

LA FORMATION DU FERRITE SPINELLE DE MAGNESIUM  
PENDANT LA DECOMPOSITION THERMIQUE  
DES SYSTÈMES CONTENANT DES OXALATES

I. LUKÁCS et C. STRUSIEVICI

*Institut de chimie, Cluj, str. Donáth 65-103, Roumanie*

(Reçu le 15 août, 1973)

Although during the thermal decomposition of the solid solution  $MgFe_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$  and that of the complex  $H_4Mg[Fe(C_2O_4)_3]_2 \cdot nH_2O$ , the formation of the spinel  $MgFe_2O_4$  begins at lower temperatures (under  $500^\circ$ ), at the same time with the decarboxylation, the yields of the reactions are not higher than 60% even at  $600^\circ$ .

Le procédé de préparation des ferrites spinelles à partir des coprécipités oxalates de composition convenable  $M(II)Fe_2(II)(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$  ( $M(II) = Mg, Zn, Co$ , etc.), a été élaboré par I. Robin, I. G. Wickham, W. I. Schuele et autres [1–3], I. M. Pâris et coll. [4] sont à l'origine de ce mode de préparation à partir des complexes oxaliques. Des brevets et articles récents [5–7] recommandent également ces procédés.

Les références bibliographiques indiquent que la formation du ferrite commence à température peu élevée pendant la décomposition thermique des oxalates doubles ou des complexes cités plus haut [4, 8], mais aucune donnée ne concerne l'évolution des réactions ni les rendements de celles-ci.

Le but du présent travail a été l'étude de la formation du ferrite spinelle  $MgFe_2O_4$  dans plusieurs systèmes, dont les compositions sont données dans le tableau 1.

Tableau 1

Échantillon	Chauffé à $1000^\circ C$ 3h		
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	Fe/Mg
	%		
I — mélange des oxalates $FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$ et $MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$	79.82	20.18	1.99
II — coprécipité $MgFe_2(C_2O_4)_3 \cdot 6H_2O$	79.85	20.15	2.00
III — complexe $H_4Mg[Fe(C_2O_4)_3]_2 \cdot 17H_2O$	78.30	21.70	1.82
IV — mélanges des oxydes* $Fe_2O_3$ et MgO	79.86	20.10	2.00

\* obtenus par décomposition thermique des oxalates, à  $500^\circ$ , 3h.

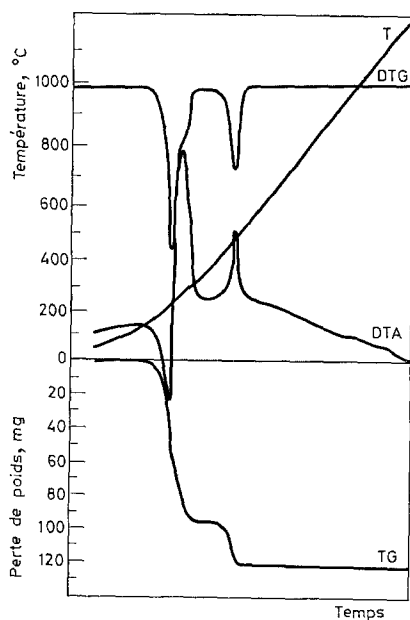


Fig. 1. Analyse thermique de l'échantillon I

Tableau 2

Echantillon	Température de fin de décomposition, °C	Perte de masse enregistrée, %	Perte de masse théorique	
			%	Substances dégagées (hypothèse)
I	220	21.5	21.30	6H <sub>2</sub> O
	380	25.5	25.16	(3CO + CO <sub>2</sub> )*
	580	14.0	14.19	(CO + CO <sub>2</sub> )**
II	220	21.0	21.30	6H <sub>2</sub> O
	400	29.7	29.75	(3CO + CO <sub>2</sub> ) + 1/3 (CO + CO <sub>2</sub> )
	580	10.3	9.50	2/3 (CO + CO <sub>2</sub> )
III	160	22.7	22.17	12H <sub>2</sub> O
	185	9.1	9.24	5H <sub>2</sub> O
	360	39.5	40.64	2H <sub>2</sub> O + (5CO + 5CO <sub>2</sub> )***
	450	4.1	3.69	1/2 (CO + CO <sub>2</sub> )
	560	3.6	3.69	1/2 (CO + CO <sub>2</sub> )

\* correspondant aux anions oxaliques liés au fer(II)

\*\* correspondant aux anions oxaliques liés au magnésium

\*\*\* correspondant aux tous les anions oxaliques, sauf ceux qui sont liés au magnésium

Les thermogrammes des échantillons I–IV, enregistrés jusqu'à 1200° (fig. 1–4), indiquent des différences dans le comportement thermique de ceux-ci. Le tableau 2 interprète l'ensemble des résultats de l'analyse thermique.

Dans le cas de l'échantillon I (fig. 1) la courbe thermogravimétrique et surtout la courbe thermogravimétrique dérivée (TGD) met en évidence trois étapes. Les deux premières sont très rapprochées et se terminent vers 380°: elles repèrent (tableau 2) le départ de la totalité de l'eau existant dans le mélange et la décompo-

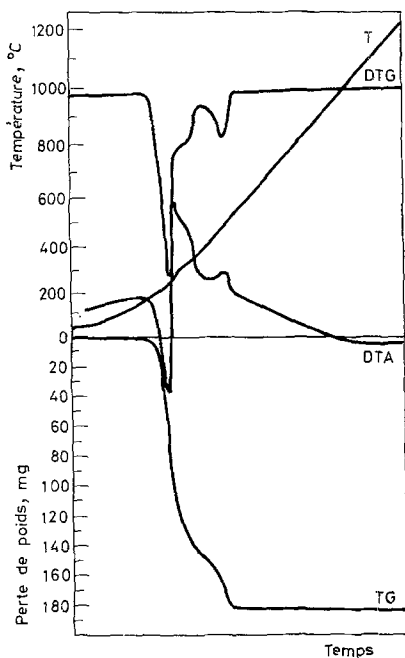


Fig. 2. Analyse thermique de l'échantillon II

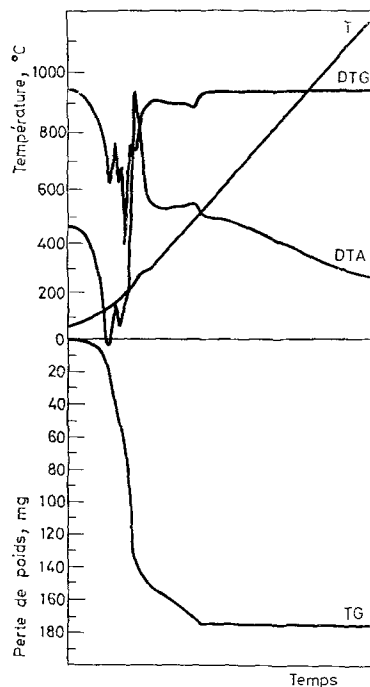


Fig. 3. Analyse thermique de l'échantillon III

sition de l'oxalate de fer (II). La troisième étape se termine pratiquement à 530° environ et correspond à la décomposition de l'oxalate de magnésium. Sur la courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) la première étape, le départ de l'eau se traduit par le pic endothermique, dont le maximum se situe à 220°, tandis que le bilan énergétique des étapes de la décarboxylation devient exothermique en raison de l'oxydation du monoxyde de carbone, ces étapes se traduisant par les pics exothermiques, respectivement à 270° et 500°.

La décomposition thermique de l'échantillon II (fig. 2, tableau 2) a lieu aussi en trois étapes, mises en évidence sur les courbes TG, TGD et ATD, mais, dans ce cas, la troisième étape se rapproche aussi des deux premières, en concordance avec les interactions plus intimes entre les composants du système.

La décomposition thermique de l'oxalate complexe, échantillon III (fig. 3, tabl. 2) comporte environ six étapes, indiquées plus clairement par les courbes TGD et ATD. Les deux premières étapes correspondent à la déshydratation, au départ de l'eau de cristallisation ( $12\text{H}_2\text{O}$ ) et de l'eau de constitution ( $5\text{H}_2\text{O}$ ). Ces stades sont marqués sur la courbe ATD par deux pics endothermiques, dont les maximums se situent à  $120^\circ$  et à  $180^\circ$ . Les quatre autres étapes correspondent au départ des oxydes de carbone, par suite de la destruction des anions oxaliques.

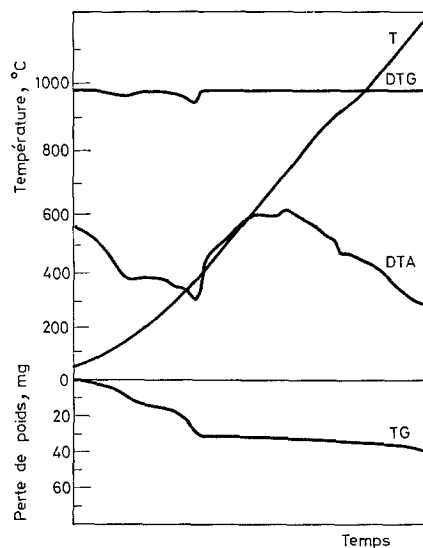


Fig. 4. Analyse thermique de l'échantillon IV

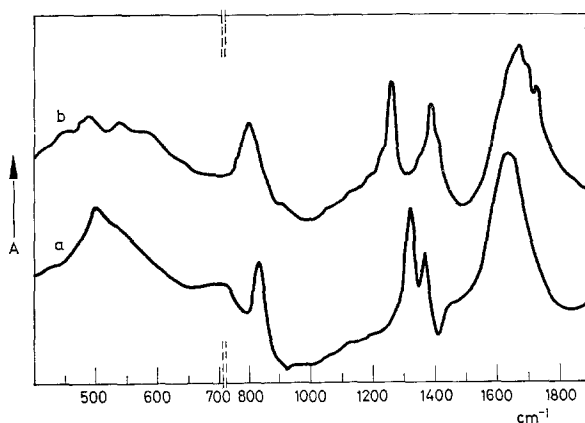


Fig. 5. Spectres d'absorption infrarouge de l'échantillon II(a) et de l'échantillon III(b)

L'élimination de la majorité du composant oxalique est mise en évidence sur la courbe ATD par le pic exothermique à 260°; en ce qui concerne le départ du reste, il est marqué par les deux petits pics à 410° et à 490°.

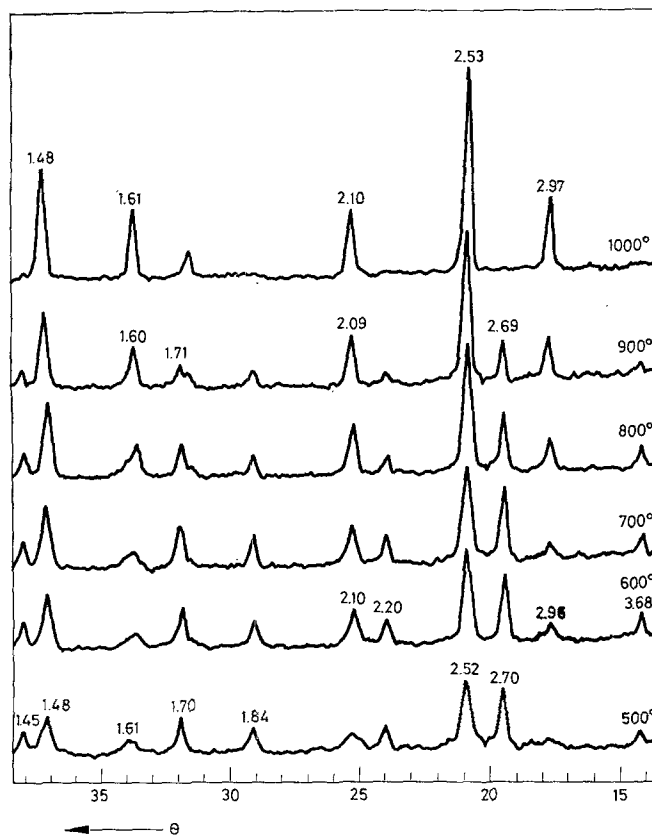


Fig. 6. Diffractogrammes des produits de l'échantillon II

La complexité de l'échantillon III se retrouve aussi dans son spectre infrarouge (fig. 5b), et il suffit de le comparer aux bandes de l'échantillon II (fig. 5a) pour se rendre compte des différences sensibles qui existent dans leurs structures respectives.

L'analyse thermique de l'échantillon IV (fig. 4) indique l'élimination de l'eau et de  $\text{CO}_2$  restés adsorbés sur l'échantillon.

Nous avons suivi la formation du ferrite spinelle aux températures supérieures à 500°, au moment où la décomposition thermique est totalement réalisée dans tous les systèmes étudiés.

Pour l'identification des phases, on a utilisé la diffractométrie X. Les figs 6 et 7 présentent les diffractogrammes des produits des échantillons II et IV. Dans le

cas de l'échantillon II, l'apparition de la structure spinelle est indiquée à 500° (par sa ligne  $d = 2.96 \text{ \AA}$ , nettement distinctive), tandis que dans le cas de l'échantillon IV, la structure spinelle est mise en évidence à 700°. La transformation des phases des systèmes au cours du chauffage est marquée aussi par la diminution de l'intensité des lignes caractéristiques de l'oxyde de fer(III), notamment  $d = 3.68$ ;

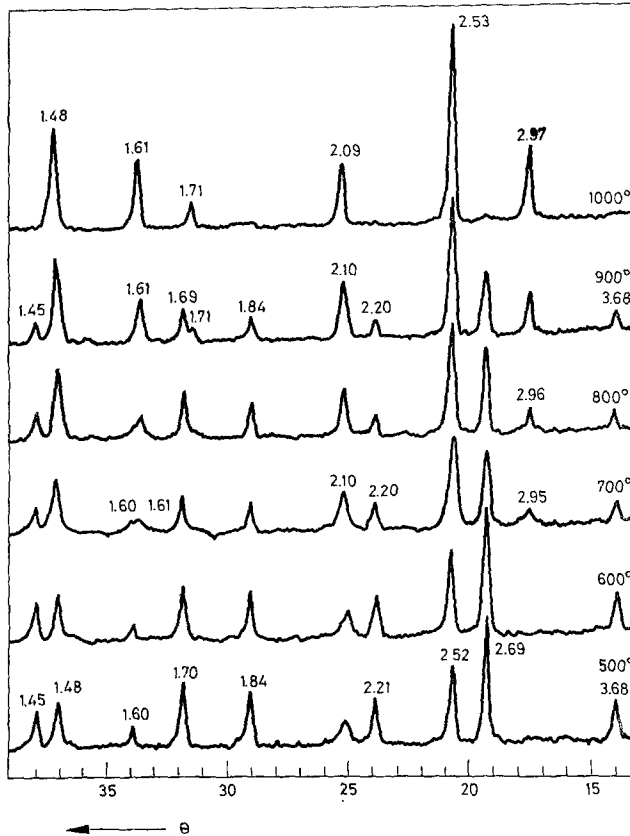


Fig. 7. Diffractogrammes des produits de l'échantillon IV

2.69; 1.69; 1.45. Il faut remarquer que ces lignes disparaissent complètement seulement dans le cas des échantillons traités à 1000°.

Les rendements des réactions et les compositions des phases ont été évalués à l'aide de la dissolution sélective de l'oxyde de magnésium resté libre. Les résultats sont présentés au tableau 3. Dans le domaine 500–800° la formation du ferrite est plus avancée dans le système de l'oxalate complexe (échantillon III), le rendement de la réaction étant de 42 à 76%; puis suit le système du coprécipité (échantillon II), avec un rendement de 37 à 67%, pendant que le rendement de la formation du ferrite dans le système des oxydes (échantillon IV) a des valeurs

Tableau 3

Echantillon	Température, °C	Rendement de la formation de ferrite, %	Composition des phases, (%)		
			MgFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	MgO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
I	600	5.46	5.55	19.04	75.41
	700	7.23	7.32	18.69	73.99
	800	14.60	14.67	17.20	68.13
	900	43.81	43.86	11.32	44.82
	950	83.80	83.81	3.26	12.92
	1000	97.83	97.84	0.44	1.72
II	500	37.07	37.09	12.68	50.23
	600	45.61	45.63	10.96	43.41
	700	51.37	51.43	9.79	38.78
	800	66.65	66.66	6.72	26.62
	900	84.67	84.78	3.02	12.20
	1000	98.61	98.61	0.28	1.11
III	500	42.88	42.05	13.22	44.73
	600	58.05	56.93	10.22	38.85
	700	61.63	60.44	9.51	30.04
	800	77.44	75.94	6.39	17.67
	900	88.73	87.01	4.16	8.83
	1000	99.23	97.32	2.08	0.60
IV	500	2.59	2.59	19.57	77.83
	600	6.67	6.67	18.75	74.58
	700	27.69	27.61	14.53	57.86
	800	50.89	50.83	9.85	39.32
	900	91.66	91.40	1.67	6.93
	1000	99.81	99.51	0.04	0.45

Tableau 4

Température de chauffage, °C	Echantillon	Surface spécifique, m <sup>2</sup> /g	Granulométrie globale moyenne, Å
600	II	24.20	523
	IV	18.10	677
800	II	8.40	1 535
	IV	6.42	1 981
1000	II	2.11	6 283
	IV	1.06	12 514

comprises entre 2 à 50%. Inattendu est le comportement du système de mélange des oxalates (échantillon I), dans lequel la réaction entre 600–800° est très retardée (rendement de 5 à 15%); on comprend ce phénomène en supposant que se produit la perte temporaire de contact entre les particules réagissantes, par suite du dégagement intense de gaz, pendant la décomposition thermique des oxalates.

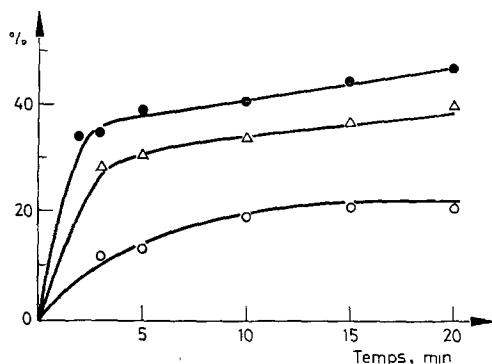


Fig. 8. Rendements de la formation de ferrite au cours du chauffage isotherme de l'échantillon IV: ○ — 700°C; △ — 800°C; ● — 850°C

Les surfaces spécifiques des produits obtenus dans le système de coprécipité sont plus grandes que celles des produits du système des oxydes (tableau 4); c'est-à-dire que la dispersion des composés formés dépend de "l'histoire" du système donné.

Dans le cas du système des oxydes (échantillon IV) on a tracé aussi quelques isothermes (fig. 8), à l'aide desquelles (à partir des tangentes à l'origine), on a estimé l'énergie d'activation de la formation du spinelle environ à 23 kcal/mol. Cette valeur montre la réactivité accentuée des oxydes obtenus par la décomposition des oxalates, à température relativement basse (500°), comparée à celle des oxydes traités au-dessus de 1000°, où l'énergie d'activation atteint la valeur de 100–110 kcal/mole [9].

En conclusion et en concordance avec les prévisions théoriques sur les réactions à l'état solide, les rendements de la formation du ferrite, entre 500 et 800°, augmentent dans l'ordre des systèmes IV < II < III. Entre 900–1000°, le degré de la réaction est presque identique dans les systèmes cités, avec des rendements de 85–100%.

Nous avons confirmé les données de la littérature en ce qui concerne les températures relativement basses du début de formation de ferrite pendant la décomposition thermique de la solution solide  $\text{MgFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et celle du complexe  $\text{H}_4\text{Mg}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , en précisant, en plus, qu'à une température peu élevée, environ 600°, les rendements de la formation du spinelle  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  ne dépassent pas 60%. Par conséquent, la préparation du ferrite spinelle,  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  à l'état de



poudre polycristalline, à partir du coprécipité ou du complexe, est avantageuse quand il est nécessaire de l'obtenir à basses températures. Ceci, en raison de sa surface spécifique qui a une importance prépondérante, par exemple, dans les applications en catalyse. Les oxydes constituants, restés libres dans les produits, ne doivent toutefois pas gêner.

## Partie expérimentale

### 1. Préparation

*Les produits* ont été obtenus aux températures comprises entre 500 et 1000° à partir des échantillons mentionnés dans le tableau 1, avec une vitesse de chauffage d'environ 5°/min, un recuit de 3 h, une vitesse de refroidissement de 10°/min.

### 2. Techniques

*Les analyses thermiques* ont été effectuées sur un "Derivatograph" type OD-102, MOM Budapest (milieu de référence  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, creuset de platine, vitesse d'échauffement 5°/min).

*Les diagrammes de rayons X* des diverses phases identifiées ont été obtenus,\* en utilisant un diffractomètre HZG-3 à enregistrement graphique, adapté à TUR "M-61" – Dresden; anticathode Co, 30 kV, 20 mA, filtre Fe, vitesse de balayage 1°/min.

*Les surfaces spécifiques* ont été déterminées\* par la méthode B.E.T.

*Les spectres IR* ont été enregistrés sur des échantillons pastillés avec du KBr à l'aide d'un appareil UR-10, Jena, entre 400–4000 cm<sup>-1</sup>.

*Le dosage du magnésium et du fer* a été effectué par complexométrie après dissolution des produits (0.5 g) dans une solution (10 ml) d'acide chlorhydrique (1 : 1).

*La dissolution sélective* de l'oxyde de magnésium, resté libre dans les produits, a été effectuée en utilisant une solution à 15% de chlorure d'ammonium (10 ml sur 0.1 g de produit) sous agitation continue pendant 1/2 h à la température ambiante. Dans le filtrat on a dosé le magnésium à l'aide du complexon III.

## Bibliographie

1. J. ROBIN, Bull. Soc. Chim. Fr., 1953, 1078.
2. W. J. SCHUELE, J. Phys. Chem., 63 (1959) 83.
3. \* \* \* Inorganic Syntheses, McGraw-Hill Book Company, New York–London, 1967, t. 9, p. 152.
4. J. M. PÂRIS, J. C. MERLIN et R. A. PÂRIS, Fr. addn. 83723 (1964) C.A. 62 (1965), 8708 b.
5. IWASE KEIZO, TAKADA TOSHIO et KIYAMA MASAO, Brit. 1.160.976 (1969), CA 71 (1969) 117874 o.

\* Mesures exécutées par M. Indrea et M. Margineanu de l'Institut des isotopes stables de Cluj, pour lesquelles nous leur apportons nos meilleurs remerciements.

6. P. NICOLAU et E. VARZARU, *Rev. Chim. (Buc.)* 22 (1971) 724.
7. M. TAKAHASHI, I. R. C. GUIMARAES et M. E. FINE, *J. Amer. Cer. Soc.* 54 (1971) 291.
8. I. D. TRETYAKOV et I. I. KOSINSKAYA, *Neorganiceskie materialy*, 5 (1969) 1255.
9. DONALD, L. FRESH et J. STUART DOOLING, *J. Phys. Chem.* 70 (1966) 3198.

RÉSUMÉ — Quoique pendant la décomposition thermique de la solution solide  $\text{MgFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  et celle du complexe  $\text{H}_4\text{Mg}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , la formation du spinelle  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  commence à des températures basses (inférieures à  $500^\circ$ ), en même temps que la décarboxylation, les rendements de la réaction ne dépassent pas 60%, même à  $600^\circ$ .

ZUSAMMENFASSUNG — Obwohl während der thermischen Zersetzung der festen Lösung  $\text{MgFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  und der des Komplexes  $\text{H}_4\text{Mg}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  die Bildung des Spinells  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  bei niedrigen Temperaturen (unterhalb von  $500^\circ$ ) zu gleicher Zeit mit der Decarboxylierung beginnt, liegen die Ausbeuten selbst bei  $600^\circ\text{C}$  nicht höher als 60%.

Резюме — Установлено, что при термическом разложении твердого раствора  $\text{MgFe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  а также комплекса  $\text{H}_4\text{Mg}[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  образование шпинеля  $\text{MgFe}_2\text{O}_4$  начинается при низких температурах (ниже  $500^\circ$ ). Одновременно происходит также и декарбоксилирование. Выход реакции не превышает 60% даже при температуре  $600^\circ$ .