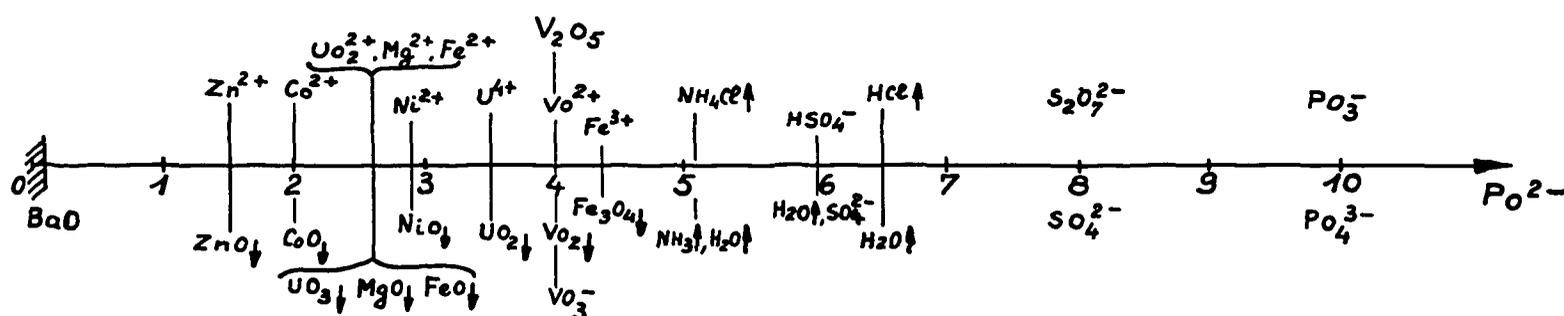
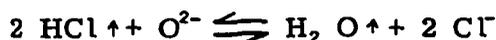


Fig. 7 - Echelle de pO^{2-} .

Remarque

Sur cette échelle figure le système $HCl \uparrow / H_2 O \uparrow$ qui donne lieu à l'équilibre :



La concentration des ions Cl^- étant invariable, la constante d'équilibre est donnée par la relation :

$$K = \frac{|O^{2-}| \cdot |H^+|^2}{|H_2 O|}$$

Conformément à notre convention, HCl dissous dans l'eutectique est noté : H^+ . Suivant ce qui a été dit plus haut, l'abscisse du système sera donnée par $pO^{2-} = pK$ en réalisant la condition supplémentaire : $|H^+|^2 = |H_2 O|$. Dans nos conditions opératoires les valeurs des solubilités de ces composés nous sont inconnues, aussi l'abscisse du système est-elle fixée par une série de faits expérimentaux concordants. Par conséquent, la valeur de pO^{2-} indiquée diffère probablement du pK du système, mais cette constante pratique nous est très utile dans les prévisions ou les interprétations de réactions.

D - LIMITATION DE L'ECHELLE DE pO^{2-}

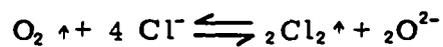
Comme nous l'avons déjà signalé, l'eutectique $LiCl-KCl$ se comporte comme un solvant inerte à l'égard de l'ion O^{2-} . En conséquence, la concentration de cet ion peut théoriquement y atteindre des valeurs aussi faibles qu'on le désire. De là l'intérêt qu'il présente pour y étudier les complexes très stables de l'ion oxyde.

En d'autres termes, il n'existe pas de limitation vers les grandes valeurs de pO^{2-} . La limi-

tation vers les petites valeurs est imposée par la solubilité du composé employé pour introduire l'ion O^{2-} en solution. Pour des raisons de commodité, nous utilisons la baryte BaO , dont on peut constituer des solutions sensiblement normales (ces solutions sont opalescentes et se prêtent mal à l'observation des réactions, d'autre part elles ont une action corrosive importante sur l'appareillage). La limite inférieure de l'échelle de pO^{2-} est donc située au voisinage de 0.

En pratique, certaines propriétés imposent une limite aux faibles concentrations de l'ion O^{2-} . Le chlorure de lithium étant très hygroscopique, le mélange eutectique à l'état solide absorbe de fortes quantités d'eau, qui présente une certaine solubilité dans le mélange fondu (38). Dans l'eutectique fondu sans précaution, il existe donc des ions O^{2-} sous forme de complexes : H_2O ou HO^- . De la nature du moyen utilisé pour enlever cette eau, dépend la valeur minimum qui présentera la concentration des ions O^{2-} dans la solution fondue (voir annexe expérimentale).

D'autre part, l'oxygène de l'air peut oxyder les chlorures du bain suivant :



Cette réaction fournit des ions O^{2-} ; donc en présence d'air, l'eutectique fondu contient toujours une certaine quantité de ces ions. En supposant que les équilibres sont réalisés, DELARUE a pu montrer (5) que dans ces conditions, leur concentration est voisine de $10^{-4,5}$. La réaction d'oxydation du solvant par l'air impose donc que pO^{2-} soit inférieur ou égal à 4,5. Si l'on désire atteindre des valeurs supérieures, il est nécessaire d'opérer à l'abri de l'air. Un barbotage de gaz chlorhydrique sec ou d'azote sec exempt d'oxygène (Azote "R") réalise ces conditions.

CHAPITRE III

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE QUELQUES COMPOSÉS DU VANADIUM

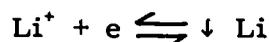
Le problème fondamental de l'étude des propriétés chimiques d'un élément dans un solvant donné est d'abord l'identification de ses divers degrés d'oxydation, puis des différentes espèces suivant les conditions de milieu. Nous commencerons donc toujours par procéder à ce dénombrement, puis nous décrirons quelques réactions chimiques dont nous proposerons une interprétation. Pour cela, nous nous appuyerons sur les résultats fournis par l'analyse quantitative ou qualitative de la masse saline reprise en solution aqueuse, dans la mesure où des réactions secondaires dans ce solvant n'ont pas lieu. Eventuellement, nous utiliserons l'analyse des gaz dégagés au cours des réactions et nous mettrons à profit les variations de teinte des solutions ainsi que l'apparition ou la disparition de précipités comme nous l'avons déjà indiqué.

A - ESPECES EN SOLUTION DANS L'EUTECTIQUE

Par analogie avec les solutions aqueuses, on peut penser retrouver dans ce solvant la complexité des différentes espèces vanadium-ion O^{2-} . Car il est possible de prévoir que le rayon ionique diminuant, lorsque la charge de l'ion croît, certains degrés d'oxydation ne pourront exister à l'état d'ion simple. On pourra alors avoir, comme dans l'eau, des complexes du vanadium et de la particule O^{2-} . Nous avons fait cette étude en mettant en évidence les ions simples dans l'eutectique exempt de O^{2-} , et ensuite les ions complexes en présence de O^{2-} .

1 - Ions simples

Nous les avons préparés, au sein de l'eutectique débarrassé d'ions O^{2-} (voir annexe expérimentale) par oxydation électrochimique à potentiel contrôlé. L'anode plonge dans un compartiment séparé constitué par un tube de verre fermé par une pastille de verre fritté. La cathode est un fil de platine ; la réduction électrochimique qui se produit à cette électrode est celle des ions Li^+ du solvant suivant :



Pour des intensités de courant assez grandes, le potentiel de cette électrode varie donc peu. Nous l'avons utilisé comme électrode de référence, le potentiel de l'anode est imposé par l'intermédiaire d'un potentiostat.

a) V^{2+}

Dans ce cas l'anode est une électrode de vanadium. Pour obtenir un courant notable (de l'ordre de $200 \mu A$), nous avons dû imposer une différence de potentiel de 700 mV entre anode et cathode. Nous avons ainsi obtenu dans le compartiment anodique une solution violette, de coloration intense. En solution aqueuse, le cation V^{2+} présente une teinte identique. Le spectre d'absorption dans l'eutectique LiCl-KCl est donné figure 8.

V^{2+} s'oxyde rapidement à l'air et donne une solution de couleur verte.

b) V^{3+}

Dans la solution obtenue précédemment, nous avons substitué à l'anode de vanadium une anode de platine. Des travaux antérieurs (39) donnent, pour les potentiels normaux des systèmes V^0/V^{2+} et V^{2+}/V^{3+} respectivement : - 1,53 V et 0,75 V. La différence entre ces potentiels étant environ 800 mV, nous avons appliqué entre anode et cathode un potentiel de 1.500 mV. Nous avons alors observé un rapide changement de teinte de la solution anodique, qui est passé du violet sombre au vert. Nous constatons également dans ce cas une analogie entre les colorations du cation en solution aqueuse et dans le bain fondu. La figure 9 représente de spectre d'absorption de V^{3+} dans l'eutectique

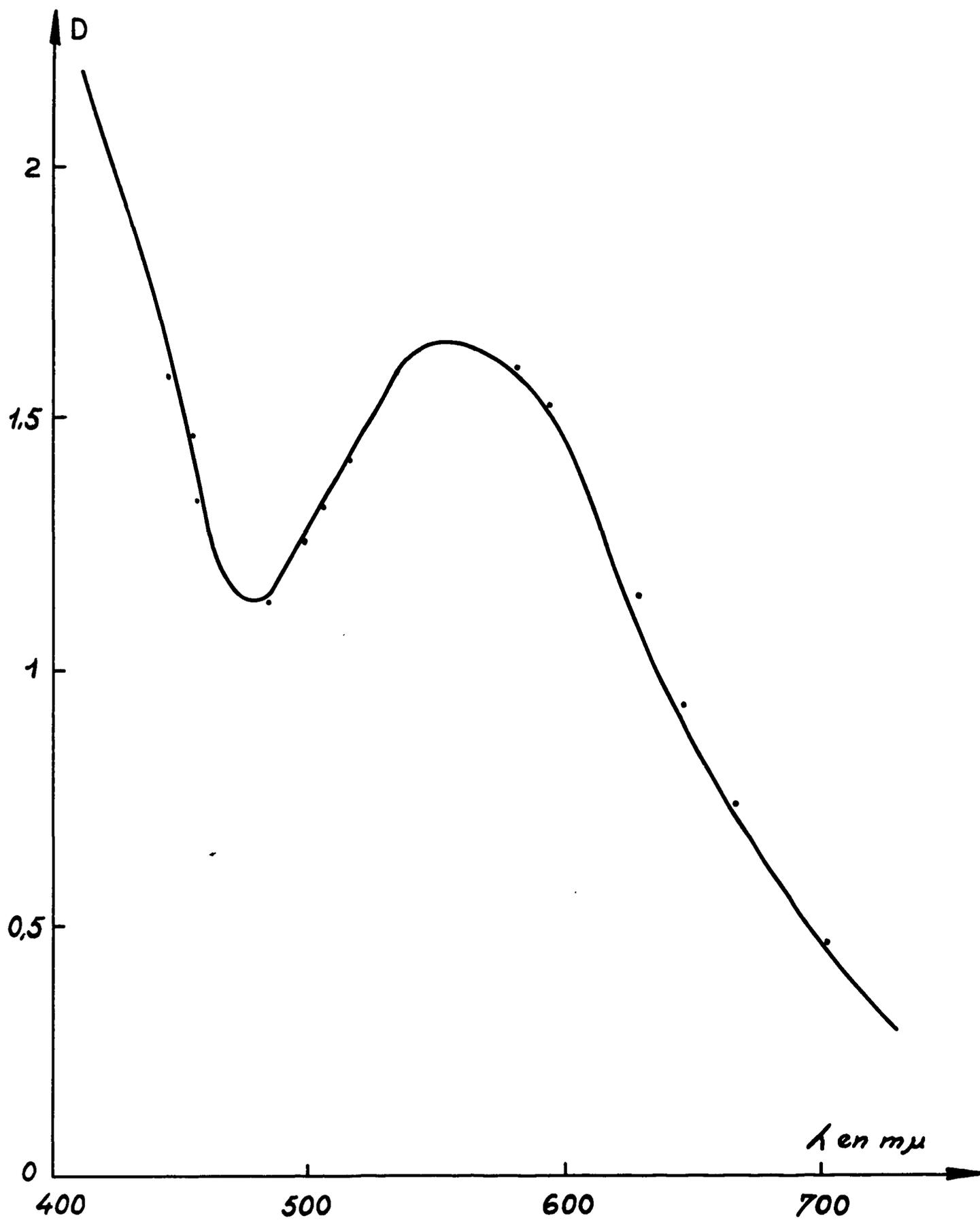


Fig. 8 - Spectre de V(II) dans l'eutectique LiCl-KCl - Température : 480° C - Concentration : $5,32 \cdot 10^{-2}$ M

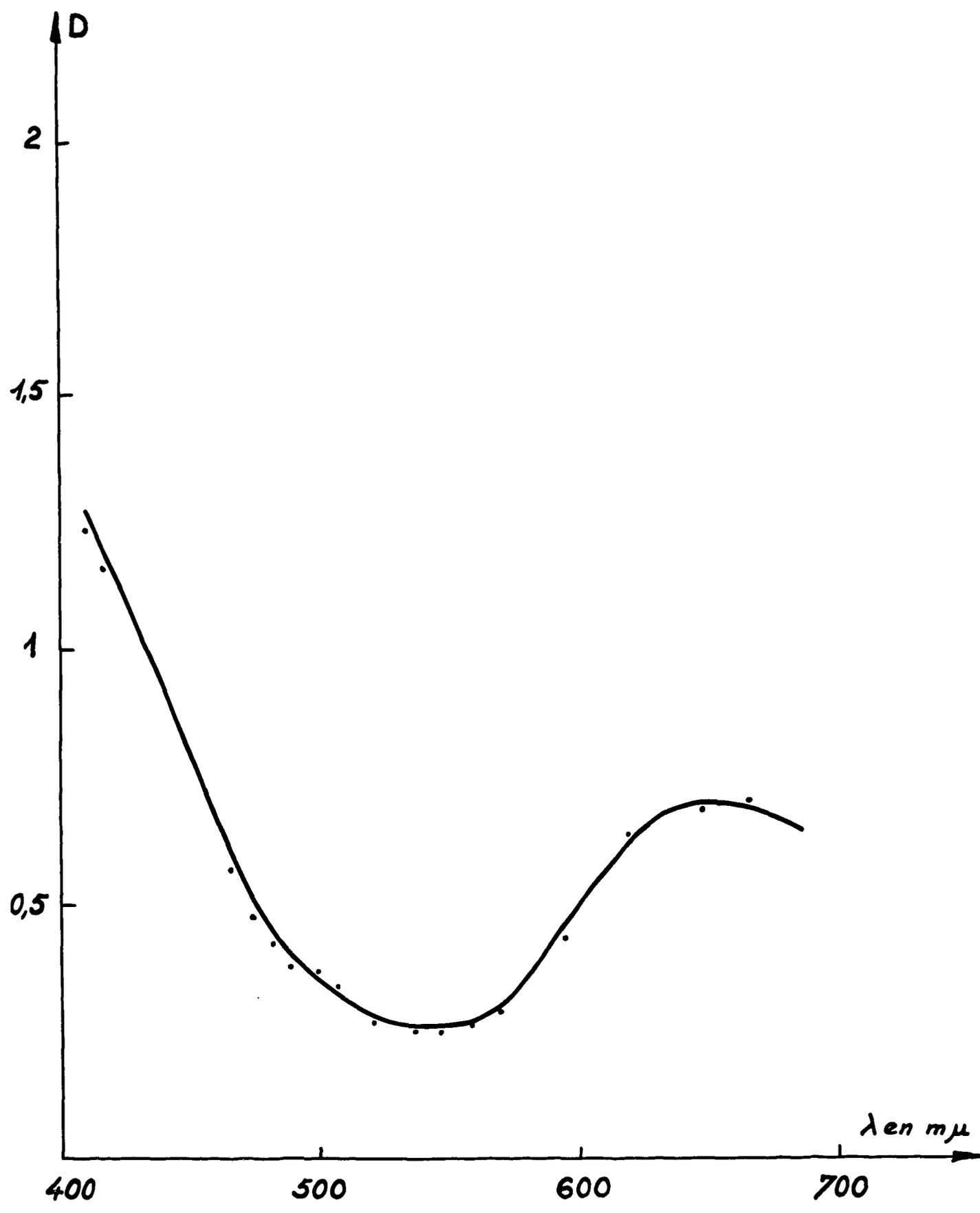


Fig. 9 - Spectre de V(III) dans l'eutectique LiCl-KCl - Température : 480° C - Concentration : $4,95 \cdot 10^{-2}$ M

c) V^{4+}

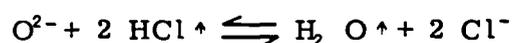
Nous avons tenté de passer au degré d'oxydation supérieur en imposant un potentiel de plus en plus grand entre les deux électrodes. A 1.800 mV, le courant atteignant une valeur voisine de $150 \mu A$, nous avons laissé l'électrolyse se produire durant 2 heures. Au bout de ce temps, la solution anodique était pratiquement incolore tandis qu'un liquide brun acajou s'était condensé sur les parois de la cellule d'électrolyse. Ce liquide, par hydrolyse à l'air humide, donne une poudre verte. Il y a lieu de penser qu'il s'agit de VCl_4 , qui est assez volatil ($E = 148,5^\circ C$). Ce composé hygroscopique se transforme en $VOCl_2$ poudre verte cristalline, suivant :



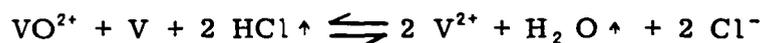
Par conséquent, on peut dire que V^{4+} ne peut exister dans le bain fondu : VCl_4 distille. Nous rappelons que la comparaison des spectres tracés en solution aqueuse et dans l'eutectique (figure 3), nous a amené à admettre l'existence du cation VO^{2+} dans le bain fondu. La conclusion de ces expériences est donc que $V(IV)$ ne peut exister en solution en l'absence d'ions O^{2-} . Nous précisons plus loin, d'une manière semi-quantitative, à partir de quelle concentration en O^{2-} , VO^{2+} existe de façon notable.

Remarque

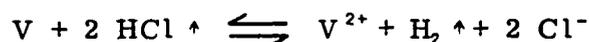
Il est possible d'obtenir des solutions de V^{3+} ou V^{2+} par réduction de $V(IV)$ ou $V(V)$ à l'aide de vanadium métal. Dans ce cas, un barbotage simultané de HCl sec est nécessaire, afin d'éliminer les O^{2-} excédentaires, suivant :



La réaction peut donc se formuler ainsi :



On peut également oxyder le métal par un courant de HCl barbotant au contact de celui-ci. On aurait :



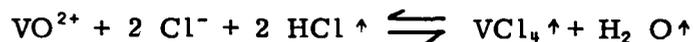
La réaction est alors très lente, probablement à cause du mauvais contact entre corps réagissants. L'oxydation par l'air de V^{2+} en V^{3+} est très rapide.

Pour des raisons de commodité, nous avons le plus souvent utilisé ces réactions pour préparer des solutions de V^{2+} et V^{3+} .

2 - Ions complexes avec O^{2-}

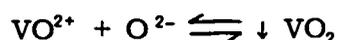
a) $V(IV)$

On peut préparer des solutions de $V(IV)$ en dissolvant dans le bain fondu du sulfate de vanadyle $VOSO_4$ ou du chlorure $VOCl_2$. La teinte en est vert jaune (voir spectre d'absorption figure 3). L'hypothèse de l'existence d'un complexe du type VO^{2+} est confirmé comme suit : Si l'on tente d'arracher les O^{2-} d'un tel complexe, on revient à V^{4+} qui distille de la solution sous forme de VCl_4 . Ainsi, en faisant barboter un courant de HCl sec dans une solution de sulfate de vanadyle $VOSO_4$, on observe un dégagement de vapeurs brunes de VCl_4 et on aurait donc en solution en équilibre du type :



que l'on parvient à déplacer vers la droite en faisant barboter HCl dans la solution. D'une façon équivalente, on peut dire que le complexe $H_2 O$ est plus stable que le complexe VO^{2+} , c'est-à-dire que le pK du système $HCl \uparrow / H_2 O \uparrow$ est plus grand ou égal à celui du système $VO^{2+} / VCl_4 \uparrow$. Sur l'échelle de pO^{2-} , $VO^{2+} / VCl_4 \uparrow$ sera donc voisin de $HCl / H_2 O \uparrow$.

L'addition d'ions O^{2-} à une solution de VO^{2+} provoque la précipitation d'un composé noir. Sous la forme la plus simple, nous représenterons la réaction par :



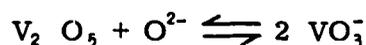
Le précipité ne se redissout pas de façon notable, dans un excès d'ions O^{2-} . Ce fait expérimental exclut pour nous l'existence en solution, d'anions oxygénés de V(IV). Nous précisons qu'il s'agit de l'existence en solution d'espèces en quantité notable, atteignant des concentrations telles que nous puissions, par la suite, les faire intervenir dans les schémas de réactions.

b) V(V)

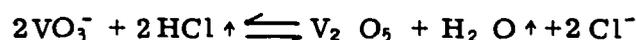
Passant au degré d'oxydation supérieur, le rayon ionique diminue et il est a priori peu probable que V(V) puisse exister sous forme autre que celle de complexes de l'ion O^{2-} .

Remarquons que le seul chlorure de V(V) existant, $VOCl_3$ comporte dans sa molécule un ion oxyde (40). Nous préparons les solutions de V(V) par dissolution dans l'eutectique d'anhydride vanadique V_2O_5 , ou de métavanadate de sodium $NaVO_3$. La teinte de ces solutions est jaune et passe à l'orangé lorsque la concentration croît. Nous avons retrouvé ce phénomène pour les solutions de UO_2^{2+} ; il est dû à l'allure particulière qu'ont les spectres de ces espèces vers les courtes longueurs d'onde. Nous avons vu (figures 2 et 4) que l'absorption n'y est pas sélective, en conséquence la bande continue s'élargit lorsque la concentration augmente et la proportion de rouge non absorbé s'accroît.

La spectrophotométrie d'absorption suggère l'existence d'espèces telles que VO_2^+ et V_2O_5 , pour les solutions de V(V) dans l'eutectique fondu. On conçoit que la prédominance de l'une ou l'autre de ces espèces soit fonction de la concentration en ions O^{2-} . Il semble donc intéressant d'observer les phénomènes lorsque cette concentration varie. L'addition progressive d'ions O^{2-} à une solution de V_2O_5 , entraîne une nette diminution de l'intensité de la coloration de la solution. La décoloration presque complète précède l'apparition d'un abondant précipité blanc. Par analogie avec les solutions aqueuses, on peut penser que l'on a une série de complexes dont les plus simples pourraient être symbolisés par VO_2^+ , V_2O_5 , VO_3^- , VO_4^{3-} ... et qui seraient de moins en moins colorés. Pour étayer cette hypothèse, nous avons réalisé la manipulation suivante : disposant de deux solutions de V(V) à la même concentration ($4 \cdot 10^{-2}$ M) l'une de V_2O_5 , l'autre de VO_3^- , nous avons ajouté à la première, des ions O^{2-} jusqu'à égalité des teintes. Nous avons obtenu, comme valeur du rapport $V(V)/O^{2-}$ ajoutés : 1,7 et 2,1. Or, à la réaction



correspond le rapport 2. (Ceci implique que VO_3^- soit peu dissocié). De plus, si dans une solution incolore de V(V) obtenue comme plus haut, on fait barboter HCl sec, on revient à une coloration jaune dont l'intensité croît graduellement. Nous verrons plus en détail que HCl est susceptible de prendre les O^{2-} des composés du vanadium, suivant par exemple :



Donc, ici, partant des complexes riches en O^{2-} et incolores, nous avons préparé des complexes de moins en moins riches et de plus en plus colorés (voir spectres figure 10). D'autre part, lorsqu'on fait barboter HCl dans une solution de V_2O_5 , l'intensité de la coloration croît également. Ceci est une confirmation de l'existence d'un ion que nous symbolisons par VO_2^+ . Il semble peu probable qu'un ion du type VO_3^+ puisse exister, étant donné la volatilité de $VOCl_3$ ($E = 126,7^\circ C$). Et nous n'avons jamais observé de dégagements de telles vapeurs.

En résumé, on peut émettre l'hypothèse de l'existence, en solution dans le bain fondu d'une suite de complexes de V(V) tels que : VO_2^+ , V_2O_5 , VO_3^- , VO_4^{3-} , etc...

Remarque

L'absorption dans le visible des complexes du vanadium et de l'ion O^{2-} décroît lorsque le rapport $\frac{O^{2-}}{V(V)}$ croît. Un phénomène analogue a été observé qualitativement pour d'autres espèces telles que : CrO_3 , CrO_4^{2-} (5, 41). Comme on peut le voir sur la figure 10, cela se traduit par une translation vers les courtes longueurs d'onde du début de la bande continue dont nous savons qu'elle est attribuée à un transfert de charge entre l'ion et le solvant. Pour prendre un exemple concret, cela signifie que ce transfert de charge sera plus aisé pour V_2O_5 que pour VO_3^- , puisqu'il correspond

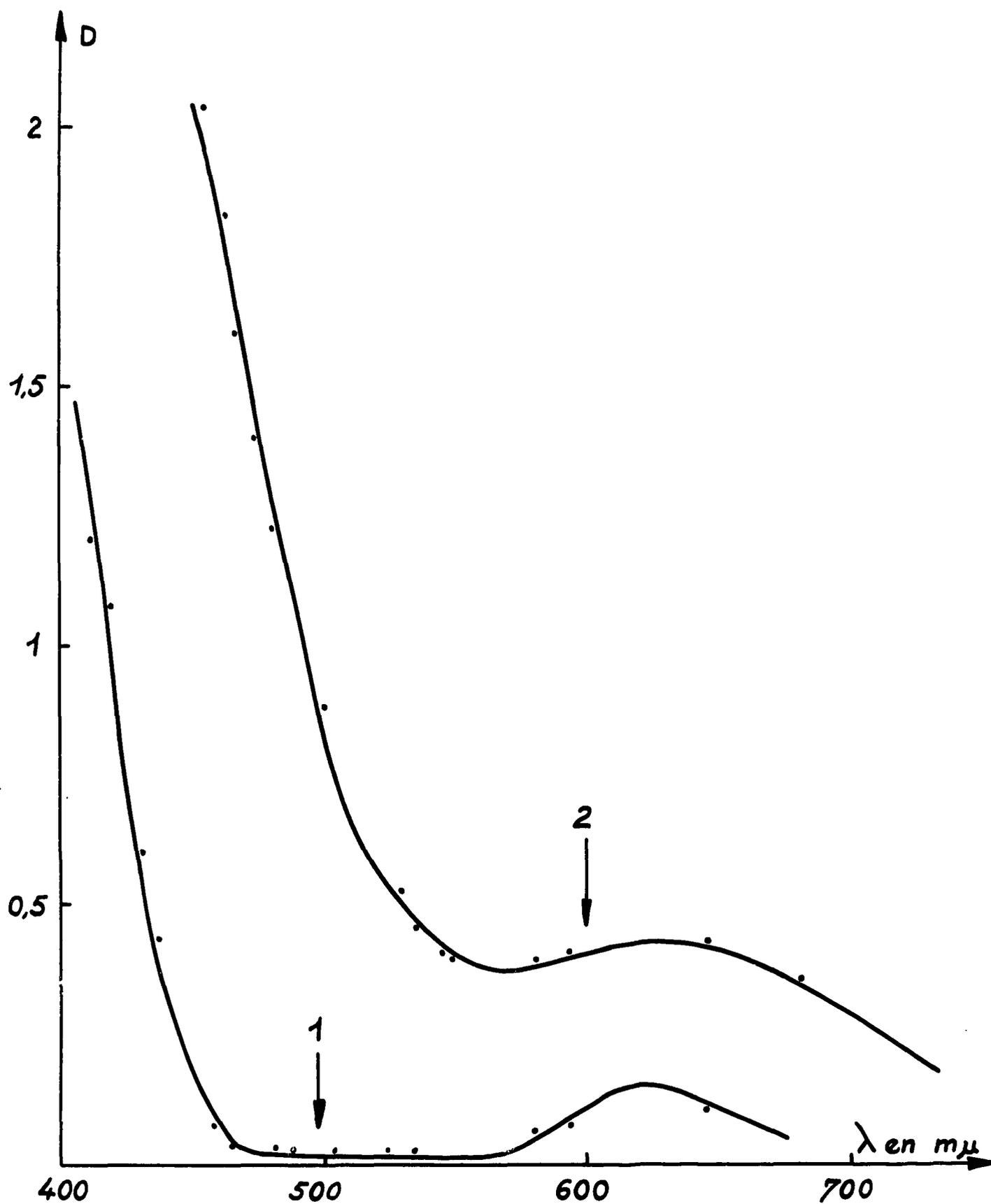


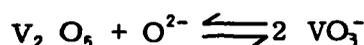
Fig. 10 - 1 : Spectre de VO_3^-
 2 : Spectre de VO_3^- après barbotage de HCl sec Concentration : $4,95 \cdot 10^{-2}$ M.

à une longueur d'onde plus grande, donc à une énergie plus faible. En d'autres termes, $V_2 O_5$ serait plus oxydant que VO_3^- . Ces raisonnements, bien que qualitatifs, indiquent cependant que les propriétés oxydoréductrices de tels systèmes sont susceptibles de varier avec la concentration en O^{2-} . Nous aurons l'occasion de vérifier ces hypothèses par la suite.

B - CONSTANTES DE QUELQUES COMPLEXES VANADIUM - O^{2-}

1 - Système $V_2 O_5 / VO_3^-$

Si l'échange de la particule O^{2-} entre ces deux espèces peut être schématisé par :



La constante de dissociation est :

$$K = \frac{|V_2 O_5| \cdot |O^{2-}|}{|VO_3^-|^2}$$

et l'on peut écrire : $-\log |O^{2-}| = pO^{2-} = pK + \log \frac{|V_2 O_5|}{|VO_3^-|^2}$

Nous voyons que pour déterminer le pK de ce système il faut connaître pO^{2-} et la valeur du terme sous logarithme, qui dépend de la concentration en $V_2 O_5$ et VO_3^- . D'autre part, le système $V_2 O_5 / VO_3^-$ constitue un tampon de la particule échangée, ici O^{2-} .

Nous avons préparé ce mélange tampon de façon à avoir : $pO^{2-} = pK$ lorsque $|V_2 O_5| = 2 \cdot 10^{-2} M$; le calcul donne alors $|VO_3^-| = 14 \cdot 10^{-2} M$. On met ensuite en solution un cation M^{a+} à une concentration au plus égale à $10^{-2} M$ (de telle sorte que la variation de pO^{2-} soit petite si un précipité se forme) et on observe si un précipité $MxOy \downarrow$ apparaît. Connaissant la valeur du produit de solubilité de l'oxyde, on peut encadrer la valeur de pO^{2-} donc de pK. Les exemples suivants illustrent ce raisonnement.

Lorsqu'on met Ni^{2+} à la concentration $10^{-2} M$ dans la solution tamponnée par le système $V_2 O_5 / VO_3^-$ à $pO^{2-} = pK$, aucun précipité n'apparaît. On peut donc écrire :

$$|Ni^{2+}| \cdot |O^{2-}| < 10^{-4,9} \text{ d'où } |O^{2-}| < 10^{-2,9}$$

ou $pO^{2-} > 2,9$

c'est-à-dire $pK > 2,9$

La solution reste également limpide lors de l'addition de Fe^{3+} à la concentration $2,75 \cdot 10^{-3} M$. Un calcul identique donne $pK > 3,96$, à partir de la relation $|Fe^{3+}|^2 \cdot |O^{2-}|^3 = 10^{-17}$.

Par contre un précipité brun apparaît pour $|Fe^{3+}| = 5,6 \cdot 10^{-3} M$ ce qui donne $pK = 4,16$. Etant donné la précision des déterminations de produits de solubilité, nous prendrons pK de l'ordre de 4, c'est-à-dire :

$$\frac{|V_2 O_5| \cdot |O^{2-}|}{|VO_3^-|^2} = 10^{-4}$$

A titre de contrôle nous avons ajouté les cations Mg^{2+} et Fe^{2+} à la concentration $2 \cdot 10^{-2} M$, dans la solution tamponnée. La solution est restée limpide, en effet la valeur du produit de solubilité des oxydes $MgO \downarrow$ et $FeO \downarrow$ ($pS = 4,6$) n'est pas atteinte.

Remarque

Si l'on suppose que dans une solution de VO_3^- , de concentration totale C en vanadium, on n'a que les espèces $V_2 O_5$ et VO_3^- , on a l'équilibre : $V_2 O_5 + O^{2-} \rightleftharpoons 2 VO_3^-$, et on peut écrire les bilans suivants :

$$2 |V_2 O_5| + |VO_3^-| = C$$

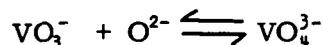
et $|O^{2-}| = |V_2 O_5|$ où $|V_2 O_5|$ représente la concentration de $V_2 O_5$ dans la solution. Si l'on porte dans l'expression de la constante d'équilibre on a :

$$\frac{|V_2 O_5|}{|VO_3^-|} = 10^{-2}$$

Ceci confirme l'observation faite à propos de l'expérience décrite plus haut concernant la comparaison des teintes des solutions de $V_2 O_5$ et VO_3^- : nous avons conclu que VO_3^- devait être peu dissocié.

2 - Système VO_3^- / VO_4^{3-}

L'échange de la particule O^{2-} peut avoir lieu suivant :



et il est possible d'écrire : $pO^{2-} = pK' + \log \frac{|VO_3^-|}{|VO_4^{3-}|}$

Donc la même méthode de détermination du pK pourrait être utilisée. Mais si l'on ajoute des ions O^{2-} à une solution de VO_3^- 10^{-2} M, un précipité blanc apparaît pour $|O^{2-}| = 5 \cdot 10^{-4}$ M. On a probablement précipitation de vanadate de potassium et de lithium $(Li, K)_3 VO_4$ (la masse spécifique du solvant étant de 1,63 g/ml à 480° C, les concentrations de K^+ et de Li^+ sont respectivement 12 et 17,3). L'addition de O^{2-} par l'intermédiaire de potasse KOH, amène la formation d'un précipité identique ; il ne s'agit donc pas de la précipitation de vanadate de baryum $Ba_3 (VO_4)_2$. Nous avons également vérifié que $Ba (VO_3)_2$ était soluble. On observe un phénomène global qui peut se schématiser ainsi :



L'activité de K^+ ou Li^+ étant constante, on définit une constante pour cet équilibre :

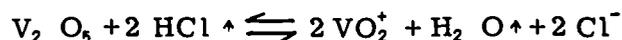
$$K_s = |VO_3^-| \cdot |O^{2-}|$$

L'ordre de grandeur de pK_s étant 5,7 (t = 480° C).

Il faut noter que la solubilité de $(Li, K)_3 VO_4$ varie beaucoup avec la température : au voisinage de 650° C., on peut ajouter, à une solution de VO_3^- 10^{-2} M, O^{2-} à une concentration de $7 \cdot 10^{-2}$ M sans voir apparaître le précipité.

3 - Système $V_2 O_5 / VO_2^+$

Nous ne disposons d'aucun moyen pour évaluer le pK de ce système. Si toutefois on forme l'ion VO_2^+ par barbotage de HCl dans une solution de $V_2 O_5$, cela signifie que l'échange de l'ion O^{2-} a lieu entre les deux systèmes $V_2 O_5 / VO_2^+$ et $H_2 O^+ / HCl^+$ suivant par exemple :



et que le pK du premier système est inférieur à celui du second. C'est-à-dire que $V_2 O_5 / VO_2^+$ serait à gauche de $HCl^+ / H_2 O^+$ sur l'échelle de pO^{2-} .

4 - Solubilité de l'oxyde VO_2

Nous avons vu que l'on a l'équilibre suivant : $VO_2^{2+} + O^{2-} \rightleftharpoons \downarrow VO_2$ qui permet de définir un produit de solubilité $S = |VO_2^{2+}| \cdot |O^{2-}|$.

La détermination directe de cette constante donne une valeur voisine de 6 pour $pS = -\log S$. Cette valeur est confirmée par les expériences suivantes :

- A une solution de VO_2^{2+} 10^{-2} M, on ajoute MgO en excès. On observe alors la formation d'un abondant précipité noir de VO_2 . Le produit de solubilité de MgO ayant pour valeur $10^{-4,6}$,

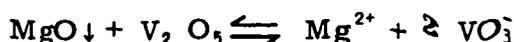
La concentration des ions O^{2-} libres dans une solution saturée de cet oxyde est $10^{-2,3}$. Si on appelle S le produit de solubilité de l'oxyde VO_2 , l'apparition de ce précipité implique que l'on ait :

$$S < |VO_2^+| \cdot |O^{2-}|, \text{ soit ici } S < 10^{-2} \cdot 10^{-2,3} = 10^{-4,3}$$

- A une solution de VO_3^- 10^{-2} M, on ajoute le tampon V_2O_5/VO_3^- tel que l'on ait : $pO^{2-} = pK = 4$. On observe également un précipité noir de VO_2 .

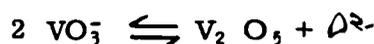
La connaissance des valeurs approximatives des constantes de complexes vanadium- O^{2-} permet de prévoir le mécanisme des réactions suivantes :

a) Dissolution des précipités de ZnO , FeO , MgO , UO_3 , NiO par addition de V_2O_5 , par exemple :



b) L'addition à une solution de VO_3^- 10^{-2} M, des cations précités à la concentration 10^{-2} M, ne provoque la formation d'aucun précipité. En effet, le calcul montre que le pO^{2-} de la solution est alors voisin de 4 :

On a l'équilibre



et les bilans suivants :

$$|VO_3^-| + 2 |V_2O_5| = 10^{-2}$$

$$|O^{2-}| = |V_2O_5|$$

En portant dans l'expression de la constante d'équilibre :

$$\frac{|V_2O_5| |O^{2-}|}{|VO_3^-|^2} = 10^{-4}$$

on obtient une équation du second degré pour $|O^{2-}|$ dont la résolution donne : $|O^{2-}| = 0,98 \cdot 10^{-4}$ soit $pO^{2-} = 3,98$.

Remarques

1) Dans ce calcul simplifié, nous ne tenons pas compte de l'existence de l'espèce VO_2^+ . En attribuant au pK du système V_2O_5/VO_2^+ la valeur 6, le calcul complet donne les valeurs suivantes pour $pO^{2-} = 4$:

$$|V_2O_5| = 10^{-4,1}, |VO_2^+| = 10^{-3,05} \text{ et } |VO_3^-| = 10^{-2,05}$$

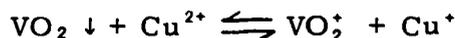
la concentration totale en vanadium étant de 10^{-2} M.

2) D'après la classification des oxydes établie par G. DELARUE (5), ces complexes du vanadium sont trop stables pour que la particule O^{2-} qu'ils comportent puisse être oxydée par Cu^{2+} . On peut dire aussi que V(V) complexe O^{2-} de telle sorte que le potentiel d'équilibre du système oxydo-réducteur $O_2 + O^{2-}$ devient supérieur à celui du système Cu^{2+}/Cu^+ . C'est ce que confirme l'expérience : on n'observe aucun dégagement gazeux lors de l'addition de Cu^{2+} à une solution de V_2O_5 et même de VO_3^- .

C - REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

Une remarque au sujet de la structure des spectres a suggéré l'inter-dépendance des propriétés oxydo-réductrices de ces composés et de la concentration de la solution en ions O^{2-} . Les réactions chimiques que nous décrivons maintenant confirment cette hypothèse.

Le potentiel normal du système Cu^{2+}/Cu^+ a pour valeur 0,06 V par rapport au système de référence Pt/Pt(II) (42). Il en résulte que Cu^{2+} est l'un des oxydants les plus forts dans l'eutectique LiCl-KCl fondu (5). Les solutions de Cu^{2+} présentent une coloration brun-rouge, alors que celles de Cu^+ sont jaune pâle. Les réactions d'oxydation par Cu^{2+} sont donc faciles à mettre en évidence par la décoloration de la solution. L'expérience montre que VO_2^+ n'est pas oxydé par Cu^{2+} alors que le précipité noir d'oxyde VO_2 passe aisément en solution par oxydation en V(V) suivant le schéma :



L'oxydation de V(IV) en V(V) n'a donc lieu qu'à partir d'une certaine concentration en ions O^{2-} et le système V(IV)/V(V) est moins oxydant lorsque cette concentration croît. D'une façon équivalente nous dirons que son potentiel apparent décroît avec $p\text{O}^{2-}$.

Remarque

En raisonnant ainsi, nous admettons implicitement que l'on peut prévoir les réactions chimiques possibles à l'aide des valeurs des potentiels normaux. Cette hypothèse est légitime mais on sait que les vitesses de réactions ne sont pas prévisibles à l'aide de ces valeurs (43). Néanmoins, ces vitesses sont en général assez grandes étant donnée la température à laquelle nous opérons.

D'autre part, on observe les réactions suivantes : V_2O_5 n'oxyde pas les iodures, mais si dans une solution contenant V_2O_5 et I^- on fait barboter un courant de gaz chlorhydrique sec, il se produit un abondant dégagement de vapeurs violettes d'iode. Nous nous sommes assurés que HCl n'oxyde pas les iodures et nous savons que ce composé diminue la concentration du bain en ions O^{2-} par formation du complexe H_2O :

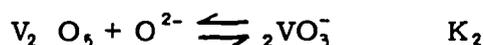


On peut donc dire que le pouvoir oxydant de V_2O_5 croît avec $p\text{O}^{2-}$.

Après ces considérations qualitatives, nous allons au moyen de calculs simples, mettre en évidence la variation avec $p\text{O}^{2-}$ du potentiel apparent du système V(IV)/V(V).

D - SYSTEMES OXYDO-REDUCTEURS VANADIUM (IV)/VANADIUM (V)

Les limites du domaine de $p\text{O}^{2-}$ où prédomine l'une des espèces VO_2^+ , V_2O_5 ou VO_3^- dépendent des pK des systèmes $\text{VO}_2^+/\text{V}_2\text{O}_5$ et $\text{V}_2\text{O}_5/\text{VO}_3^-$. L'existence de V_2O_5 est régie par l'écart de ces pK ; en effet, considérons les deux équilibres :

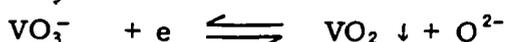
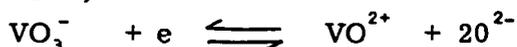
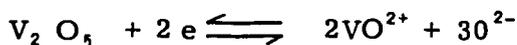


l'équilibre de dismutation du complexe V_2O_5 : $\text{V}_2\text{O}_5 \rightleftharpoons \text{VO}_2^+ + \text{VO}_3^-$ est caractérisé par une constante

$$K = \frac{|\text{VO}_2^+| |\text{VO}_3^-|}{|\text{V}_2\text{O}_5|}$$

et on a la relation : $pK = \frac{1}{2} (pK_1 - pK_2)$.

Il nous manque donc la valeur de pK_1 ($pK_2 = 4$) pour calculer les proportions de chacune des espèces VO_2^+ , V_2O_5 et VO_3^- pour une valeur donnée de $p\text{O}^{2-}$. Néanmoins, dans la zone où l'une des espèces prédomine, on peut parler d'un système oxydo-réducteur V(V)/V(IV). La considération des domaines d'existence des différentes espèces montre que l'on ne peut avoir que les systèmes suivants :



L'équation de NERNST donne l'expression du potentiel d'équilibre pour une solution contenant l'oxydant et le réducteur d'un même système. Pour l'équilibre (a) cette relation s'écrit :

$$E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{F} \text{Log} \frac{|\text{VO}_2^+|}{|\text{VO}^{2+}| |\text{O}^{2-}|}$$

A $t = 450^\circ \text{C}$, le coefficient $\frac{RT}{F}$ est égal à 0,062 il vient donc, en passant aux logarithmes de base 10 :

$$E_{eq} = E_o + 0,144 \log \frac{|VO_2^+|}{|VO^{2+}| \cdot |O^{2-}|}$$

Conformément aux conventions internationales (44), E_o , potentiel normal, est défini pour toutes les activités égales à 1. Pour des raisons de commodité nous utilisons plutôt les concentrations (exprimées en mole par litre de solution), la constante de la relation de NERNST est alors E'_o potentiel normal apparent. On a :

$$E_{eq} = E'_o + 0,144 \log \frac{|VO_2^+|}{|VO^{2+}| \cdot |O^{2-}|}$$

où $|VO_2^+|$, $|VO^{2+}|$ et $|O^{2-}|$ représentent les concentrations de chacune des espèces. On peut écrire également :

$$E_{eq} = E'_o - 0,144 \log |O^{2-}| + 0,144 \log \frac{|VO_2^+|}{|VO^{2+}|}$$

soit

$$E_{eq} = E'_o + 0,144 pO^{2-} + 0,144 \log \frac{|VO_2^+|}{|VO^{2+}|}$$

D'autre part, les concentrations unités étant peu usuelles dans nos expériences, nous les prendrons égales à 10^{-2} M. Le potentiel de la solution est alors dit "potentiel apparent" : E''_o et on a :

$$E''_o = E'_o + 0,144 pO^{2-}$$

Dans le système de coordonnées (E''_o , pO^{2-}), la variation de E''_o sera représentée par une droite de pente 0,144. Un calcul identique appliqué à tous les systèmes cités plus haut conduit au tracé du diagramme porté figure 11.

Remarque

D'une façon générale, il est commode d'utiliser un diagramme pour prévoir l'échange de particules. Lorsque cet échange est limité à une seule particule, le diagramme a une dimension et se réduit à un axe. L'échelle de pO^{2-} en fournit un exemple. Si deux particules sont échangées simultanément, on passe à un diagramme à deux dimensions. Chacun des axes indiquant la variation d'une grandeur propre à chaque particule. Ces grandeurs peuvent être des fonctions de la concentration (diagramme de solubilité) ou une grandeur physique caractérisant l'échange de la particule (potentiel, en ce qui concerne l'électron). Nous insistons sur les limites de validité du diagramme qui vient d'être tracé sans l'appui d'aucune valeur numérique pour les potentiels. D'autre part, il faut noter qu'un tel diagramme permet de prévoir la réaction d'un système oxydo-réducteur quelconque sur l'un des systèmes du vanadium, uniquement dans la mesure où la valeur de pO^{2-} est fixée (tampon de pO^{2-} , ou grande concentration de O^{2-}). L'un des paramètres ayant une valeur donnée, on se déplace alors sur une parallèle aux ordonnées durant la réaction chimique, et l'on peut prévoir quels domaines d'existence des espèces l'on va traverser au cours de cette réaction. Dans tout autre cas, les deux grandeurs E''_o et pO^{2-} varient simultanément. Le point représentatif de l'état de la solution, se déplace alors dans le plan (E''_o , pO^{2-}) selon une trajectoire complexe. On peut prévoir cette trajectoire dans la mesure où l'on connaît les constantes des différents complexes, les potentiels normaux et les concentrations. Dans l'état actuel de nos connaissances, nous ne disposons d'aucun tampon qui n'intervienne pas dans les réactions d'oxydo-réduction. Les réactions d'oxydation par HCl étant lentes en général, on peut utiliser le tampon $HCl \rightleftharpoons H_2O$. Mais l'emploi en est limité par la valeur relativement élevée du pK, voisin de 6,5.

Sans perdre de vue la valeur attribuée à ces diagrammes, on peut en tirer des raisonnements fructueux tout au moins en ce qui concerne le début d'une réaction. D'autre part, ils présentent l'intérêt de regrouper sous une forme simple des faits expérimentaux parfois longs à décrire. Ils permettent ainsi, dans bien des cas, un langage plus concis. Cette simplification rend possible la prévision des réactions probables entre deux espèces, et des composés qui en résultent. Nous en trouverons un exemple probant dans le chapitre suivant.

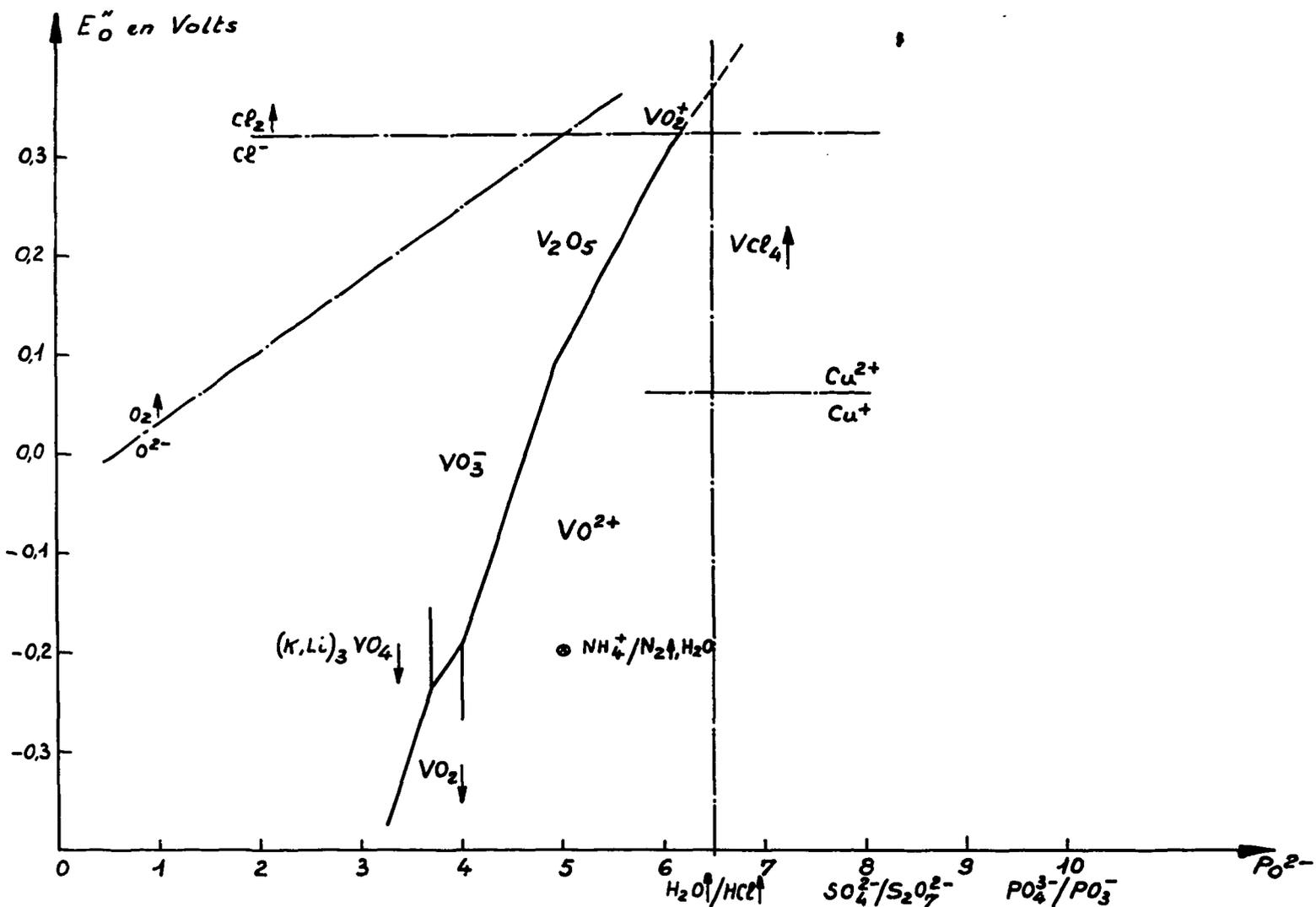


Fig. 11 - Diagramme ($E^{\circ'}$, pO^{2-}) du système V(IV)/V(V).

Comme l'avaient indiqué les quelques réactions citées plus haut, l'allure générale du diagramme montre que le système V(IV)/V(V) devient plus oxydant lorsque pO^{2-} croît et inversement. Nous décrivons maintenant d'autres réactions qui illustrent ce fait et nous permettront de graduer approximativement l'axe des potentiels du diagramme.

E - VARIATIONS DES PROPRIETES OXYDO-REDUCTRICES AVEC pO^{2-}

1 - Diminution de pO^{2-}

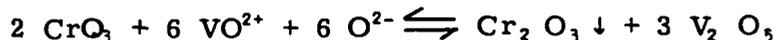
Nous avons vu que Cu^{2+} n'oxyde pas VO^{2+} en solution. Abaissons le potentiel de V(IV)/V(V) en diminuant pO^{2-} (c'est-à-dire ajoutons des ions O^{2-} à la solution) et la réaction pourra avoir lieu. C'est ainsi que Cu^{2+} oxyde aisément le précipité VO_2 .

Les conclusions sont identiques avec un barbotage d'air au sein de la solution : VO^{2+} n'est

pas oxydé mais $\text{VO}_2 \downarrow$ l'est :



$\text{V}_2 \text{O}_5$ n'oxyde pas les iodures alors que CrO_3 les oxyde. On pourrait donc penser que CrO_3 oxyde V(IV) . Mais CrO_3 existe en solution à l'état de molécule, il lui correspond donc une valeur de pO^{2-} élevée. Pour cette valeur le potentiel de V(IV)/V(V) est trop grand et la réaction n'a pas lieu. Ajoutons des ions O^{2-} , le potentiel de V(IV)/V(V) diminue et CrO_3 oxyde V(IV) suivant :



On voit apparaître le précipité vert de $\text{Cr}_2 \text{O}_3$. Nous avons caractérisé la présence de Cr(III) par des méthodes classiques, après reprise en solution aqueuse.

L'oxydation de VO^{2+} n'a donc lieu qu'à partir d'une certaine valeur de pO^{2-} . Si l'oxydant utilisé donne à la grandeur pO^{2-} cette valeur convenable, la réaction peut avoir lieu. Ainsi NO_3^- qui donne lieu (41) à l'équilibre :



peut être considéré comme un complexe de O^{2-} (Ce complexe est très stable : à une solution de Fe^{3+} $5,5 \cdot 10^{-3}$ M il faut ajouter NO_3^- à la concentration totale $3,6 \cdot 10^{-2}$ M pour voir apparaître le précipité d'oxyde. De même l'addition de NO_3^- à la concentration totale $2,7 \cdot 10^{-1}$ M dans une solution de VO_3^- 10^{-2} M n'amène aucune modification de cette solution. Ceci montre que la constante du complexe NO_3^- est inférieure à 10^{-5}).

Mais l'équilibre (b) peut aussi être déplacé vers la droite par réduction de $\text{N}_2 \text{O}_5$ en NO_2 , alors la valeur de pO^{2-} diminue. C'est pour cette raison que l'oxydation de VO^{2+} peut avoir lieu suivant le schéma possible :



On observe le changement de teinte de la solution et le dégagement de vapeurs nitreuses.

2 - Augmentation de pO^{2-}

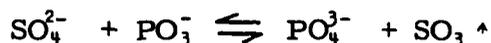
Pour diminuer la concentration de O^{2-} on peut complexer cette particule ou l'oxyder.

a) Formation de complexe avec O^{2-}

On doit constituer un complexe de cet ion plus stable que tout complexe qu'il peut donner avec V. La classification établie indique que $\text{H}_2 \text{O}$ et SO_4^{2-} remplissent ces conditions (voir figure 7).

Remarque

Nous avons classé qualitativement le système $\text{PO}_4^{3-} / \text{PO}_3^-$. La réaction observée :



indique que ce système a un pK plus élevé que $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3 \uparrow$.

(LUX (21) donne 5,3 pour la valeur du pK du système $\text{PO}_4^{3-} / \text{PO}_3^-$, à 950°C , dans l'eutectique $\text{Na}_2 \text{SO}_4 - \text{K}_2 \text{SO}_4$).

Précisons toutefois que nous ne sommes pas en mesure d'affirmer que l'on passe directement du métaphosphate PO_3^- à l'orthophosphate PO_4^{3-} sans former les complexes intermédiaires tels que le pyrophosphate $\text{P}_2 \text{O}_7^{4-}$.

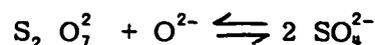
Par conséquent, l'addition de H^+ , SO_3 ou PO_3^- rendra V(V) plus oxydant. Le composé H^+ peut être mis en solution de différentes façons :

- barbotage de HCl sec
- addition de HSO_4^- , on a (5) : $\text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$
- addition de $\text{NH}_4 \text{Cl}$, on a : $\text{NH}_4 \text{Cl} \rightleftharpoons \text{NH}_3 \uparrow + \text{H}^+ + \text{Cl}^-$

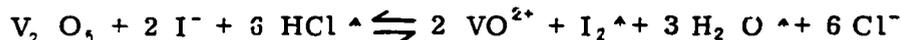
Nous reviendrons ultérieurement sur la décomposition de $\text{NH}_4 \text{Cl}$. Nous signalons dès maintenant

que lorsque pO^{2-} croît, $NH_4 Cl$ se volatilise, ce qui nécessite de l'ajouter en excès à la solution.

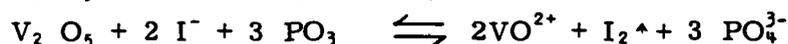
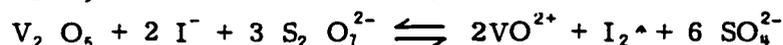
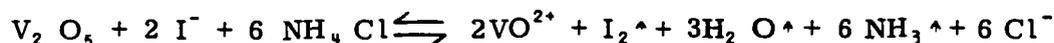
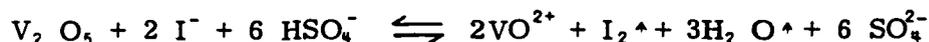
Nous utilisons également le pyrosulfate $S_2 O_7^{2-}$, accepteur de O^{2-} suivant :



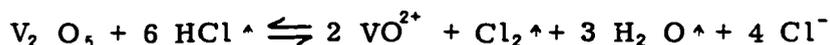
Les iodures, qui ne sont pas oxydés par $V_2 O_5$, le sont dans ces conditions : un barbotage de HCl dans une solution contenant $V_2 O_5$ et I^- , provoque un abondant dégagement de vapeurs violettes d'iode on a :



Les observations sont identiques lors de l'addition de HSO_4^- , $NH_4 Cl$, PO_3^- ou $S_2 O_7^{2-}$, ce qui peut se formuler comme suit :



Il est également possible d'oxyder les chlorures par $V(V)$, mais la réaction est plus lente que celle d'oxydation des iodures. Ceci s'explique par les valeurs des potentiels normaux des systèmes I_2/I^- et Cl_2/Cl^- qui ont respectivement pour valeurs $-0,21 V$ et $+0,32 V$ (39). En faisant barboter HCl dans une solution de $V_2 O_5$, on constate que la teinte passe du jaune orangé au vert, on a :



On observe ensuite un dégagement de vapeurs brunes de VCl_4 , déjà signalé. Par conséquent, le potentiel apparent du système $V(IV)/V(V)$ est supérieur à celui de Cl_2/Cl^- au voisinage du pK de $HCl/H_2 O$. Sur le diagramme (E_o'' , pO^{2-}) ceci se traduira par l'intersection des droites représentatives de ces systèmes, pour une valeur de pO^{2-} proche de 6,5.

L'addition de complexants de O^{2-} plus forts que HCl ($S_2 O_7^{2-}$ ou PO_3^-) conduit à des phénomènes identiques, à la différence que la réaction est plus rapide et le dégagement de VCl_4 plus abondant.

b) Oxydation de O^{2-}

Si l'on admet pour le potentiel normal du système O_2/O^{2-} , la valeur avancée par G. DELARUE (5), l'équation de la droite représentative du système est :

$$E_o'' = -0,04 + 0,072 pO^{2-}$$

Le chlore est l'oxydant le plus fort qui puisse exister dans le bain fondu, compte non tenu des phénomènes de cinétique possibles. La valeur du potentiel normal apparent du système Cl_2/Cl^- est $+0,32 V$ (l'eutectique étant saturé de chlore à la pression atmosphérique) ; en conséquence Cl_2 cessera d'oxyder O^{2-} en solution lorsque l'on aura :

$$0,32 = -0,04 + 0,072 pO^{2-} \text{ soit } pO^{2-} = 5$$

Pour une valeur de pO^{2-} supérieure à 5, la réaction inverse se produit, c'est-à-dire l'oxydation des chlorures du bain par l'oxygène de l'air.

Or nous observons qu'un barbotage de chlore sec dans une solution de $V_2 O_5$ n'amène aucune modification notable de cette solution. Nous en concluons qu'une solution de $V_2 O_5$ est caractérisée par une valeur de pO^{2-} supérieure à 5. Ceci indique d'une façon approximative que le pK du système $V_2 O_5/VO_2^+$ est supérieur à cette même valeur.

Remarque

Le persulfate $S_2 O_8^{2-}$ se comporte comme un oxydant puissant dans le bain fondu. Or, si l'on ajoute $S_2 O_8^{2-}$ à une solution de $V_2 O_5$, la teinte de celle-ci passe du jaune au vert et un abondant dégagement de VCl_4 se produit. Sans proposer de mécanisme pour cette réaction, nous dirons que pO^{2-} atteint une valeur telle que $V(V)$ soit susceptible d'oxyder les chlorures du bain avec une vitesse

supérieure à la réaction d'oxydation des chlorures par le persulfate. De là cette contradiction apparente : V(V) est réduit par un oxydant fort.

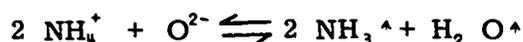
F - NOTE SUR LES PROPRIETES DU CHLORURE D'AMMONIUM NH₄ Cl

Nous avons cité ce composé en tant que complexant de l'ion O²⁻. Nous précisons tout d'abord ce mécanisme puis nous abordons l'étude des propriétés réductrices.

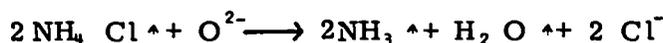
1 - Formation de complexe avec O²⁻

Lors de l'addition de NH₄ Cl au bain fondu préalablement traité par un barbotage de gaz chlorhydrique sec puis d'azote "R", on observe la sublimation immédiate de ce composé. En conséquence, nous dirons que NH₄⁺ ne peut exister dans le bain fondu traité, soit pour des valeurs de pO²⁻ voisines de 6.

Par contre, si l'on ajoute NH₄ Cl à une solution de O²⁻ (environ 10⁻² M), la sublimation n'a pratiquement plus lieu et on perçoit une intense odeur d'ammoniac. La réaction serait donc :

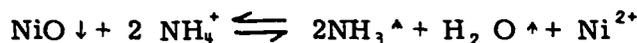


NH₃ est thermodynamiquement instable à la température de nos expériences, 480° C. Mais sa dissociation étant plus lente que celle de NH₄ Cl, on peut dire que dans l'eutectique fondu, on a l'équilibre :



Cet équilibre est totalement déplacé vers la gauche pour de faibles concentrations d'ions O²⁻ (égales ou inférieures à 10⁻⁶ M). Le même type de réaction a été observé lors de la dissolution d'oxydes dans NH₄ NO₃ fondu (45).

L'expérience montre que NH₄ Cl peut dissoudre les oxydes suivants : ZnO, CoO, UO₃, MgO, FeO, NiO, UO₂, VO₂, Fe₃O₄. On a, par exemple :



(On voit pourquoi NH₄ Cl ↑ / NH₃ ↑ + H₂ O ↑ a été classé au voisinage de pO²⁻ = 5 sur l'échelle de pO²⁻).

Dans certains cas, la seconde phase de la réaction est la réduction du cation par NH₄ Cl.

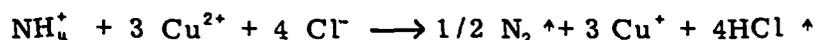
Remarque

On retrouve des propriétés analogues en voie sèche où NH₄ Cl transforme en chlorures un certain nombre d'oxydes. D'autre part, on a pu montrer que la sublimation de NH₄ Cl s'accompagnait de dissociation lorsque le sel retenait des traces d'eau (46).

2 - Propriétés réductrices

On sait que par voie sèche, NH₄ Cl réduit par exemple les oxydes NiO, CuO, CoO à l'état de métal (46). Dans l'eutectique fondu, nous avons également observé la réduction de Cu²⁺. La réaction s'accompagne d'un abondant dégagement gazeux.

L'oxydation de N(-III) dans ces conditions ne peut conduire qu'à N(O) puisqu'on n'observe pas de dégagement de vapeurs nitreuses. Selon cette hypothèse la réaction se formulera ainsi :

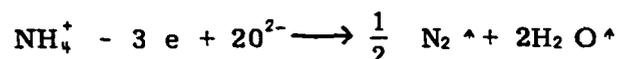


De la même façon, avec Pt²⁺, on a :



Nous avons également mis en évidence la réduction de Fe³⁺ en Fe²⁺.

Lorsqu'on est en présence d'ions O^{2-} , la réaction d'oxydation de $NH_4 Cl$ s'écrit :

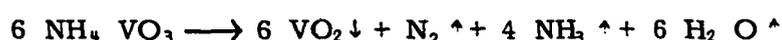


Selon cette réaction, l'oxydation de NH_4^+ est favorisée par un accroissement de la concentration en O^{2-} . Autrement dit, NH_4^+ serait plus réducteur à pO^{2-} petit. Effectivement on peut observer, par exemple, que Pd^{2+} et Hg^{2+} ne sont pas réduits dans le bain traité mais passent à l'état métallique à pO^{2-} plus petit (le mercure se volatilise et se condense dans les parties froides du tube). D'autres réductions ont été observées, en particulier : VO_3^- en VO_2^+ , UO_2^{2+} en U^{4+} .

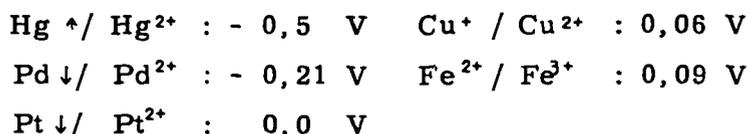
En tenant compte du fait que $NH_4 Cl$ est ajouté en excès, la réduction de VO_3^- peut être représentée par la formule : $3 VO_3^- + 13 NH_4^+ \longrightarrow \frac{1}{2} N_2 \uparrow + 12 NH_3 \uparrow + 8 H_2 O \uparrow + VO^{2+}$.

Remarque

La mise en solution de métavanadate $NH_4 VO_3$, s'accompagne de la précipitation de VO_2 , noir, et d'un dégagement de NH_3 . Dans ce cas, NH_4^+ n'est pas en quantité suffisante pour dissoudre l'oxyde et on a :



Les valeurs des potentiels normaux des systèmes oxydo-réducteurs utilisés dans ces expériences, sont les suivantes (39, 42) :



Il en résulte que pour pO^{2-} voisin de 5, $NH_4 Cl$ est susceptible de réduire des composés dont le potentiel est supérieur à $- 0,2 \text{ V}$. Pour pO^{2-} supérieur à 5, aucune réduction n'est possible puisque $NH_4 Cl$ quitte la solution.

G - CONCLUSION

Pour prévoir l'échange de l'ion O^{2-} entre les composés du vanadium et un autre corps, nous disposons de l'échelle de pO^{2-} (figure 7). D'autre part, les diverses propriétés oxydo-réductrices des degrés d'oxydation IV et V sont traduites dans le diagramme (E_o'' , pO^{2-}) (figure 11). Pour tenir compte des réactions observées, la variation de chacun des paramètres E_o'' et pO^{2-} se trouve limitée, pour l'un par le système $Cl_2 \uparrow / Cl^-$ pour l'autre par le système $H_2 O \uparrow / HCl \uparrow$. Les composés du vanadium ne peuvent exister en solution qu'à l'intérieur du domaine défini par ces deux droites. En dehors, le vanadium quitte la solution sous forme de VCl_4 . En traitant les propriétés du vanadium, nous avons énoncé les principes selon lesquels peut être poursuivie l'étude des propriétés chimiques d'autres éléments dans l'eutectique fondu. Nous avons insisté sur les limites de validité du raisonnement utilisé, consistant à admettre une hypothèse lorsque les interprétations de plusieurs faits expérimentaux concordent. On aboutit ainsi à des résultats semi-quantitatifs qui permettent de prévoir d'autres phénomènes.

CHAPITRE IV

PROPRIÉTÉS DES COMPOSÉS OXYGÉNÉS DU SOUFRE

L'étude de ces propriétés a été antérieurement entreprise par G. DELARUE (5).

Des faits expérimentaux nouveaux nous ont amené à reprendre ce travail, dont nous rappelons brièvement les conclusions essentielles. D'après cet auteur, n'existent dans le bain fondu que les espèces suivantes : sulfures, soufre, sulfates, sulfites. Il a montré en outre, que le soufre donnait lieu à une dismutation en sulfure et anhydride sulfureux. D'autre part, l'impossibilité de réduire les sulfates par voie chimique ou électrochimique l'amena à conclure que le système S(IV)/S(VI) était lent.

Pour dénombrer les espèces, nous avons fait appel à l'analyse après reprise en solution aqueuse de la masse saline ou des gaz dégagés au cours des réactions. Pour simplifier la description des résultats expérimentaux, nous les groupons par degré d'oxydation.

A - DESCRIPTION DES PROPRIÉTÉS CHIMIQUES

1 - Degré d'oxydation 0

Dans l'eutectique fondu, les solutions de soufre présentent une coloration bleue intense, déjà signalée (47). Nous les préparons par dissolution de fleur de soufre dans le bain fondu, dans des conditions que nous exposerons plus loin.

a) Oxydation du soufre

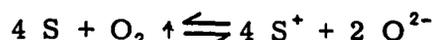
- par le chlore - Un barbotage de chlore sec dans une solution bleue de soufre, amène la constitution d'une suspension jaune caractéristique. Cette réaction a lieu en l'absence d'ions O^{2-} . Ce fait permet de penser que le degré d'oxydation obtenu existe sous forme d'un ion simple et non d'un ion complexe de la particule O^{2-} comme SO_3^{2-} ou SO_4^{2-} , par exemple. D'autre part, toutes les réactions observées par la suite peuvent être interprétées en admettant que l'oxydation du soufre dans ces conditions, conduit au degré d'oxydation I.

Nous écrivons donc la réaction :



Si l'on prolonge la durée de barbotage du chlore, la solution se décolore lentement et des gouttelettes de liquide orangé se déposent dans les parties froides du tube. On perçoit en même temps l'odeur désagréable du monochlorure de soufre $S_2 Cl_2$. Ce fait expérimental étaye l'hypothèse de l'oxydation du soufre en S^+ .

- par l'oxygène - Un barbotage d'oxygène ou d'air sec dans une solution de soufre provoque également la formation de la suspension jaune signalée. La réaction d'oxydation peut se formuler :



Remarque

Le potentiel du système $O_2 \uparrow / O^{2-}$ dépend de la concentration du bain en ions O^{2-} . Si celle-ci est petite, le potentiel est élevé et le pouvoir oxydant est grand. Ceci explique la constatation expérimentale suivante : dans le bain exempt d'ions O^{2-} la dissolution à l'air de fleur de soufre ne donne pas la solution bleue caractéristique de cet élément. On obtient une solution jaune translucide résultant de l'oxydation du soufre par l'air en S^+ . Il découle de ceci que les solutions de soufre devront être préparées dans le bain traité et à l'abri de l'air.

Cependant, le pouvoir oxydant de l'oxygène diminue lorsque la concentration en ions O^{2-} croît. Ainsi le soufre pourra exister en solution en présence d'air si la concentration des ions O^{2-} a une valeur convenable. L'eutectique non traité contient des ions O^{2-} , provenant d'une hydrolyse partielle de $LiCl$; c'est pourquoi la dissolution de soufre dans le bain non traité donne la coloration bleue attendue.

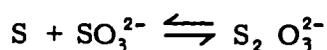
- par les sulfates - L'addition de sulfate de sodium anhydre à une solution de soufre, fait passer la coloration de celle-ci du bleu intense au jaune vert. On a l'équilibre :



La réaction devient quantitative si l'on fait barboter un courant de HCl sec dans la solution contenant les réactifs. La réaction globale d'oxydation du soufre par le sulfate s'écrit alors :



- par les sulfites - On décolore une solution de soufre par addition de sulfite de sodium anhydre. Après reprise en solution aqueuse, on peut mettre en évidence la présence de thiosulfate. Si l'on admet que $S(II)$ existe dans le bain fondu sous forme $S_2 O_3^{2-}$, la réaction peut s'écrire :



Signalons qu'un lent barbotage de HCl dans la solution incolore fait réapparaître la coloration bleue du soufre. Nous verrons plus loin une interprétation de ce phénomène.

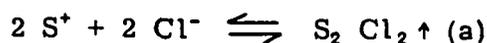
b) Dismutation du soufre

Lorsqu'on ajoute des ions O^{2-} à une solution de soufre, celle-ci se décolore. De plus, pour une concentration de O^{2-} sensiblement normale, la solution prend une teinte jaune et un aspect limpide. La masse saline, refroidie brusquement est reprise par l'eau distillée et dans la solution aqueuse, on décèle la présence de sulfure et de thiosulfate. La dismutation du soufre aurait lieu suivant le schéma :

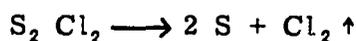


2 - Degré d'oxydation I

Nous avons vu que S^+ se présente dans l'eutectique fondu sous la forme d'une suspension translucide de teinte jaune. L'un des complexes résultant de la solvatation de S^+ par les ions Cl^- du solvant est volatil et on a un équilibre du type :



A l'équilibre, la pression partielle de $S_2 Cl_2$ est probablement faible car les solutions de S^+ dans l'eutectique sont stables. Un barbotage de gaz sec déplace l'équilibre (a) vers la droite et on observe un dépôt blanc de soufre dans les parties froides du tube. En effet, on a alors la réaction de décomposition :



qui commence dès la température d'ébullition ($138^\circ C$) du monochlorure de soufre (48). En présence de chlore cette réaction de décomposition n'a pas lieu et on observe la condensation du monochlorure, liquide orangé, comme nous l'avons signalé plus haut.

Il est intéressant de noter que malgré l'instabilité de $S_2 Cl_2$, S^+ existe dans l'eutectique fondu à $480^\circ C$. Donc la solvatation par les ions Cl^- peut stabiliser un degré d'oxydation auquel correspond un chlorure volatil.

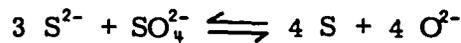
a) Préparation des solutions

On utilise les réactions d'oxydation du soufre par le chlore ou l'oxygène. Si la présence de sulfate n'est pas gênante, nous avons vu qu'il est possible d'utiliser SO_4^{2-} comme oxydant.

Remarque

On peut également préparer S^+ par oxydation des sulfures au moyen de SO_4^{2-} . S^{2-} passe d'abord

à l'état de soufre (la solution se colore en bleu) suivant :

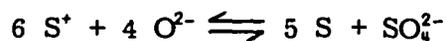


Si SO_4^{2-} est en quantité suffisante, la réaction se poursuit jusqu'à S^+ , comme il a été dit plus haut. Ici aussi l'équilibre est déplacé vers la droite par un barbotage de HCl sec.

Les solutions de S^{2-} sont obtenues par dissolution de sulfure de strontium SrS ou de sodium $Na_2 S$. SrS présente sur $Na_2 S$ l'avantage d'être anhydre, mais il ne titre que 60 % en sulfure, l'impureté principale étant du sulfate. C'est pourquoi un barbotage de HCl sec dans une solution de SrS conduit à la formation de soufre en solution, par la réaction que nous venons de décrire.

b) Dismutation de S^+

Si l'on ajoute des ions O^{2-} à une solution de S^+ , celle-ci se colore en bleu, indice de la présence de soufre en solution. En solution aqueuse, débarassée de soufre par filtration, on caractérise la présence de sulfates. La réaction observée est donc une dismutation de S^+ en S et SO_4^{2-} suivant :



Remarque

L'équilibre de dismutation est déplacé vers la droite quand la température croît. Par exemple à 600° C, une quantité très faible d'ions O^{2-} amène le changement de teinte de la solution du jaune au bleu. Il y a retour à la coloration jaune par refroidissement.

Lorsque l'on continue l'addition d'ions O^{2-} , la solution passe du bleu à l'incolore. On a alors la dismutation du soufre vue plus haut.

3 - Degré d'oxydation II

Nous rappelons que les solutions de S(II) sont incolores ou jaunes suivant la concentration en ions O^{2-} . Nous n'avons aucune donnée relative à la nature des espèces en solution mais on peut interpréter les phénomènes en admettant que S(II) existe sous forme de $S_2 O_3^{2-}$.

a) Préparation des solutions

Nous avons vu que la dismutation du soufre donnait S(II) en solution. On peut également dissoudre du thiosulfate de sodium $Na_2 S_2 O_3$, 5 $H_2 O$ dans le bain contenant des ions O^{2-} . Suivant la concentration de ces derniers on obtient une solution incolore ou jaune.

b) Dismutation de S (II)

Lorsqu'on fait barboter lentement HCl sec dans une solution de S(II), on observe l'apparition de la teinte bleue du soufre. On aurait une dismutation de S(II) suivant le schéma :



L'équilibre est déplacé vers la droite car les ions O^{2-} disparaissent, complexés par formation de $H_2 O$.

Si l'on poursuit le barbotage on observe l'apparition de la teinte jaune caractéristique de S^+ , résultant de l'oxydation du soufre par le sulfate, produit de la réaction de dismutation.

Si, à une solution de S(II), on ajoute du sulfite de sodium on ne constate aucun changement d'aspect de cette solution. Nous en avons conclu que S(II) et S(IV) pouvaient coexister en solution, excluant ainsi l'existence du degré d'oxydation intermédiaire S(III). D'autre part, la dissolution de dithionite de sodium $Na_2 S_2 O_4$ dans une solution d'ions O^{2-} donne un aspect identique à celui obtenu par dissolution de thiosulfate. De plus, les réactions observées sont identiques dans les deux cas. Les moyens dont nous disposons pour suivre les réactions ne nous permettent donc pas de conclure à l'existence de S(III) dans le bain fondu.

4 - Degré d'oxydation IV -

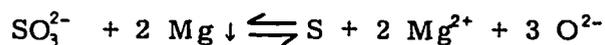
S(IV) existe dans le bain sous forme de sulfite SO_3^{2-} ou d'anhydride sulfureux SO_2 , suivant la concentration en ions O^{2-} .

Les solutions de sulfite sont préparées par dissolution de sulfite de sodium anhydre Na_2SO_3 . Elles sont incolores et leur analyse après dissolution aqueuse révèle la présence de l'ion SO_3^{2-} .

L'anhydride sulfureux SO_2 nous est fourni par un siphon de gaz liquide. Nous ne connaissons pas la solubilité de ce gaz dans l'eutectique car nous verrons que sa dissolution s'accompagne de réaction chimique dans nos conditions opératoires.

a) Réduction des sulfites en soufre

Le réducteur utilisé est le magnésium. Par addition de poudre de magnésium, une solution de sulfite se colore en bleu. Pour mettre en évidence cette réaction nous avons choisi un élément dont le sulfure et l'oxyde sont solubles. Nous verrons en effet que la précipitation du sulfure amène la dismutation du soufre. C'est pourquoi la réduction par Zn conduit au sulfure de zinc ZnS peu soluble, bien que moins réducteur que Mg (42). La réaction se formule :

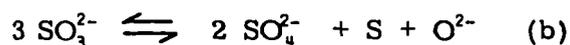


Remarque

Puisque le thiosulfate existe en solution, on devrait obtenir cette espèce par réduction des sulfites. Mais $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ est incolore en solution, comme SO_3^{2-} . Pour cette raison, nous ne pouvons observer le stade intermédiaire de la réduction des sulfites qui doit conduire au thiosulfate puis au soufre. La réaction indiquée est donc la réaction globale de réduction.

b) Dismutation des sulfites

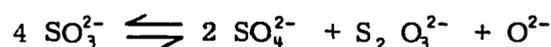
Lorsqu'on fait barboter lentement HCl sec dans une solution de sulfite on observe l'apparition de la coloration bleue du soufre. Ceci peut être interprété comme une dismutation de SO_3^{2-} suivant :



HCl , retirant les ions O^{2-} déplace cet équilibre vers la droite. Par contre, en l'absence de complexant de O^{2-} , l'équilibre est très peu déplacé, ce qui justifie l'existence de SO_3^{2-} en solution.

Remarque

1) L'existence de S(II) en solution implique que la réaction de dismutation des sulfites se déroule suivant un schéma plus complexe. Tout d'abord, SO_3^{2-} se dismuterait en thiosulfate et sulfate suivant :



Notons qu'à ce stade, la solution n'a pas changé d'aspect : elle reste incolore. La deuxième phase serait la dismutation du thiosulfate en soufre et sulfate que nous avons observée et décrite plus haut :



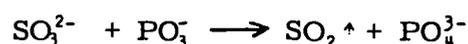
La réaction de dismutation représentée par l'équilibre (b) est donc le schéma du phénomène global observé.

2) Nous avons tenté, sans y parvenir, de réaliser la réaction inverse d'amphotérisation, c'est-à-dire l'oxydation de S par SO_4^{2-} en SO_3^{2-} . Nous verrons plus loin l'explication de cet échec.

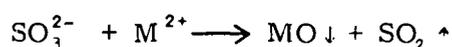
La réaction de dismutation du sulfite est lente, c'est pourquoi avec un barbotage rapide de HCl , on a un dégagement d'anhydride sulfureux SO_2 suivant :



Le même résultat est obtenu avec d'autres complexants de O^{2-} , par exemple on a :



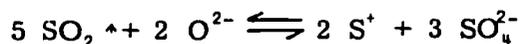
ou avec un cation dont l'oxyde est peu soluble :



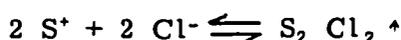
Ceci implique que les sulfites puissent exister en état métastable, comme nous le verrons plus loin.

c) Dismutation de SO₂

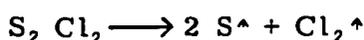
Lorsqu'on fait barboter SO₂ dans le bain traité on observe à la longue, que la solution prend un aspect translucide et une coloration jaune que nous avons attribuée à S⁺. Si l'on poursuit le barbotage un dépôt blanc de soufre se forme dans les parties froides du tube ; nous avons vu que la volatilisation et la décomposition de S₂ Cl₂ se traduisaient par des phénomènes identiques. De plus, dans la solution aqueuse obtenue par dissolution de la masse saline refroidie, on décèle la présence d'ions SO₄²⁻. Ces faits conduisent à émettre l'hypothèse de la dismutation de SO₂ suivant :



Le barbotage de SO₂ amène ensuite la diminution de la pression partielle de S₂ Cl₂ au-dessus du bain c'est-à-dire que l'équilibre :



est déplacé vers la droite. Le monochlorure de soufre, quittant la solution se décompose :



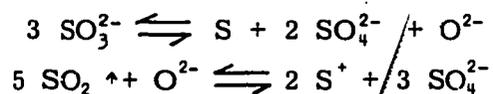
et le soufre se condense ensuite dans les parties froides.

La présence d'ions O²⁻ doit favoriser la dismutation de SO₂ ; c'est ce que confirme l'expérience, mais si la concentration en est trop élevée, on observe alors la teinte bleue du soufre. On peut interpréter ce fait en disant que S⁺ formé se dismute à son tour, comme nous l'avons vu.

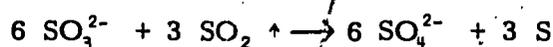
Remarque

Le bain fondu est traité en vue de l'élimination des ions O²⁻ par un barbotage de HCl sec, puis d'azote "R". Le fait que la dismutation de SO₂ ait lieu dans le bain traité prouve que ce traitement laisse subsister des ions O²⁻ en solution. Bien que faible, leur concentration est suffisante pour que l'on puisse observer la présence de S⁺ en solution par dismutation de SO₂.

Considérons les réactions de dismutation de SO₃²⁻ et de SO₂ :



On constate que ces équilibres sont limités par des variations opposées de la concentration en ions O²⁻. La dismutation de SO₃²⁻ tend à augmenter cette concentration, celle de SO₂ tend à la diminuer. Les deux équilibres doivent donc se déplacer mutuellement. C'est ce que confirme l'expérience : un barbotage de SO₂ dans une solution de SO₃²⁻ conduit à une solution concentrée de soufre, bleu intense. On a :



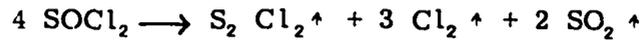
Si l'on poursuit le barbotage de SO₂, on obtient une solution jaune translucide de S⁺. Il y a alors oxydation du soufre formé par le sulfate, comme nous l'avons vu, suivant :



Les ions O²⁻ sont consommés par la réaction de dismutation de SO₂ et l'équilibre (c) est déplacé vers la droite.

Remarque

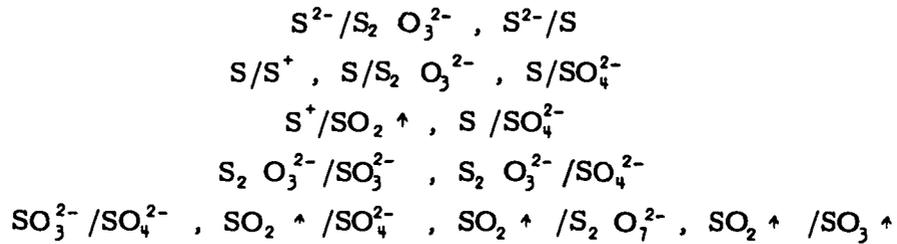
Les complexes successifs de S(IV) et de O²⁻ sont : SO₃²⁻, SO₂ et SO²⁺. Aussi nous sommes nous intéressé au comportement dans le bain fondu du chlorure de thionyle SOCl₂. Nous avons fait barboter ce composé dans la solution, soit à l'état de vapeur (E = 69,5° C), soit en l'entraînant par un courant d'azote "R" sec. On observe alors un abondant dégagement de SO₂, traduisant la décomposition de SOCl₂ qui est totale en phase vapeur à 440° C (voir 48, p. 259) et a lieu suivant :



On remarque que cette réaction n'est autre que celle d'oxydation des chlorures par SO^{2+} . On peut donc dire que SO^{2+} est trop oxydant pour exister dans un bain de chlorures fondus.

B - INTERPRETATION A L'AIDE DU DIAGRAMME (E''_0 , $p\text{O}^{2-}$)

Moyennant les hypothèses formulées, les réactions d'oxydo-réduction et de dismutation décrites conduisent à admettre l'existence dans le bain fondu, des systèmes oxydo-réducteurs suivants :



En appliquant à chacun de ces systèmes la méthode de calcul développée au chapitre précédent, on aboutit au tracé du diagramme représentée figure 12.

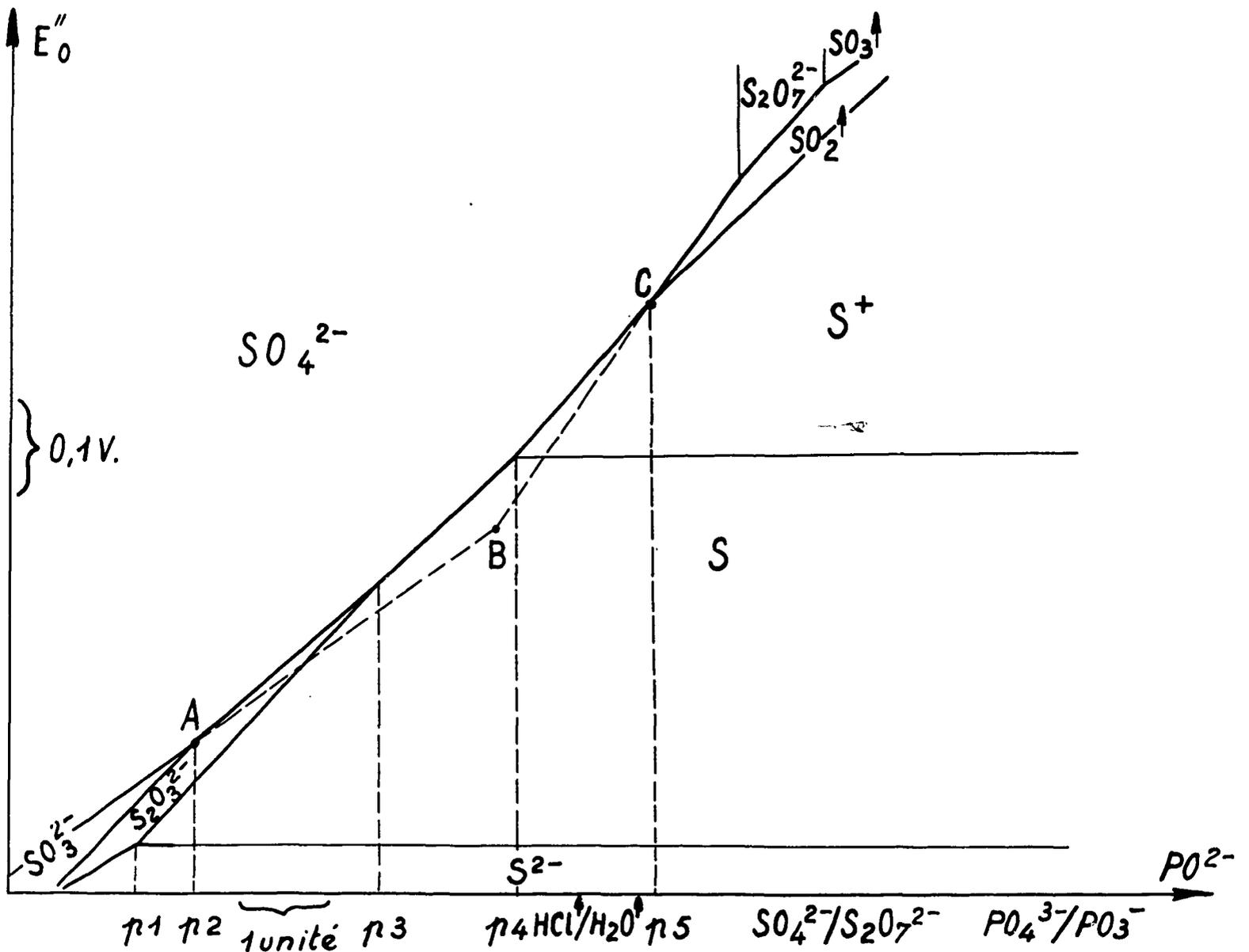


Fig. 12 - Diagramme (E''_0 , $p\text{O}^{2-}$) des systèmes du soufre.

Lorsque l'on veut prévoir qualitativement la réaction entre un système oxydo-réducteur donné et l'un des systèmes du soufre, il est nécessaire de connaître les positions relatives des diagrammes représentatifs. Pour l'instant nous ne disposons pas de valeurs de potentiels assez précises permettant de placer le diagramme du soufre par rapport à ceux d'autres espèces. Les prévisions et les interprétations que nous pouvons avancer se limitent donc à des réactions entre les différents systèmes du soufre.

1 - Dismutation de S(IV)

On voit sur le diagramme que SO_3^{2-} n'existe que pour $p\text{O}^{2-} < p_2$. Si on diminue la concentration des ions O^{2-} (si on augmente la valeur de $p\text{O}^{2-}$), SO_3^{2-} se dismute en $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ et SO_4^{2-} à partir de $p\text{O}^{2-} = p_2$. Le thiosulfate se dismute à son tour à partir de $p\text{O}^{2-} = p_3$, en sulfate et soufre.

Le raisonnement est identique pour la dismutation de SO_2 , avec la valeur $p\text{O}^{2-} = p_5$. Nous avons placé le système $\text{HCl} \uparrow / \text{H}_2\text{O} \uparrow$ entre les valeurs p_4 et p_5 . En effet, nous avons vu qu'après barbotage de HCl , la valeur de $p\text{O}^{2-}$ est assez faible pour que la dismutation de SO_2 ait lieu. Réciproquement, lorsque l'on fait barboter HCl dans une solution contenant les produits de dismutation de SO_2 (S^+ et SO_4^{2-}), on constate que cette solution n'est pas modifiée (sinon qu'à la longue HCl chasse S_2Cl_2 du bain par un mécanisme déjà décrit). Si le p_K du système $\text{HCl} \uparrow / \text{H}_2\text{O} \uparrow$ était notablement supérieur à p_5 , alors SO_4^{2-} oxyderait S^+ en SO_2 ; s'il était inférieur à p_4 on n'observerait pas l'oxydation du soufre par le sulfate en présence d'un barbotage de HCl .

Nous avons signalé que les sulfites pouvaient exister en état métastable. La droite AB figure en traits discontinus, la variation du potentiel du système $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_3^{2-}$ dans un domaine où SO_3^{2-} n'existe pas à l'équilibre; de même la droite CB représente la variation du système $\text{SO}_4^{2-} / \text{SO}_2 \uparrow$. Ces deux droites se coupent en un point B d'abscisse p_B . Un barbotage rapide de HCl dans une solution de sulfite amène la concentration des ions O^{2-} à une valeur telle que : $p\text{O}^{2-} > p_B$ et l'on a la réaction :



SO_2 , entraîné par le courant gazeux ne peut se dismuter.

L'addition d'un cation M^{2+} , à une concentration telle que le début de précipitation de l'oxyde MO ait lieu pour $p\text{O}^{2-} > p_B$ permet d'observer la même réaction.

Lorsque l'on fait barboter SO_2 dans une solution de SO_3^{2-} , le point représentatif du diagramme est au voisinage de B (apparition de la coloration bleue du soufre) puis la valeur de $p\text{O}^{2-}$ croît jusqu'à atteindre celle du point C. On retrouve les faits expérimentaux décrits.

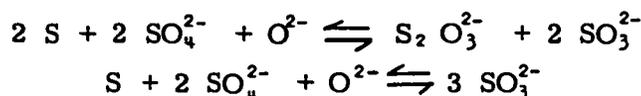
2 - Oxydation du soufre par les sulfates

Le diagramme indique que cette réaction ne peut avoir lieu que dans deux domaines :

a) $p_1 < p\text{O}^{2-} < p_3$ - La réaction serait la suivante :

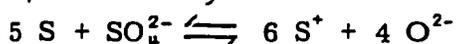


qui est la réaction d'amphotérisation du thiosulfate. En outre si $p_1 < p\text{O}^{2-} < p_2$, suivant les proportions relatives du soufre et de sulfate, on peut prévoir les réactions suivantes :



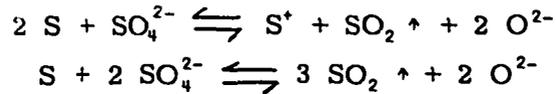
b) $p\text{O}^{2-} > p_4$ - Nous considérons deux cas :

$p_4 < p\text{O}^{2-} < p_5$ - La réaction d'oxydation :



n'est autre que la réaction d'amphotérisation de S^+ .

$p_5 < p\text{O}^{2-}$. Suivant les proportions de sulfate et de soufre, on pourra observer les réactions suivantes :



Dans le premier des domaines considérés les potentiels des systèmes SO_4^{2-}/SO_3^{2-} et $S_2 O_3^{2-}/S$ ou $SO_4^{2-}/S_2 O_3^{2-}$ et $S_2 O_3^{2-}/S$ ont des valeurs voisines. En conséquence, les réactions prévues sont peu quantitatives et nous ne pouvons les mettre en évidence par les moyens que nous utilisons. Pour une valeur de pO^{2-} plus élevée, l'écart entre les potentiels du système en présence s'accroît et il devient possible d'observer la réaction d'oxydation du soufre en S^+ . Nous avons vu qu'elle est très nette avec un barbotage de HCl.

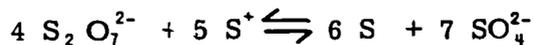
Si l'on utilise un accepteur de l'ion O^{2-} tel que l'on ait $pO^{2-} > p_4$, il est possible d'observer l'oxydation du soufre en SO_2 par le sulfate. Cette réaction a lieu en présence de métaphosphate de sodium $NaPO_3$. Si l'on ajoute $NaPO_3$ à une solution contenant S et SO_4^{2-} , on observe une décoloration immédiate et un abondant dégagement de SO_2 .

La réaction est la suivante :



Remarque

En tant qu'accepteur de O^{2-} on sait que $S_2 O_7^{2-}$ est moins fort que PO_3^- . Ceci explique pourquoi l'oxydation de S par SO_4^{2-} en présence de $S_2 O_7^{2-}$ conduit à S^+ . Nous réalisons l'expérience en ajoutant du pyrosulfate de sodium $Na_2 S_2 O_7$ à une solution de soufre. La réaction s'écrit donc :



3 - Oxydation des sulfures par les sulfates

On voit aisément que cette oxydation conduit au soufre dans une première phase. On retrouve ensuite l'oxydation du soufre par le sulfate.

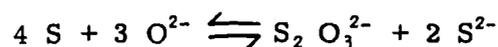
4 - Réduction des sulfites

La réaction que nous pouvons observer (apparition de la coloration bleue du soufre) ne peut avoir lieu que pour $p_1 < pO^{2-} < p_2$, c'est-à-dire pour des concentrations d'ions O^{2-} assez grandes. C'est pourquoi nous avons choisi un réducteur dont l'oxyde soit soluble.

C - ECHANGE D'UNE PARTICULE AUTRE QUE O^{2-}

Le diagramme (E''_o , pO^{2-}) ne permet pas de prévoir ou d'interpréter des réactions qui mettent en jeu l'échange d'une particule X, autre que O^{2-} . Il faut alors considérer le diagramme (E''_o , p_X). Prenons le cas de la réduction des sulfites. Nous avons vu que la précipitation du sulfure entraînait la dismutation du soufre et qu'alors la réduction allait jusqu'au sulfure. Nous savons que la réduction des sulfites en soufre ne peut avoir lieu que si $p_1 < pO^{2-} < p_2$.

Supposons que nous puissions fixer la concentration des ions O^{2-} , au moyen d'un tampon, dans ce domaine. On peut tracer le diagramme théorique (E''_o , p_S^{2-}) par des calculs analogues à ceux relatifs à l'échange de la particule O^{2-} (voir figure 13). On voit immédiatement que pour $p_S^{2-} < p_A$ les espèces SO_3^{2-} , $S_2 O_3^{2-}$, S et S^{2-} pourront coexister en solution et la réduction de SO_3^{2-} en S est possible. Mais, si $p_A < p_S^{2-} < p_B$, S se dismute suivant :



et il est impossible d'observer la réduction de SO_3^{2-} en S. Ceci explique pourquoi nous avons choisi un réducteur dont le sulfure soit soluble, afin de mettre cette réduction en évidence.

Dans le cas de l'échange simultané de trois particules, les raisonnements de ce type sont possibles et fructueux dans la mesure où la concentration de l'une des particules est fixée ou varie peu au cours de la réaction. S'il n'en est pas ainsi, les interprétations peuvent devenir très complexes.

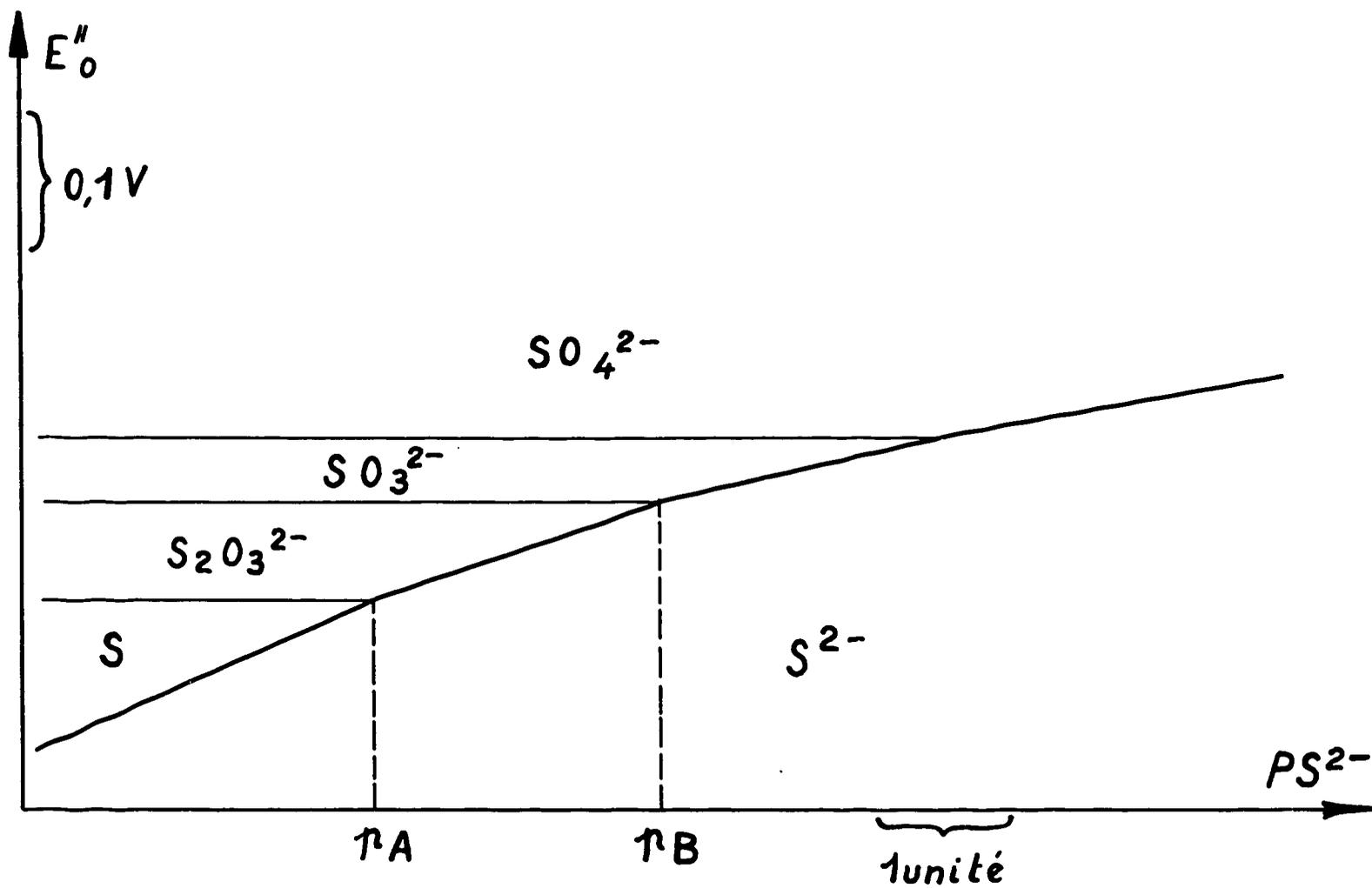


Fig. 13 - Diagramme (E''_0 , pS^{2-}) pour $p_1 < pO^{2-} < p_2$.

CHAPITRE V

PROPRIÉTÉS CHIMIQUES DE QUELQUES COMPOSÉS DE L'URANIUM

Etant donnée une certaine similitude des propriétés de l'uranium et du vanadium, nous exposons ici des propriétés suivant un plan identique pour les deux éléments. En particulier, nous adoptons la même classification des espèces, c'est-à-dire : ions simples et complexes de l'ion O^{2-} .

A - NATURE DES ESPECES EN SOLUTION

1 - Ions simples

a) U(III)

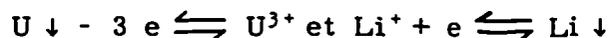
L'identification de ce degré d'oxydation dans l'eutectique est basé sur l'analogie des spectres d'absorption dans ce solvant et en milieu aqueux (11). Dans l'eutectique fondu comme dans l'eau, les solutions de U(III) présentent une coloration rouge bordeaux. On peut les obtenir de différentes façons :

- Oxydation du métal par HCl - Cette réaction est réalisée par un barbotage de HCl sec au contact du métal, on aurait :



La réaction est très lente, probablement à cause du mauvais contact entre réactifs. Elle permet cependant de supposer que U(III) existe sous forme d'un ion simple tel que U^{3+} puisque le bain fondu ne contient pas d'ions O^{2-} (à une concentration faible, correspondant au pK du système $HCl \uparrow / H_2 O \uparrow$).

- Electrolyse "interne" - Dans le bain traité en vue de l'élimination des ions O^{2-} , on met en contact un morceau d'uranium métal et un fil de platine. On constate que la solution se colore en rouge bordeaux tandis que le platine se recouvre d'une pellicule noire. Ce phénomène s'explique par les positions relatives des courbes intensité-potential d'oxydation de l'uranium et de réduction du bain seul (voir figure 14) à une électrode de platine. Les deux électrodes en court-circuit prennent le même potentiel E_m tel que l'on ait : $i_{anodique} = i_{cathodique}$. Les deux réactions électrochimiques qui se produisent sont alors :



Les intensités étant faibles, la vitesse de la réaction sera petite. En effet la réaction observée est lente.

Remarque

Si le bain n'a pas été débarrassé de HCl dissous par un barbotage d'azote, on observe sur le fil de platine un abondant dégagement gazeux, tandis que la solution se colore en rouge bordeaux. LAITINEN et coll. (3) a montré que la courbe de réduction de HCl dissous se plaçait comme l'indique la figure 14. On voit donc que les réactions électrochimiques mises en jeu sont, cette fois :



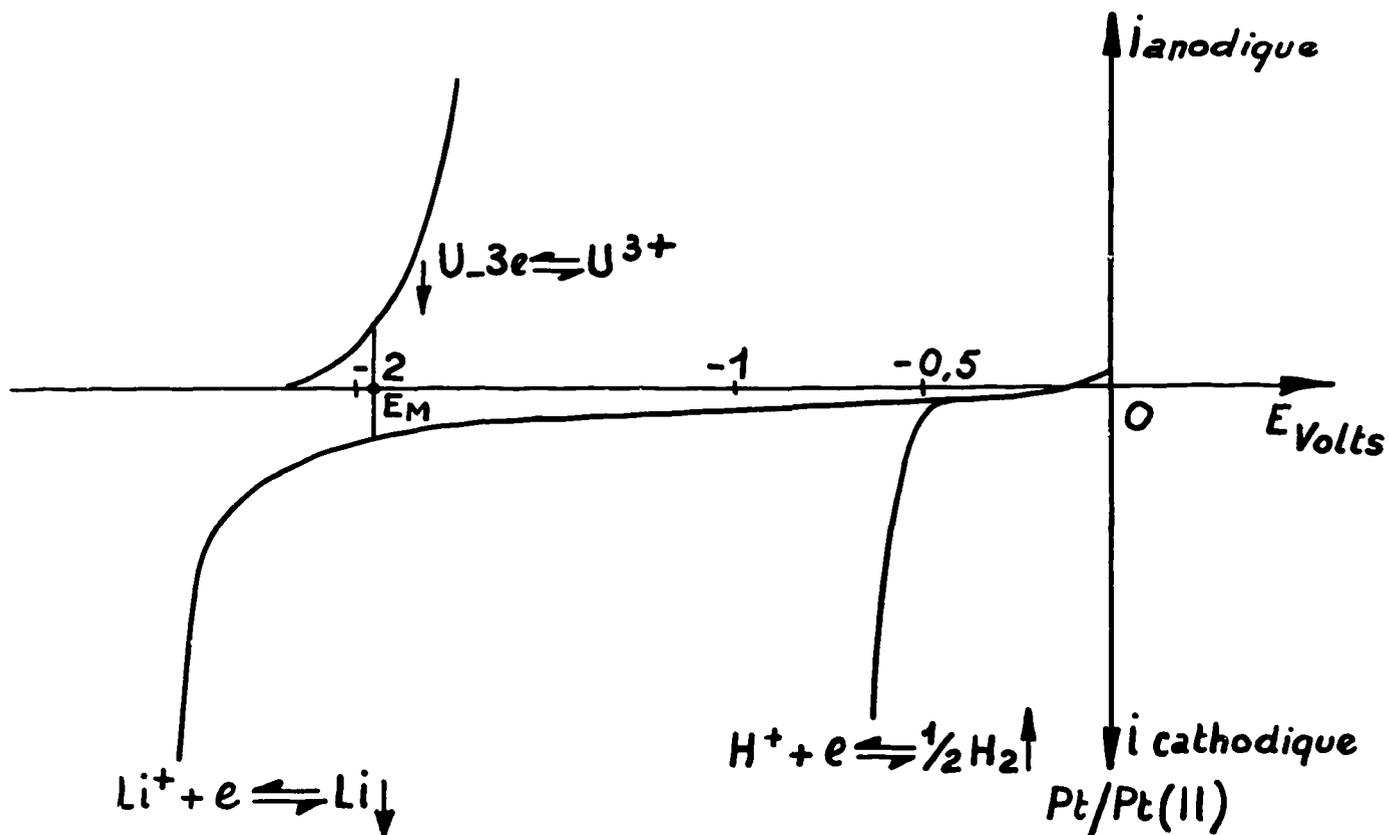


Fig. 14 - Courbes intensité-potentiel d'oxydation d'une électrode d'uranium, de réduction du solvant et de HCl dissous, à une électrode de platine.

- Réduction de U(IV) par l'uranium ou le magnésium - Dans ce cas la réaction est rapide surtout si l'on utilise du magnésium en poudre. Les solutions de U^{3+} s'oxydent rapidement à l'air et donnent une solution de couleur verte.

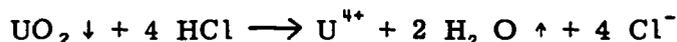
b) U(IV)

C'est également la comparaison des spectres en milieu aqueux et dans l'eutectique qui a permis d'identifier ce degré d'oxydation (11). Les solutions de U(IV) sont vertes.

La possibilité d'obtenir ces solutions en l'absence d'ions O^{2-} permet de penser que U(IV) existe sous forme de U^{4+} dans le bain fondu. Cette hypothèse est en accord avec le fait que le point d'ébullition de UCl_4 ($618^\circ C$) est notablement plus élevé que la température du bain qui est de $480^\circ C$ dans nos expériences.

Les solutions de U(IV) sont obtenues ainsi :

- Passage en solution de l'oxyde UO_2 par un barbotage de HCl sec. On a la réaction globale :



- Dissolution de UF_4 , préalablement traité afin d'éliminer $UO_2 F_2$.

c) U(V)

Ce degré d'oxydation n'a jamais été observé. Il donne probablement lieu à une dismutation en U(VI) et U(IV) comme dans l'eau.

d) U(VI)

L'impossibilité d'oxyder U^{4+} par voie chimique ou électrochimique en l'absence d'ions O^{2-} , implique que le degré d'oxydation VI ne peut exister à l'état d'ion simple. La diminution du rayon ionique des espèces lorsque la charge croît s'accorde avec cette constatation.

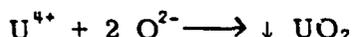
2 - Ions complexes avec l'ion O²⁻

a) U(III)

L'addition d'ions O²⁻ à une solution de U³⁺ amène la formation d'une précipité brun-noir. Il est nécessaire d'opérer sous atmosphère inerte car U³⁺ s'oxyde rapidement à l'air.

b) U(IV)

Lors de l'addition d'ions O²⁻ à une solution de U⁴⁺ on observe la précipitation d'un composé noir. Sous sa forme la plus simple, la réaction globale peut s'écrire :



On n'observe pas de redissolution notable du précipité dans un excès d'ions O²⁻, ce qui amène à exclure l'existence de complexes anioniques stables de U⁴⁺ avec O²⁻.

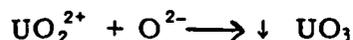
Nous avons déterminé semi-quantitativement le produit de solubilité de cet oxyde. Sa valeur est : $p_s = -\log S = 9$, c'est-à-dire que l'on a : $|U^{4+}| \cdot |O^{2-}|^2 = 10^{-9}$.

Ce résultat n'est pas altéré, à la précision de la méthode près, par la présence d'ions F⁻ en solution. Les complexes de U⁴⁺ avec F⁻ ne sont donc pas très stables.

c) U(VI)

Les spectres d'absorption tracés dans l'eutectique ont permis de conclure à l'existence de l'ion UO₂²⁺ en solution. Nous préparons les solutions de U(VI) par dissolution du chlorure anhydre UO₂Cl₂ ou par oxydation de U⁴⁺ par l'air, comme nous le verrons plus loin. La teinte de ces solutions passe du jaune orangé à l'orangé quand la concentration croît. Nous avons signalé un phénomène identique pour les solutions d'anhydride vanadique V₂O₅.

L'addition d'ions O²⁻ à une solution de UO₂²⁺ provoque la précipitation d'un composé orangé qui ne se redissout pas dans un excès d'ions O²⁻. La réaction peut s'écrire :



Nous rappelons ici la valeur déterminée pour le produit de solubilité

$$p_s = -\log S = 4,6, \text{ c'est-à-dire : } |UO_2^{2+}| \cdot |O^{2-}| = 10^{-4,6}$$

En résumé, les différentes espèces sous lesquelles l'uranium existe dans l'eutectique fondu, seraient les suivantes :



D'autres faits expérimentaux nous amèneront à émettre l'hypothèse de l'existence de UO⁴⁺ à pO²⁻ élevé.

Remarque

Nous avons examiné le comportement dans l'eutectique fondu d'un autre composé important de l'uranium : l'oxyde U₃O₈. Nous l'avons obtenu par calcination de UO₃ à la température de 680° C (49). Dans l'eutectique cet oxyde est peu soluble, la phase solide est noire alors que la solution est légèrement jaune. On le dissout aisément par un barbotage de HCl sec et la solution obtenue est alors jaune-vert. Elle se comporte comme un mélange des espèces U(IV) et U(VI). On peut par exemple oxyder U(IV) par un barbotage d'air (voir plus loin) et la solution prend alors la teinte jaune caractéristique de l'ion UO₂²⁺. Si on lui ajoute des ions O²⁻, on a, pour certaines concentrations, tout d'abord précipitation d'un composé noir puis d'un composé orangé (l'ordre inverse peut apparaître suivant la quantité initiale d'oxyde U₃O₈ mis en solution). On a successivement :

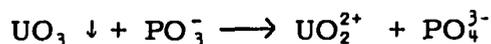


B - ECHANGE DE LA PARTICULE O²⁻

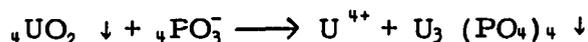
Pour interpréter ce type de réaction, nous disposons de l'échelle de pO²⁻ (figure 7). La posi-

tion des oxydes UO_3 et UO_2 sur cet axe permet de prévoir leur passage en solution par formation de complexe de l'ion O^{2-} avec tout accepteur classé à droite de ces oxydes. Nous citons maintenant quelques réactions qui illustrent ce raisonnement.

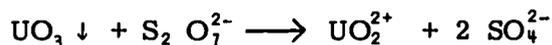
- L'addition de métaphosphate de sodium $NaPO_3$ à une solution saturée d'oxyde UO_3 amène le passage de l'oxyde en solution. On a :



Avec l'oxyde UO_2 , on observe d'abord le passage en solution (la coloration verte de U^{4+} apparaît) puis la formation d'un précipité vert de phosphate d'uranium, lorsque la concentration en PO_4^{3-} est assez grande. Globalement on a :

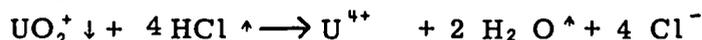


- L'oxyde UO_3 passe en solution par addition de pyrosulfate de sodium $Na_2S_2O_7$. La réaction peut s'écrire :



Nous aurons l'occasion de revenir sur la réaction du pyrosulfate sur l'oxyde UO_2 , qui se complique du phénomène d'oxydo-réduction entre les espèces SO_4^{2-} et U^{4+} .

- Un barbotage de gaz chlorhydrique sec fait passer les deux oxydes UO_3 et UO_2 en solution. On a :

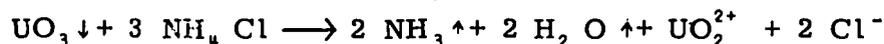
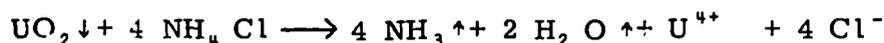


- L'addition de bisulfate de sodium $NaHSO_4$ a un effet identique, d'où la réaction :



Comme avec le pyrosulfate, nous trouvons ici une réaction plus complexe pour UO_2 .

- Nous avons un mécanisme calqué sur le précédent pour l'action du chlorure d'ammonium NH_4Cl . On a :



Cette dernière réaction constitue la première phase de l'action de NH_4Cl sur UO_3 : on observe d'abord le passage en solution de l'oxyde, puis l'oxydation de NH_4Cl par UO_2^{2+} a lieu.

- Nous avons déjà cité la dissolution de l'oxyde UO_3 par l'anhydride vanadique V_2O_5 suivant :

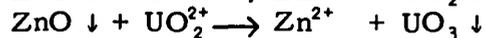
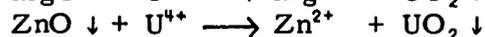
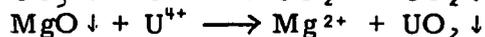
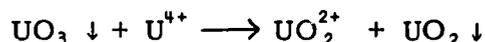


La même classification permet de prévoir et d'expliquer la précipitation des oxydes UO_2 et UO_3 par échange de O^{2-} entre U^{4+} et UO_2^{2+} et tout donneur situé à gauche de ces oxydes. On observe les réactions suivantes



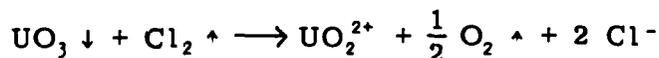
Un précipité noir apparaît, tandis que la solution prend une coloration violette propre aux ions Ni^{2+} dans le bain.

De même, on a :

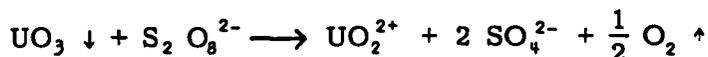


Remarque

Pour diminuer la concentration des ions O^{2-} en solution, on peut complexer cette particule ou l'oxyder. On dispose donc de ces deux types de réactions pour faire passer un oxyde en solution. Nous avons rencontré des exemples mettant en jeu le premier type. Les considérations précédemment développées (dans le chapitre relatif aux propriétés du vanadium) à propos de l'oxydation de l'ion O^{2-} , indiquent que le chlore doit dissoudre l'oxyde UO_3 . En effet, l'expérience montre qu'un barbotage de Cl_2 sec amène le passage en solution de UO_3 , suivant :



Avec le persulfate de potassium, $K_2 S_2 O_8$, oxydant puissant dans le bain, on a un résultat similaire. La réaction peut se formuler ainsi :



On observe également un dégagement de chlore car l'oxydation des chlorures a lieu simultanément. La dissolution de l'oxyde UO_2 par ces oxydants a également lieu mais par oxydation de U(IV) en U(VI) comme nous le verrons plus loin.

C - REACTIONS D'OXYDO-REDUCTION

1 - Système oxydo-réducteur U(IV)/U(VI)

A l'heure actuelle, on connaît les potentiels normaux des différents systèmes oxydo-réducteurs de l'uranium dans l'eutectique binaire LiCl-KCl. Nous rappelons les valeurs déterminées par différents auteurs. Elles sont corrigées de telle sorte que les potentiels soient exprimés par rapport au système de référence Pt/Pt(II)1M, et les compositions en mole par litre de solution (N.B. : les auteurs américains utilisent le plus souvent la fraction molaire) :

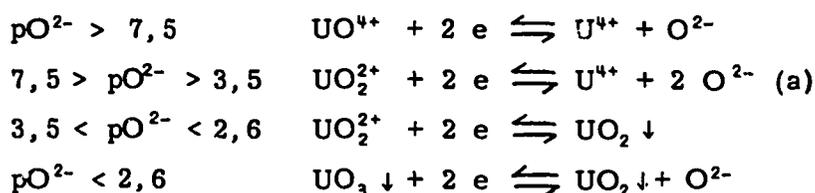
$$U/U(III) \quad E_o = - 2,210 \text{ V} \quad (50)$$

$$U(III)/U(IV) \quad E_o = - 1,140 \text{ V} \quad (51)$$

$$UO_2 \downarrow / UO_2^{2+} \quad E_o = - 0,280 \text{ V} \quad (51)$$

Au cours de ces travaux, les auteurs ont justifié la validité de la loi de NERNST pour ces différents systèmes.

Considérons le système U(IV)/U(VI). Connaissant les valeurs du potentiel normal et des produits de solubilité des oxydes UO_2 et UO_3 , on peut déterminer le diagramme de variation du potentiel apparent avec la grandeur pO^{2-} . Prenons le cas d'une solution telle que l'on ait : $|U^{4+}| = |UO_2^{2+}| = 10^{-2} \text{ M}$. Suivant la valeur de pO^{2-} , on aura les systèmes suivants :



On trace le diagramme (E''_o , pO^{2-}), figure 15, en suivant la méthode antérieurement exposée. L'allure de ce diagramme montre que le pouvoir oxydant de U(VI) croît avec pO^{2-} et inversement. Les quelques réactions que nous décrivons maintenant, étayent cette conclusion.

2 - Application à quelques réactions

a) Diminution de pO^{2-}

Le chlore n'oxyde pas U^{4+} . Si l'on diminue le potentiel du système U(IV)/U(VI) en faisant décroître pO^{2-} , la réaction peut alors avoir lieu suivant :

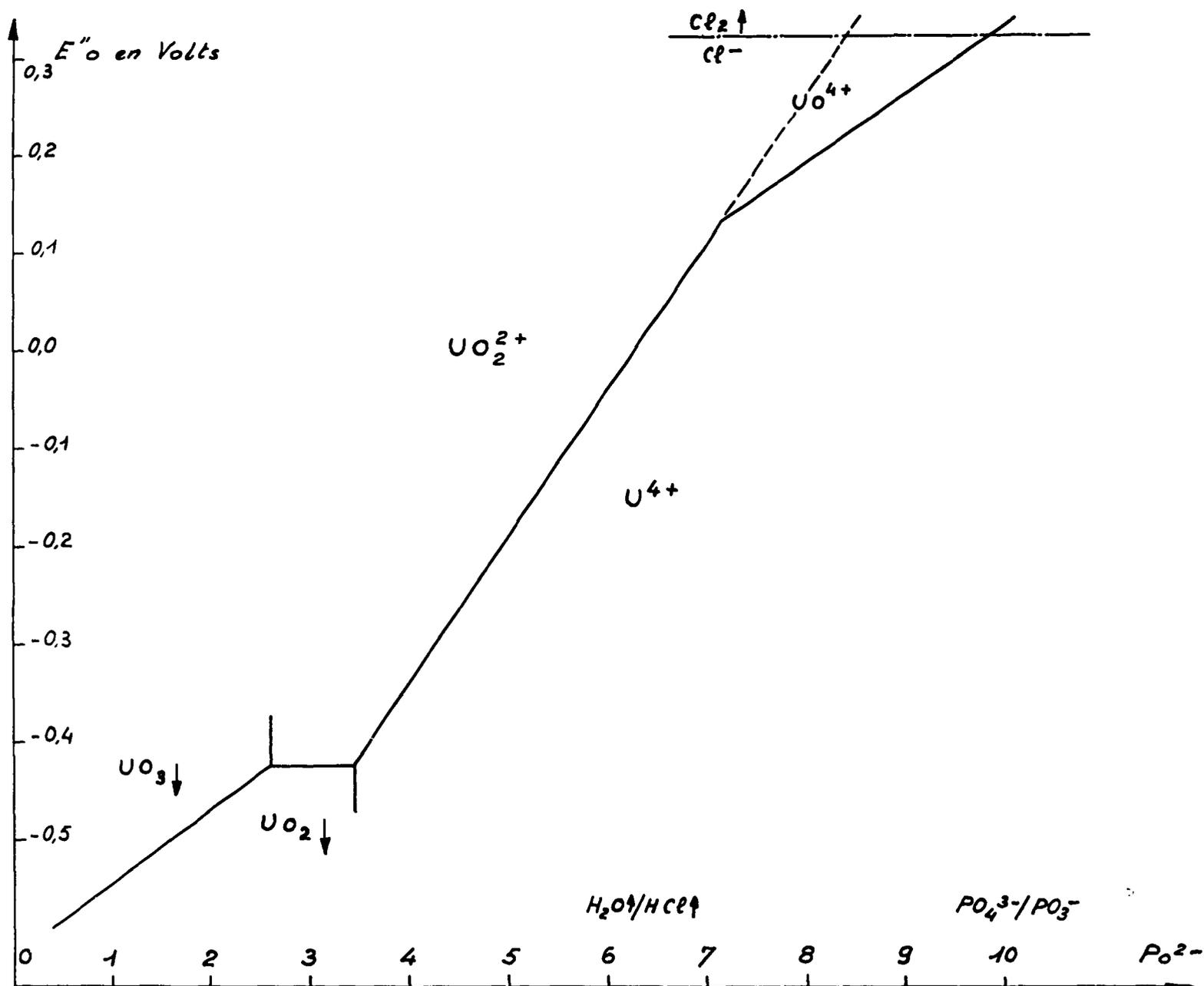


Fig. 15 - Diagramme (E° , pO^{2-}) du système U(IV)/U(VI), tracé pour $|U(IV)| = |U(VI)| = 10^{-2}$ M.

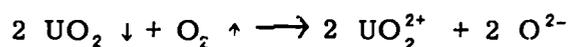


En particulier, un barbotage de Cl_2 fait passer le précipité UO_2 en solution à l'état de UO_2^{2+} .

- Les résultats sont identiques pour l'oxydant Cu^{2+} , on a par exemple :



- De même, un barbotage d'air ou d'oxygène oxyde facilement l'oxyde UO_2 , on peut écrire :



Remarque

Dans cette réaction, la précipitation de UO_3 a lieu si son produit de solubilité est atteint, condition qui n'est réalisée que pour une certaine concentration initiale fictive de UO_2 dans le bain fondu. Ainsi lorsque l'on prend une concentration fictive en UO_2 de $4 \cdot 10^{-3}$ M, l'oxydation a lieu en UO_2^{2+} . Pour une concentration fictive de $6,6 \cdot 10^{-3}$ M, UO_3 précipite.

Dans le premier cas, on a : $|\text{UO}_2^{2+}| = 4 \cdot 10^{-3}$ M, le bilan de la réaction d'oxydation de UO_2 montre que $|\text{O}^{2-}| = |\text{UO}_2^{2+}|$, donc il vient $|\text{UO}_2^{2+}| \cdot |\text{O}^{2-}| = 16 \cdot 10^{-6} = 10^{-4,8}$; dans le deuxième cas : $|\text{UO}_2^{2+}| = |\text{O}^{2-}| = 6,6 \cdot 10^{-3}$ et $|\text{UO}_2^{2+}| \cdot |\text{O}^{2-}| = 43,56 \cdot 10^{-6} = 10^{-4,34}$.

Ces deux expériences constituent une vérification de la valeur du produit de solubilité de UO_3 . Elles indiquent en effet que l'on doit avoir :

$$10^{-4,8} < S < 10^{-4,34}$$

Or, la détermination directe nous a donné : $S = 10^{-4,6}$

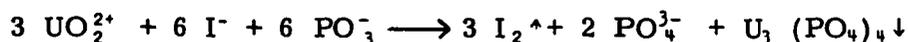
On peut réaliser l'oxydation de U^{4+} par un barbotage d'air ou d'oxygène, mais nous verrons qu'alors, la réaction est plus complexe.

b) Augmentation de pO^{2-}

On diminue la concentration de la particule O^{2-} par constitution d'un complexe stable de cet ion. Alors le pouvoir oxydant du système U(IV)/U(VI) doit croître. Par exemple : UO_2^{2+} n'oxyde pas les iodures en solution. Un barbotage de HCl sec fait croître la valeur de pO^{2-} , dont le pouvoir oxydant de UO_2^{2+} , et l'oxydation des iodures a lieu. On observe un abondant dégagement de vapeurs violettes d'iode. La réaction peut s'écrire :

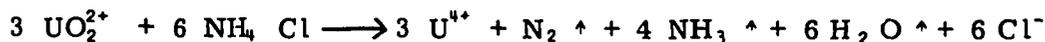


Le résultat est identique lors de l'addition de PO_3^- à une telle solution. On observe en outre la formation d'un précipité vert de phosphate d'uranium (IV); remarquons que la précipitation de ce composé accroît encore le pouvoir oxydant du système U(IV)/U(VI) . On peut schématiser ainsi la réaction :



Nous n'avons pas observé l'oxydation des chlorures par U(VI) . Un barbotage de HCl sec laisse inaltérée une solution de UO_2^{2+} . L'addition de PO_3^- à cette même solution ne provoque qu'une variation de teinte qui tend alors vers l'orangé. Or, si le système oxydo-réducteur est $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$, le diagramme montre que l'oxydation des chlorures par UO_2^{2+} devrait avoir lieu à partir de $\text{pO}^{2-} = 8,5$, c'est-à-dire pour une valeur inférieure à celle attribuée au tampon $\text{PO}_4^{3-}/\text{PO}_3^-$. Tous ces faits expérimentaux deviennent cohérents si l'on admet l'existence à pO^{2-} élevé, d'une autre espèce pour U(VI) , soit UO^{4+} .

Les autres complexants de O^{2-} déjà cités : NH_4Cl , HSO_4^- , $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ participent aux réactions d'oxydo-réduction. Par exemple, avec NH_4Cl , on a :



La réaction n'est pas quantitative, ce qui apparaît par la coloration vert jaune de la solution (il y subsiste des ions UO_2^{2+}). Ce fait trouve son explication ainsi : nous avons été amenés à admettre que NH_4Cl ne pouvait réduire que les composés dont le potentiel est supérieur à $-0,2$ V pour pO^{2-} voisin de 5; c'est précisément la valeur du potentiel du système $\text{UO}_2^{2+}/\text{U}^{4+}$ pour cette concentration de O^{2-} . La réaction d'oxydo-réduction ne peut donc être totale.

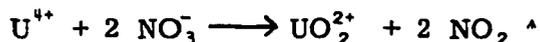
c) Variation de pO^{2-} au cours des réactions.

Les nitrates sont réduits (41) suivant : $\text{NO}_3^- + e \rightleftharpoons \text{NO}_2 \uparrow + \text{O}^{2-}$.

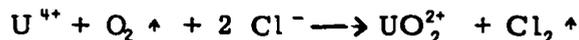
Donc à pO^{2-} élevé NO_3^- sera très oxydant. Or, lors de l'oxydation de U^{4+} selon :



On voit que la valeur de la grandeur pO^{2-} s'accroît. Ceci explique pourquoi NO_3^- oxyde U^{4+} alors qu'il n'oxyde pas I^- .



Nous savons que la valeur de pO^{2-} croît lorsqu'on oxyde U^{4+} en UO_2^{2+} . Cette valeur devient assez élevée pour que l'oxygène puisse oxyder les chlorures du bain. C'est là le mécanisme de l'oxydation d'une solution de U^{4+} par un barbotage d'air ou d'oxygène :



Nous avons mis en évidence le dégagement de chlore en faisant barboter les gaz dégagés refroidis dans une solution d'orthotolidine.

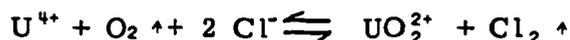
D - NOTE SUR LA DISSOLUTION DES OXYDES

Dissoudre un oxyde consiste à déplacer vers la droite l'équilibre : $MO \downarrow \rightleftharpoons M^{2+} + O^{2-}$, c'est-à-dire à diminuer la concentration des ions O^{2-} dans le bain. Pour cela, nous avons vu qu'il est possible de complexer ou d'oxyder cet ion. Mais on peut aussi mettre en jeu simultanément la formation de complexe et l'oxydo-réduction. On utilise, par exemple, l'oxydation d'une espèce qui conduit à un complexe stable de l'ion O^{2-} . C'est le principe de la préparation par voie sèche des chlorures anhydres à partir des oxydes ; on sait que cette réaction a lieu par action simultanée du chlore et du carbone ou du chlore et du soufre.

Dans l'eutectique LiCl-KCl fondu, on peut ainsi utiliser l'oxydation de U(IV) qui donne des complexes de O^{2-} très stables, ayant un domaine d'existence étendu. Par exemple, on dissout des oxydes par barbotage d'air ou d'oxygène si la solution contient l'ion U^{4+} . La réaction globale est :



Pour faciliter la discussion, nous utiliserons le schéma figure 16. Initialement, la solution de U(IV) est saturée d'oxyde MO. La concentration des ions O^{2-} est telle que l'on ait : $pO^{2-} = \frac{1}{2} pS$, où $pS = -\log S$. Au cours de la réaction, pO^{2-} croît et lorsqu'il atteint la valeur 5, l'oxygène peut oxyder les chlorures du bain. L'oxydation de U(IV) a alors lieu suivant :



et il n'y a plus consommation d'ions O^{2-} . Par ce moyen, on ne peut donc dissoudre que les oxydes classés à gauche de cette valeur sur l'échelle de pO^{2-} . L'expérience confirme ces prévisions puisque nous avons pu faire passer en solution les oxydes suivants : ZnO, CoO, MgO, NiO et Fe_3O_4 .

L'utilisation du chlore seul aboutit à la même limitation. Un raisonnement identique montre que par un barbotage de chlore dans une solution de U(IV) saturée d'oxyde, on pourrait atteindre des valeurs de pO^{2-} voisines de 10. L'expérience montre qu'on ne peut dissoudre ainsi les précipités d'alumine Al_2O_3 et de silice SiO_2 .

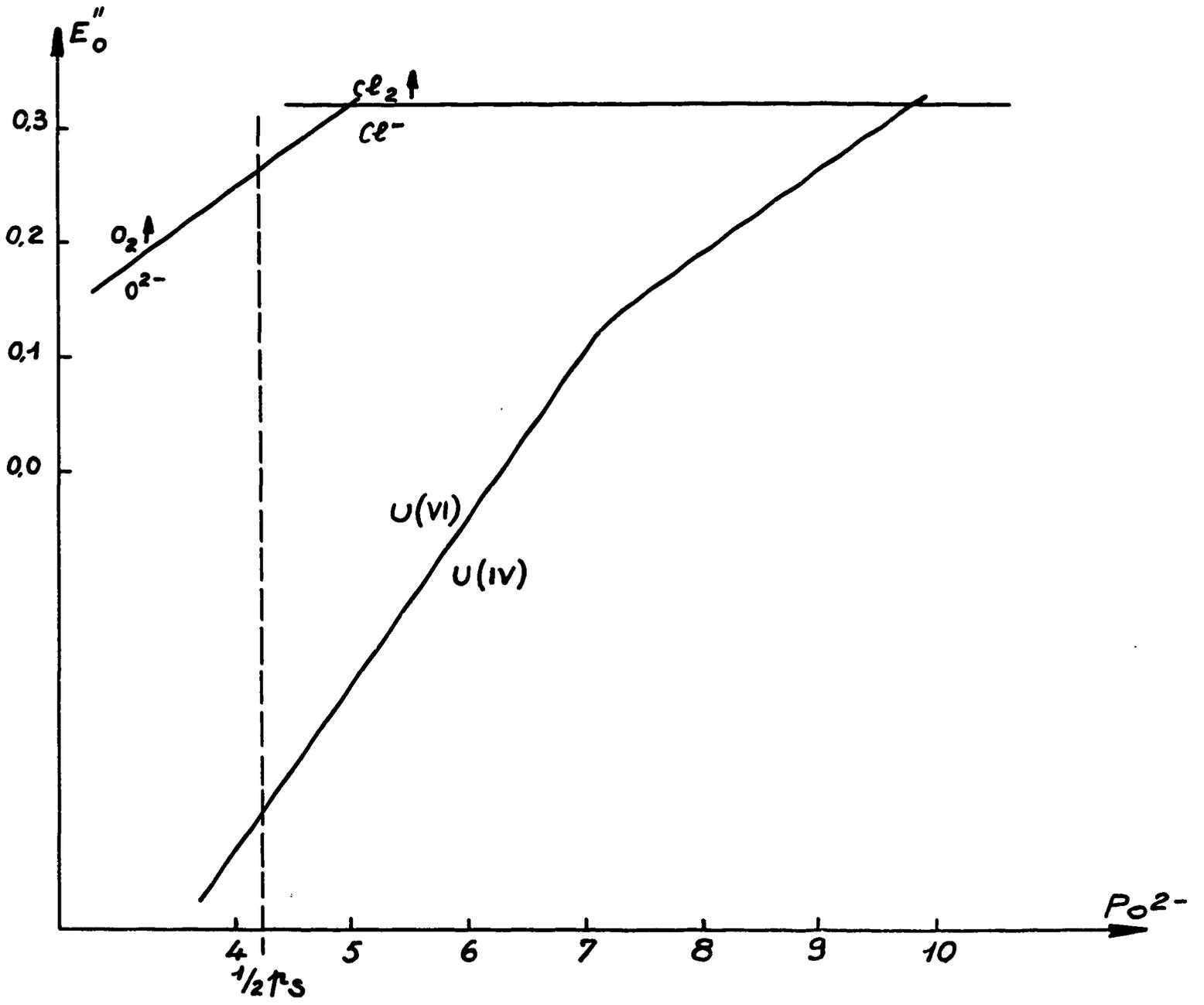


Fig. 16 -

CHAPITRE VI

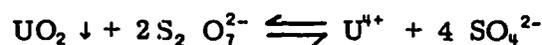
RÉACTIONS ENTRE COMPOSÉS DE L'URANIUM ET DU SOUFRE

Le diagramme (E'' , pO^{2-}) d'un système oxydo-réducteur étant tracé, nous avons vu que l'on pouvait graduer l'axe des pO^{2-} au moyen de la classification des oxydes et des complexes. Pour lever l'indétermination sur l'axe des potentiels, on fait appel à des réactions d'oxydo-réduction avec des systèmes de potentiel connu. Mais ces valeurs ont été déterminées dans le bain traité, c'est-à-dire à pO^{2-} élevé, ce qui limite la validité des comparaisons à un domaine assez restreint. Pour élargir ce domaine à toutes les concentrations de O^{2-} , il faut disposer du diagramme complet d'un système, connu avec une assez bonne précision. Nous considérons que U(IV)/U(VI) répond dans une certaine mesure à cette exigence. Ce qui suit constitue un exemple d'utilisation de ce diagramme pour établir les ordres de grandeur des potentiels des différents systèmes du soufre.

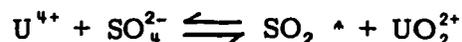
A - FAITS EXPERIMENTAUX OBSERVES

1 - Réduction de S(VI) par U(IV)

Lors de la dissolution de l'oxyde UO_2 par le pyrosulfate de potassium $K_2 S_2 O_7$, nous avons vu que la première phase de la réaction peut être schématisée par :



On observe ensuite les phénomènes suivants ; la solution prend une teinte jaune et de l'anhydride sulfureux SO_2 se dégage. Les faits expérimentaux sont identiques, si à une solution de U^{4+} on ajoute les anions SO_4^{2-} ou HSO_4^- . La coloration jaune de la solution est due aux ions UO_2^{2+} que nous avons mis en évidence en solution aqueuse. On a donc une réduction de SO_4^{2-} par U^{4+} suivant :



Cette réaction n'est quantitative qu'en présence d'un excès d'ions SO_4^{2-} . En effet, pour des concentrations à peu près égales des deux espèces réagissantes, la solution prend une teinte jaune vert. Si on lui ajoute alors des ions O^{2-} , on observe la formation d'un précipité noir de UO_2 , indice de la présence de U^{4+} dans le bain.

2 - Oxydation de S(IV) par U(VI)

Si, à une solution de sulfite de sodium $Na_2 SO_3$ on ajoute UO_2^{2+} par l'intermédiaire du chlorure $UO_2 Cl_2$, on observe la formation d'un précipité noir. Après reprise en solution aqueuse acide, on peut mettre en évidence la présence des espèces SO_4^{2-} et U(IV), par les méthodes habituelles.

De plus, lorsqu'on fait barboter un courant de SO_2 dans une solution saturée de l'oxyde UO_3 , on voit se former un précipité noir et les conclusions sont identiques à celles que nous venons d'énoncer.

Si l'on poursuit le barbotage de SO_2 , en présence du précipité noir de UO_2 , on observe la dissolution lente du précipité, puis la solution prend une teinte jaune et un aspect translucide que nous savons être caractéristiques des solutions de S^{+} . En ajoutant alors des ions O^{2-} par petites quantités, il y a d'abord apparition de la coloration bleue du soufre puis précipitation de UO_2 .

B - INTERPRETATION A L'AIDE DES DIAGRAMMES (E_0'' , pO^{2-})

Nous procédons à cette interprétation en superposant des diagrammes de l'uranium et du soufre, précédemment tracés.

Etant donné que l'on observe d'une part, l'oxydation de S(IV) par U(VI) et d'autre part, l'oxydation de U(IV) par S(VI) suivant les proportions relatives des réactifs mis en présence, il s'ensuit que les potentiels des systèmes S(IV)/S(VI) et U(IV)/U(VI) sont peu différents. Et ceci doit se vérifier pour des valeurs de pO^{2-} très différentes. Nous appuyant sur cette hypothèse de base, nous traçons sur le diagramme du système U(IV)/U(VI), le diagramme des espèces du soufre. Ceci est représenté figure 17.

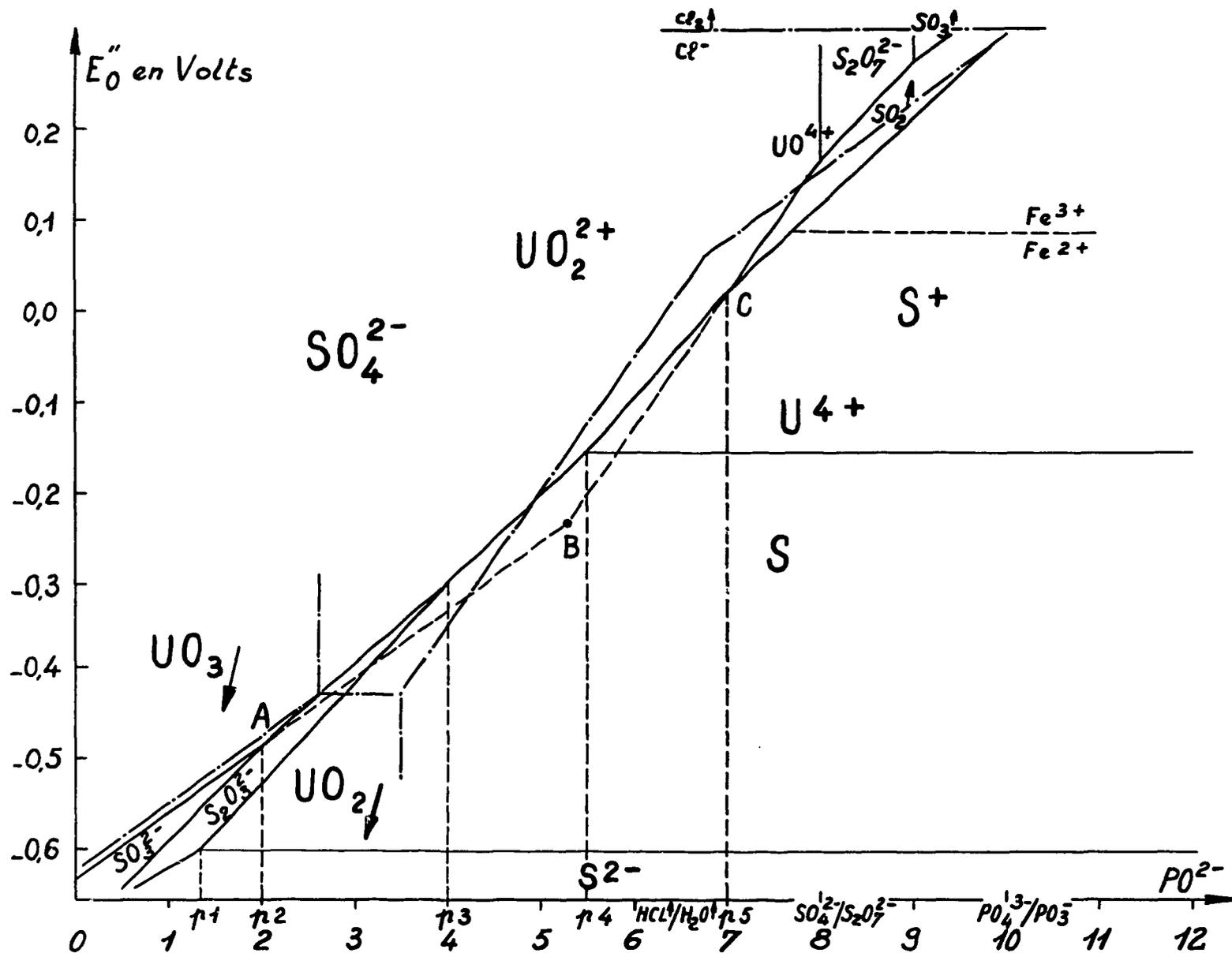


Fig. 17 - Superposition des diagrammes du soufre et de l'uranium.

La valeur de pO^{2-} pour la dismutation de SO_2 a été prise voisine de 7, à la suite de considérations exposées précédemment.

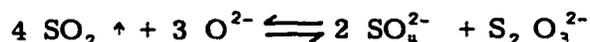
La superposition de ces deux diagrammes nous permet de proposer un mécanisme pour une réaction complexe comme celle de dissolution du précipité de UO_3 par barbotage de SO_2 .

Au départ, nous disposons d'une solution saturée de l'oxyde UO_3 . On peut facilement calculer la concentration des ions O^{2-} dans cette solution connaissant le produit de solubilité de l'oxyde. On a :

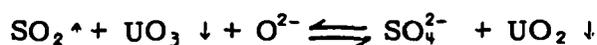
$$\begin{aligned} |UO_2^{2+}| \cdot |O^{2-}| &= 10^{-4,6} \text{ et } |UO_2^{2+}| = |O^{2-}| \\ \text{d'où} \quad O^{2-} &= 10^{-2,3} \text{ ou } pO^{2-} = 2,3 \end{aligned}$$

Faisons barboter dans cette solution de l'anhydride sulfureux SO_2 . Le diagramme des espèces du soufre indique que SO_2 ne peut exister dans le bain pour cette valeur de pO^{2-} .

Dans l'hypothèse où les diagrammes du soufre et de l'uranium sont superposables comme nous l'avons fait, on voit que SO_2 se dismute en sulfate et thiosulfate, suivant :



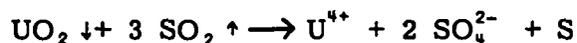
Le potentiel du système U(VI)/U(IV) est élevé car on n'a pratiquement que l'oxydant en solution. Il y a oxydation du thiosulfate en sulfate, de telle sorte que la réaction globale peut s'écrire :



C'est ce qu'on observe expérimentalement : l'apparition d'un précipité noir de UO_2 . On atteint l'équilibre lorsque les potentiels des systèmes $SO_4^{2-}/S_2 O_3^{2-}$ et $UO_3 \downarrow/UO_2 \downarrow$ sont égaux. Le barbotage de SO_2 étant maintenu, l'équilibre est déplacé vers la droite. La dismutation de SO_2 consommant des ions O^{2-} , on aura ensuite dissolution de l'oxyde UO_2 . Selon la quantité initiale d'uranium, on pourra avoir les réactions suivantes :



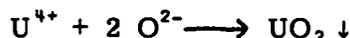
où, pour une quantité initiale plus élevée :



Puis la valeur de pO^{2-} continuant de croître, on aboutit à une solution de S^+ jaune et translucide, par une suite de réactions déjà exposées. Nous retrouvons les phénomènes expérimentaux précédemment décrits. Cependant, il est difficile d'observer l'apparition de la coloration bleue du soufre car le précipité noir de UO_2 , très divisé, masque la teinte. Mais, comme il a été signalé plus haut, le retour à des valeurs de pO^{2-} plus petites (par addition de faibles quantités de baryte) permet de voir cette coloration. En effet, il y a alors dismutation de S^+ , suivant :



En continuant l'addition de baryte on précipite ensuite UO_2 selon :



C - AUTRES REACTIONS DES COMPOSES DU SOUFRE

Ces réactions constituent une vérification supplémentaire des valeurs de potentiels que nous venons d'attribuer aux systèmes du soufre. On pourrait en citer en plus grand nombre puisque pour les prévoir, il suffit de confronter les valeurs des potentiels des autres systèmes avec le diagramme établi. Nous ne les commenterons pas, car la consultation du diagramme en fournit immédiatement l'interprétation.

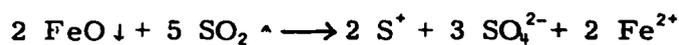
1 - Pouvoir oxydant des sulfates

Dans le bain traité (pO^{2-} est alors voisin de 6,5), SO_4^{2-} n'oxyde pas le fer ferreux Fe^{2+} . Mais

à pO^{2-} plus élevé, cette oxydation a lieu. L'addition de métaphosphate PO_3^- à la solution incolore des ions SO_4^{2-} et Fe^{2+} amène l'apparition de la teinte brun-rouge des ions Fe^{3+} .

2 - Réactions de l'anhydride sulfureux SO_2

La dismutation de SO_2 consomme des ions O^{2-} et amène le pO^{2-} du bain à une valeur voisine de 7. On peut donc prévoir la dissolution des oxydes classés à gauche de cette valeur sur l'échelle de pO^{2-} . Nous avons déjà considéré la dissolution du trioxyde d'uranium UO_3 qui se complique de phénomènes d'oxydo-réduction. Les réactions sont plus simples avec, par exemple, les oxydes ZnO , MgO , FeO . En fin de réaction, la solution présente toujours une teinte jaune translucide propre aux ions S^+ . Globalement, on peut écrire :



La dissolution de l'oxyde $Fe_3 O_4$ est plus complexe puisqu'il y a simultanément réduction de Fe^{3+} en Fe^{2+} . Cette réduction n'a pas lieu à pO^{2-} élevé, par exemple en présence de métaphosphate PO_3^- .

CHAPITRE VII

PRÉVISIONS DE RÉACTIONS DANS D'AUTRES SOLVANTS FONDUS

Par l'interprétation de quelques réactions chimiques, nous venons de montrer qu'il est possible de s'appuyer sur les connaissances acquises en solution aqueuse pour prévoir et expliquer, au moins semi-quantitativement, certaines propriétés dans l'eutectique LiCl-KCl fondu. L'extension de ce mode de raisonnement à d'autres solvants fondus présente un grand intérêt. En effet, le nombre de ces solvants est illimité et il est pratiquement impossible d'envisager la description pour chacun d'eux, des propriétés présentées par les divers degrés d'oxydation des différents éléments. Il apparaît important, pour tenter cette généralisation, de bien mettre en évidence le rôle du solvant, qui est fondamental.

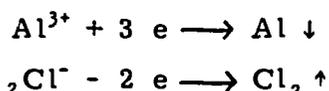
Pour cela, il est nécessaire de considérer d'une part les propriétés oxydo-réductrices des ions du solvant et d'autre part, les limitations qu'il impose à l'échange d'une particule déterminée. Nous avons développé plusieurs exemples dans l'eutectique LiCl-KCl fondu, dans le cas où la particule échangée est l'ion O^{2-} .

En outre, on a pu remarquer que les potentiels des systèmes oxydo-réducteurs varient peu lorsque l'on change de solvant fondu (52). Ceci n'est valable que dans la mesure où l'effet de la solvation est peu différent d'un solvant à l'autre ; c'est le cas pour les chlorures fondus. Par exemple, les valeurs suivantes ont été déterminées pour les potentiels des systèmes U/U(III) et U(III)/U(IV) (par rapport au système de référence Ag/Ag(I), les concentrations étant exprimées en fraction molaire) :

Solvant	MgCl ₂ (50% moles), NaCl(30%), KCl. t = 450° C	{ NaCl(50% moles) KCl. t = 670° C	LiCl - KCl (eutectique) t = 450° C
U/U(III)	- 1,61 V (51)	- 1,56 V (53)	- 1,61 V (50)
U(III)/ U(IV)	- 0,56 V (51)	- 0,49 V (53)	- 0,61 V (51)

Cette remarque facilite notablement les prévisions qualitatives.

Considérons le cas de l'eutectique chlorure d'aluminium-chlorure de sodium (60 % en moles de AlCl₃, Point de fusion: 200° C) ; le domaine de potentiels sera limité par les réactions suivantes :



Le potentiel normal apparent du premier système a pour valeur - 1,8 V dans cet eutectique (54), alors qu'il est de - 1,76 V dans LiCl-KCl (42), par rapport au système de référence Pt/Pt(II). On peut prévoir que les réducteurs de tous les systèmes dont le potentiel est inférieur à - 1,8 V, ne pourront exister dans ce solvant. En particulier, c'est le cas pour le système U/U(III). L'expérience confirme cette prévision : un morceau d'uranium plongé dans l'eutectique AlCl₃ - NaCl est rapidement oxydé en U³⁺ dont la coloration rouge bordeaux apparaît dans la solution.

Considérons maintenant l'échange de la particule O^{2-} . Nous avons vu que le complexe Al₂O₃ est très stable dans les chlorures fondus ; on peut dire aussi que Al³⁺ est un accepteur fort de la particule O^{2-} , par conséquent l'ion O^{2-} sera très fortement solvaté dans l'eutectique AlCl₃ - NaCl,

et un grand nombre de complexes de l'ion O^{2-} sera dissocié dans ce solvant. Nous avons vu que le pouvoir oxydant du vanadium (V) s'accroissait lors de la dissociation des complexes $V(V) - O^{2-}$ et que l'on pouvait ainsi observer l'oxydation des chlorures du bain, accompagnée d'un dégagement de vapeurs de VCl_4 . On peut donc prévoir que les degrés d'oxydation (IV) et (V) du vanadium n'existeront pas dans l'eutectique $AlCl_3 - NaCl$ fondu. L'expérience confirme cette prévision : l'addition d'anhydride vanadique $V_2 O_5$ à ce solvant se traduit par un dégagement de vapeurs brunes de VCl_4 , on a :



La notation : O^{2-} représente ici les ions O^{2-} solvatés, c'est-à-dire les complexes possibles : AlO^+ , $Al_2 O_3$, AlO_2^- etc ...

On pourrait de la même façon prévoir qualitativement les propriétés dans d'autres solvants accepteurs d'ions O^{2-} comme le métaphosphate fondu, ou donneurs de ces ions comme les carbonates ou les sulfates fondus.

ANNEXE EXPÉRIMENTALE

A - SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION

1 - Généralités

Le principe de la méthode est bien connu, mais dans le cas des solvants fondus, son application se heurte à un certain nombre de problèmes techniques. En particulier, il est nécessaire d'éliminer le rayonnement propre du four et de la cuve qu'il contient. En effet, aux températures voisines de 500° C cette émission cesse d'être négligeable et constitue un bruit de fond nuisible aux mesures (55). Dans un spectrophotomètre, la disposition classique est la suivante : source - monochromateur - échantillon - récepteur. Afin d'arrêter les longueurs d'onde non émises par la source, on doit, si l'on conserve cette disposition, intercaler un filtre entre l'échantillon et le récepteur. Ce filtre absorbe nécessairement une partie de l'énergie émise par la source. Pour éviter l'utilisation d'un filtre, on a proposé de moduler l'énergie émise à une fréquence déterminée et d'amplifier le signal fourni par le récepteur à l'aide d'un amplificateur à faible bande passante, centrée sur la fréquence de modulation (4). Mais un inconvénient majeur subsiste alors : la proximité du four et du récepteur. Dans la majorité des cas ce dernier est une cellule à cathodes multiplicatrices d'électrons, et il ne délivre une indication correcte que dans un intervalle de température assez étroit. Or, l'isolement thermique efficace du récepteur est délicat à réaliser. La solution de ce problème a été apportée par D.M. GRUEN, en intercalant le four porte cuves entre la source et la fente d'entrée du monochromateur. La disposition d'ensemble est alors : source-échantillon monochromateur-récepteur. Le spectrophotomètre utilisé se prêtant à cette modification, nous avons adopté cette dernière, ce qui nous assure un fonctionnement normal de chacun des organes de l'appareil.

Les propriétés du solvant utilisé, l'eutectique LiCl-KCl, soulèvent un autre problème. En effet, au contact du bain fondu, le verre subit une corrosion superficielle qui le rend opaque. Cette action est particulièrement importante lorsque le solvant contient des ions O²⁻ ou de l'eau. Dans ce cas, l'attaque est localisée à l'interface air-solution car lors de la fusion, l'eau se vaporise, quitte le bain et son action corrosive s'exerce aux endroits où la température est la plus élevée.

Le mélange des sels LiCl et KCl étant très hygroscopique, l'eutectique contient toujours une forte proportion d'eau. Il est probable qu'à la fusion seule une faible partie de cette eau donne lieu à la réaction :



Néanmoins l'eutectique brut fondu contient des ions O²⁻ et de l'eau qui se vaporise presque immédiatement. De là son action corrosive sur les cellules de mesure, particulièrement gênante en spectrophotométrie. Diverses méthodes sont utilisées pour débarrasser le bain de toute trace d'eau et d'ions O²⁻. Toutes reposent sur le même principe : fusion sous vide et barbotage de HCl sec. La première de ces manipulations a pour but de vaporiser totalement l'eau existant dans la solution à l'état moléculaire. Au cours de la seconde, on enlève les ions O²⁻ en mettant à profit les propriétés complexantes de HCl à l'égard de cette particule. Le bain ainsi traité est conservé à l'abri de l'humidité et toute manipulation du solvant a lieu dans une boîte à gants, en atmosphère soigneusement desséchée. Moyennant ces précautions, l'attaque des cellules est pratiquement négligeable.

Remarque

Certains auteurs utilisant comme solvant les fluorures fondus, afin de s'affranchir du problème de l'attaque des cuves, préconisent de supprimer celles-ci. La solution fondue est maintenue sous forme d'une goutte pendante par un anneau de platine (56) ; cette méthode présente l'inconvénient d'exiger de délicates corrections optiques. Dans un autre dispositif (57), un courant de gaz inerte soutient le bain fondu dans un creuset sans fond, l'épaisseur de solution traversée est mesurée par immersion d'une aiguille.

2 - Spectrophotomètre

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre enregistreur LERES type T 2, monofaisceau, à compensation électrique. L'étalonnage en longueurs d'ondes du tambour mécaniquement solidaire du monochromateur a été réalisé à l'aide des spectres du mercure et de l'hydrogène. Les modifications apportées à l'appareil sont uniquement d'ordre optique. L'interposition de la cuve amène le déplacement longitudinal de l'image du filament-source qui doit se former sur la fente d'entrée du monochromateur. Nous avons ramené cette image dans le plan de la fente afin d'assurer un éclairage homogène du premier prisme du système monochromateur. D'autre part, l'introduction du four entre source et monochromateur, diaphragme le faisceau lumineux. Le diamètre des fenêtres de passage des rayons lumineux a été calculé de façon à ne modifier que d'une valeur négligeable l'ouverture du système. Ainsi les conditions de fonctionnement de l'appareil sont-elles pratiquement identiques à celles pour lesquelles il a été conçu.

Le faisceau qui traverse la cuve n'est pas constitué de rayons parallèles. Mais nous avons calculé, dans les conditions d'ouverture du système, que le trajet maximum parcouru par un rayon oblique est supérieur de 1 % au chemin optique d'un rayon normal aux faces d'une cuve de 10mm. L'écart à la loi de BEER qui pourrait en résulter est négligeable devant les autres causes d'erreur.

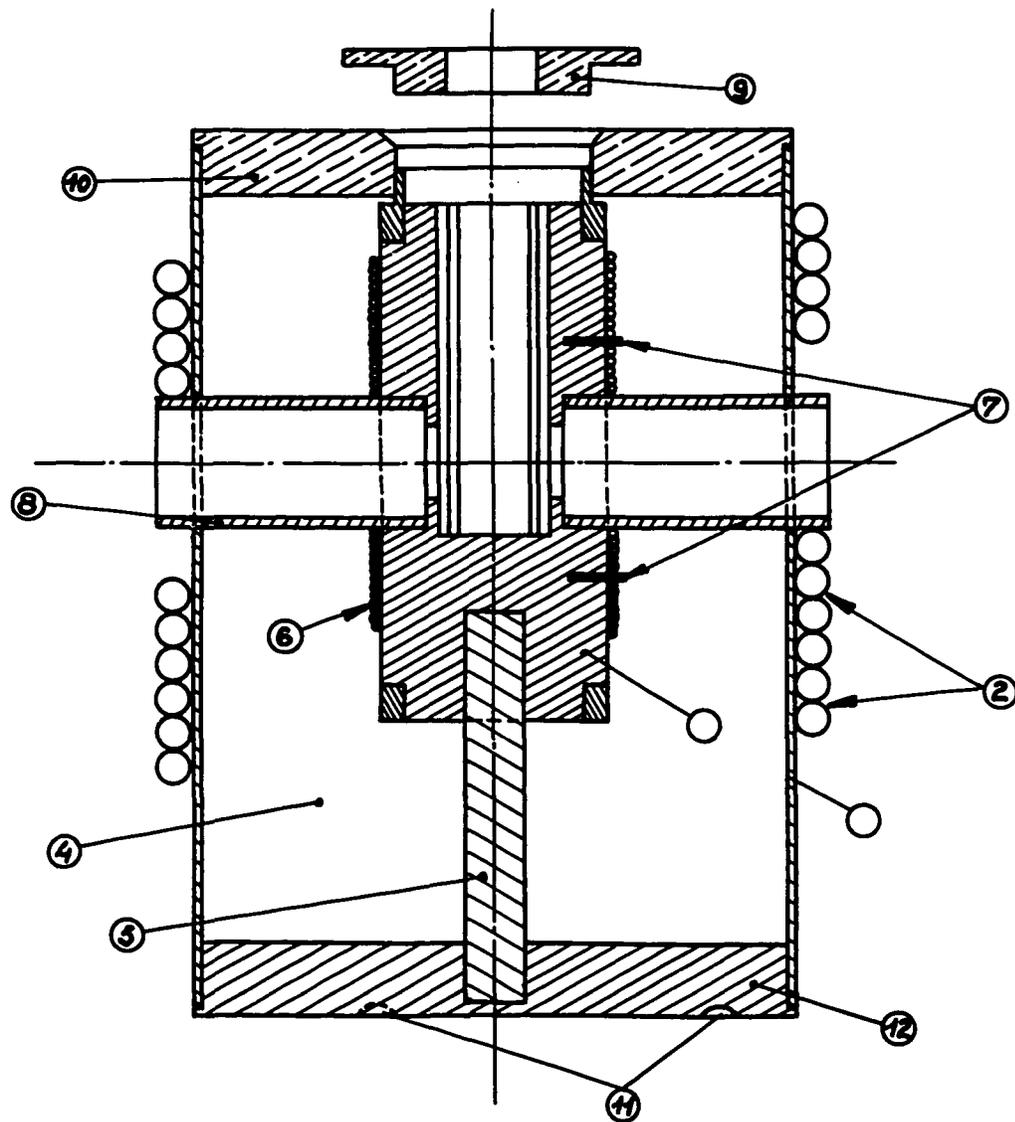
3 - Four

Ce dernier, dont on trouvera un schéma détaillé figure 18 est constitué d'un bloc de duralumin sur lequel est bobinée une résistance de nichrome. La position du bloc par rapport à la carcasse du four est fixée par une tige de silice. Il comporte un logement pour la cuve. Nous avons donné à ce logement une forme particulière car des phénomènes "d'autoforgeage" de la pièce modifiaient constamment la forme parallélépipédique du trou. On notera que le faisceau lumineux traverse la cuve à 5 mm du fond de celle-ci. Ceci a pour but de permettre l'addition d'un corps provoquant une réaction chimique dans la cuve même. Ainsi pour opérer certaines réductions, on met au fond de la cellule un morceau de métal (U, Al, Mg, ...), qui grâce à cette disposition n'intercepte pas le faisceau lumineux. Les tubes de passage des rayons lumineux ainsi que le bloc porte cuve ont été dépolis anodiquement afin d'éviter toute réflexion parasite. L'isolement thermique est assuré par un remplissage d'amiante et par une circulation d'eau dans un serpentin de cuivre bobiné sur la carcasse du four. Cet isolement s'est avéré suffisant pour ne pas provoquer une variation de la largeur de la fente d'entrée du monochromateur, par dilatation de ses bords métalliques. Nous avons vérifié ceci en comparant les réponses du spectrophotomètre à froid et à chaud. Cette affirmation est valable pour une largeur de fente de 4/10 mm utilisée pour le tracé des spectres. Cette largeur de fente correspond à une définition voisine de 100 Å à 430 m μ. L'absence de structure fine dans les spectres, signalée antérieurement, permet ces conditions de travail dans lesquelles on ne fait pas appel aux forts gains de l'amplificateur.

Le réglage de la position du four par rapport au système optique, est effectuée à l'aide d'un niveau à bulle, par l'intermédiaire de 3 vis calantes solidaires du bâti de l'appareil.

Les phénomènes de convection thermique, par modification de l'indice de l'air sur le trajet des rayons lumineux provoquent une variation de la position de l'image du filament source, d'où une instabilité de l'indication. Nous les avons éliminés en fermant, par un bouchon de matière réfractaire, l'orifice du logement de cuve.

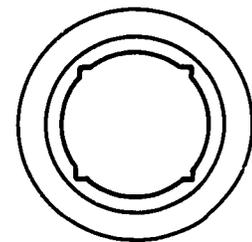
La température du four (alimentation : 60 V ; 4,2 A) est stabilisée par un indicateur régulateur "PYRECTRON MODULE" (C.O.R.E.C.I.). Les prises des thermocouples chromel alumel se situent dans le bloc porte cuve. En modifiant le temps de réponse du régulateur, nous avons obtenu une stabilisation de $\pm 1^\circ \text{C}$ à 480°C .



Echelle : 1

LEGENDE

- 1 Carcasse du four (cuivre émaillé)
- 2 Serpentin de refroidissement
- 3 Bloc porte cuves (Duralumin)
- 4 Remplissage d'amiante cardée
- 5 Chandelle de silice
- 6 Résistance de chauffage (Nichrome)
- 7 Prises de thermocouples
- 8 Fenêtres de passage du rayon lumineux
(duralumin dépoli anodiquement)
- 9 Bouchon amovible (Asbestolithe)
- 10 Plaque support des prises d'alimentation
et de thermocouples (Asbestolithe)
- 11 Crapaudins de centrage du four
- 12 Bloc d'assemblage (Duralumin)



Forme du logement
dans le bloc porte-Cuves

Fig. 18 - Four pour spectrophotométrie.

4 - Cuves

Elles sont constituées de verre PYREX et assemblées par soudure autogène.

L'épaisseur de solution traversée par le rayon lumineux est de 1 cm.

Afin d'éviter toute réaction chimique entre l'air et la solution, ces cuves comportent une tête amovible permettant le tracé des spectres sous atmosphère contrôlée (figure 19). Nous avons vérifié que la température d'utilisation ne provoque pas de déformation permanente des cuves : la variation de l'angle des faces après tracé d'une dizaine de spectres n'excède pas la minute d'arc. L'absorption propre du matériau constitutif des cuves limite l'emploi de ces dernières à des longueurs d'ondes supérieures à 350 m μ environ.

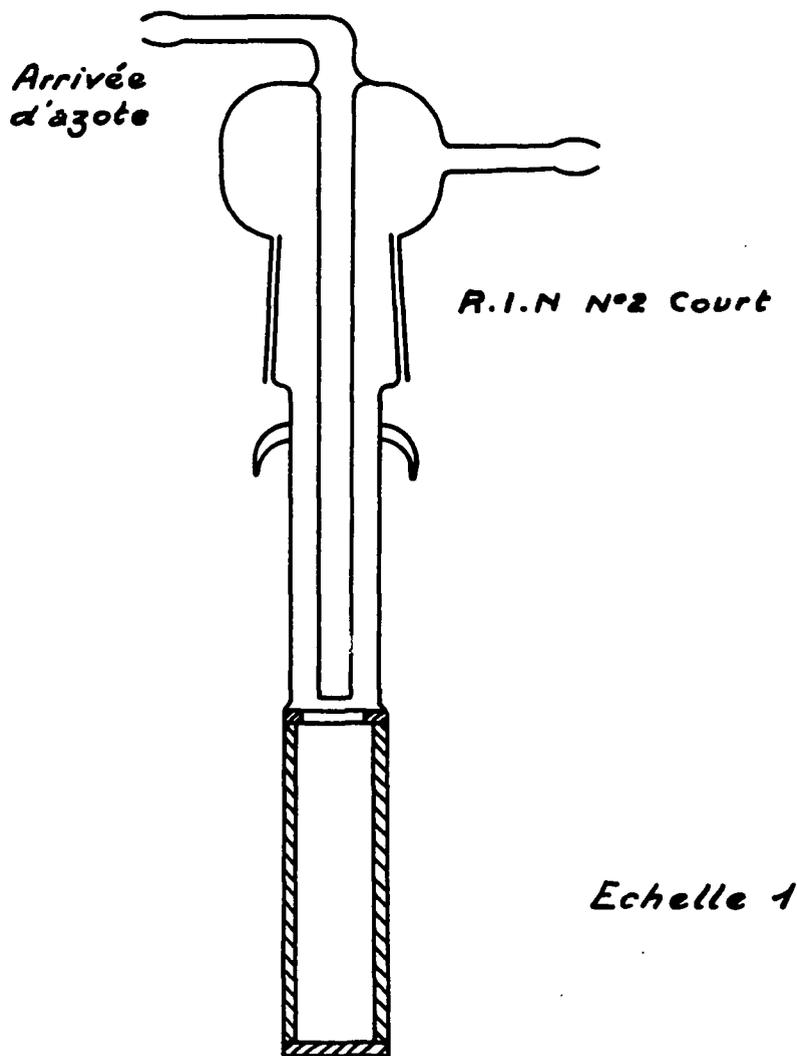


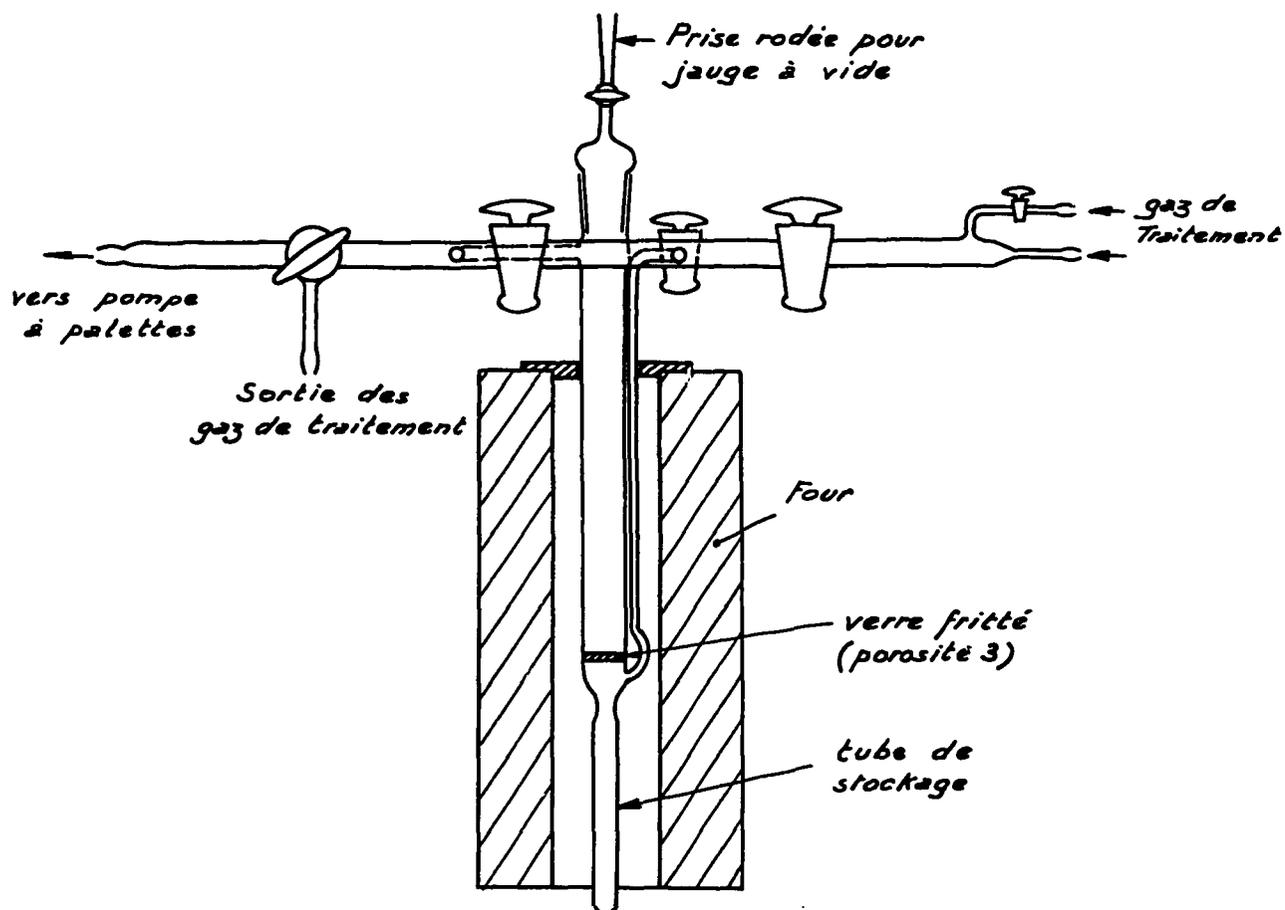
Fig. 19 - Cuve pour spectrophotométrie.

5 - Solvant

L'eutectique LiCl-KCl est préparé à partir de chlorure de potassium "R.P. PROLABO" et de chlorure de lithium "MERCK". Pour limiter l'absorption d'humidité, le mélange des deux constituants pulvérisés est effectué sous courant d'azote "R" desséché sur une colonne de perchlorate de magnésium. Les proportions sont les suivantes : 59 moles de LiCl pour 41 moles de KCl, soit 1 gramme de LiCl pour 1,22 gramme de KCl. Pour les raisons exposées plus haut, le mélange eutectique est soumis à un traitement. L'appareil destiné à cette opération est directement inspiré de celui utilisé par BOSTON et SMITH(4) (figure 20).

Un four tubulaire à programme (système CHEVENARD-JOUMIER), monté sur un bâti qui permet sa translation verticale chauffe le tube à traitement dans la zone désirée.

En jouant sur la différence des pressions existant de part et d'autre du verre fritté on peut



Echelle : 1/5

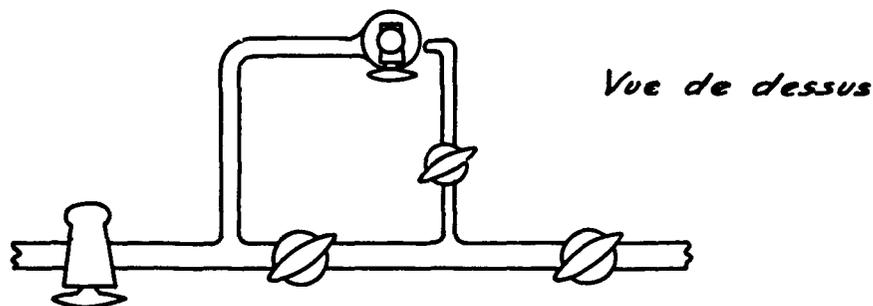


Fig. 20 - Appareil pour le traitement de l'eutectique LiCl-KCl.

maintenir l'eutectique en fusion sur le fritté ou assurer sa filtration. La charge d'eutectique (environ 50 g) placée dans le tube est laissée 1 heure sous un vide de 10^{-2} mm de mercure. Puis le vide étant maintenu, on fait croître la température continuellement jusqu'à 300°C durant 2 heures. La masse est alors traversée pendant environ 20 minutes par un courant d'azote "R" sec (200 ml / min.). Puis on admet un courant de HCl desséché sur perchlorate de magnésium, en faisant croître la température à 550°C . Le barbotage de HCl à travers la masse fondue est maintenu une heure. On chasse ensuite HCl dissous par un courant d'azote "R" sec, jusqu'à limpidité parfaite ; ce qui nécessite environ 2 à 3 heures. Puis l'eutectique est filtré, rassemblé dans le tube inférieur en descendant graduellement le four. On sectionne le tube de stockage au chalumeau après refroidissement.

Les manipulations ultérieures (broyage de l'eutectique, remplissage des cuves, etc...) s'ef-

fectuent en boîte à gants dont l'atmosphère, desséchée par de l'anhydride phosphorique est maintenue en surpression par un courant d'azote.

6 - Mode opératoire

La cuve, soigneusement débarrassée de toute trace d'humidité est remplie d'eutectique traité finement broyé. Puis elle est portée dans un four auxiliaire où s'effectue la fusion sous courant d'azote. On s'assure ainsi plus aisément du départ des bulles de gaz adhérant aux parois de la cuve. Après mise en place dans le four du spectrophotomètre, on attend l'équilibre thermique puis trace le spectre d'absorption de l'eutectique seul. La cuve est ensuite replacée dans le four auxiliaire, on y ajoute l'espèce chimique à étudier et le même processus donne une nouvelle courbe d'absorption. La soustraction graphique des ordonnées des deux courbes fournit le spectre de l'espèce étudiée. A l'aide de la courbe d'étalonnage du tambour on convertit les grades en millimicrons et trace ainsi la courbe $D = f(\lambda \text{ m } \mu)$. Dans ces conditions, l'erreur absolue obtenue est telle que l'on a : $\Delta D = 0,05$.

7 - Méthodes de dosage

La solution contenue dans la cuve est versée, sous azote, dans un tube à prélèvements et sa masse est déterminée par une double pesée. Les concentrations sont exprimées en mole par litre, il est donc nécessaire de connaître la masse spécifique de la solution à la température de l'expérience. Les solutions étant en général diluées, leur densité est assimilée à celle du solvant. Cette dernière est fournie par l'interpolation entre les valeurs de densités de divers mélanges de LiCl et KCl (58). Nous avons ainsi adopté la formule :

$$\rho = 1,8825 - 0,5275 \cdot 10^{-3} \cdot t$$

Pour $t = 480^\circ\text{C}$, on a donc : $\rho = 1,63 \text{ g/ml}$

La masse saline est ensuite dissoute dans l'eau et l'on procède aux dosages par des méthodes classiques, dont la validité en solution concentrée de chlorure a été confirmée par des essais préalables. Nous indiquons succinctement le principe de ces méthodes.

a) Uranium - Pour des concentrations dans l'eutectique, inférieures à 10^{-2} M nous avons utilisé la colorimétrie du complexe thiocyané à $370 \text{ m } \mu$ (59).

Pour des concentrations supérieures à 10^{-2} M, nous avons choisi un dosage volumétrique par le bichromate titré, U(VI) étant préalablement réduit en U(IV) par Cr(II) (d'après (60) p. 956).

b) Vanadium - Dans tous les cas, nous avons utilisé la colorimétrie du complexe V(V)-eau oxygénée à $460 \text{ m } \mu$. V(IV) est préalablement oxydé par le persulfate en solution aqueuse alcaline.

B - REACTIONS CHIMIQUES

Le solvant employé pour effectuer ces réactions ne subit pas le traitement indiqué plus haut. Nous débarrassons l'eutectique des espèces gênantes, H_2O et ions O^{2-} , au moment même de son emploi.

1 - Mode opératoire

Dans un tube à essais en verre PYREX, on pèse 16,5 g d'eutectique (soit un volume de 10 ml à 480°C) que l'on amène à fusion dans un four "Brewer" à rayonnement dont la température est stabilisée à $\pm 5^\circ\text{C}$ près à 480°C . On observe un dégagement de vapeur d'eau puis le solvant devient limpide. On fait ensuite barboter au sein du solvant un courant de HCl sec puis un courant d'azote "R" sec qui élimine le gaz chlorhydrique dissous. On introduit ensuite des quantités pesées des produits à étudier.

Lors de l'addition d'un produit hydraté, on obtient la solution du cation correspondant en dissolvant l'oxyde qui a pu se former par un barbotage de HCl sec puis d'azote. Cette façon d'opérer n'est utilisée que dans les cas où elle n'entraîne aucune réaction parasite.

La solubilité apparente d'un oxyde peut varier considérablement avec l'état physique qui résulte de sa préparation. Aussi pour s'assurer des réactions de redissolution par exemple, avons-nous préparé les oxydes au sein de la solution : au chlorure de l'élément considéré, on ajoute des quantités connus d'ions O^{2-} par l'intermédiaire de baryte BaO.

Les gaz dégagés sont entraînés, suivant les cas, par un courant d'azote sec ou de gaz chlorhydrique dans un réfrigérant à air puis sont dissous dans une solution aqueuse contenant le réactif approprié.

Lorsque la présence d'une espèce ne peut être mise en évidence dans le bain fondu par des propriétés spécifiques (coloration, formation d'un précipité), la masse saline est refroidie brusquement, reprise en solution aqueuse où l'on procède alors à l'analyse. Ce mode opératoire n'est valable qu'à condition d'admettre que le refroidissement brutal n'altère pas l'état de la solution, c'est-à-dire que l'on a une véritable "trempe" du système. D'autre part, il faut tenir compte des réactions susceptibles de se produire lors de la dissolution dans l'eau.

2 - Produits utilisés

Ce sont des produits commerciaux courants, anhydres de préférence, et répondant aux spécifications de "pureté analytique". Les composés de l'uranium nous ont été fournis par le Commissariat à l'Energie Atomique. Le fluorure d'uranium (IV), UF_4 , a été débarrassé de fluorure d'uranyle $UO_2 F_2$ par extraction au moyen d'alcool méthylique (d'après (59) page 81), dans les conditions suivantes : 20 g de fluorure UF_4 sont placés dans un kumagawa et l'extraction est réalisée par 120 ml d'alcool méthylique jusqu'à obtention d'un liquide clair s'écoulant de la capsule.

C - DETERMINATION DE PRODUITS DE SOLUBILITE D'OXYDES

Nous décrivons ici la méthode dite de "saturation isothermique", à laquelle nous avons finalement préféré la méthode directe citée plus haut. On prépare une solution saturée de l'oxyde à étudier et après établissement de l'équilibre, on prélève par filtration une fraction de la solution que l'on soumet ensuite à l'analyse. Cette filtration peut s'effectuer dans l'appareil à traitement du solvant représenté figure 20. Les manipulations sont simplifiées par l'utilisation du montage figure 21. La filtration se produit à travers une pastille de verre fritté de porosité 3 ; on introduit le

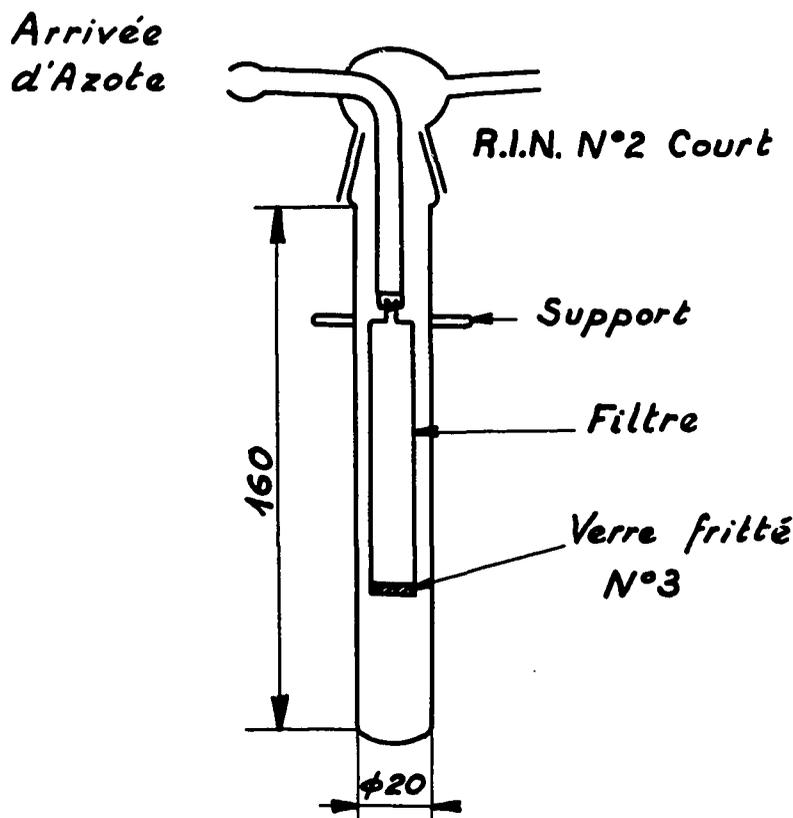


Fig. 21 - Appareil à filtration.

compartiment fritté dans la solution saturée d'oxyde et il se remplit par diffusion. Cette opération nécessite environ 30 minutes. Puis on retire le tube à prélèvements. On procède ensuite comme il a été indiqué plus haut. A titre d'exemple, nous donnons les résultats obtenus pour le trioxyde d'uranium UO_3 .

Poids de solution prélevée en g.	0,937	0,187	0,991	0,218	0,593	0,736	0,708
$10^3 UO_2^{2+} $ dans l'eutectique	6,4	5,8	4,3	4,4	4,1	5,8	4,8

Valeur moyenne : $5,1 \cdot 10^{-3}$

Ecart moyen : $0,8 \cdot 10^{-3}$

D'où $|UO_2^{2+}| = (5,1 \pm 0,8) \cdot 10^{-3}$, soit $4,46 < p_s < 4,73$

Nous avons souligné que la méthode directe, beaucoup plus simple à mettre en oeuvre, fournissait une précision du même ordre de grandeur.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) - J. O'M. BOCKRIS - Modern Aspects of Electrochemistry n° 2, chap. 3, p. 160, Butterworths, Londres 1959.
- (2) - G.E. BLOMGREN, E.R. VAN ARTSDALEN - Ann. Rev. Phys. Chem. U.S.A. 1960, 11, 273.
- (3) - H.A. LAITINEN, W.S. FERGUSON, R.A. OSTERYOUNG - J. Electrochem. Soc. 1957, 104, 516.
- (4) - C.R. BOSTON, G.P. SMITH - J. Phys. Chem. 1958, 62, 409.
- (5) - G. DELARUE - Thèse Paris Déc. 1960. Rapport C.E.A. 1961 n° 1.847.
- (6) - G. PETIT - Bull. Soc. Chim. 1956, 230.
- (7) - H.J. MULLER - Ann. Chim. 1937, 8, 143.
- (8) - E.R. VAN ARTSDALEN - J. Phys. Chim. 1956, 60, 172.
- (9) - D.M. GRUEN - J. Inorg. Nucl. Chim. 1957, 4, 74.
- (10) - J. GREENBERG, B.R. SUNDHEIM - J. Chem. Phys. 1958, 29 (5), 1029.
- (11) - D.M. GRUEN, R.L. Mc BETH - J. Inorg. Nucl. Chem. 1959, 9, 290.
- (12) - C.K. JÖRGENSEN - J. Mol. Phys. 1958, 1, 410.
- (13) - D.M. GRUEN, R.L. Mc BETH - J. Phys. Chem. 1959, 63, 393.
- (14) - B.R. SUNDHEIM, G. HARRINGTON - J. Chem. Phys. 1959, 31, (3), 700.
- (15) - G. HARRINGTON, B.R. SUNDHEIM - Ann. New-York Acad. Sc. 1960, 79, 950.
- (16) - C.R. BOSTON, G.P. SMITH - Ann. New-York Acad. Sc. 1960, 79, 930.
- (17) - D.M. GRUEN, R.L. Mc BETH, J. KOOL, W.T. CARNALL - Ann. New-York Acad. Sc. 1960, 79, 941.
- (18) - N.W. SILCOX, H.M. HAENDLER - J. Phys. Chem. 1960, 64 (3), 303.
- (19) - G.F. LOTHIAN - Absorption Spectrophotometry. Hilger and Watts. London 1958.
- (20) - F. CHAUVEAU - Thèse Paris, Juin 1959.
- (21) - H. LUX - Z. für Elektrochem. 1939, 45, 303.
- (22) - H. LUX - Z. Für Elektrochem. 1948, 52, 220.
- (23) - H. LUX - Z. für Elektrochem. 1949, 53, 41.
- (24) - H. LUX - Z. für Elektrochem. 1949, 53, 43.
- (25) - H. LUX - Z. für Elektrochem. 1949, 53, 45.
- (26) - G. CHARLOT, J. BADOZ-LAMBLING, B. TREMILLON - Les réactions électrochimiques. Masson Paris 1959.
- (27) - H.A. LAITINEN, B.B. BATHIA - J. Electrochem. Soc. 1960, 107 (8), 705.
- (28) - S.M. SELIS, G.R.B. ELIOTT, L.P. Mc GINNIS - J. Electrochem. Soc. 1959, 106, 134.
- (29) - M.V. SMIRNOV, S.F. PAL'GUEV, Y.N. KRASNOV, L.A. PYAPINA - Zhur. Priklad, Khim. 1957, 30, 1687.

- (30) - W. STEGMAIER, A. DIETZEL - *Glastech Ber.* 1940, 18, 297, 353.
- (31) - H. LUX, E. ROGLER - *Z. Anorg. Chem.* 1942, 250, 159.
- (32) - P. NIGGLI - *Z. Anorg. Chem.* 1914, 84, 229.
- (33) - P. NIGGLI - *Z. Anorg. Chem.* 1916, 98, 241.
- (34) - H. FLOOD, T. FÖRLAND - *Acta Chim. Scand.* 1947, 1, 592.
- (35) - H. FLOOD, T. FÖRLAND, B. ROALD - *Acta Chim. Scand.* 1947, 1, 790.
- (36) - F.R. DUKE, M.L. IVERSON - *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 5061.
- (37) - F.R. DUKE, S. YAMAMOTO - *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 6278.
- (38) - W.J. BURKHARD, J.D. CORBETT - *J. Am. Chem. Soc.* 1957, 79, 6362.
- (39) - H.A. LAITINEN, J.W. PANKEY - *J. Am. Chem. Soc.* 1959, 81, 1053.
- (40) - H. LAMPREY, P.F. FORSYTH - *Talanta* 1961, 7, 264.
- (41) - J.D. VAN NORMAN, R.A. OSTERYOUNG - *Anal. Chem.* 1960, 32, 398.
- (42) - H.A. LAITINEN, C.A. LIU - *J. Am. Chem. Soc.* 1958, 80, 1015.
- (43) - J. COURSIER - Thèse Paris 1953.
- (44) - Selected Constants - Oxydation Réduction Potentials Pergamon Press 1958.
- (45) - AUDRIETH, SCHMIDT - *Proc. Natl. Acad. Sci.* 1934, 20, 221.
- (46) - P. PASCAL - *Nouveau traité de Chimie Minérale.* Masson Paris 1956, 10, 461.
- (47) - J. GREENBERG, B.R. SUNDHEIM, D.M. GRUEN - *J. Chem. Phys.* 1958, 29, 461.
- (48) - P. PASCAL - *Traité de Chimie Minérale 1ère Edition* Masson Paris 1932, 2, 107.
- (49) - P. PERIO - *Bull. Soc. Chim.* 1953, 20, 840.
- (50) - D.M. GRUEN, R.A. OSTERYOUNG - *Ann. New-York Acad. Sc.* 1960, 79, 897.
- (51) - D.L. HILL, J. PERANO, R.A. OSTERYOUNG - *J. Electrochem. Soc.* 1960, 107, (8), 698.
- (52) - S.N. FLENGAS, T.R. INGRAHAM - *J. Electrochem. Soc.* 1959, 106, 714.
- (53) - S.N. FLENGAS - *Can. J. Chem.* 1961, 39, 773.
- (54) - R. GUT - *Helv. Chim. Acta* 1960, 43 (3), 830.
- (55) - J. GREENBERG, B.R. SUNDHEIM - *Rev. Sc. Instr.* 1956, 27, 703.
- (56) - J.P. YOUNG, J.C. WHITE - *Anal. Chem.* 1959, 31, 1892.
- (57) - H. LUX, NIEDERMAIER - *Z. Anorg. Chem.* 1956, 285, 248.
- (58) - E.R. VAN ARTSDALEN, I.S. YAFFEE - *J. Phys. Chem.* 1956, 59, 118.
- (59) - *Analytical Chemistry of the Manhattan Project* - Mc Graw Hill 1950, VIII - 1, 104.
- (60) - G. CHARLOT - *Les méthodes de la Chimie Analytique. Analyse Quantitative Minérale.* 4ème Edit. Masson Paris 1961.

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION	5
A - Importance des sels fondus	5
B - Comparaison entre solutions aqueuses et solution en sels fondus.....	6
C - But du travail entrepris.....	6
D - Méthodes d'étude des réactions en solution fondue.....	7
CHAPITRE I - SPECTROPHOTOMETRIE D'ABSORPTION DANS L'EUTECTIQUE LiCl- KCl FONDU	9
A - Possibilités offertes par la spectrophotométrie d'absorption	9
B - Résultats obtenus	10
C - Conclusion	17
CHAPITRE II - CLASSIFICATION DE QUELQUES OXYDES. ECHELLE DE pO^{2-}	19
A - Etude de l'échange de l'ion O^{2-}	19
B - Produits de solubilité de quelques oxydes	20
C - Echelle de pO^{2-}	21
D - Limitations de l'échelle de pO^{2-}	23
CHAPITRE III - PROPRIETES CHIMIQUES DE QUELQUES COMPOSES DU VANADIUM	25
A - Espèces en solution dans l'eutectique.....	25
B - Constantes de quelques complexes Vanadium- O^{2-}	31
C - Réactions d'oxydo-réduction	33
D - Systèmes oxydo-réducteurs V(IV)/V(V)	34
E - Variation des propriétés oxydo-réductrices avec pO^{2-}	36
F - Note sur les propriétés de $NH_4 Cl$	39
G - Conclusion	40
CHAPITRE IV - PROPRIETES DES COMPOSES OXYGENES DU SOUFRE	41
A - Description des propriétés chimiques	41
B - Interprétation à l'aide du diagramme (E_o'' , pO^{2-})	46
C - Echange d'une particule autre que O^{2-}	48
CHAPITRE V - PROPRIETES CHIMIQUES DE QUELQUES COMPOSES DE L'URANIUM	51
A - Nature des espèces en solution	51
B - Echange de la particule O^{2-}	53
C - Réactions d'oxydo-réduction	54
D - Note sur la dissolution des oxydes	58
CHAPITRE VI - REACTIONS ENTRE COMPOSES DE L'URANIUM ET DU SOUFRE ...	61
A - Faits expérimentaux observés	61
B - Interprétation à l'aide des diagrammes (E_o'' , pO^{2-})	62
C - Autres réactions des composés du soufre	63

FIN