

## Etude de la solubilité dans l'eau et de la décomposition thermique du dioxalatotitanyle(IV) d'ammonium $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

Mohamed Ezahri, Georges Coffy\*, Fernand Chassagneux, Bernard F Mentzen

Laboratoire de Physicochimie minérale, URA du CNRS 116,  
43, bd du 11-Novembre-1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

(reçu le 14 octobre 1994, accepté le 28 novembre 1994)

**Summary –** Aqueous solubility and thermal decomposition of the ammonium dioxalatotitanyle  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ . The study of the  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  binary system, using solubility measurements, thermogravimetric and X-ray diffraction techniques, allowed the determination of the stability domains of  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$  and the anhydrous salt. The X-ray powder diffraction patterns are reported for each of the three phases. The solubility diagram shows a peritectic decomposition for both hydrates.

ammonium dioxalatotitanyle / aqueous solubility / thermal behavior

### Introduction

Ce travail entre dans le cadre de la mise au point de «techniques douces» en vue de l'élaboration de matériaux oxydes. Parmi les différentes méthodes envisageables, la décomposition thermique des oxalates constitue une voie d'accès intéressante. Leur pyrolyse réalisée généralement à des températures inférieures à 500°C conduit à de fines particules cristallisées [1-3]. Ainsi les oxalatométallates complexes font, depuis quelques années, l'objet de travaux dans le laboratoire [4-8].

Dans le but d'obtenir une bonne dispersion des éléments métalliques à l'échelle atomique, étape capitale dans l'élaboration d'aluminates dopées, nous avons entrepris l'étude de systèmes ternaires et quaternaires faisant intervenir l'eau, le trisoxalatoaluminate (III) d'ammonium et des oxalates complexes de métaux de la première famille de transition (Cr, Fe, Ti, V).

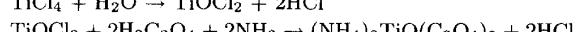
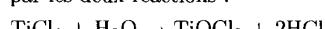
Une méthodologie rationnelle implique la détermination des systèmes d'ordre inférieur inclus dans ces systèmes multiconstituants. C'est pourquoi, le système  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  a été établi antérieurement [9] et que, dans ce mémoire, sont présentés les résultats concernant le dioxalatotitanyle d'ammonium : sa solubilité dans l'eau, le comportement thermique et l'étude radiocristallographique des différents solides intervenant dans le système binaire  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ .

Une première étude de la décomposition du dioxalatotitanyle d'ammonium monohydraté a été réalisée en 1971 par Papazian *et al* [10]. Elle a été reprise trois ans plus tard par Van de Velde *et al* [11]. Ces derniers ont également étudié la déshydratation de ce composé, sa structure cristalline et celle d'un hémihydrate intermédiaire. Mais, à notre connaissance, le système

$\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  n'a fait l'objet d'aucun travail.

### Etude expérimentale

Nous avons préparé le dioxalatotitanyle d'ammonium en utilisant la méthode de Van de Velde [11]. Elle est résumée par les deux réactions :



L'ajout progressif d'alcool à la solution conduit à la cristallisation du composé hydraté.

La stoechiométrie de ce composé a été vérifiée par dosage des ions oxalate par manganimétrie et des ions  $\text{Ti}^{4+}$  par spectroscopie d'émission plasma.

Les études de déshydratation ont été conduites sur une thermobalance SETARAM G70, équipée d'un programmeur de température PR 5400C. La vitesse de montée en température était de l'ordre de 60°C/h et les masses d'échantillons voisines de 100 mg.

Les paliers d'invariance ont été déterminés par mesure d'analyse thermique directe. L'appareil construit au laboratoire [12] permet un chauffage à flux constant entre -140 et 120°C.

La caractérisation des solides générés par les différents traitements thermiques a été réalisée par diffraction des rayons X par la poudre à l'aide d'un diffractomètre Philips. Les échantillons sont disposés à l'intérieur d'une enceinte à atmosphère contrôlée sur une platine chauffante solidaire du goniomètre [13]. Le dispositif est complété par un système d'acquisition de données. La technique du «temps résolu» [14] permet alors de suivre les évolutions structurales en fonction du temps et/ou de la température.

Les courbes de solubilité ont été déterminées par dosage des ions oxalate de solutions saturées maintenues à température constante.

\* Correspondance et tirés à part

Enfin, la décomposition du dioxalatotitanyle d'ammonium a été étudiée sur une thermobalance SETARAM TAG 24.

## Résultats

### Déshydratation-réhydratation de $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

Les données bibliographiques concernant la déshydratation de ce composé étant divergentes [10, 11], nous avons repris cette étude par thermogravimétrie en opérant sous courant de diazote saturé de vapeur d'eau à la température ambiante. Les résultats sont reproduits sur les figures 1a et 1b. On constate que la stoechiométrie du produit obtenu par cristallisation à 25°C correspond à un rapport  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti} = 1,4$ . La première déshydratation conduit au monohydrate puis à l'anhydre. La première réhydratation s'effectue en trois étapes avec une reprise en eau correspondant aux rapports  $\text{H}_2\text{O}/\text{Ti}$  successifs de 0,04 puis 0,5 et 1. A la température ambiante, le

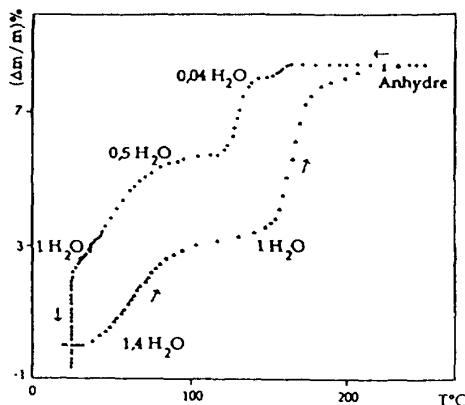


Fig 1a. Première déshydratation-réhydratation de  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sous courant de diazote saturé en vapeur d'eau.

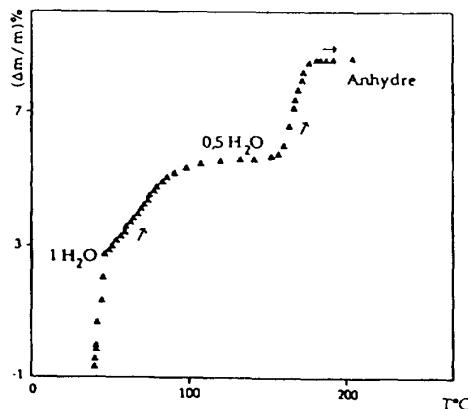


Fig 1b. Deuxième déshydratation de  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  sous courant de diazote saturé en vapeur d'eau.

monohydrate continue d'absorber la vapeur d'eau et devient délicat. Lors de la deuxième déshydratation apparaît, de manière très nette, la formation de l'hémi-hydrate, ce qui est en conformité avec les travaux de Van de Velde [11].

Pour confirmer et obtenir une analyse plus fine de ces résultats, nous avons effectué des enregistrements de diagrammes de diffraction X avec les mêmes conditions opératoires. Les acquisitions des valeurs des intensités du rayonnement diffracté en fonction de la température ont été réalisées pour le secteur angulaire 7-12 ( $^{\circ}2\theta$ ) (fig 2), domaine où les raies de diffraction du monohydrate sont les plus intenses.

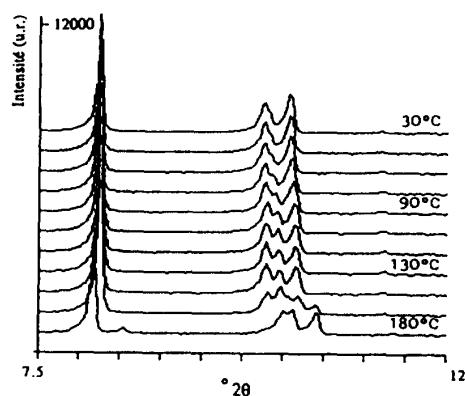


Fig 2. Evolution du diffractogramme au cours de la déshydratation de  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

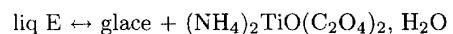
Les conditions d'obtention des trois espèces : le monohydrate, l'hémi-hydrate et le sel anhydre ont ainsi été définies et un enregistrement du diagramme de diffraction X a été réalisé pour chacune d'elles dans le domaine  $5 \leq 2\theta \leq 45^{\circ}$ . La figure 3 représente une partie caractéristique des diffractogrammes de ces trois solides.

### Diagramme de solubilité

En confrontant les résultats obtenus par thermogravimétrie, radiocristallographie, mesures des solubilités et analyse thermique, le diagramme des équilibres liquide-solide du système  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)$  a été tracé. Il est représenté figure 4.

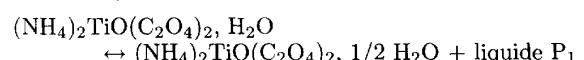
Trois paliers d'invariance sont observés :

– un palier eutectique à  $-4,5^{\circ}\text{C}$  correspondant à la réaction :

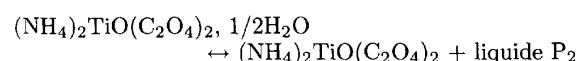


La composition de l'eutectique est 28,5 g% en sel.

– un palier péritectique à  $80^{\circ}\text{C}$  lié à la décomposition du monohydrate :



– un autre palier péritectique à  $165^{\circ}\text{C}$  qui caractérise la réaction :



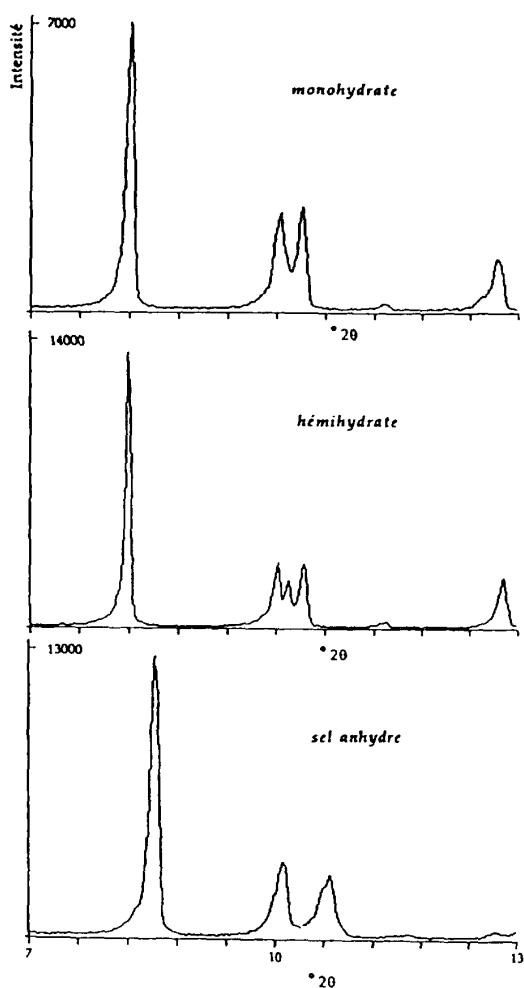


Fig 3. Diffractogrammes du monohydrate, de l'hémihydrate et de  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ .

Les valeurs des solubilités sont présentées dans le tableau.

La valeur de la solubilité à 165°C est obtenue graphiquement comme l'intersection du liquidus extrapolé et du palier d'invariance.

#### Décomposition thermique du dioxalatotitanyle(IV) d'ammonium

Dans le but d'obtenir des oxydes dans lesquels l'élément métallique a des degrés d'oxydation différents, nous avons effectué des traitements thermiques en utilisant des flux gazeux distincts :

Sous air, le produit de décomposition est l'oxyde  $\text{TiO}_2$ , forme rutile.

Sous argon, on obtient un mélange des deux oxydes  $\text{TiO}_2$  et  $\text{Ti}_4\text{O}_7$ .

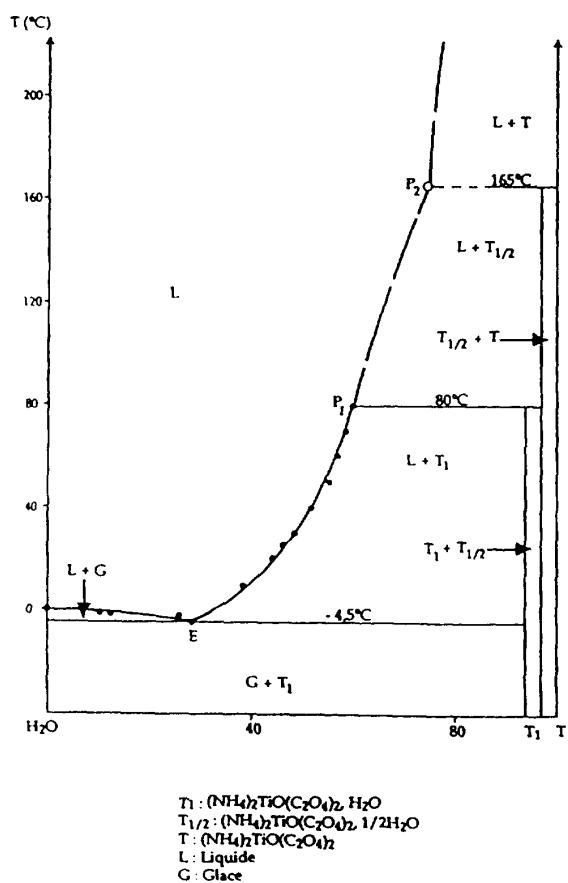


Fig 4. Diagramme d'équilibre du système  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ .

Tableau. Valeurs de solubilité dans l'eau du dioxalatotitanyle(IV) d'ammonium.

T°C	Solution saturée masse % en sel	Phases solides en équilibre
-1	10,50	G
-1,5	12,50	G
-2	26,00	G
-4,5	28,50	G + $\text{T}_1$
10	38,65	$\text{T}_1$
20,4	44,22	$\text{T}_1$
25,4	46,48	$\text{T}_1$
30	48,56	$\text{T}_1$
40	51,47	$\text{T}_1$
50	55,20	$\text{T}_1$
60,2	56,74	$\text{T}_1$
70	58,26	$\text{T}_1$
80	59,75	$\text{T}_1 + \text{T}_{1/2}$
165	75 ± *	$\text{T}_{1/2} + \text{T}$

\* Valeur approximative déduite.

G : Glace.

$\text{T}_{1/2} : (\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 1/2 \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{T}_1 : (\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2, \text{H}_2\text{O}$ .

$\text{T} : (\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

### Conclusion

Au cours de cette étude, nous avons déterminé le diagramme de solubilité dans l'eau du dioxalatotitanyle d'ammonium. Trois espèces solides sont mises en évidence : un monohydrate et un hémihydrate qui sont à fusion non congruente et le sel anhydre qui se décompose à partir de 300°C. Les diagrammes de diffraction X par la poudre ont été obtenus pour chacune des espèces.

La décomposition du sel anhydre conduit au dioxyde de titane  $TiO_2$  sous air et au mélange  $TiO_2 + Ti_4O_7$  sous argon.

Enfin, l'étude est poursuivie par l'établissement des isothermes 25°C des systèmes ternaires faisant intervenir l'eau, le trioxalatoaluminat d'ammonium, le dioxalatotitanyle d'ammonium et le dioxalatovanadyle d'ammonium.

### Références

- 1 Broadbent D, Dollimore D, Dollimore J, *J Chem Soc A* (1967) 451
- 2 Brar AS, Randhawa BS, *J Solid State Chem* (1985) 58, 153
- 3 Pâris J, Pâris R, *Bull Soc Chim Fr* (1965) 1138
- 4 Merrachi EH, Cohen-Adad R, Chassagneux F, Pâris J, Mentzen BF, Bouix J, *Rev Chim min* (1986) 23, 191
- 5 Merrachi EH, Chassagneux F, Cohen-Adad R, Mentzen BF, *Rev Chim min* (1987) 24, 489
- 6 Rousset A, Chassagneux F, Pâris J, *J Therm Anal* (1977) 11, 405
- 7 Merrachi EH, Mentzen BF, Chassagneux F, *Powder Diffraction* (1987) 2, 104
- 8 Merrachi EH, Mentzen BF, Chassagneux F, *Powder Diffraction* (1988) 3, 96
- 9 Ezahri M, Coffy G, Chassagneux F, Mentzen BF, *Eur J Solid State Inorg Chem* (1994) 31, 391
- 10 Papazian HA, Pizzolato PJ, Patrick JA, *J Am Cer Soc* (1971) 54, 250
- 11 Van de Velde GMH, Harkema S, Gellings PJ, *Inorg Chim Acta* (1974) 11, 243
- 12 Giudice M, Thèse n°59 (1989) Lyon, France
- 13 Mentzen BF, Favre R, Cauwet F, *Mater Res Bull* (1994) 29, 587
- 14 Mentzen BF, *J Appl Cryst* (1988) 21, 266