

## Étude de la solubilité dans l'eau et de la décomposition thermique du dioxalatovanadyle (IV) d'ammonium et des mélanges $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{MO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ( $\text{M} = \text{V}, \text{Ti}$ )

Mohamed Ezahri<sup>1</sup>, Georges Coffy<sup>1\*</sup>, Miloud El Hadek<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de physico chimie minérale, URA CNRS 116, Université de Lyon I,  
43, bd du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

<sup>2</sup> Laboratoire de chimie minérale appliquée et de génie des procédés  
Université Ibnou Zohr, Faculté des sciences d'Agadir, BP 28/S, Agadir, Maroc

(reçu le 10 avril 1995, accepté le 19 juillet 1995)

**Summary – Aqueous solubility and thermal decomposition of the ammonium dioxalatovanadyl (IV) and the mixtures  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{MO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  ( $\text{M} = \text{V}, \text{Ti}$ ).** The  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  binary system has been investigated in the -20 to 100°C temperature range. An incongruent melting dihydrate is observed. The solubility diagrams at 25°C for  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  and  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  systems have been established using conductivity and analytical techniques. In both diagrams the liquidus exhibit two curves corresponding to the saturation in  $(\text{NH}_4)_2\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  for the first and  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  for the second. The thermal decomposition of  $(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  yields  $\text{V}_2\text{O}_5$  under oxygen and  $\text{V}_2\text{O}_3$  under argon flow. For the mixtures  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ , the decomposition induces  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  mixed with  $\text{TiO}_2$  or  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

ammonium dioxalatovanadyl / dioxalatotitanyle / trioxalato aluminate / aqueous solubility / thermal behavior

Ce travail fait suite à des recherches entreprises dans l'URA CNRS 116 sur les oxalatométallates d'ammonium susceptibles d'être utilisés comme précurseurs dans l'élaboration de poudres fines [1, 2]. Leur pyrolyse, réalisée à basse température, conduit à des oxydes simples ou mixtes. De plus, il est possible de privilégier un degré d'oxydation particulier de l'élément métallique, soit en utilisant un flux gazeux approprié (oxydant ou réducteur) lors des traitements thermiques, soit en effectuant des réactions d'oxydo-réduction entre deux oxalates en solution. Dans le but de préparer des alumines monocristallines dopées, notre première approche a été l'étude de la solubilité dans l'eau et de la décomposition thermique du trisoxalatoaluminate (III) d'ammonium [3] et de ses mélanges avec des oxalates de métaux de la première famille de transition [4, 5]. Dans cet article sont présentés le système binaire  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  et les isothermes 25°C des systèmes ternaires  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  et  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  ainsi que la décomposition thermique de l'oxalatovanadyle (IV) d'ammonium et des mélanges binaires  $(\text{NH}_4)_4\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{MO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ,  $\text{M} = \text{Ti}, \text{V}$ .

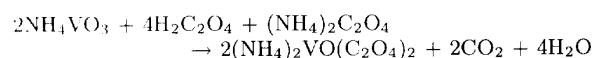
### Etude bibliographique

Le dioxalatovanadyle (IV) d'ammonium est stable à la température ambiante sous la forme d'un dihydrate [6] qui cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace  $P2_1/c$  [6]. Sa décomposition thermique sous air ou sous argon conduit, selon les auteurs, respectivement à  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{V}_2\text{O}_4$  ou  $\text{V}_2\text{O}_3$  [7-9].

Des études radiocristallographiques, effectuées au laboratoire, ont montré que  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  cristallisent dans le système triclinique de groupe d'espace  $P\bar{1}$  [10], et  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  est monoclinique avec  $P2_1/c$  comme groupe d'espace [11].

### Etude expérimentale

Nous avons préparé le dioxalatovanadyle (IV) d'ammonium en utilisant la méthode décrite par Britton [7]. Elle est basée sur la réaction :



La préparation du trisoxalatoaluminate (III) d'ammonium et du dioxalatotitanyle (IV) d'ammonium a déjà été

\* Correspondance et tirés à part

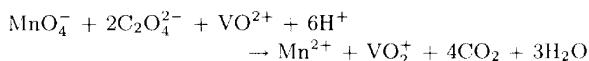
décrite [3, 4]. La stoechiométrie des composés a été vérifiée par dosage des ions oxalate par manganimétrie et des ions métalliques par spectroscopie d'émission plasma.

Les études de déshydratation ont été conduites sur une thermobalance Setaram G70, équipée d'un programmeur de température PR 5400C.

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.

Les courbes de solubilité ont été établies :

- dans le cas du système binaire par dosage manganimétrique des ions oxalate de solutions saturées maintenues à température constante. Les ions  $\text{VO}^{2+}$ , présents dans la solution, sont également oxydés ce qui se traduit par la réaction globale :



Elle montre qu'une mole d'ions  $[\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2]^{2-}$  correspond à une mole  $\text{MnO}_4^-$ .

- dans le cas des systèmes ternaires par le suivi de l'évolution de la conductibilité électrique des solutions. La technique a déjà été décrite [13] et l'appareillage utilisé, construit au laboratoire, comporte un certain nombre d'améliorations par rapport à celui présenté antérieurement [14]. Les coordonnées des invariants isothermes isobares ternaires ont été précisées par la méthode des ensembles [15].

Les études de décomposition ont été effectuées sur une thermobalance Setaram TAG 24.

Enfin, la caractérisation des solides a été réalisée par diffraction de rayons X par la poudre à l'aide d'un diffractomètre Philips, équipé d'une anticathode en cuivre.

## Résultats

### $(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

#### • Solubilité dans l'eau

Le diagramme des équilibres liquide-solide du système  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  est représenté figure 1. Deux paliers d'invariance sont observés :

- un palier eutectique à -4,5°C correspondant à la réaction :



La composition de l'eutectique est 20,4% en sel anhydre :

- un palier périeutectique à 86°C, lié à la décomposition du dihydrate :



Les valeurs des solubilités sont présentées dans le tableau I.

#### • Décomposition thermique

Dans cette étude, nous avons réalisé des traitements thermiques avec des flux gazeux différents : sous air, le produit de la décomposition est le pentoxyde  $\text{V}_2\text{O}_5$ , identifié par son pic de fusion à 690°C et par son diffractogramme de rayons X; sous argon, le produit

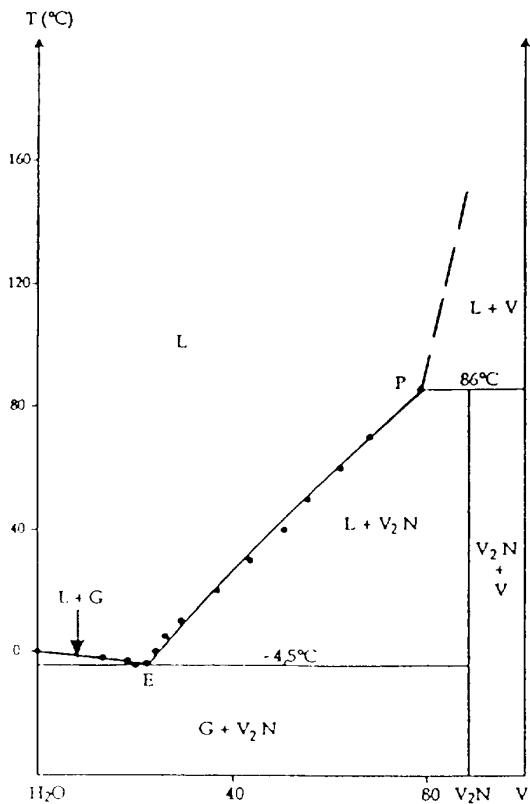


Fig. 1. Diagramme d'équilibre du système  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ .  
 G : glace;  
 $\text{V}_2\text{N} : (\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;  
 V :  $(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ ;  
 L : liquide.

Tableau I. Valeurs de la solubilité dans l'eau du dioxalato-vanadyl (IV) d'ammonium.

T°C	Solution saturée masse % en sel	Solides en équilibre
-2	13,8	G
-3	18,9	G
-4,5	20,4	G + $\text{V}_2\text{N}$
-4	22,6	$\text{V}_2\text{N}$
0	24,4	$\text{V}_2\text{N}$
5	26,6	$\text{V}_2\text{N}$
10	29,6	$\text{V}_2\text{N}$
20	36,8	$\text{V}_2\text{N}$
30	43,7	$\text{V}_2\text{N}$
40	50,5	$\text{V}_2\text{N}$
50	55,4	$\text{V}_2\text{N}$
60	62,0	$\text{V}_2\text{N}$
70,4	68,1	$\text{V}_2\text{N}$
86	78,5	$\text{V}_2\text{N} + \text{V}$

G : glace;  
 $\text{V}_2\text{N} : (\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ;

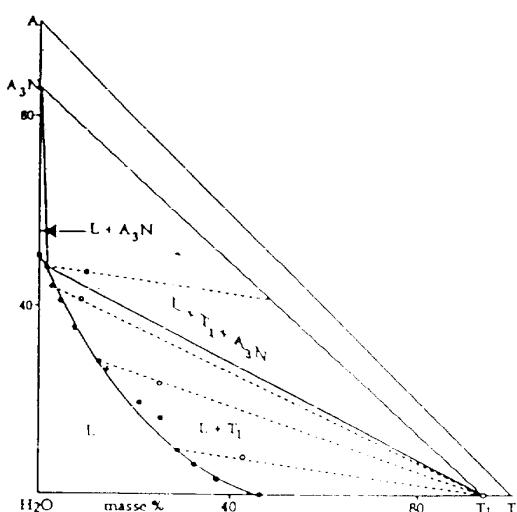
final, chauffé jusqu'à 1 000°C, est le sesquioxoyle  $\text{V}_2\text{O}_3$ . Il nous a également été possible de préparer l'oxyde  $\text{V}_2\text{O}_4$  en traitant le complexe à 320°C pendant six heures sous argon. Cette température a été déduite

de l'analyse des courbes d'analyse thermique couplée à l'analyse thermogravimétrique.

### Mélanges $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

- Solubilité dans l'eau**

L'isotherme 25°C du système ternaire  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  est représentée figure 2. A cette température, dans les deux binaires faisant intervenir l'eau, les solides en équilibre sont  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . L'isotherme comporte deux branches de solubilité correspondant respectivement à la saturation en ces deux solides.



**Fig 2.** Système ternaire  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ . Isotherme 25°C;  
 $\text{A}_3\text{N} : (\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{A} : (\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$   
 $\text{T}_1 : (\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$   
 $\text{T} : (\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$   
L : liquide.

Les coordonnées de l'invariant sont : 48,4%  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$  et 1,5%  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ .

Le tableau II reprend les valeurs de la solubilité en milieu aqueux.

- Décomposition thermique**

Le traitement de mélanges de différentes compositions en ces deux oxalates sous air et à 1000°C conduisent à la formation de  $\text{Al}_2\text{TiO}_5$  en équilibre avec  $\text{TiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ce qui est en conformité avec les résultats bibliographiques concernant le système binaire  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$  [16].

### Mélanges $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

- Solubilité dans l'eau**

L'isotherme 25°C du système ternaire  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  est représentée figure 3. Les solides en équilibre avec la solution, à cette

**Tableau II.** Système ternaire  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ .

U	X	Solides en équilibre
50,5	0	$\text{A}_3\text{N}$
48,0	1,5	$\text{A}_3\text{N} + \text{T}_1$
44,1	2,8	$\text{T}_1$
41,1	4,7	$\text{T}_1$
35,1	7,5	$\text{T}_1$
28,1	12,7	$\text{T}_1$
26,5	14,5	$\text{T}_1$
19,5	21,2	$\text{T}_1$
16,1	25,6	$\text{T}_1$
9,3	29,2	$\text{T}_1$
6,3	32,6	$\text{T}_1$
3,1	37,2	$\text{T}_1$
0	46,2	$\text{T}_1$

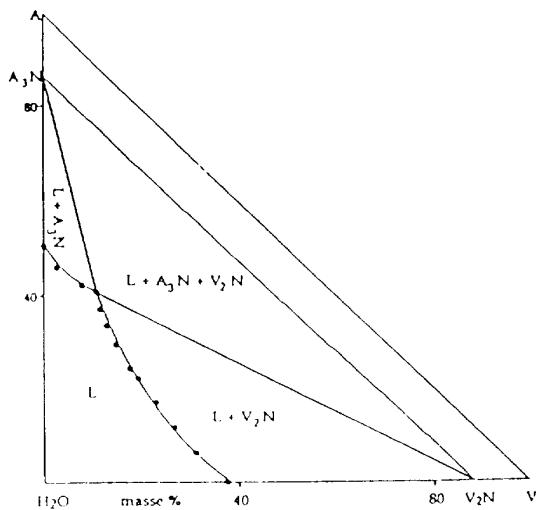
U : masse % de  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

X : masse % de  $(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

$\text{A}_3\text{N} : (\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

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

température, dans les deux systèmes binaires sont le trihydrate  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  et le dihydrate  $(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  et dans l'isotherme ternaire, seuls ces deux solides se manifestent par leur courbe de solubilité.



**Fig 3.** Système ternaire  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ . Isotherme 25°C;  
 $\text{A}_3\text{N} : (\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ;  
 $\text{A} : (\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$   
 $\text{V}_2\text{N} : (\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
 $\text{V} : (\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$   
L : liquide.

Le point invariant a pour composition 40,7%  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ , 11,1%  $(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ .

Une confirmation de ces résultats a été apportée par analyse radiocristallographique des solides obtenus par cristallisation partielle à 25°C de solutions préalablement homogènes.

Le tableau III regroupe les valeurs de la solubilité en milieu aqueux.

**Tableau III.** Système ternaire  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ . Isotherme 25°C.

U	Y	Solides en équilibre
50	0	$\text{A}_3\text{N}$
45,9	2,6	$\text{A}_3\text{N}$
41,9	8,1	$\text{A}_3\text{N}$
40,7	11,1	$\text{A}_3\text{N} + \text{V}_2\text{N}$
36,9	11,7	$\text{V}_2\text{N}$
33,4	13,2	$\text{V}_2\text{N}$
29,3	15,1	$\text{V}_2\text{N}$
24,3	18,1	$\text{V}_2\text{N}$
21,9	19,7	$\text{V}_2\text{N}$
16,9	23,0	$\text{V}_2\text{N}$
1	26,8	$\text{V}_2\text{N}$
11,6	31,2	$\text{V}_2\text{N}$
6,1	37,5	$\text{V}_2\text{N}$
0		

U : masse % de  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

Y : masse % de  $(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

$\text{A}_3\text{N} : (\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

$\text{V}_2\text{N} : (\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

#### • Décomposition thermique

Dans les diffractogrammes de mélanges  $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + (\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , après chauffage jusqu'à 1 000°C sous argon, seuls apparaissent les pics caractéristiques de  $\text{V}_2\text{O}_3$ .

Les traitements sous air offrent peu d'intérêt puisque  $\text{V}_2\text{O}_5$  a un point de fusion bas.

#### Conclusion

Au cours de cette étude nous avons établi les diagrammes d'équilibre liquide-solide du système binaire  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  et les isothermes 25°C des systèmes ternaires  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  et  $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{VO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ .

La décomposition thermique de solides entrant dans la constitution de ces systèmes conduit, dans le cas du dioxyalatovanadyl d'ammonium à la formation de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sous air et de  $\text{V}_2\text{O}_3$  sous argon. Dans le cas des mélanges

$(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 + (\text{NH}_4)_2\text{TiO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ , les produits obtenus sont  $\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{TiO}_2$  ou  $\text{Al}_2\text{TiO}_5 + \text{Al}_2\text{O}_3$  selon la composition initiale.

L'étude est poursuivie par analyse de mélanges des dioxyalatotitanyle (IV) et vanadyle (IV) d'ammonium dans l'eau qui donnent lieu à des réactions d'oxydo-réduction entre les ions titanyle et vanadyle. Les résultats seront soumis très prochainement à publication.

#### Références

- 1 Merrachi EH, Cohen-Adad R, Chassagneux F, Pâris J, Mentzen BF, Bouix J, *Rev Chim Min* (1986) 23, 191
- 2 Merrachi EH, Chassagneux F, Cohen-Adad R, Mentzen BF, *Rev Chim Min* (1987) 24, 489
- 3 Ezahri M, Coffy G, Chassagneux F, Mentzen BF, *Eur J Solid State Inorg Chem* (1994) 31, 391
- 4 Ezahri M, Coffy G, Chassagneux F, Mentzen BF, *Bull Soc Chim Fr* (1995) 132, 75
- 5 Ezahri M, Coffy G, Mentzen BF, *Eur J Solid State Inorg Chem* (1995) 32, 237
- 6 Form GE, Raper ES, Oughtred RE, Sheare HMM, *J Chem Soc Chem Commun* (1972) 945
- 7 Britton GC, *School Science Rev* (1975) 56, 762
- 8 Dollimore D, Jones LF, *Thermochim Acta* (1975) 11, 307
- 9 Saikali Y, Versaud PC, *CR Acad Sci Paris* (1982) 294, série II, 839
- 10 Ezahri M, Coffy G, Mentzen BF, *Powder Diffraction* (1995) à paraître
- 11 Ezahri M, Coffy G, Mentzen BF, *Powder Diffraction* (1995) à paraître
- 12 Giudice M, Thèse (1989) n°59, Lyon, France
- 13 Tenu R, Courniou JJ, Cohen-Adad R, *Bull Soc Chim Fr* (1979) 84
- 14 Ezahri M, Thèse (1994) n°164-94, Lyon, France
- 15 Chrétien A, *Ann Chim* (1929) 12, 26
- 16 Lang SM, Fillmore CL, Maxwell LM, *J Research Nat Bur Standards* (1958) 48, 301