Contribution à l'étude du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2$. L'isotherme 25 °C

M. Ezahri, G. Coffy¹, B.F. Mentzen¹ et M. El Hadek

Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée et Génie des Procédés, Université Ibn Zohr,
Faculté des Sciences, BP. 28/S, Agadir, Morocco

¹ Laboratoire de Physicochimie Minérale, URA 116 du CNRS,
43 boulevard du 11 novembre 1918, 69622 Villeurbanne cedex, France

Abstract. The $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ binary system has been investigated in the -20 to 75°C temperature range. An incongruently melting dihydrate is observed. The solubility curves at 25°C for $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ system have been established using conductivity and analytical techniques. In the ternary diagram the liquidus curve exhibits two branches corresponding to the saturation in $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

1. INTRODUCTION

Les complexes oxalato-métalliques sont connus depuis longtemps et ont fait l'objet de nombreux travaux au laboratoire [1-5]. Ce travail entre dans le cadre de la mise au point de techniques douces en vue de l'élaboration de matériaux oxydes. Dans le but d'obtenir une bonne dispersion des éléments métalliques à l'échelle atomique, étape capitale dans l'élaboration d'alumines dopées, nous avons entrepris l'étude de systèmes ternaires et quaternaires faisant intervenir l'eau, le trisoxalatoaluminate (III) d'ammonium et des oxalates complexes des métaux de transition.

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 [6]. Dans cet article sont présentés le système binaire $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ et l'isotherme 25°C du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.

2. RESULTATS ET DISCUSSION

2.1 Techniques expérimentales et produit de départ

Nous avons préparé le dioxalatomolybdate (VI) d'ammonium en utilisant la méthode décrite par Mentzen [7]. Elle consiste à décomposer à 600°C du molybdate d'ammonium $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ pendant 2h sous air pour obtenir l'oxyde MoO_3 . Cet oxyde est solubilisé dans une solution d'oxalate d'ammonium 1M portée à l'ébullition. Après dissolution totale de l'oxyde, on ajoute l'acide oxalique. Le produit désiré se forme suivant la réaction :

Après filtration et évaporation, on obtient des cristaux du dihydrate $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La préparation du trisoxalatoaluminate (III) d'ammonium a déjà été décrite [6]. La stoechiométrie des

composés a été vérifiée par dosage des ions oxalates par manganimétrie et des ions métalliques par spectroscopie d'émission Plasma.

Les courbes de solubilité ont été établies en suivant l'évolution de la conductibilité électrique des solutions. La technique a déjà été décrite [8] et l'appareillage utilisé, construit au laboratoire, comporte un certain nombre d'améliorations par rapport à celui présenté antérieurement [9]. Les coordonnées des invariants isothermes isobares ont été précisées par la méthode des ensembles [10]. Les paliers d'invariance ont été déterminés par calorimétrie différentielle DSC7 Perkin Elmer.

2.2 Résultats expérimentaux

2.2.1 Diagramme binaire $H_2O-(NH_4)_3Al(C_2O_4)_3$

Ce système binaire a été déjà publié [6]. Il présente trois paliers d'invariance :

L'eutexie glace + $(NH_4)_3Al(C_2O_4)_3 \cdot 3H_2O$ à $-7,8^\circ C$ avec une composition du point eutectique de 33 gramme % en sel anhydre.

Deux péritecties à 86 et $102^\circ C$ correspondant respectivement au trihydrate et au dihydrate.

2.2.2 Diagramme binaire $H_2O-(NH_4)_2Mo_2O_5(C_2O_4)_2$

A notre connaissance les systèmes faisant intervenir le dioxalatomolybdate d'ammonium n'ont fait l'objet d'aucune étude antérieure. Le diagramme des équilibres liquide-solide du système $H_2O-(NH_4)_2Mo_2O_5(C_2O_4)_2$ est représenté figure 1. Deux paliers d'invariance sont observés :

- Un palier eutectique à $-2,5^\circ C$ correspondant à la réaction :

liquide E $\rightleftharpoons$ glace + $(NH_4)_2Mo_2O_5(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O$

La composition de l'eutectique est 5,05 gramme% en sel anhydre.

- Un palier péritectique à $75^\circ C$, lié à la décomposition du dihydrate :

$(NH_4)_2Mo_2O_5(C_2O_4)_2 \cdot 2H_2O \rightleftharpoons (NH_4)_2Mo_2O_5(C_2O_4)_2 + \text{liquide P}$

Les valeurs des solubilités sont présentées dans le tableau I.

Figure 1. Diagramme d'équilibre du système $H_2O-(NH_4)_2Mo_2O_5(C_2O_4)_2$.

Tableau I. Nature des phases et coordonnées du liquidus dans le binaire $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.

T°C	Masse% en sel	Solides en équilibre
-1	2,15	G
-2	4,10	G
-2,5	5,05	G + M ₂ N
0	5,25	M ₂ N
2	5,25	M ₂ N
5	6,01	M ₂ N
10	7,16	M ₂ N
15	8,39	M ₂ N
20	10,03	M ₂ N
25	11,57	M ₂ N
30	13,16	M ₂ N
35	15,06	M ₂ N
40	17,02	M ₂ N
45	18,91	M ₂ N
50	20,86	M ₂ N
55	22,60	M ₂ N
60	25,03	M ₂ N
75	38	M ₂ N + M

G : glace

M₂N : $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ M : $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.**Tableau II.** Système ternaire $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.

Masse% A	Masse% M	Solides en équilibre
0	11,57	M ₂ N
5,56	8,45	M ₂ N
10,12	7,05	M ₂ N
15,57	6,16	M ₂ N
20,93	5,76	M ₂ N
27,15	5,91	M ₂ N
45,98	6,20	A ₃ N + M ₂ N
37,65	5,07	A ₃ N
48,42	2,59	A ₃ N
47,67	4,73	A ₃ N
50,50	0	A ₃ N

A : $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ M : $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

2.2.3 Diagramme ternaire $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2$.

L'isotherme 25°C du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3-(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ est représenté figure 2. A cette température, dans les deux binaires faisant intervenir l'eau, les solides en équilibre sont $(\text{NH}_4)_3\text{Al}(\text{C}_2\text{O}_4)_3, 3\text{H}_2\text{O}$ et $(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_2\text{O}_5(\text{C}_2\text{O}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$.

- [4] Merrachi E.H., Chassagneux F. and Mentzen B.F., Powder Diffraction **2** (1987) 104-105
- [5] Merrachi E.H., Chassagneux F. and Mentzen B.F., Powder Diffraction **3** (1988) 96-97
- [6] Ezahri M., Coffy G., Chassagneux F., Mentzen B.F., Eur.J.Solid State Inorg.Chem. **31** (1994) 391-399
- [7] Mentzen B.F., Sautereau H., Journal of Photochemistry **15**(1981) 169-173
- [8] Tenu R., Counioux J. J., Cohen-Adad R., Bull.Soc.Chim.Fr.(1979) p. 84
- [9] Ezahri M., Thèse (1994) Lyon (France) n° 164-94
- [10] Chrétien A., Ann. Chim. **12** (1929) p.26