

DÉCOMPOSITION THERMIQUE DE CERTAINS OXALATES DOUBLES, PRÉCURSEURS D'OXYDES Na_2MO_3 ; M = Sn, Ge, V ET Ti

YOUSSEF SAIKALI

*Laboratoire de Chimie Minérale (I), associé au C.N.R.S. Libanais, Faculté des Sciences,
Université Libanaise, Beyrouth (Liban)*

(Reçu le 17 decembre 1985)

ABSTRACT

The TG curves of sodium bioxalatostannate (OSnNa) and trioxalatogermanate (OGeNa) show a behavior with heat similar to that of sodium vanadyl oxalate (OVNa) and sodium titanyl oxalate (OTiNa).

The decomposition of these compounds occurs in four main steps: dehydration, destruction of the oxalato complex to alkaline oxalate and MO_2 (M = Sn, Ge, Ti), or V_2O_5 in the case of OVNa, decomposition of the oxalate to alkaline carbonate, which reacts with the residue to form the final product Na_2MO_3 . The nature of the ultimate product of the thermolysis of OVNa is influenced by the surrounding gas. The thermal evolution of all double oxides obtained was examined by DTA.

RÉSUMÉ

D'après l'analyse thermogravimétrique, le dioxalatostannate de sodium (OSnNa) et le trioxalatogermanate (OGeNa) se comportent sous l'effet de la chaleur de la même manière que les oxalates doubles de vanadyle sodium (OVNa) et titanyle, sodium (OTiNa). Leur décomposition s'effectue en quatre étapes principales: déshydratation, destruction de l'oxalatocomplexe en oxalate alcalin et oxyde MO_2 (M = Sn, Ge, Ti) ou V_2O_5 dans le cas de OVNa, décomposition de l'oxalate en carbonate alcaline lequel réagit avec l'oxyde en présence pour donner Na_2MO_3 . La nature du terme ultime de la thermolyse de OVNa dépend du gaz environnant. L'évolution thermique des oxydes doubles obtenus a été examinée par ATD.

INTRODUCTION

Les oxydes Na_2MO_3 où M représente un métal tétravalent tel que Sn, Ge, V ou Ti ont été moins étudiés que les autres composés oxygénés ternaires,

Li_2MO_3 notamment. En outre, la formation de ces espèces ainsi que leur domaine de stabilité ont fait l'objet de plusieurs controverses [1–6]. Ces faits s'expliqueraient dans une certaine mesure par le caractère relativement basique des composés renfermant le sodium et par la présence de certaines phases métastables ou encore, quelquefois, par la formation d'espèces intermédiaires provenant d'un excès d'un métal par rapport à un autre dans les produits de départ.

En effet, la préparation classique de tels oxydes doubles consiste à chauffer l'oxyde MO_2 en présence de quantités variables de carbonate de sodium [7,8] ou d'un excès de soude [1,2,6]. D'autres auteurs ont réussi à isoler la phase Na_2TiO_3 [3] ou Na_2GeO_3 [9] au cours de l'étude du système ternaire $\text{Na}_2\text{O}-\text{MO}_2-\text{H}_2\text{O}$.

En revanche, la décomposition thermique de certains oxalates mixtes s'étant révélée une méthode très indiquée pour l'obtention de plusieurs sortes d'oxydes multiples [10–12], il nous a paru intéressant d'examiner la formation des oxydes Na_2MO_3 au cours de l'étude de la préparation et de la thermolyse de certains complexes oxaliques appropriés.

TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Toutes nos combinaisons de départ ont été soumises à un chauffage progressif à l'air (150°C h^{-1}) dans une thermobalance Adamel. Les résidus de décomposition ont été étudiés par ATD D80 (Setaram) avec une montée de température de 6°C min^{-1} .

La décomposition lente (50°C h^{-1}) de OVNa dans un courant d'argon ou dans une atmosphère oxydo-réductrice (H_2 + vapeur H_2O) s'est déroulée dans un four type Adamel CT 5 HT "F" [13].

L'identification des phases a été réalisée à partir des diagrammes X d'une chambre type Guinier de Wolff (Enraf-Nonius).

Les analyses chimiques ont été effectuées au Laboratoire de Microanalyse (Lyon). La teneur en oxygène a été obtenue par différence.

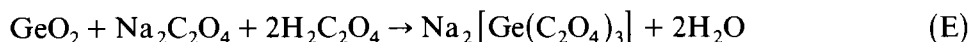
PREPARATION

(1) Le dioxalatostannate(II) de sodium (OSnNa), est obtenu par dissolution de l'oxalate d'étain dans une solution chaude d'oxalate de sodium. La combinaison complexe cristallise par précipitation dans un grand volume d'éthanol. Le solide blanc obtenu renferme, d'après nos analyses chimiques (Tableau 1) et thermogravimétrique, deux molécules d'eau de cristallisation; il diffracte les rayons X et fournit un diagramme exempt des raies des oxalates simples de départ.

TABLEAU 1

Na (%)		Sn ou Ge (%)		C (%)		H (%)		O (%)	
Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.	Calc.	Tr.
<i>Na₂[Sn(C₂O₄)₂] · 2H₂O</i>									
12,21	11,9	31,50	31,2	12,75	12,5	1,06	1,1	42,47	43,3
<i>Na₂[Ge(C₂O₄)₃] · 3H₂O</i>									
10,53	10,8	16,62	16,2	16,49	16,6	1,37	1,2	54,97	55,2

(2) Le trioxalatogermanate(IV) de sodium (OGeNa) a été préparé suivant la réaction (E) inspirée du protocole opératoire indiqué par Arvedson et Larsen [14] pour l'obtention du composé potassé (OGeK):



Par simple précipitation dans l'alcool, on obtient le sel blanc, cristallisé, OGeNa · 3H₂O (Tableau 1).

Les oxalates doubles de titanyle sodium (OTiNa) et vanadyde sodium (OVNa) ont été préparés antérieurement [15,16].

THERMOLYSE DES COMPLEXES PRECURSEURS — EXAMEN DES RESIDUS

(1) *Dioxalatostannate(II) de sodium, Na₂SnO₃*

L'oxalate double OSnNa commence à se déshydrater à 65°C et devient totalement anhydre vers 200°C. La décomposition de la partie organique débute au voisinage de 240°C se traduisant sur le thermogramme par une chute pondérale brutale qui s'arrête à 320°C environ (Fig. 1a); on note à cette température la formation de l'oxalate de sodium et de l'oxyde SnO₂. Ce dernier est encore trop mal organisé pour diffracter convenablement les rayons X. Une nouvelle chute de poids, intervenant entre 360 et 420°C, correspond à la décomposition de Na₂C₂O₄; le spectre X du résidu, récupéré alors, fait apparaître quelques raies attribuables, sans ambiguïté, à Na₂CO₃ d'une part et SnO₂ d'autre part. Le carbonate alcalin, stable jusqu'à 570°C, réagit ensuite avec SnO₂; la réaction s'achève vers 680°C et elle est accompagnée d'un dégagement de gaz carbonique. Le résidu blanc recueilli, encore amorphe, donne un diagramme X ayant des raies très larges; maintenu, par contre, pendant 4 h seulement à 600°C, il semble s'organiser en un réseau hexagonal attribuable à un stannate de sodium [17]. Ce produit est hygroscopique; exposé à l'air, il s'hydrate comme K₂SnO₃ [18].

L'évolution thermique du produit humide a été suivie par ATD en atmosphère ordinaire. Deux pics endothermiques traduisent sa déshydratation: le premier, faible et large, s'étale entre 90 et 170°C et le second, beaucoup plus important se situe autour de 225°C (Fig. 2a).

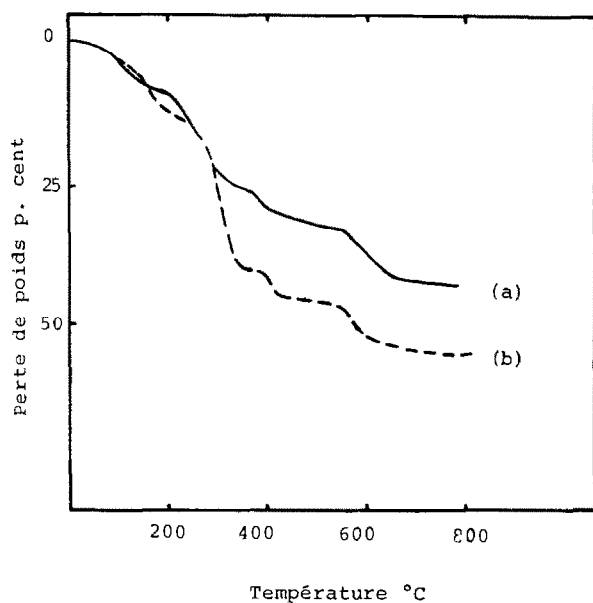


Fig. 1. ATG de la décomposition thermique à l'air: (a) de OSnNa; (b) de OGeNa.

Un troisième accident thermique, également endothermique, et ayant lieu vers 775°C, pourrait correspondre à un réarrangement cristallin du métastannate de sodium. En effet le cliché X du résidu maintenu à 800°C

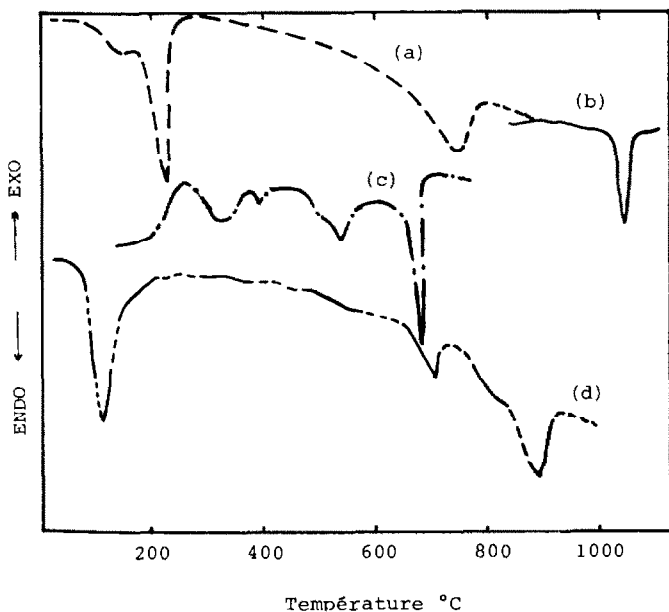


Fig. 2. ATD de Na₂MO₃ à l'air: (a) M = Sn; (b) M = Ge; (c) M = V; (d) M = Ti.

pendant 8h présente un nouvel ensemble de raies attribuable en totalité à la phase β - Na_2SnO_3 décrite par Lang [19].

Enfin, en chauffant ce résidu pendant 12 h à 900°C , on constate l'apparition de quelques raies supplémentaires, imputables à la présence d'une surstructure [20].

(2) *Trioxalatogermanate(IV) de sodium, Na_2GeO_3*

La déshydratation du complexe oxalique OGeNa s'étale entre 80 et 240°C (Fig. 1b). Elle est suivie directement par la pyrolyse de la partie organique, laquelle se déroule brutalement entre 270 et 340°C ; une légère inflexion est alors enregistrée, qui correspond, comme dans le cas précédent, à la formation de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ et de GeO_2 encore amorphe. Une nouvelle chute pondérale se produit entre 360 et 420°C et les raies de Na_2CO_3 apparaissent nettement sur le diagramme X du résidu. Enfin, l'oxyde GeO_2 , encore amorphe, réagit facilement avec le carbonate alcalin en décomposition entre 550°C et 650°C . Maintenu à cette dernière température pendant 8 h, le résidu final de la thermolyse cristallise pour donner le métagermanate Na_2GeO_3 [9].

Les courbes ATD relatives à ce produit ne révèlent, à l'échauffement, aucun incident thermique significatif, si on exclue le pic endothermique de son point de fusion au voisinage de 1055°C (Fig. 2b).

(3) *Dioxalatovanadate(IV) de sodium et dioxalatotitanate(IV) de sodium, Na_2VO_3 et Na_2TiO_3*

La pyrolyse à l'air des complexes OVNa et OTiNa a été étudiée antérieurement [15,16]. Rappelons que OVNa se décompose pour donner dès 500°C le métavanadate NaVO_3 qui se transforme ensuite en ortho- et pyro-vanadate [16,21,22] à plus haute température ($> 650^\circ\text{C}$).

En revanche, la thermolyse lente de ce complexe oxalique double en atmosphère inerte (argon) favorise la formation et la stabilisation du métavanadate jusqu'à sa fusion, au voisinage de 630°C . Enfin, la décomposition progressive de OVNa jusqu'à 600°C , en atmosphère oxydoréductrice aboutit à un résidu noir hygroscopique. Son analyse chimique ne révèle qu'une faible proportion ($< 7\%$) de vanadium(V) et le spectre du résidu déshydraté est attribuable à l'hypovanadate Na_2VO_3 [4,5].

Ce composé a été fabriqué récemment par réaction sous vide entre Na_2CO_3 et V_2O_3 , à une température supérieure à 650°C [23]; cependant le diagramme de poudre du produit, obtenu en chauffant les deux oxydes Na_2O et VO_2 à 500°C dans une ampoule scellée, avait été identifié à celui d'un mélange de NaVO_2 et de Na_3VO_4 [6].

L'ATD appliquée, en atmosphère ordinaire, à l'hypovanadate déshydraté

tel que nous l'avons obtenu, montre plusieurs pics significatifs (Fig. 2c): un premier pic exothermique, s'étalant entre 245 et 300°C, correspond à l'oxydation de la totalité du vanadium en V(V) et la transformation du résidu en méta et pyrovanadate, en présence d'une faible quantité d'orthovanadate. Deux autres incidents endothermiques s'en suivent: l'un très faible, à 390°C semble traduire un changement partiel de la variété pyrovanadate "basse température" en une variété "haute température" [6]; l'autre, plus important, vers 537°C pourrait correspondre à la transformation du métavanadate en orthovanadate de sodium [21].

Enfin, un dernier pic très prononcé, également endothermique, débute vers 645°C et annonce la fusion de la phase pyrovanadate $\text{Na}_4\text{V}_2\text{O}_7$ encore présente.

Quant à la décomposition progressive à l'air de OTiNa, elle conduit dès 650°C à un métatitanate encore mal organisé et hygroscopique [16]; son recuit pendant quelques heures à 850°C aboutit à Na_2TiO_3 bien cristallisé dont le spectre de poudre est identique à celui indiqué par Belyaev [7], mais légèrement différent de la phase β signalée par d'autres auteurs [3].

Les courbes ATD du produit amorphe montrent, à l'échauffement, trois pics significatifs tous endothermiques: un premier pic vers 110°C correspond au départ de l'eau du produit humide. Un autre pic de plus faible envergure, dont le sommet se situe autour de 690°C traduirait le passage d'une phase métastable à toute température [3] à une autre stable à haute température et se conservant par trempe à l'air. Il nous semble que dans nos conditions l'hypothèse de la formation intermédiaire de $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5$ puis de sa décomposition au voisinage de 700°C en $\text{Na}_2\text{O}_3\text{TiO}_2$ et $4\text{Na}_2\text{O}_5\text{TiO}_2$ [2] est à écarter puisque, d'une part, le phénomène que nous avons observé est réversible, et que d'autre part, nous n'avons pas décelé ni les réflexions appartenant au dititanate sur les diffractogrammes des résidus recueillis entre 650 et 750°C, ni celles qui appartiendraient à $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ou à $\text{Na}_8\text{Ti}_5\text{O}_{14}$, à plus haute température.

Le dernier pic est large, il traduit la décomposition du métatitanate dans un intervalle de température ayant 932°C comme point culminant.

En définitive, il importe de noter la grande similitude dans l'évolution thermique du nouveau complexe OSnNa avec les autres complexes oxaliques doubles, due essentiellement à la formation intermédiaire de l'oxalate puis du carbonate alcalin. Notons aussi que, le terme ultime de leur décomposition est toujours Na_2MO_3 sauf dans le cas de OVNa où le vanadium s'oxyde facilement à l'air en V(V) et se dismute partiellement dans une atmosphère d'argon. Il semble cependant que la substitution d'une faible quantité de vanadium par le titane dans OVNa, stabiliserait le V(IV) en atmosphère inerte. C'est ce processus de stabilisation ainsi que le mécanisme de décomposition d'autres complexes doubles renfermant des métaux à l'état d'oxydation (IV) que nous tâcherons d'approfondir dans un proche avenir.

REFERENCES

- 1 V.G. Batygin, Russ. J. Inorg. Chem., 12 (1967) 762.
- 2 E.K. Belyaev et V.F. Annopol'skii, Russ. J. Inorg. Chem., 16 (1971) 1723.
- 3 R. Bouaziz et M. Mayer, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 272 (1971) 1874.
- 4 W. Rüdorff, G. Walter et H. Becker, Z. Anorg. Chem., 285 (1956) 287.
- 5 M. Pouchard, Thèse de Doctorat d'Etat, Bordeaux, 1967.
- 6 M.G. Barker et A.J. Hooper, J. Chem. Soc. A, (1973) 1513.
- 7 E.K. Belyaev, Russ. J. Inorg. Chem., 21 (1976) 830.
- 8 A.A. Schaw, A.A. Corwin et A.A. Edwards, J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 1536.
- 9 B. Monnaye, Rev. Chim. Miner., 12 (1975) 268.
- 10 A. Rousset et J. Pâris, Bull. Soc. Chim. Fr., (1968) 4009.
- 11 Y. Saïkali, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 285 (1977) 563.
- 12 A.K. Sharma et N.K. Kaushik, Thermochem. Acta, 56 (1982) 221.
- 13 F. Chassagneux, Thèse de Doctorat 3eme cycle, Lyon, 1974.
- 14 P. Arvedson et E.M. Larsen, Inorg. Synth., 8 (1966) 34.
- 15 Y. Saïkali et P. Versaud, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 291 (1980) 57.
- 16 Y. Saïkali et P.C. Versaud, C.R. Acad. Sci., Ser. B, 294 (1982) 839.
- 17 Powder Diffraction File, Inorg. Compounds, 1977, Fiche 24-1143.
- 18 M. Tournoux et A. Hardy, C.R. Acad. Sci., Ser. C, 257 (1963) 907.
- 19 G. Lang, Z. Anorg. Chem., 348 (1966) 246.
- 20 E. Hubbert-Palletta, R. Hoppe et G. Kreuzburg, Z. Anorg. Chem., 379 (1970) 255.
- 21 D. Olivier, Rev. Chim. Miner., 6 (1969) 1033.
- 22 R.V. Slobodin et A.A. Fotiev, J. Appl. Chem. U.S.S.R., 38 (1965) 793.
- 23 A.A. Fotiev et V.L. Kozhevnikov, Russ. J. Inorg. Chem., 25 (1980) 1411.