

BREVET D'INVENTION.

359

Gr. 14. — Cl. 1.

N° 828.334

Procédé de fabrication d'oxyde de thorium possédant des propriétés réactionnelles particulièrement bonnes, et de supports pour matières de contact, à partir de sels complexes d'oxalate de thorium.

Société dite : CHEMISCHE FABRIK VON HEYDEN Aktiengesellschaft résidant en Allemagne.

Demandé le 27 octobre 1937, à 13^h 2^m, à Paris.

Délivré le 7 février 1938. — Publié le 16 mai 1938.

(Demande de brevet déposée en Allemagne le 29 octobre 1936. — Déclaration du déposant.)

Dans la décomposition thermique d'oxalate pur de thorium et — comme il sera montré ci-après, de sels complexes contenant de l'oxalate de thorium — en oxyde de thorium, on obtient, suivant les conditions opératoires, différents oxydes :

1° A une température de décomposition supérieure à 700°, on obtient de l'oxyde « calciné à mort », qui ne peut pas être peptisé par un acide dilué et qui, par chauffage, ne se dissout pas avec dispersion d'ions dans de l'acide chlorhydrique ou nitrique concentré (voir Kohlschütter et Frey, Zeitschrift für Elektrochemie, 22, 147) ;

2° A une température de décomposition comprise entre 700 et 500° C. environ, on obtient de l'oxyde se laissant très bien peptiser dans des acides dilués, ne se dissolvant pas avec dispersion d'ions dans de l'acide chlorhydrique ou nitrique concentré ; cet oxyde ne présente pas de luminescence ; le Röntgenogramme d'après Debye et Scherrer donne des lignes d'interférence nettes, c'est-à-dire que le réseau cristallin est très régulier (Kohlschütter et Frey, *loc. cit.*, p. 147) ;

3° Pour une température de décomposition comprise entre 500 et 285° C. et une température plus basse, les propriétés de peptisation diminuent à mesure que la

température s'abaisse, par contre la solubilité avec dispersion d'ions augmente, le pouvoir luminescent s'accroît. Le Röntgenogramme d'après Debye et Scherrer donne des lignes d'interférence tout à fait floues, qui ne sont que difficilement perceptibles. Le réseau cristallin est à peine formé, c'est-à-dire que l'oxyde possède de bonnes propriétés réactionnelles physiques et chimiques. De l'oxyde obtenu par décomposition à 255° C. ne se laisse plus peptiser ; si l'on observe certaines conditions de durée, il possède une excellente solubilité avec dispersions d'ions.

Si l'on veut obtenir l'oxyde mentionné en 3°, il faut, comme expliqué dans le brevet allemand 633.996 du 23 décembre 1932, observer, en outre de la température de chauffage, encore la durée de chauffage.

On doit en effet, pour une température aussi basse que possible, chauffer jusqu'à ce que la décomposition complète ait eu lieu. A un moment déterminé, le réseau cristallin de l'oxalate de thorium est alors détruit ; mais le réseau cristallin de l'oxyde de thorium n'est soit encore pas du tout formé régulièrement ou ne l'est encore qu'imparfaitement. A cet instant, l'état physique de l'oxyde de thorium est particulièrement

instable et par suite l'oxyde possède des propriétés réactionnelles particulièrement bonnes. Si l'on continue à chauffer, le réseau cristallin devient plus régulier, l'état physique de l'oxyde devient plus stable; l'oxyde perd ses propriétés réactionnelles élevées.

L'accroissement de la température augmente aussi bien la vitesse de la réaction de décomposition que la formation d'un réseau cristallin régulier; l'oxyde « vieillit ». L'état instable et par suite possédant des propriétés réactionnelles particulièrement bonnes de l'oxyde de thorium, comme mentionné plus haut, est alors plus rapidement atteint, mais est également parcouru plus rapidement, de sorte qu'avec un accroissement de température, il devient toujours plus difficile d'interrompre l'opération de décomposition, de telle manière qu'on obtienne un oxyde avec de bonnes propriétés réactionnelles.

On peut, comme il a été montré dans le brevet allemand 633.996 mentionné ci-dessus, définir la progression de la réaction de décomposition et l'obtention du réseau cristallin particulièrement instable par le fait qu'on cherche à atteindre la solubilité de l'oxyde, avec dispersion d'ions dans de l'acide chlorhydrique ou nitrique concentré. Un oxyde, obtenu par un chauffage de 26 heures à 285° C., se dissout, par cuisson, en 10-15 minutes environ, complètement dans une quantité 3 à 4 fois plus grande d'acide nitrique (D = 1,4) en nitrate de thorium. Si l'on chauffe l'oxalate pendant un temps trop court, la dissolution exige un temps plus long, car l'oxalate n'est pas encore décomposé à un degré suffisant. Si l'on chauffe à des températures plus élevées, l'oxalate est décomposé plus rapidement. Mais le vieillissement est également accru. On doit, à température élevée, réduire autant que possible la durée de chauffage, pour ne pas obtenir, par vieillissement, un état insoluble de l'oxyde.

Dans la zone de températures de 280-450° C. environ, on peut déterminer la durée de chauffage d'après les principes expliqués ci-dessus, de manière à obtenir un oxyde de thorium instable, qui possède des propriétés réactionnelles particulière-

ment bonnes. Suivant le genre et le traitement préalable de l'oxalate de thorium chauffé, la formation de l'oxyde avec de bonnes propriétés réactionnelles sera modifiée en ce qui concerne la température et la durée.

Dans la zone de températures d'environ 300° C., les phénomènes se manifestent de façon particulièrement nette et il est le plus facile d'obtenir un oxyde avec de bonnes propriétés réactionnelles.

La décomposition de l'oxalate de thorium se différencie, à ces basses températures, de la réaction à 450° C. environ, également par le fait qu'aux températures plus basses, à aucun moment de la décomposition, il ne se forme du carbone (voir Kohlschütter et Frey, *loc. cit.*, p. 147 « Fortschritte auf dem Gebiet der Röntgenstrahlen », 37, p. 22).

Dans la gamme de températures de 450-500° C., il se produit un chevauchement des phénomènes spécifiés en 2 et 3. C'est seulement en dessous de 450° C. qu'on réussit à obtenir des oxydes qui se dissolvent rapidement et complètement dans de l'acide nitrique concentré.

Il a été constaté que ce qui a été dit pour l'oxalate de thorium s'applique également aux sels complexes qui contiennent de l'oxalate de thorium. Il est connu que l'oxalate de thorium est soluble, en formant des sels complexes, par exemple dans des solutions d'oxalate d'ammonium, de carbonate de sodium ou de carbonate d'ammonium. Si l'on concentre avec précaution ces solutions, on obtient les sels complexes correspondants.

Dans ces sels complexes d'oxalate de thorium, on a constaté, en observant le mode opératoire mentionné plus haut, également de l'oxyde de thorium avec réseau cristallin instable, c'est-à-dire avec des propriétés réactionnelles particulièrement bonnes. Ceci a également pu être démontré par la solubilité dans les acides.

Exemple 1. — On chauffe de l'oxalate de thorium et d'ammonium à 285° C. Le tableau I ci-après indique la relation entre la durée de chauffage et la durée de dissolution. Des échantillons ont été soumis à la cuisson avec une quantité en poids quatre fois plus forte d'acide nitrique (D = 1,4).

avec les différentes durées de chauffage.

TABLEAU I.

DURÉE DE CHAUFFAGE.	DURÉE DE DISSOLUTION DANS UNE QUANTITÉ 4 FOIS PLUS FORTE d'acide nitrique (D = 1,4).
16 heures	pas encore dissous après 2 heures.
18 —	— — — — — 1 heure.
19 —	— — — — — 1 heure.
20 —	dissous en partie après 24 minutes.
21 —	— — — — — 22 minutes.
22 —	dissous complètement après 18 minutes.
23 —	— — — — — 16 minutes.
24 —	— — — — — 14 minutes (oxyde le plus instable).
25 —	dissous complètement après 21 minutes (commencement de vieillissement).

5 *Exemple 2.* — On dissout de l'oxalate de thorium dans une solution de carbonate d'ammonium, on filtre, on évapore la solution et on chauffe le résidu solide à 285° C.

TABLEAU II.

DURÉE DE CHAUFFAGE.	DURÉE DE DISSOLUTION DANS UNE QUANTITÉ 4 FOIS PLUS FORTE d'acide nitrique (D = 1,4).
21 heures	dissous complètement après 95 minutes
22 —	— — — — — 75 —
23 1/2 —	— — — — — 60 —
24 1/2 —	— — — — — 50 —
25 1/2 —	— — — — — 42 —
26 1/2 —	— — — — — 36 — (oxyde le plus instable).
27 1/2 —	dissous complètement après 50 — (commencement de vieillissement).

10 *Exemple 3.* — On chauffe à 400° C. de l'oxalate de thorium et d'ammonium qui a été obtenu suivant l'exemple 1.

TABLEAU III.

DURÉE DE CHAUFFAGE.	DURÉE DE DISSOLUTION DANS UNE QUANTITÉ 4 FOIS PLUS FORTE d'acide nitrique (D = 1,4).
4 heures	complètement dissous après 3 1/3 heures
5 —	— — — — — 2 3/4 — (oxyde instable).
7 —	pas encore dissous après 4 heures (déjà notablement vieilli).

15 On voit par suite que, pour une température croissante, la durée de dissolution est très rapidement allongée et que la vitesse accrue du vieillissement rend plus difficile la

préparation d'un oxyde particulièrement bien soluble.

Si l'on chauffe notablement au-dessus de 400° C., il se produit, outre le vieillissement, encore, comme autre inconvénient; la séparation de carbone. L'oxyde devient gris-noir. Si l'on chauffe plus longtemps pour éliminer le carbone, le vieillissement progresse si rapidement que l'oxyde est devenu insoluble avant qu'il se produise une combustion complète du carbone.

Dans le cas d'essais sur une grande échelle, on travaille, pour l'évacuation des produits de décomposition gazeux, le cas échéant sous une dépression ou dans un courant gazeux, par exemple d'air.

Suivant ce mode opératoire, on peut, lors de la préparation de nitrate de thorium à partir de sable monazité (voir par exemple R. Böhm « Die Fabrikation der Glühkörper für Gasglühlicht », Halle 1910, p. 24), transformer directement en nitrate de thorium l'oxalate de thorium dissous dans du carbonate d'ammonium, etc., en vue de sa purification. On évite ainsi la filtration désagréable de précipités de grand volume ou à grain très fin — à peu près colloïdaux — et par suite se laissant difficilement séparer.

On peut également reconnaître les propriétés réactionnelles accrues des oxydes par le fait qu'ils sont des catalyseurs particulièrement bons. Les oxydes obtenus peuvent être transformés en matières de contact. Mais pour pouvoir étaler l'oxyde de thorium très actif, à l'état aussi finement distribué que possible, sur une étendue aussi grande que possible, il faut, pour réaliser une économie en oxyde de thorium coûteux, imprégner des substances de support connues en elles-mêmes, telles que la pierre ponce, le gel de silice, la bentonite, les terres décolorantes, des argiles, des xerogels d'hydrates, etc., de façon intime, avec l'oxyde fortement actif.

Ceci peut être obtenu facilement à l'aide des sels complexes d'oxalate de thorium. Pour la fabrication de supports pour matières de contact comme catalyseurs, on procède par exemple comme suit :

Exemple 4. — On chauffe 100 parties de pierre ponce granulée, d'une dimension appropriée de pores, pendant 1 heure 1/2

à 200° C. On les incorpore, encore chaudes, dans 1.000 parties d'une solution de carbonate d'ammonium, saturée à 60° C., dans laquelle il a également été dissous, à 60° C., 5 80 parties d'oxalate de thorium. On évapore le tout à siccité. On tamise les constituants pulvérisés. On chauffe le produit pendant 24 heures à 315° C.

On obtient ainsi des matières de contact 10 très efficaces, qui contiennent, sur une matière de support, de l'oxyde de thorium à propriétés réactionnelles particulièrement bonnes, à l'état finement distribué.

RÉSUMÉ.

15 L'invention concerne :

1° Un procédé de fabrication d'oxyde de thorium possédant des propriétés réactionnelles particulièrement bonnes, à partir de sels complexes contenant de l'oxalate de thorium, caractérisé en ce qu'on chauffe les sels complexes à des températures comprises 20 entre 285 et 450° C. environ ;

2° Un mode d'exécution du procédé sui-

vant 1°, caractérisé en ce qu'on chauffe jusqu'à ce que l'oxyde se dissolve en quel- 25 ques heures dans une quantité 3-4 fois plus forte d'acide nitrique concentré bouillant ;

3° Un procédé de préparation de matières de contact avec de l'oxyde de thorium possédant des propriétés réactionnelles par- 30 ticulièrement bonnes, caractérisé en ce qu'on imprègne, au moyen de sels complexes d'oxalate de thorium, des matières de support et qu'on chauffe à 285-450° C. environ ;

4° Dans le procédé suivant 3°, la dispo- 35 sition consistant à chauffer les matières de support, imprégnées de sels complexes d'oxalate de thorium, jusqu'à ce qu'on obtienne de l'oxyde de thorium se dissolvant en quelques heures dans une quantité 3-4 40 fois plus forte d'acide nitrique concentré bouillant.

Société dite : CHEMISCHE FABRIK

VON HEYDEN Aktiengesellschaft.

Par procuration :

Société DORT et ARMENGAUD aîné.