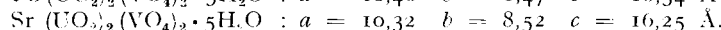
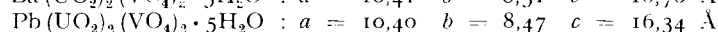
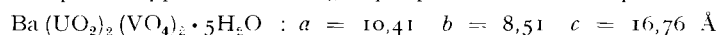


## Étude cristallographique et comportement thermique des uranyl-vanadates de Ba, Pb, Sr, Mn, Co et Ni <sup>(1)</sup>

PAR FABIEN CÉSBRON,

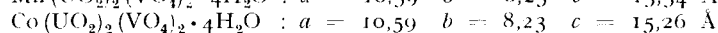
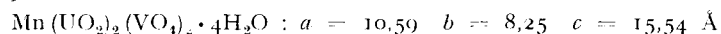
Laboratoire de minéralogie-cristallographie, associé au C. N. R. S., Faculté des sciences, Paris.

**Résumé.** — La synthèse des composés de formule  $M(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$  avec  $M = Ba, Pb, Sr$  a été réalisée en tubes scellés à 180° C. Les cristaux sont orthorhombiques et appartiennent au groupe spatial *Pcan*. Leurs paramètres sont :



Les courbes d'analyse thermique différentielle montrent des pics endothermiques correspondant successivement à la déshydratation, à la fusion du produit anhydre puis à un départ d'oxygène.

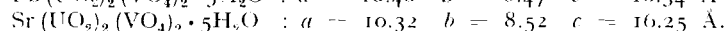
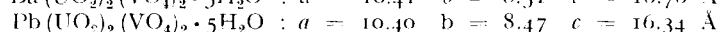
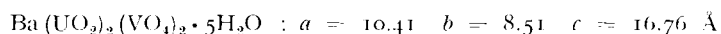
Les composés  $M(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$  avec  $M = Mn, Co$  et  $Ni$  appartiennent au groupe spatial *Pnam*.



Leur déshydratation isotherme (20° C) en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau et leur comportement thermique ont été étudiés.

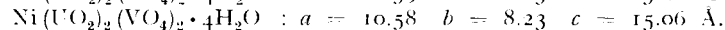
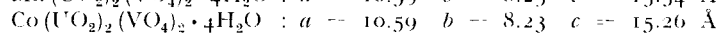
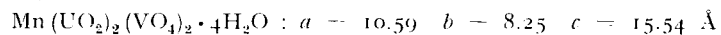
**Abstract.** — The synthesis of compounds of formula  $M(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$  with  $M = Ba, Pb, Sr$  has been achieved in sealed tube at 180° C.

The crystals are orthorhombic and crystallise in the space group *Pcan*. Their parameters are :



The DTA curves show endothermic peaks corresponding respectively to dehydration, melting of anhydrous product and then to the loss of oxygen.

The compounds  $M(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$  with  $M = Mn, Co, Ni$  crystallise in the space group *Pnam*



The isothermal dehydration at 20° C as a function of the partial pressure of water vapour and their thermal behaviour have been studied.

### INTRODUCTION.

Les uranyl-vanadates naturels actuellement connus sont la carnotite  $K_2(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 3H_2O$ ,

la sengiérte  $Cu_2(UO_2)_2(VO_4)_2(OH)_2 \cdot 6H_2O$ , la vanuralite  $Al(UO_2)_2(VO_4)_2(OH) \cdot 11H_2O$  qui sont monocliniques, la méta-vanuralite  $Al(UO_2)_2(VO_4)_2(OH) \cdot 8H_2O$  triclinique et enfin la tyuya-

(1) Cet article fait partie d'une thèse de doctorat d'État ès sciences physiques, enregistrée au C. N. R. S. sous le

n° A. O. 4465, et soutenue devant la Faculté des sciences de Paris, le 15 juin 1970.

munitite  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ , la méta-tyuyamunitite  $\text{Ca}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{-}3\text{H}_2\text{O}$ , la francevillite  $\text{Ba}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  et la curienite  $\text{Pb}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  qui sont orthorhombiques.

La vanuralite et la méta-vanuralite mise à part, tous ces minéraux ont été obtenus par synthèse.

Les trois derniers des vanadates précédemment cités ont des paramètres très voisins mais des groupes de symétrie différents : *Pcan* pour la francevillite et la curienite (F. Cesbron et N.

de celle de la francevillite. Effectivement, les cristaux obtenus, de formule  $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , sont isostructuraux de la francevillite et de la curienite. Les paramètres de ces composés sont donnés dans le tableau I : si les valeurs de *a* et *b* varient peu, le paramètre *c* augmente très nettement en fonction du rayon ionique. Le tableau II donne seulement le dépouillement du diagramme de poudre de l'uranyl-vanadate de strontium, les autres ayant été publiés précédemment (F. Cesbron et N. Morin, 1968).

TABLEAU I. — Propriétés cristallographiques des composés synthétiques de formule

$\text{M}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  avec  $\text{M} = \text{Ba}, \text{Pb}, \text{Sr}$ .

M	$r_{\text{M}^{2+}}$	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	VOLUME	Z	GRUPE SPATIAL
Ba.....	1,43 Å	10,41 Å	8,51 Å	10,76 Å	1 485 Å <sup>3</sup>	4	<i>Pcan</i>
Pb.....	1,32	10,40	8,47	10,34	1 436	4	<i>Pcan</i>
Sr.....	1,27	10,32	8,52	10,25	1 429	4	<i>Pcan</i>

Morin, 1968) et *Pnam* (ou *Pnaz*) pour la méta-tyuyamunitite (G. Donnay et J. D. M. Donnay, 1954). Les rayons ioniques du baryum (1,43 Å) et du plomb (1,32 Å) diffèrent notablement de celui du calcium (1,06 Å), nous avons donc tenté la synthèse d'uranyl-vanadates de métaux bivalents, le rayon ionique des cations étant compris entre ceux du plomb et du calcium d'une part, et inférieur à celui du calcium d'autre part.

La méthode a été la même que celle utilisée pour la synthèse de la curienite et de la francevillite (F. Cesbron et N. Morin, 1968) : action d'une solution aqueuse de nitrate d'uranyle et de nitrate du cation choisi sur de l'anhydride vanadique ou du métavanadate de sodium, en tube scellé et à la température de 180° C. Les précipités, généralement bien cristallisés, ont été étudiés à l'aide des rayons X ainsi que par les méthodes d'analyse thermique. Nous avons également obtenu l'uranyl-vanadate de fer ferreux par action d'une solution de sulfate d'uranyle et de sulfate ferreux sur du métavanadate de sodium mais le précipité obtenu était très mal cristallisé.

#### COMPOSÉS DU GROUPE DE LA FRANCEVILLITE.

##### a) Propriétés cristallographiques.

Le strontium ayant un rayon ionique égal à 1,27 Å, on pouvait prévoir une structure du type

##### b) Comportement thermique.

La courbe d'analyse thermique différentielle de l'uranyl-vanadate de strontium (fig. 1 c) est comparée avec celles des deux autres composés synthétiques (fig. 1 a et 1 b). Ces courbes présentent des pics endothermiques correspondant successivement à la déshydratation, à la fusion du composé anhydre et finalement à un départ d'oxygène conformément à la réaction  $3\text{UO}_3 \rightarrow \text{U}_3\text{O}_8 + 1/2\text{O}_2$ .

Les analyses thermogravimétriques, réalisées à l'aide d'une électrobalance CAHN RG et avec une vitesse de chauffe malheureusement différente (100° C/h) de celle employée précédemment (600° C/h), sont reproduites sur la figure 2.

— uranyl-vanadate de baryum (fig. 2 a) : les deux départs d'eau principaux (de 20 à 90° C et de 90° C à 120° C) correspondent aux deux pics endothermiques à 112 et 156° C ; le troisième (de 120 à 340° C) pourrait être attribué au point d'inflexion (176° C), très peu marqué, de la courbe correspondante ;

— uranyl-vanadate de plomb (fig. 2 b) : la distinction entre les deux premiers départs d'eau (de 20 à 80° C et de 80 à 100° C) est moins nette mais encore nettement visible sur la courbe d'analyse thermique différentielle ;

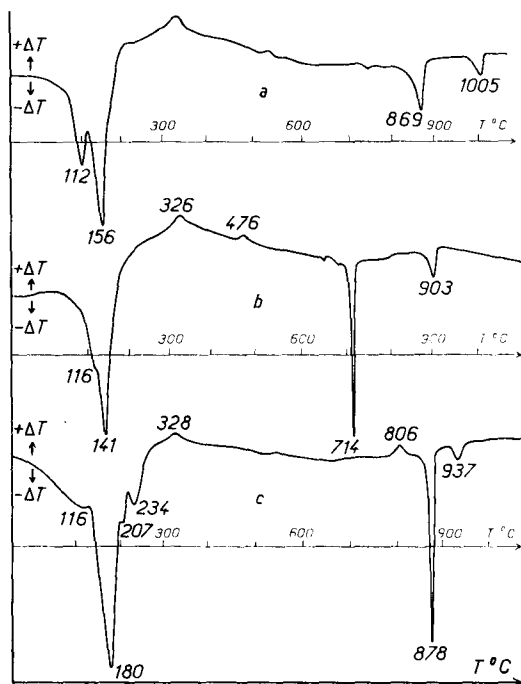
— uranyl-vanadate de strontium (fig. 2 c) : les quatre départs successifs observés (de 20 à 100 100° C, de 100 à 130° C, de 130 à 185° C et enfin

TABLEAU II.

Diagramme de poudre de  $\text{Sr}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

$d_{obs.}$	I	$h k l$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	I	$h k l$	$d_{calc.}$
8,14	FFF	0 0 2	8,12	2,560	f	4 0 0	2,580
6,59	ff	1 1 0	6,57			2 2 4	2,554
6,08	ff	1 1 1	6,09	2,515	f	3 1 4	2,509
5,17	f	2 0 0	5,16	2,281	fff	0 2 6	2,286
5,12	f	1 1 2	5,11			3 1 5	2,277
4,355	ff	2 0 2	4,356	2,237	fff	3 2 4	2,235
4,253	FF	0 2 0	4,260			1 2 6	2,232
		2 1 1	4,259	2,195	ff	3 3 0	2,190
4,185	fff	1 1 3	4,179			1 1 7	2,189
4,064	mf	0 0 4	4,062	2,122	mf	2 3 4	2,122
3,830	ff	1 2 1	3,827			2 0 7	2,117
3,775	mf	0 2 2	3,773	2,097	fff	1 3 5	2,094
3,292	FF	2 2 0	3,285	2,070	mf	1 4 1	2,069
3,200	FF	2 2 1	3,220			3 2 5	2,066
		2 0 4	3,192			3 1 6	2,065
		3 1 0	3,190	2,037	fff	4 2 3	2,044
3,052	F	2 2 2	3,046			0 0 8	2,031
2,980	FFF	2 1 4	2,989	2,011	ff	3 3 3	2,030
		3 1 2	2,969			1 4 2	2,020
2,945	mf	0 2 4	2,940	1,975	f	5 1 0	2,006
2,745	f	2 0 5	2,750			2 3 5	1,976
		3 1 3	2,748	1,953	mf	4 1 5	1,966
2,714	ff	0 0 6	2,708			5 1 2	1,948
2,599	f	1 3 2	2,595			1 4 3	1,947

Méthode Seeman-Bohlin par transmission, chambre de 180 mm de circonférence, double monochromateur, radiation  $K\alpha$  du cuivre.



de 185 à 300° C) peuvent être attribués aux quatre pics endothermiques de la courbe d'analyse thermique différentielle correspondante. Bien qu'aucun palier ne soit obtenu, ces départs représentent la perte successive de 1,6, 2, 1 et enfin la dernière molécule d'eau. En effet, si les deux premiers vanadates ont une teneur en eau bien établie ( $5\text{H}_2\text{O}$ ) et ne possèdent pas de phase plus hydratée, il semble que l'uranyl-vanadate de strontium puisse avoir une teneur en eau plus importante lorsque le degré d'humidité relative de l'atmosphère est élevé :  $5,6\text{H}_2\text{O}$  dans le cas de la figure 2 c.

Tous ces composés se réhydratent entièrement après un chauffage poussé jusqu'à 400-450° C ; il est également possible de les déshydrater en majeure partie et à la température ambiante en les maintenant sur de l'anhydride phosphorique : dans ces conditions la francevillite naturelle perd

FIG. 1. — Courbes d'analyse thermique différentielle :

- a) uranyl-vanadate de baryum (francevillite)
- b) — — — plomb (curiënite)
- c) — — — strontium.

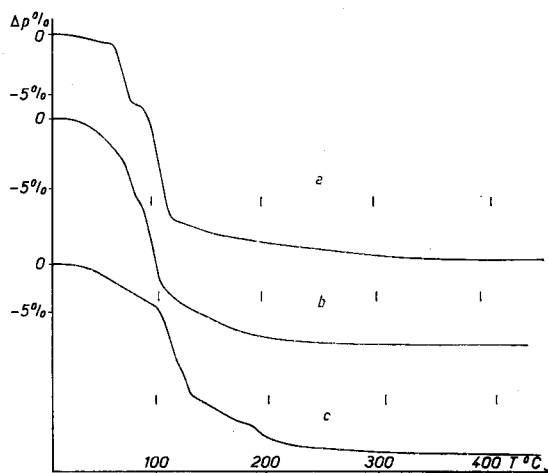


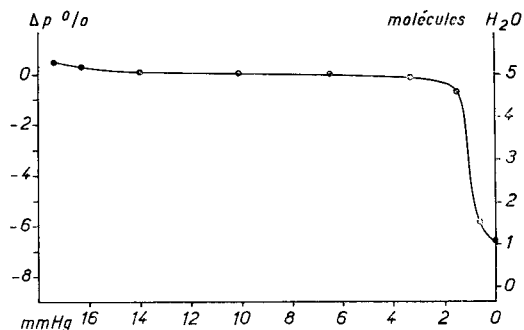
FIG. 2 — Courbes d'analyse thermogravimétrique :

- a) uranyl-vanadate de baryum (francevillite)  
 b) — — — plomb (curiënite)  
 c) — — — strontium.

7,8 % sur un total de 8,85 % en  $H_2O$ . Là aussi la réhydratation est complète au bout de quelques heures.

La figure 3 montre la courbe de déshydratation isotherme ( $20^\circ C$ ) de la curiënite en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau. N'ayant pas de balance de Mac Bain à notre disposition, la curiënite (250 mg) a été placée dans une boîte à tarer, pouvant être fermée hermétiquement, introduite dans un tube au fond duquel se trouve une solution aqueuse d'acide sulfurique de densité connue. Lorsque l'équilibre est atteint, une pesée de la boîte à tarer indique la déshydratation du produit en fonction de la densité de la solution choisie et donc de la tension de vapeur

compris entre 15 et 3 mm<sub>Hg</sub>, ce qui correspond à une atmosphère ayant un degré d'humidité relative compris entre 86 et 17 %.


 FIG. 3. — Déshydratation isotherme ( $20^\circ C$ ) de la curiënite en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau.

#### COMPOSÉS DU GROUPE DE LA MÉTA-TYUYAMUNITE.

##### a) Propriétés cristallographiques.

Les uranyl-vanadates de manganèse ( $r^{2+} = 0,91 \text{ \AA}$ ), de cobalt ( $0,82 \text{ \AA}$ ) et de nickel ( $0,78 \text{ \AA}$ ) ont donné des cristaux morphologiquement semblables à ceux des composés précédents : losanges aplatis suivant  $(001)$  (clivage parfait) et limités par la forme  $\{110\}$ . La couleur est orangée pour les composés de Mn et de Co et jaune très légèrement verdâtre pour celui de Ni. Des études à l'aide d'une chambre de Weissenberg ont montré que le groupe spatial était  $Pnam$ , donc le même que celui de la méta-tyuyamunite ( $a = 10,63$ ,  $b = 8,36$  et  $c = 16,96 \text{ \AA}$ ; Donnay et Donnay, 1954).

TABLEAU III.

#### Propriétés cristallographiques des composés synthétiques de formule

$M(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$  avec  $M = Mn, Co, Ni$ .

M	$r_{M^{2+}}$	$a$	$b$	$c$	VOLUME	Z	GROUPE SPATIAL
Mn.....	0,91 Å	10,59 Å	8,25 Å	15,54 Å	1 358 Å	4	$Pnam$
Co.....	0,82	10,59	8,23	15,26	1 330	4	$Pnam$
Ni.....	0,78	10,58	8,23	15,06	1 311	4	$Pnam$

d'eau correspondante. Cette courbe montre que la composition  $Pb(UO_2)_2(VO_4)_2 \cdot 5H_2O$  est obtenue dans un domaine de pression de vapeur

Le tableau III ressemble les valeurs des paramètres de ces trois uranyl-vanadates ; le dépouillement des diagrammes de poudre est donné

TABLEAU IV.

Diagramme de poudre de  $Mn(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .

$d_{obs.}$	I	$h k l$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	I	$h k l$	$d_{calc.}$
7,77	FFF	0 0 2	7,76	2,414	fff	1 2 5	2,416
6,52	F	1 1 0	6,51			2 3 1	2,411
6,01	ff	1 1 1	6,00	2,400	fff	1 1 6	2,405
5,30	F	2 0 0	5,29			4 1 2	2,398
4,995	f	1 1 2	4,988	2,359	fff	4 0 4	2,357
4,460	ff	2 1 0	4,456	2,324	fff	2 3 2	2,328
4,376	f	2 0 2	4,375			2 0 6	2,325
4,286	ff	2 1 1	4,283	2,195	ff	1 3 4	2,195
4,132	FF	0 2 0	4,125			0 2 6	2,193
4,046	fff	1 1 3	4,051	2,172	f	3 3 0	2,169
3,880	F	0 0 4	3,883	2,144	fff	3 3 1	2,149
3,732	fff	1 2 1	3,731			1 2 6	2,147
3,646	F	0 2 2	3,643			4 2 2	2,142
3,446	fff	1 2 2	3,445	2,092	f	1 1 7	2,099
3,375	fff	2 1 3	3,377			3 3 2	2,089
3,330	ff	1 1 4	3,334	2,064	fff	2 3 4	2,066
3,251	FFF	2 2 0	3,254			0 4 0	2,063
3,129	ff	2 0 4	3,131	2,053	f	0 3 5	2,059
3,090	fff	1 2 3	3,086			5 1 0	2,052
2,999	FFF	2 2 2	3,001			4 2 3	2,047
		3 1 2	2,994	2,024	ff	2 2 6	2,026
2,828	mf	0 2 4	2,827			3 1 6	2,024
2,607	mf	3 2 0	2,682			1 3 5	2,021
		1 3 0	2,662	1,997	fff	3 3 3	2,001
2,590	ff	0 0 6	2,588			0 4 2	1,993
2,492	mf	2 2 4	2,494	1,985	fff	2 1 7	1,986
		3 1 4	2,490			5 1 2	1,983
		4 1 1	2,488	1,963	fff	1 4 2	1,959

TABLEAU V.

Diagramme de poudre de  $Co(VO_4)_2 \cdot 4H_2O$ .

$d_{obs.}$	I	$h k l$	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	I	$h k l$	$d_{calc.}$
7,65	FFF	0 0 2	7,63	2,478	mf	2 2 4	2,474
6,51	F	1 1 0	6,50			3 1 4	2,471
6,00	fff	1 1 1	5,98	2,177	mf	1 3 4	2,180
5,31	F	2 0 0	5,30			4 0 4	2,175
4,960	f	1 1 2	4,947	2,087	mf	3 3 2	2,084
4,450	fff	2 1 0	4,453	2,054	mf	0 4 0	2,058
4,352	ff	2 0 2	4,350			2 3 4	2,053
4,119	FF	0 2 0	4,115			5 1 0	2,051
4,015	fff	1 1 3	4,006	2,006	f	2 2 6	2,003
3,825	F	1 2 0	3,836			1 3 5	2,003
		0 0 4	3,815			1 4 1	2,002
3,628	F	0 2 2	3,622			3 1 6	2,002
3,295	fff	1 1 4	3,290	1,982	mf	5 1 2	1,981
3,247	FFF	2 2 0	3,249	1,954	fff	2 1 7	1,958
		3 1 0	3,244			1 4 2	1,953
3,099	ff	2 0 4	3,095	1,920	ff	4 2 4	1,923
2,991	FFF	2 2 2	2,989			2 4 0	1,918
		3 1 2	2,986	1,886	f	4 3 1	1,890
2,804	mf	0 2 4	2,798			3 3 4	1,884
2,663	mf	1 3 0	2,656			5 2 0	1,883
2,550	ff	0 0 6	2,543	1,862	ff	2 4 2	1,860
2,513	ff	2 1 5	2,518				
		1 3 2	2,508				

dans les tableaux IV, V et VI. L'uranyl-vanadate de fer ferreux ( $r^{2+} = 0,83 \text{ \AA}$ ) a donné un diagramme de poudre identique à celui de l'uranyl-vanadate de cobalt.

4 *b* et 4 *c* indique que dans une atmosphère saturée, cette teneur augmente d'autant plus que le rayon ionique du cation se rapproche de celui du calcium, l'uranyl-vanadate correspondant,

TABLEAU VI.

Diagramme de poudre de  $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

$d_{obs.}$	I	<i>h k l</i>	$d_{calc.}$	$d_{obs.}$	I	<i>h k l</i>	$d_{calc.}$
7,56	FFF	0 0 2	7,53	2,410	fff	0 3 3	2,407
6,50	F	1 1 0	6,50			2 3 1	2,404
5,98	ff	1 1 1	5,97	2,349	fff	1 3 3	2,347
5,30	F	2 0 0	5,29			1 1 6	2,341
5,00	fff	2 0 1	4,991	2,169	mf	1 3 4	2,170
4,930	f	1 1 2	4,919			3 3 0	2,165
4,462	fff	2 1 0	4,450			4 0 4	2,164
4,348	f	2 0 2	4,329	2,150	ff	0 2 6	2,143
4,304	fff	0 1 3	4,285			3 3 1	2,143
4,125	FF	0 2 0	4,115	2,138	fff	4 2 2	2,134
3,984	ff	1 1 3	3,972	2,084	mf	0 1 7	2,082
3,843	fff	1 2 0	3,835			3 3 2	2,081
		2 1 2	3,831	2,053	mf	0 4 0	2,057
3,780	ml'	0 0 4	3,765			5 1 0	2,049
3,720	fff	1 2 1	3,717			2 3 4	2,045
3,620	F	2 0 3	3,641	1,990	mf	2 0 7	1,993
		0 2 2	3,611			1 3 5	1,992
3,422	fff	1 2 2	3,417			4 0 5	1,988
3,252	FFF	1 1 4	3,257			3 3 3	1,988
		2 2 0	3,248	1,953	f	1 4 2	1,951
3,082	f	2 0 4	3,067	1,919	f	2 4 0	1,918
3,056	fff	1 2 3	3,048			4 2 4	1,916
2,988	FFF	2 2 2	2,982	1,888	fff	4 3 1	1,889
2,787	mf	0 2 4	2,778	1,880	mf	0 0 8	1,883
2,660	mf	1 3 0	2,656			5 2 0	1,882
2,520	fff	3 2 2	2,523	1,859	f	2 4 2	1,858
		4 1 0	2,518	1,850	fff	4 3 2	1,846
2,512	ff	0 0 6	2,510	1,826	fff	5 2 2	1,826
		1 3 2	2,504			1 3 6	1,824
						4 0 6	1,821

## b) Composition chimique.

L'analyse chimique de l'uranyl-vanadate de nickel a fourni les résultats suivants (analyste : H. Vachey) :  $\text{V}_2\text{O}_5 = 20,83 \%$  ;  $\text{UO}_3 = 63,40 \%$  ;  $\text{NiO} = 17,70 \%$  ;  $\text{H}_2\text{O} = 7,79 \%$  ; total =  $99,72 \%$ . ce qui conduit à la formule  $\text{NiO} \cdot 2\text{UO}_3 \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  soit  $\text{Ni}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .

## c) Comportement thermique.

L'étude de la teneur en eau à  $20^\circ \text{C}$  en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau (fig. 4 a,

la méta-tyuyamunite, ayant une phase plus hydratée avec  $8\text{H}_2\text{O}$  : la tyuyamunite.

Ceci est particulièrement net pour l'uranyl-vanadate de manganèse qui, pour une pression égale à  $17,4 \text{ mm Hg}$ , contient  $5,5\text{H}_2\text{O}$ , la composition  $\text{Mn}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  n'étant obtenue qu'à partir de  $6 \text{ mm}$ . L'appareillage, très simple, utilisé ne nous permettant pas d'obtenir des pressions de vapeur plus élevées, il ne nous a pas été possible d'atteindre la phase la plus hydratée de cet uranyl-vanadate. En ce qui concerne les composés à Co et Ni, la composition avec  $4\text{H}_2\text{O}$  est obtenue à partir de  $12 \text{ mm Hg}$ .

Les courbes d'analyse thermogravimétrique

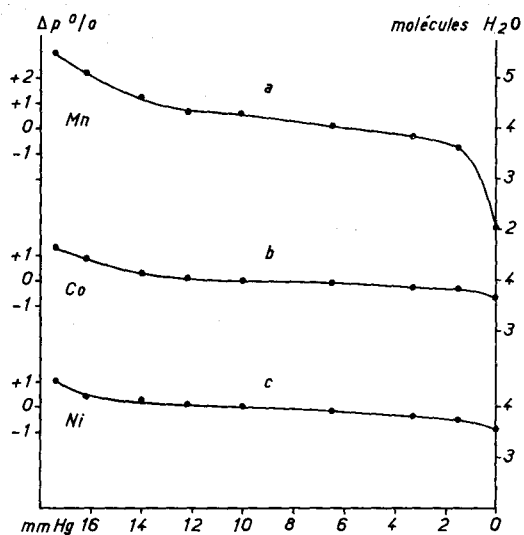


Fig. 4. — Courbes de déshydratation isotherme (20° C) en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau :

- a) uranyl-vanadate de manganèse  
 b) — — cobalt  
 c) — — nickel.

de ces composés, réalisées sans précautions spéciales, sont données sur la figure 5. L'eau en excédent par rapport à la composition avec  $4\text{H}_2\text{O}$  part évidemment à basse température :

— Uranyl-vanadate de manganèse (fig. 5 a) : les compositions  $\text{Mn}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et enfin  $\text{Mn}(\text{UO}_2)_2(\text{VO}_4)_2$  sont obtenues successivement aux points A, B, C et D de la courbe de la figure 5 a.

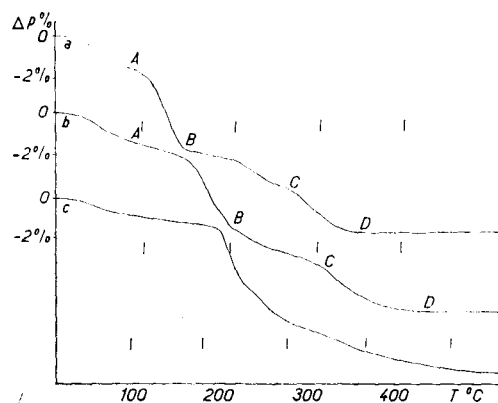


Fig. 5. — Courbes d'analyse thermogravimétrique :

- a) uranyl-vanadate de manganèse  
 b) — — cobalt  
 c) — — nickel.

— Uranyl-vanadate de cobalt (fig. 5 b) : des compositions avec le même nombre de molécules d'eau sont obtenues aux points A, B, C et D de la courbe de la figure 5 b.

— Uranyl-vanadate de nickel (fig. 5 c) : il n'est plus possible de distinguer les différents départs comme dans les cas précédents.

Comme les autres, ces trois composés se réhydratent entièrement après déshydratation.

Les courbes d'analyse thermique différentielle sont données sur la figure 6 :

— Uranyl-vanadate de manganèse (fig. 6 a) : le premier pic endothermique à 74° C correspond à la perte à basse température déjà observée ; les trois suivants respectivement à 181, 243 et 342° C correspondent au départ de deux, une et enfin de la dernière molécule d'eau. Ici, le départ d'oxygène (pic endothermique irréversible à 785° C) précède la fusion du composé déshydraté (pic endothermique réversible à 850° C).

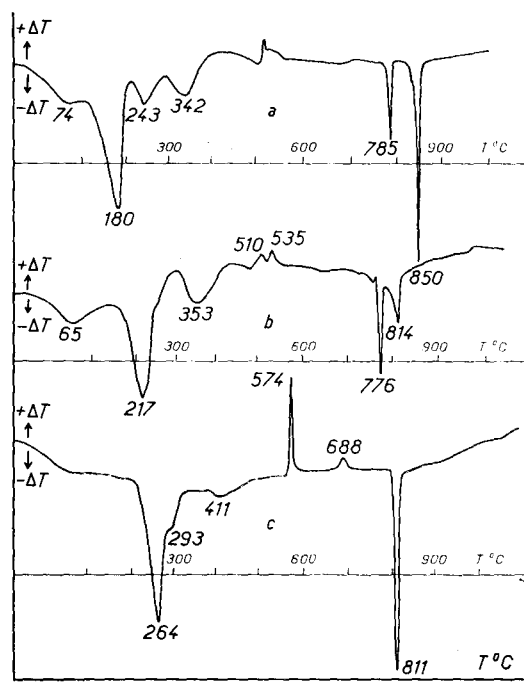


Fig. 6. — Courbes d'analyse thermique différentielle,

- a) uranyl-vanadate de manganèse  
 b) — — cobalt  
 c) — — nickel.

— Uranyl-vanadate de cobalt (fig. 6 b) : on note toujours le départ à basse température (65° C) dû à l'eau en excédent. Le départ de la troisième molécule d'eau (point d'inflexion vers

252° C), de même que sur la courbe thermogravimétrique correspondante, est beaucoup moins marqué. Le départ d'oxygène (814° C) a lieu après la fusion (776° C) comme pour les composés du groupe de la francevillite.

— Uranyl-vanadate de nickel (fig. 6 c) : on remarque un pic exothermique à 574° C, beaucoup plus important que dans les cas précédents, dû très vraisemblablement à la recristallisation rapide du composé anhydre. La fusion a lieu en même temps que le départ d'oxygène (pic endothermique important à 811° C) ; sous l'atmosphère d'azote, la fusion n'a plus lieu et le départ d'oxygène s'observe vers 771° C.

## OCCURENCES.

Si, parmi ces composés synthétiques, seules la francevillite et la curiënite sont connues actuellement dans la nature, il est cependant possible que d'autres soient découverts un jour. Ainsi, pour le cobalt, on connaît déjà l'uranyl-arséniate correspondant : la méta-kirchheimerite ; pour le fer les uranyl-arséniates et les uranyl-phosphates correspondants : la méta-kahlérite et la metabassétite. Enfin Breithaupt (1865) aurait observé un uranyl-phosphate de manganèse dans lequel un peu de phosphore serait remplacé par du vanadium : la fritzscheite.

*Manuscrit reçu le 23 février 1970.*

## BIBLIOGRAPHIE

- BREITHAUPT (1865). — *B. H. Zeitung*, Leipzig, 24, 302.  
CESBRON, F. et MORIN, N. (1968). — *Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr.*, 91, 453-459.  
DONNAY, G. et DONNAY, J. D. M. (1954). — *U. S. Geol. Surv.*, TE1, 507.