

UNIVERSITE D'ALGER

ÉCOLE NATIONALE
POLYTECHNIQUE

2/66

جامعة الجزائر

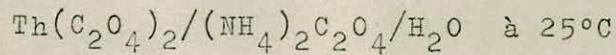
المدرسة الوطنية للمهندسين

REX

PROJET DE FIN D'ETUDES

GENIE CHIMIQUE

Sujet : ETUDE DU DIAGRAMME TERNAIRE



A. BENDAOU

ANNEE : 65-66

المدرسة الوطنية للمهندسين

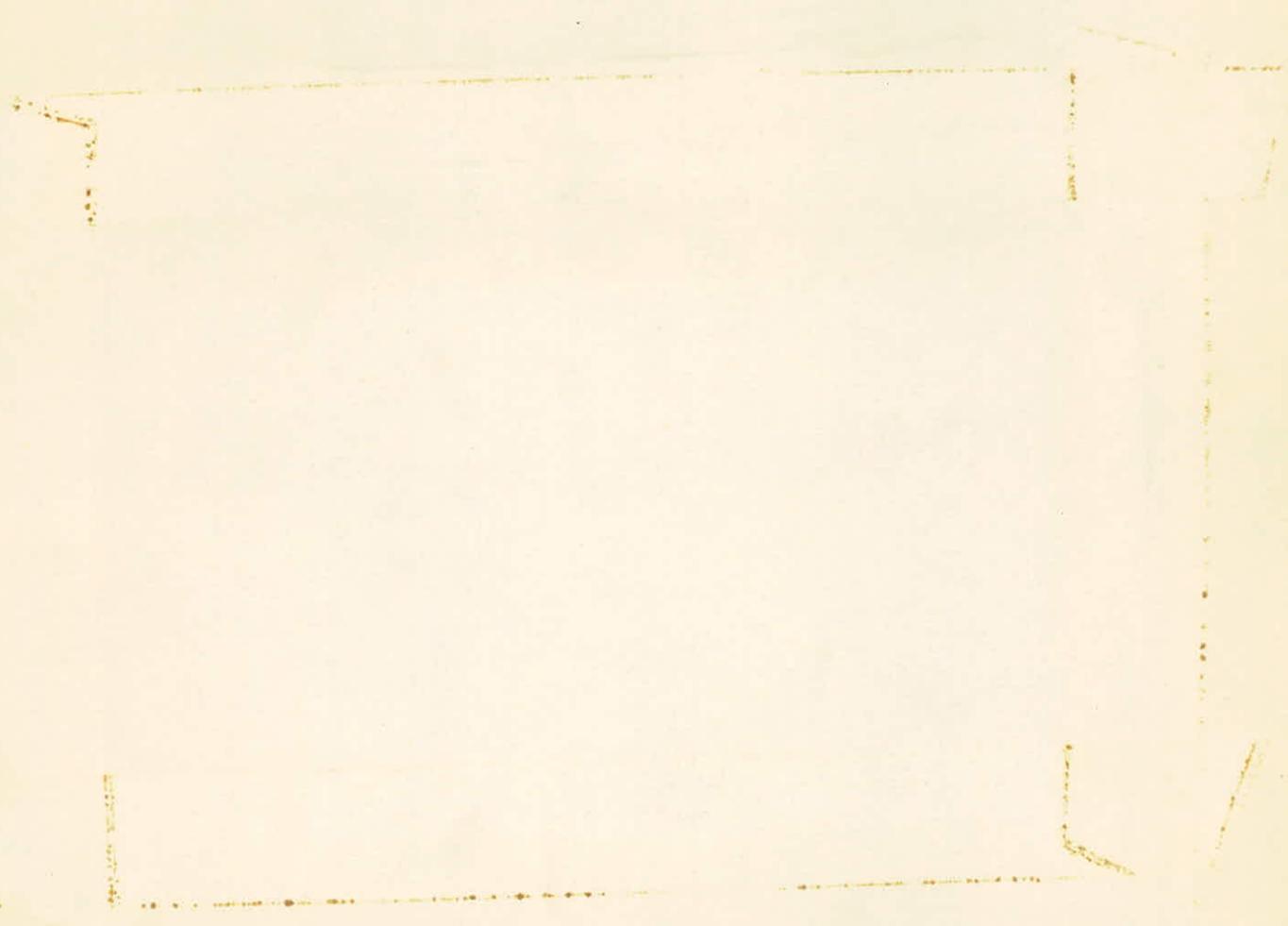
— المكتبة —

ÉCOLE NATIONALE POLYTECHNIQUE

ALGER

BIBLIOTHÈQUE

At the Bibliothèque



JE VOUDRAIS EXPRIMER , ICI , TOUTE MA
RECONNAISSANCE A L'ENSEMBLE DES PROFESSEURS QUI ONT
CONTRIBUE A MA FORMATION.

A mes Parents ,

Pour mon affection

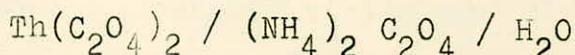
INTRODUCTION :

Si la thorine est utilisée depuis longtemps en synthèse organique pour effectuer des déshydratations (1), son activité catalytique dans les réactions d'oxydo-réduction a été peu étudiée. VERON a montré récemment (2) l'intérêt de cette masse de contact dans l'oxydation du monoxyde de carbone. Ce catalyseur fait également l'objet d'études pratiques en particulier comme catalyseur de post-combustion des gaz d'échappement des moteurs à explosion (3).

L'activité du catalyseur est liée à son histoire. Aussi, n'est-il pas impossible que la thorine préparée par décomposition thermique d'un oxalate de thorium (4)-(5) ait une activité par mètre carré de surface spécifique très différente de celle obtenue à partir du nitrate (2)-(4). Les premiers résultats à ce sujet montrent que la thorine "ex-oxalate" est plus active que la thorine "ex-nitrate".

Dès lors il paraît intéressant de voir si l'on peut obtenir une thorine encore plus active par l'intermédiaire d'un sel bien défini d'édifice cristallin plus compliqué que celui de l'oxalate de thorium. On a songé aux sels complexes que forment l'oxalate de thorium et l'oxalate d'ammonium et dont la décomposition thermique donne ThO_2 à basse température (6).

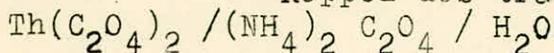
L'objet de ce travail est de définir les conditions exactes d'obtention des différents oxalates complexes thorium-ammonium signalés dans la littérature scientifique, ce qui nécessite l'étude complète du diagramme ternaire :



Le plan que nous avons adopté pour l'exposé de cette étude est donc le suivant :

-Représentation des diagrammes ternaires

-Rappel des travaux antérieurs sur le système :



-Etude expérimentale de ce système à 25°C.

Soit à représenter un mélange M de 3 constituants dans le triangle rectangle isocèle AOB.

On mène les distances Ma, Mb et Mc respectivement aux côtés OB, OA et AB.

Ma et Mb nous donnent les pourcentages en sel I et en sel 2.

Mc nous donne le pourcentage en eau en attribuant la valeur 100 à la hauteur OH issue de O (dont la valeur n'est pas la même que celle des 2 côtés de l'angle droit).

On peut également évaluer le pourcentage en eau en utilisant Md (sur le prolongement de aM). En effet, puisque Oa est la proportion du sel 2, aB est donc la proportion du sel I + la proportion en eau.

Or : $aB = ad = aM + Md$ (avec aM proportion du sel I)
Il reste donc : Md qui sera la proportion d'eau).

On aura donc :

$$\left. \begin{aligned} Ma &= \% A \\ Mb &= \% B \\ Md &= \% \text{ en eau} \end{aligned} \right\} \text{ et } Ma + Mb + Md = 100$$

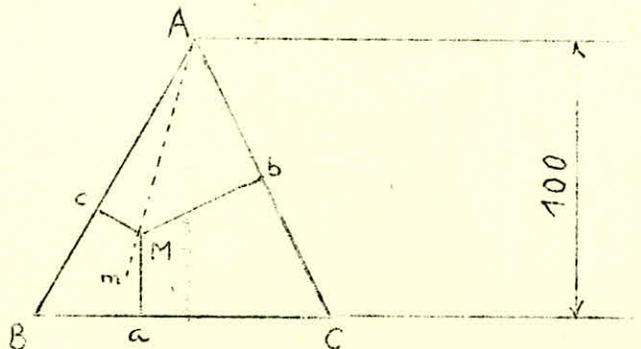
On utilise indifféremment les pourcentages en moles ou en masses suivant la facilité qu'on a de lire le diagramme.

On aura, dans ce cas, les points représentatifs suivants:

- Sel anhydre en A ou B
- Sel hydraté : point situé sur OA ou sur OB
- Sel double anhydre : point sur AB
- Sel double hydraté : point situé à l'intérieur du triangle.

2°) On utilise dans ce cas un triangle équilatéral et la propriété selon laquelle la somme des distances d'un point intérieur aux 3 côtés est constante et égale à la hauteur (fig;2)

(Fig. 2)



On peut représenter un mélange quelconque M à l'intérieur du triangle ABC de hauteur 100. Les distances M_a , M_b et M_c seront telles que :

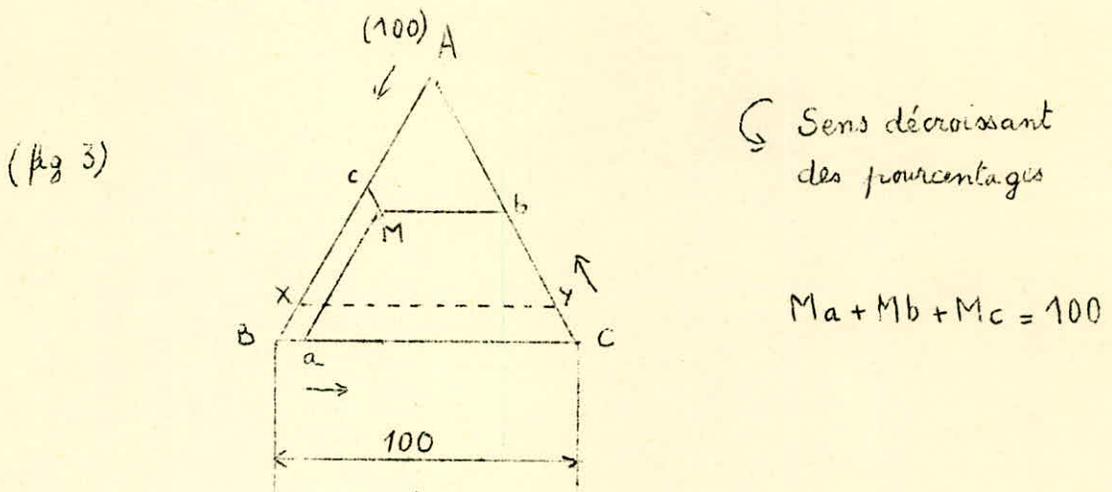
$$\left. \begin{array}{l} M_a = \% \text{ en A} \\ M_b = \% \text{ en B} \\ M_c = \% \text{ en C} \end{array} \right\} M_a + M_b + M_c = 100 \quad (\% \text{ en moles ou en masses})$$

Le point est ainsi parfaitement déterminé et à un mélange donné ne correspond qu'un point représentatif.

On aura ainsi en A, B, C (sommets du triangle) les constituants purs et, sur AB, BC et AC, les mélanges binaires des constituants situés aux extrémités de ces côtés.

3°) Une variante (fig.3) consiste à prendre un côté pour unité (100).

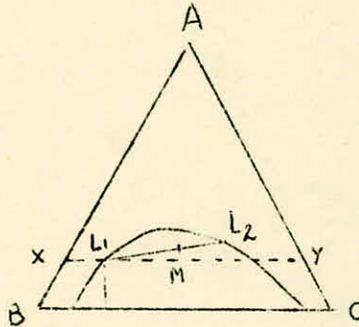
La somme des portions de parallèles M_a , M_b , et M_c aux 3 côtés AB, BC et AC est égale à ce côté.



De ces modes de représentation, on peut tirer les conclusions suivantes :

- Tous les mélanges renfermant une même proportion d'un constituant sont représentés par une parallèle au côté qui lui est opposé (XY) puisque la distance à ce côté est constante (fig.3).
- Lorsqu'on ajoute ou retranche des quantités croissantes d'un constituant A, par exemple, à un mélange ternaire, le rapport des pourcentages des 2 autres ne varie pas. M_b/M_c restant constant, le point figuratif se déplace sur une droite Am (fig 2) passant par le sommet figuratif du constituant variable (A), on se rapproche ou on s'éloigne du sommet suivant que le constituant est ajouté ou retranché.

-Dans un système trivariant : P, T et la concentration sont utilisés comme variables. Or, P et T étant fixes, la 3ème variable sera par exemple, la proportion de A dans l'une des phases représentée par la distance de XY à BC (fig4).



(fig. 4)

Il s'ensuit que le point représentatif de la 1ère phase est bien défini sur XY, soit L_1 . La composition L_2 de la 2ème phase sera également bien définie.

Connaissant les compositions des phases en équilibre et la composition du mélange M de ces 2 phases (M sur L_1L_2), les 3 points représentatifs se trouvant nécessairement en ligne droite, on peut en déduire les proportions de chaque phase par la règle des moments chimiques (masses ou nombre de moles) :

on écrit :

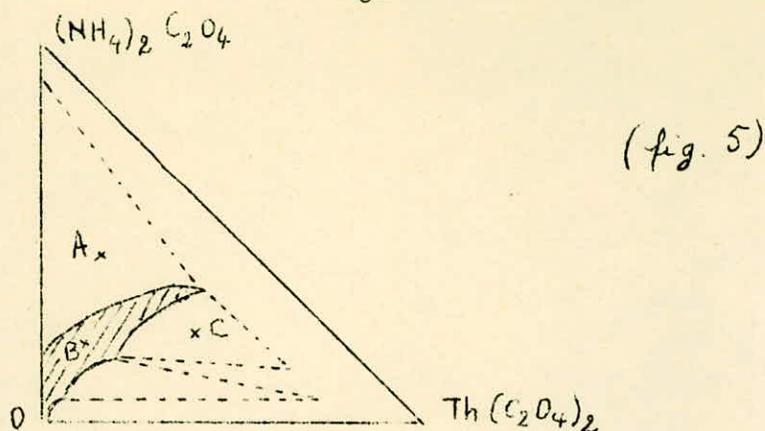
$$\frac{\text{moles ou masse phase } L_2}{\text{moles ou masse phase } L_1} = \frac{\overline{ML_1}}{\overline{ML_2}}$$

II- Variance pour le système ternaire :

La règle des phases s'applique à l'équilibre :

$$v = C + n - \varphi$$

- C = 3 constituants indépendants
- n = P et T
- φ = soit 3 phases, soit 2 phases (dépend de la position du point étudié à l'intérieur du triangle, soit dans le diagramme ternaire que nous étudions, représenté par la fig 5), soit une phase.



1er Cas : Considérons le point A.

$\varphi = 2$ (I phase solide et I phase liquide en équilibre)

$$\begin{aligned} \text{On aura : } v &= C + n - \varphi \\ &= 3 + 2 - 2 = 3 \end{aligned}$$

Et si on fixe P et T , on aura : $v = 1$

Le système étant monovariant, cela veut dire que pour une concentration donnée d'oxalate de thorium, il n'existe qu'une concentration en oxalate d'ammonium où la solution est à l'équilibre. On a donc une courbe de solubilité à température constante qui dépend de la concentration.

2ème Cas : Considérons le point B.

$\varphi = 1$ (une seule phase liquide)

$$\begin{aligned} \text{On aura : } v &= C + n - \varphi \\ &= 3 + 2 - 1 = 4 \end{aligned}$$

Et si on fixe P et T , on aura : $v = 2$

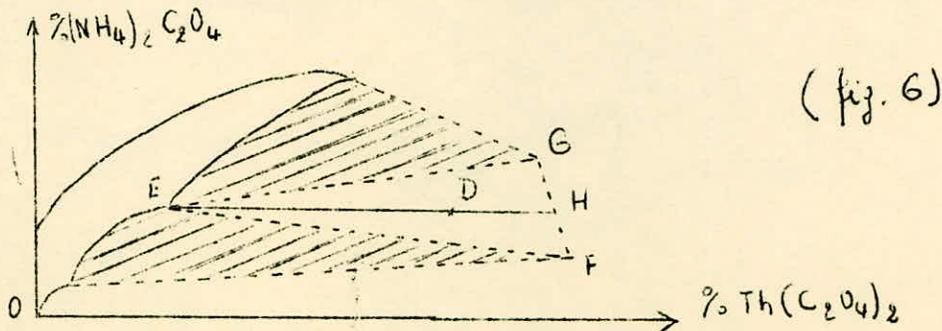
On a alors équilibre dans tout le domaine (hachuré).

3ème Cas : Considérons le point C.

$\varphi = 2$ (une phase liquide et une phase solide en équilibre)

Même raisonnement que pour le point A (1er cas).

4ème cas : Considérons le point D (fig 6)



Pour ce point il y a 2 phases solides en équilibre avec une phase liquide ($\varphi = 3$)

$$v = C + n - \varphi$$

$$= 3 + 2 - 3 = 2$$

Et si on fixe P et T , on aura : $v = 0$

La composition de la phase liquide en équilibre avec le mélange de solides de composition définie F et G , est unique. Quels que soient les points D , D' , D" ... pris à l'intérieur de EFG , ils ont tous à l'équilibre , une composition du liquide E (et des proportions variables de F,G) donnée par :

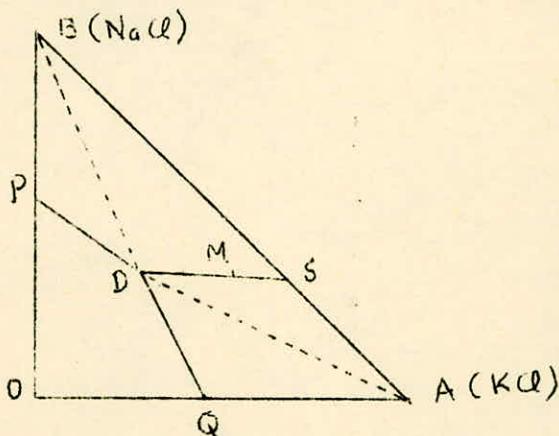
$$\frac{\text{masse de F}}{\text{masse de G}} = \frac{\overline{HG}}{\overline{HF}}$$

III-Ier Exemple : Cas simple où chacun des sels ne donne lieu qu'à une phase solide :

Considérons le système NaCl/KCl/H₂O (2sels à ion commun).

La solubilité de NaCl dans l'eau n'est pas la même en présence de KCl qu'en son absence.

Dans le Ier cas, le système est trivariant (on se fixe P et T) : la solubilité de NaCl est alors fonction de la concentration en KCl et on obtient la branche PD de la courbe (fig 7)



(fig. 7)

De même la solubilité de KCl est fonction de la concentration en NaCl : on obtient la branche QD.

Si l'on augmente la quantité de KCl (1er cas) ou de NaCl (2ème cas) on finit par atteindre le point D où les 2 sels coexistent : à ce moment , le système devient divariant et les concentrations de KCl et NaCl sont parfaitement déterminées.

Les points où la courbe d'équilibre coupe les axes de coordonnées, représentent les solubilités propres de KCl (OQ) et de NaCl (OP) dans l'eau.

-le domaine BDP est celui où NaCl solide est en équilibre avec la solution saturée (les proportions de solution et de sel solide étant données par la règle des moments).

-Le domaine ADQ représente le mélange KCl solide- solution saturée.

-Le domaine ADB représente le mélange de deux sels solides en contact avec la solution de composition donnée en D;

Pour un mélange figuré en M , on a, à l'équilibre :

$$\frac{\text{masse de solution}}{\text{masse}(\text{NaCl} + \text{KCl})} = \frac{\overline{MS}}{\overline{MD}}$$

$$\frac{\text{masse de KCl}}{\text{masse de NaCl}} = \frac{\overline{SB}}{\overline{SA}}$$

-Le domaine OPDQ représente le liquide homogène.

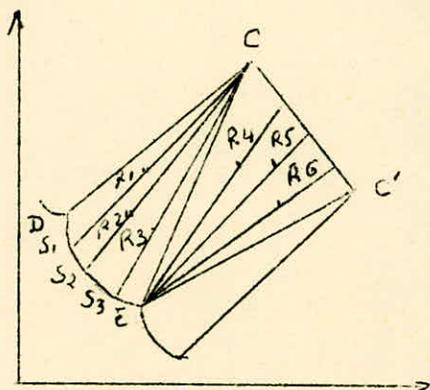
IV- 2ème Exemple : Formation de composés (sels doubles) : Solubilité congruente.

Dans certaines limites de concentration et de température, les solutions peuvent être en équilibre avec des cristaux constitués par une combinaison définie entre 2 sels. Les courbes de solution saturée sont alors complétées par des courbes de saturation relative à cette nouvelle espèce.

Considérons le système : $\text{SO}_4\text{Fe} - \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$ avec formation de sel de Mohr ($\text{SO}_4\text{Fe}, \text{SO}_4(\text{NH}_4)_2, 6\text{H}_2\text{O}$) représenté par la fig.8.

La courbe de saturation comprend 3 parties : PD (phase solide : $\text{SO}_4\text{Fe}, 7\text{H}_2\text{O}$) - EQ ($\text{SO}_4(\text{NH}_4)_2$) - et DE (Sel de Mohr).

On analyse une solution S_I et on prélève la phase solide en équilibre avec elle, phase I qui entraîne une certaine quantité de S_I : c'est ce mélange qui constitue le reste et qu'on analyse.



(fig 9)

Il est évident que le point figuratif R_I du reste est compris entre la solution S_I et le solide C et I d'autant plus près de C que le prélèvement e_I a été mieux essoré.

Le même raisonnement s'applique à un autre reste R_2 en équilibre avec la solution S_2 , ... etc.

Les analyses des restes R et des solutions S correspondantes ayant été effectuées, il suffit de joindre $R_1 S_1 - R_2 S_2 \dots$. Ils convergent en C dont on peut connaître ainsi la composition exacte.

La précision est d'autant plus grande que R est plus près de C , donc que le solide a été mieux essoré.

Le procédé n'est applicable qu'aux solutions faisant partie du domaine de solubilité de C , sinon on aboutit au point figuratif d'une autre phase C' .

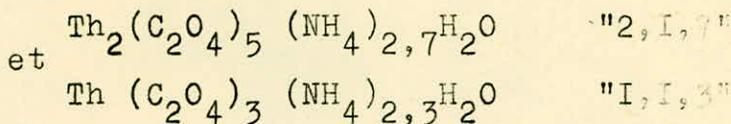
Si le reste appartient au domaine de coexistence de C et C' en présence de la solution E (triangle $CC'E$) on s'en aperçoit en ce que les droites $ER_4 - ER_5 - ER_6$ convergent au point figuratif de cette solution, au lieu de converger vers le domaine d'hétérogénéité.

C H A P I T R E : I I

RAPPEL DES TRAVAUX ANTERIEURS

I- TRAVAUX DE HAUSER ET WIRTH : (8)

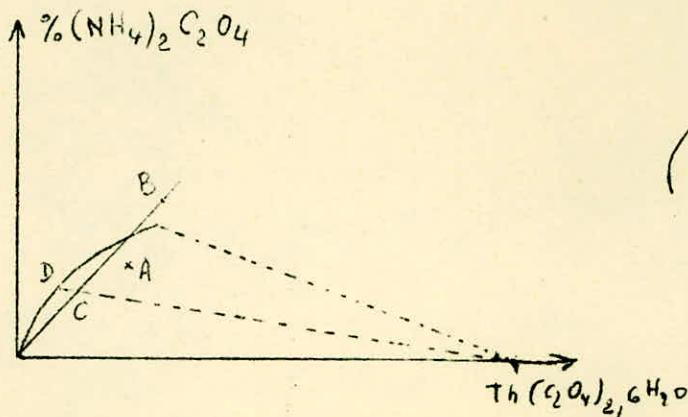
Sur la solubilité de l'hexalate de thorium hexahydraté dans les solutions d'oxalate d'ammonium. Préparation et domaine d'existence de :



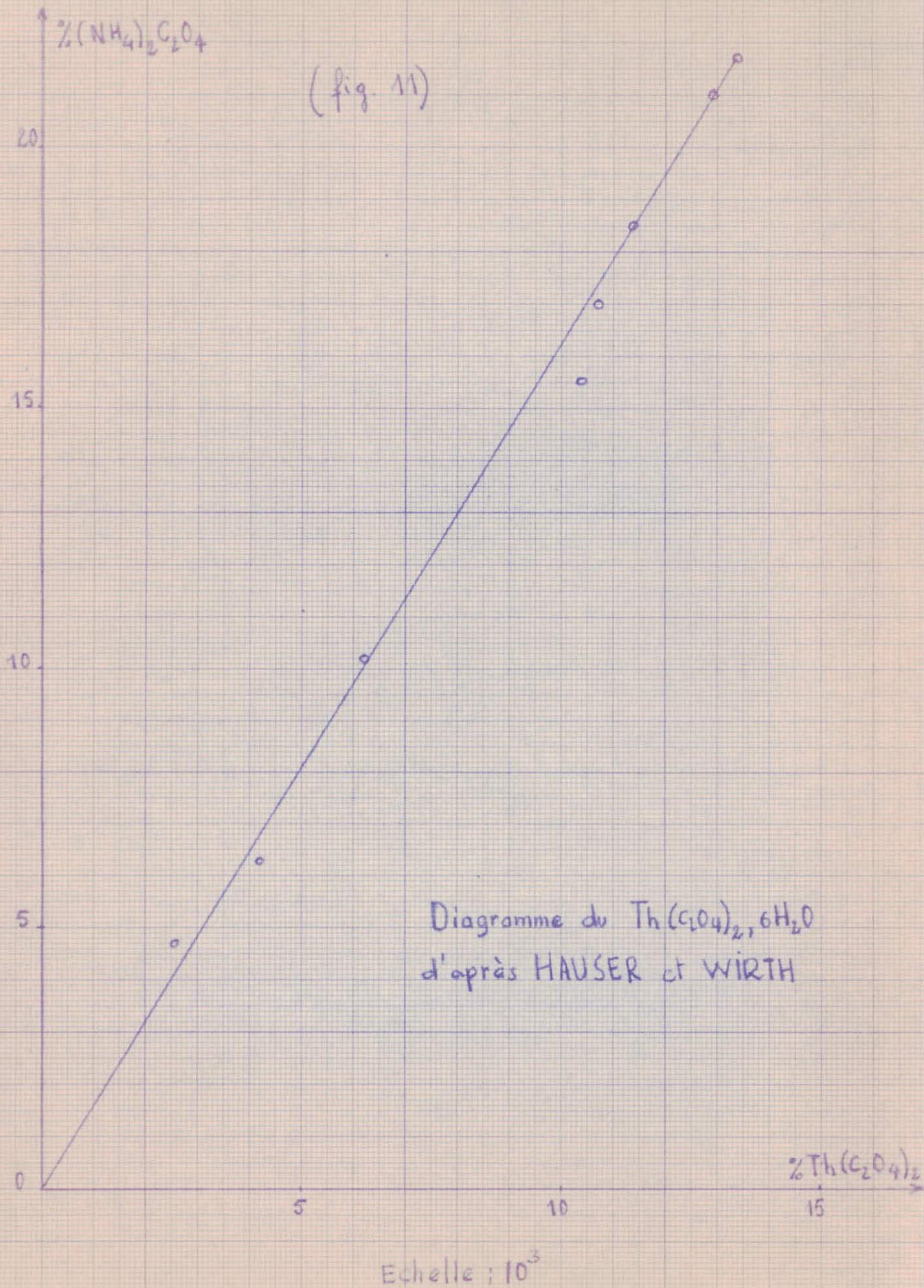
L'expérience a été menée à 25°C. Ils se proposent de donner une représentation claire des conditions d'existence des oxalates thorium-ammonium; s'attachent donc à la détermination des valeurs de solubilité, qui sont peu connues, dans le processus de formation du complexe : d'abord par action directe de l'oxalate d'ammonium sur l'oxalate de thorium, puis par destruction par hydrolyse de la solution concentrée oxalate thorium-oxalate d'ammonium. Les résultats concordent : on obtient la même courbe de solubilité.

I°) Système oxalate de thorium-oxalate d'ammonium avec l'oxalate de thorium hexahydraté comme produit de sédimentation:

($\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) :



(fig. 11)



L'oxalate de thorium ne peut exister que dans les solutions très diluées d'oxalate d'ammonium. Par action directe de l'oxalate d'ammonium sur l'oxalate de thorium, l'équilibre est long à obtenir. Aussi ont-ils dilué avec une quantité d'eau déterminée des solutions d'oxalate thorium-ammonium.

En se plaçant en B (solution) au lieu de A (solide + liquide) on dilue jusqu'en C : il y a alors précipitation de l'oxalate de thorium hexahydraté et la solution a la composition D. (fig10).

Les résultats de l'analyse traduits en % en poids d'oxalate d'ammonium et d'oxalate de thorium sont les suivants (échelle 10^3)

%Th(C ₂ O ₄) ₂	2,58	4,19	6,20	10,32	10,7	11,34	12,9	13,4
%(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	4,66	6,25	10,2	15,50	17,00	18,50	21,0	21,7

Nous les avons représentés graphiquement sur la figure II.

2°) L'oxalate de thorium-ammonium : $\text{Th}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_5 (\text{NH}_4)_{2,7}\text{H}_2\text{O}$

Le "2,1,7" est un sel qui est bien défini. L'équilibre étant plus facilement obtenu par destruction hydrolytique des solutions d'oxalates thorium-ammonium, les résultats des analyses effectuées sur de telles solutions, après trois semaines, exprimés en % en poids d'oxalate de thorium et d'ammonium sont les suivants :

% Th(C ₂ O ₄) ₂	0,0155	0,495	0,855	1,56	2,44
%(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0,0215	0,051	1,115	1,792	2,80

dont la représentation graphique est donnée sur la figure I2.

3°) L'oxalate de thorium-ammonium : $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 (\text{NH}_4)_{2,3}\text{H}_2\text{O}$

Le "1,1,3" est plus difficile à isoler. Il est cependant stable à 25°C dans les domaines de concentration ; 0,32 mole d'oxalate d'ammonium pour 1000g de liquide (solution saturée d'oxalate d'ammonium à 25°C) et point de saturation simultanée en oxalate de thorium et oxalate d'ammonium.

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

(fig. 12)

15.

10.

5.

0.

"2.17"

"1.1.5"

D'après HAUSER et WIRTH

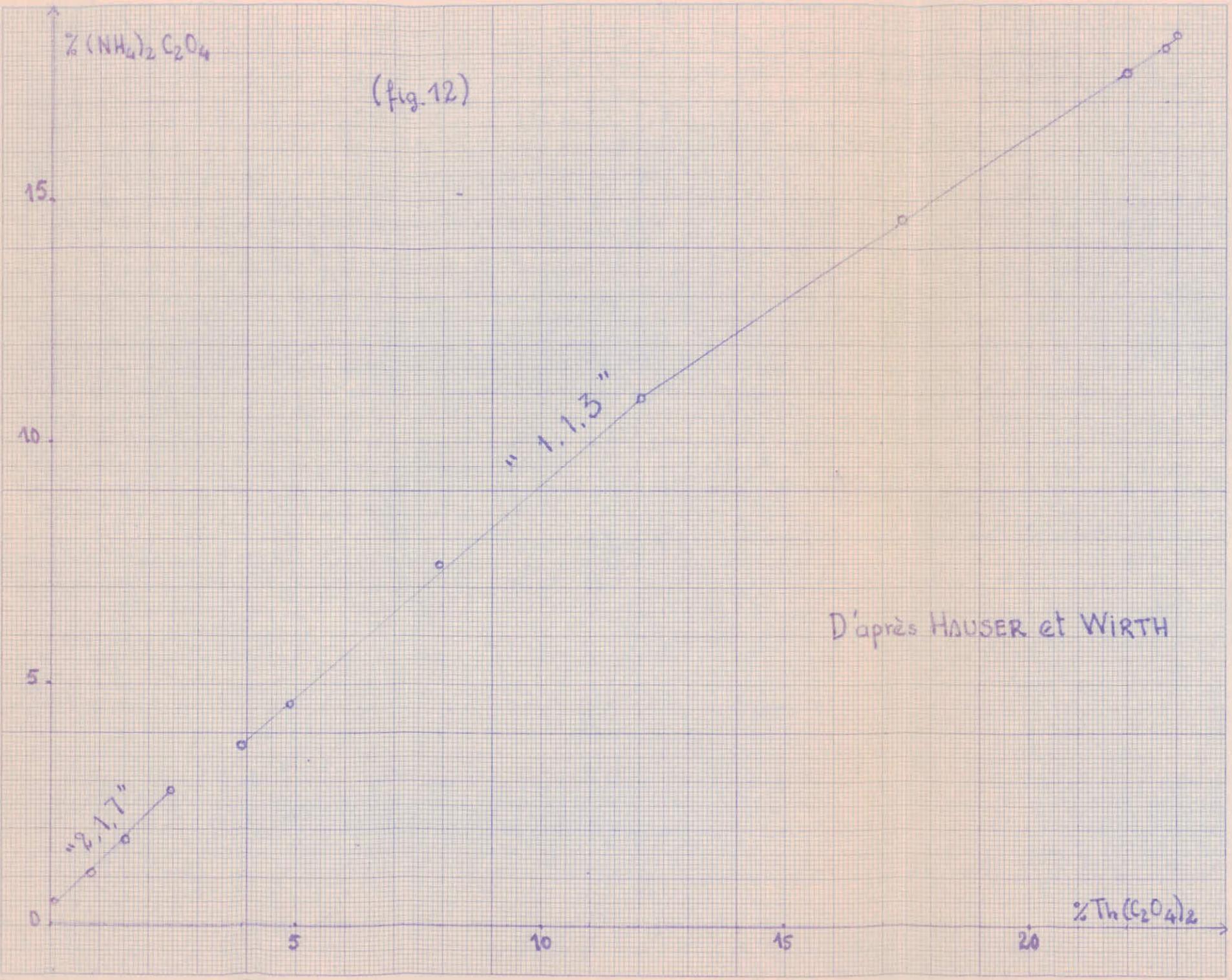
$\% \text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$

5

10

15

20



On le prépare en mettant de l'oxalate d'ammonium dans une "bourse" double en soie très fine, avec dans l'autre partie (de la bourse) de l'oxalate de thorium. La bourse double plonge dans une solution saturée d'oxalate de thorium et d'ammonium. Après une agitation de plusieurs jours on arrive à un équilibre vrai entre d'une part, une solution saturée en oxalate "I,I,3" et une solution d'oxalates d'ammonium et de thorium.

Le sel "I,I,3" se présente sous la forme d'une poudre amorphe et pâteuse, qu'on essore et broie sans la laver.

-La détermination de la solubilité de ce sel dans les solutions d'oxalate d'ammonium effectuée par action directe de l'oxalate d'ammonium solide sur l'oxalate de thorium, donne les résultats suivants exprimés en % en poids d'oxalate de thorium et d'oxalate d'ammonium :

% $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	7,95	12,05	17,40	22,00	22,80	23,00
% $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	7,45	10,90	14,60	17,60	18,20	18,40

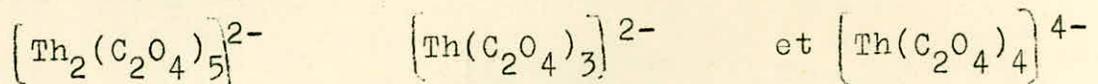
-La détermination de la solubilité de ce sel dans les solutions d'oxalate d'ammonium effectuée par destruction hydrolytique d'une solution concentrée d'oxalate thorium-ammonium, donne les résultats suivants exprimés en % en poids d'oxalate de thorium et d'oxalate d'ammonium :

% $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$	3,88	4,91	7,95
% $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$	3,74	4,60	7,45

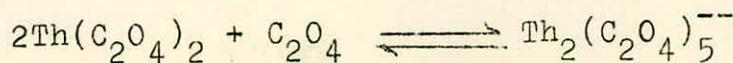
La figure I2 traduit graphiquement ces résultats.

4°) Comportement des solutions en présence d'acides :

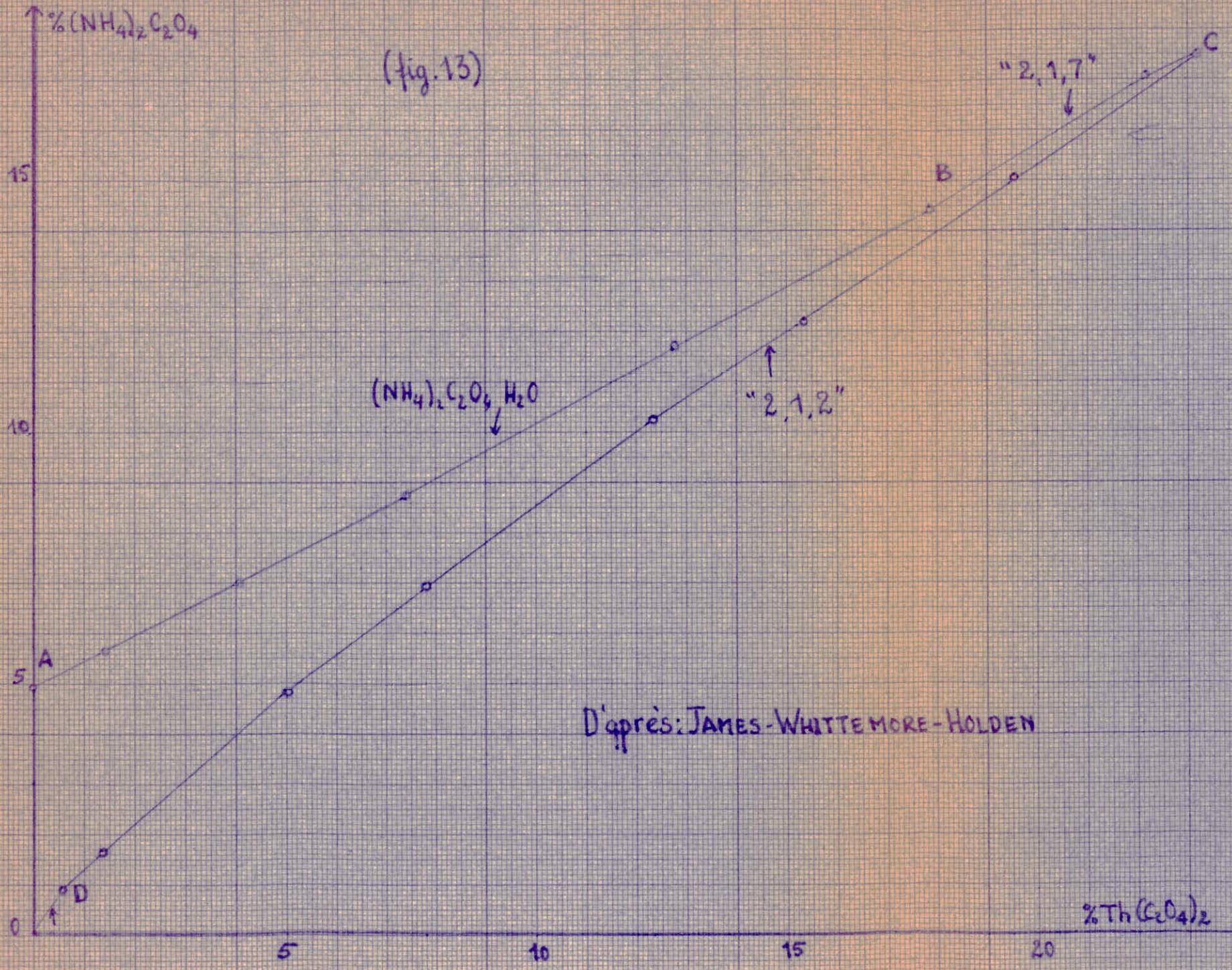
Les ions complexes :



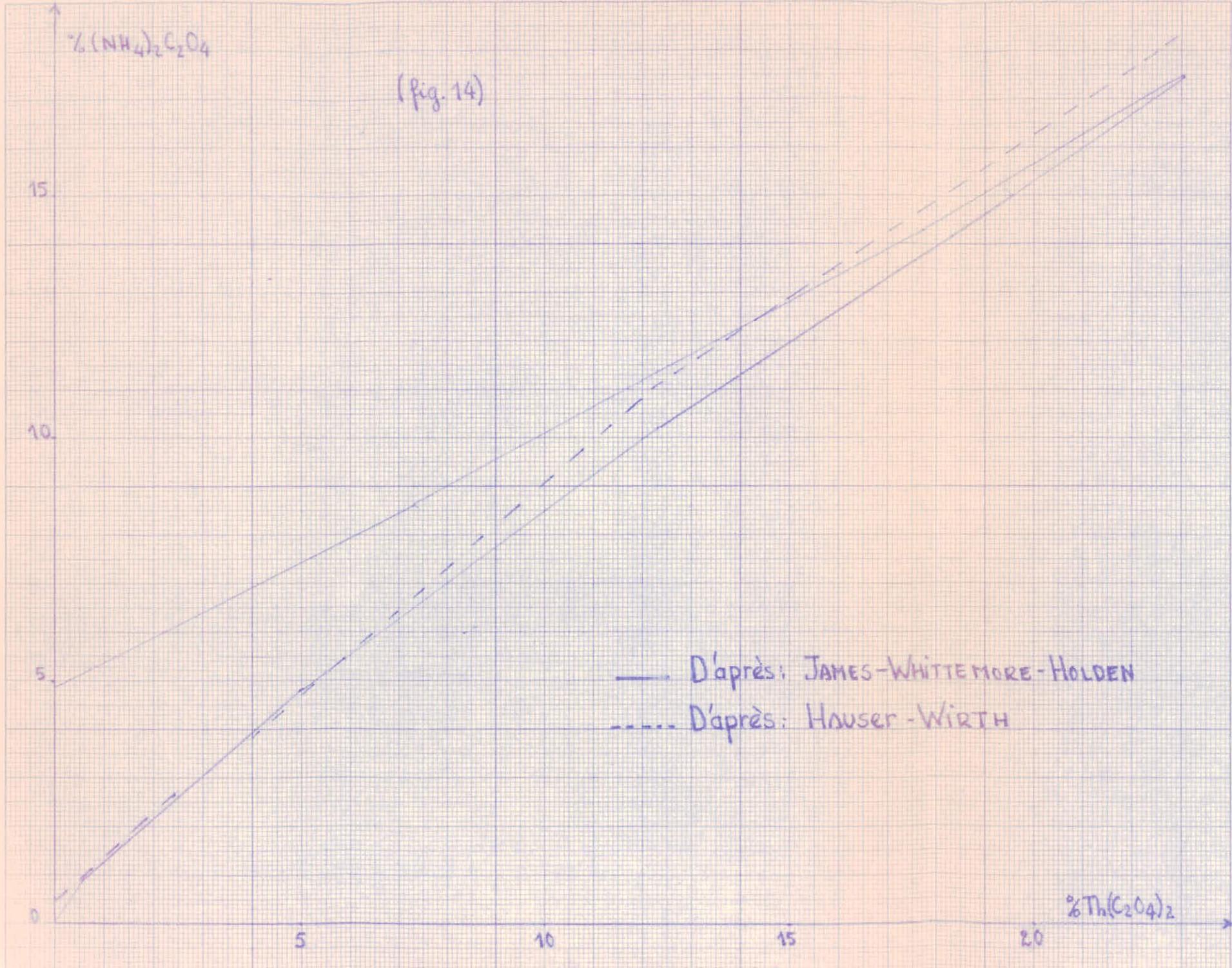
formés par dissolution de l'oxalate de thorium dans l'oxalate d'ammonium, ne sont stables qu'en présence d'une forte concentration oxalique :



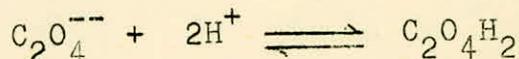
(fig. 13)



D'après: JAMES-WHITTEMORE-HOLDEN



Si on ajoute un acide :



De ce fait , le complexe est détruit et l'oxalate de thorium précipite.

II- TRAVAUX DE JAMES-WHITEMORE-HOLDEN : (9)

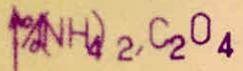
Tableau de solubilité (à température ambiante) avec les % en poids.

% Th(C ₂ O ₄) ₂	0,57	1,38	5,06	7,79	12,35	15,35
%(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0,89	1,65	4,83	6,93	10,27	12,20
% Th(C ₂ O ₄) ₂	19,54	23,19	0,0	1,43	4,07	7,40
%(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	15,07	17,49	4,98	5,62	6,93	8,70
% Th(C ₂ O ₄) ₂	12,76	12,77	17,84	22,18	22,16	23,19
%(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	11,68	11,68	14,52	17,11	17,13	17,49

A partir de ces résultats, nous avons tracé le graphique (fig13). Les auteurs signalent en outre que pour la détermination des solubilités maxima , l'agitation a duré plusieurs mois pour obtenir l'équilibre. Ils signalent également l'existence de deux sels en équilibre avec les solutions : le "2,1,7" déjà signalé et le "2,1,2".

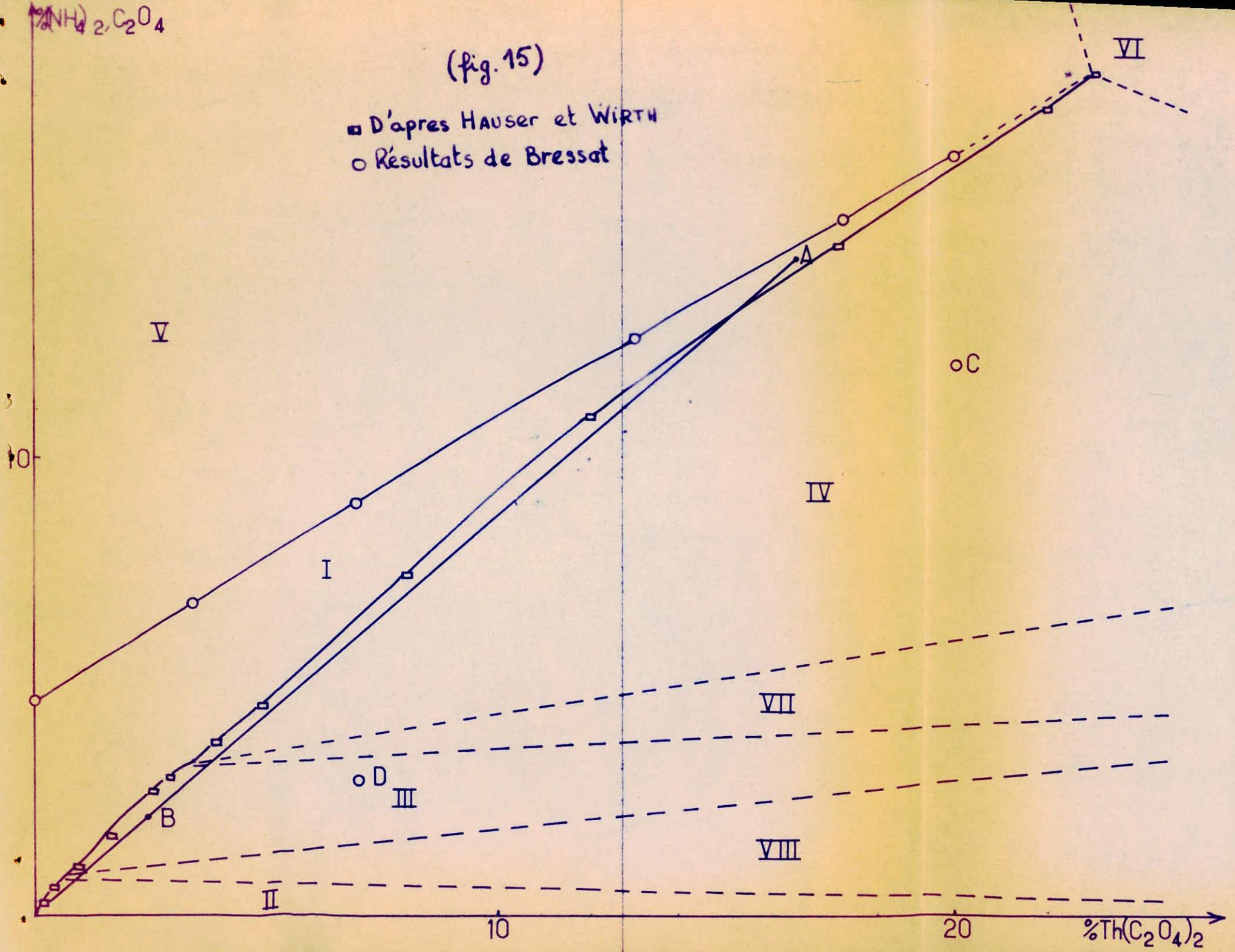
Nous avons tracé sur la figure I4 , les résultats obtenus par Hauser et Wirth et ceux obtenus par James-Whittemore-Holden aux fins de comparaison.

Il est possible que dans cette dernière étude , l'équilibre ne soit pas atteint.



(fig. 15)

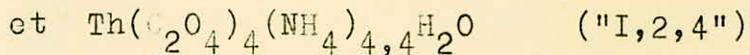
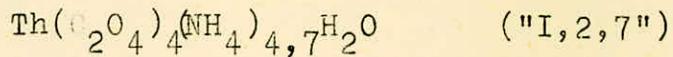
■ D'après HAUSER et WIRTH
○ Résultats de BRESSAT



III- TRAVAUX DE BRAUNER : (10)

BRAUNER fit une étude sur la solubilisation de l'oxalate de thorium dans l'oxalate d'ammonium et établit qu'elle se fait par l'intermédiaire d'un complexe.

Cela le conduit à l'existence de deux sels :



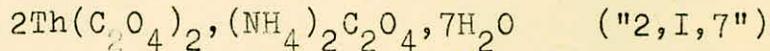
Il a obtenu le "2,1,7" par destruction hydrolytique du 1er sel : cependant il n'en donne pas un mode de préparation bien défini.



IV- TRAVAUX DE R. BRESSAT : (6)

BRESSAT a donné une représentation du système ternaire en utilisant ses propres résultats et ceux obtenus par HAUSER et WIRTH (fig.15).

Il en a déduit un mode de préparation du sel double :



En partant d'une solution dont la composition est indiquée par le point A, dilue jusqu'en B (fig 15).

Au bout de quelques jours, constate le dépôt d'un précipité blanc pâteux. L'analyse chimique a donné des résultats correspondants au "2,1,7".

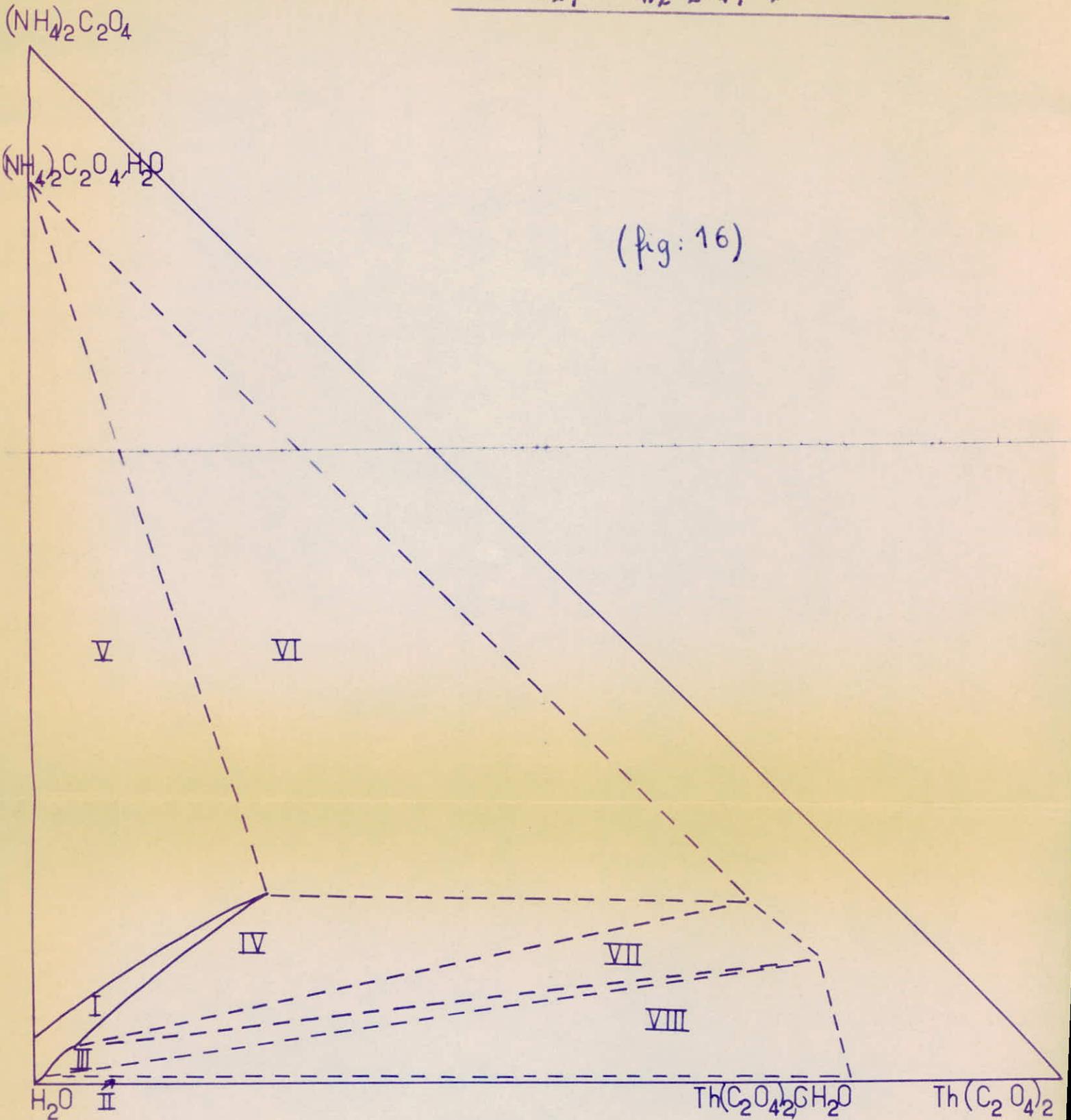
Le rendement en sel double par un tel procédé est faible: le point B est proche de la courbe de solubilité et la règle des moments chimiques donne un rendement théorique d'environ 2%.

L'analyse radiocristallographique du sel a montré qu'il appartient au système à réseau orthorombique avec les paramètres :

$$\left\{ \begin{array}{l} a = 11,07 \text{ \AA} \\ b = 9,73 \text{ \AA} \\ c = 8,68 \text{ \AA} \end{array} \right.$$

Diagramme ternaire

Th(C₂O₄)₂ / (NH₄)₂C₂O₄ / H₂O à 25°C



Signification des différents domaines du diagramme (fig 16) :

I : Solution homogène

II: $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,6}\text{H}_2\text{O}$ et solution saturée

III: Sel double "2,I,7" et solution saturée

IV : Sel double "I,I,3" et solution saturée

V : $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ et solution saturée

VI : Mélange de sel double "I,I,3", $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ et solution saturée.

VII: Mélange des sels doubles "I,I,3" , "2,I,7" et solution saturée.

VIII: Mélange de $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_{2,6}\text{H}_2\text{O}$, du sel double "2,I,7" et solution saturée.

DISCUSSION DES TRAVAUX ANTERIEURS :

De profondes divergences existent entre les résultats de JAMES et Coll. et d'HAUSER-WIRTH (cf Fig I4) : décalage des courbes de solubilités , nature des solides en équilibre avec les solutions saturées.

D'autre part, BRAUNER (10) signale le sel "I,2,4" qui n'est plus mentionné dans les études ultérieures.

Il convient donc de reprendre l'étude de ce diagramme ternaire.

C H A P I T R E : III

ETUDE EXPERIMENTALE DU SYSTEME

---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---:---

I- METHODES DEDOSAGES :

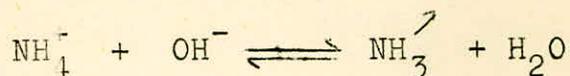
1°)-Dosage des ions $C_2O_4^{--}$: On les dose à l'aide du $KMnO_4$ (N/IO) en milieu acide et à chaud jusqu'à teinte rose. On détermine le facteur et le titre de $KMnO_4$ par l'acide oxalique (N/IO) (F=I)

2°)-Dosage des ions Th^{4+} : On calcine durant deux à quatre heures à $1000^\circ C$ après avoir fait évaporé la solution à l'étuve : le produit obtenu est de la thorine (ThO_2). L'oxalate d'ammonium n'est pas gênant car sa pyrolyse conduit à des produits volatils.

3°)-Dosage des ions NH_4^+ : Méthode Kjeldahl (II)

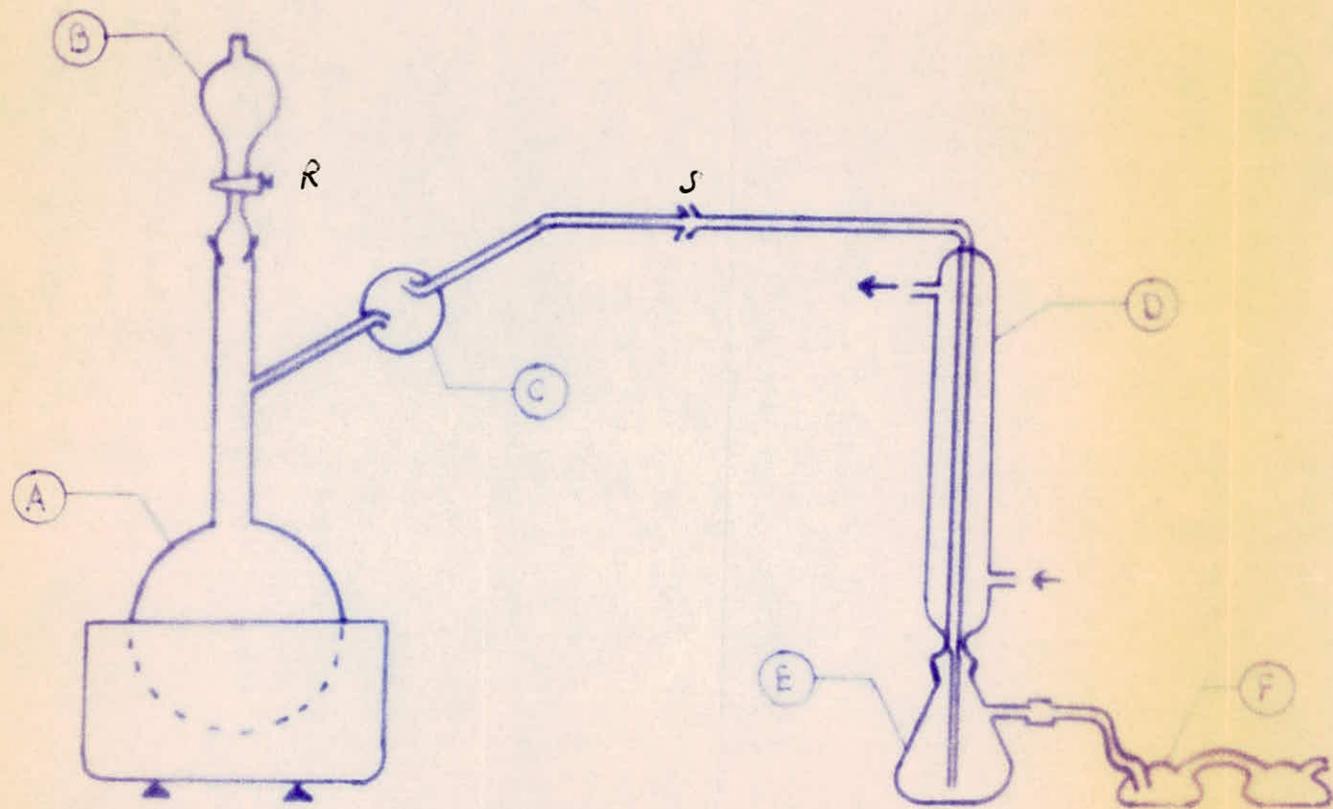
a)Principe : (détermination de NH_3 dans un sel d'ammonium). Le sel d'ammonium est traité par une base forte (NaOH). Le mélange est distillé. L'ammoniac est quantitativement extrait et est absorbé dans un excès d'acide connu (titré). L'excès d'acide est titré en retour en présence d'un indicateur (mélange de rouge de méthyle et vert de bromocrésol).

Chaque ml de solution normale d'acide consommé dans la réaction est équivalent à 0,017032 g NH_3 .



Appareil

Kjeldahl



(Fig. 16)b

b) Appareillage : (fig I6b)

- A : ballon pyrex d'un litre muni d'un rodage conique (femelle) pour la solution du sel d'ammonium.
- B : boule à brome (ampoule à décanter) de 150ml avec robinet R pour contenir la solution de NaOH que l'on doit faire couler dans la solution de sel d'ammonium (A), munie d'un rodage conique (mâle).
- C : piège (pour empêcher le passage des particules de NaOH).
- D : Condenseur de Liebig relié au piège par un tube muni d'un rodage sphérique S.
- E : erlen de 250ml (récepteur) contient un volume connu d'acide (HCl N/10).
- F : bulleur (relié à l'erlen par un caoutchouc).

4°)-Caractérisation du thorium dans les solides :

Les solides à analyser peuvent être soit de l'oxalate d'ammonium, soit de l'oxalate de thorium, soit un oxalate complexe thorium-ammonium.

Pour éviter des analyses inutiles, nous caractérisons le thorium comme suit :

- a) On prélève un peu de solide que l'on fait dissoudre dans de l'eau; s'il est complètement soluble, on est en présence d'oxalate d'ammonium, car l'oxalate de thorium est insoluble. Pour le confirmer, on ajoute un acide qui, théoriquement, devrait précipiter l'oxalate de thorium.
- b) On calcine une quantité de solide. Si on obtient un produit quelconque, cela veut dire que notre solide contient de l'oxalate de thorium, car l'oxalate d'ammonium, à la pyrolyse, donne des produits volatils.

II- RESULTATS OBTENUS SUR DES ECHANTILLONS CONNUS :

I°)-Méthode Kjeldahl : (II)

a) Mode opératoire : On pèse exactement environ 1,5 g de ClNH_4 très pur. On le dissout dans l'eau et on amène à 250 ml dans un ballon jaugé. On se-coue vigoureusement. On transfère 50 ml de la solution dans le ballon à distiller A et on dilue jusqu'à 200 ml. On ajoute quelques fragments de porcelaine pour régulariser l'ébullition au cours de la distillation. On place 100 ml de solution HCl (N/10) dans le récepteur E (le bout du condenseur devant plonger dans l'acide).

On place 100 ml d'une solution de NaOH (10%) dans la boule à brome B, que l'on fait couler ensuite dans le ballon A, après s'être assuré que les raccords ne laissent aucune fuite. On ferme le robinet R, puis on chauffe le ballon jusqu'à doux ébullition.

On distille pendant 30 à 40 minutes pendant lesquelles l'ammoniac passe dans le récepteur E. Avant d'arrêter le chauffage, on ouvre le robinet R afin de mettre à la pression atmosphérique. On ajoute quelques gouttes du mélange (rouge de méthyle - vert de bromocrésol) puis on titre l'excès d'acide avec une solution de NaOH (N/10).

On calcule enfin le % d'ammoniac contenu dans le sel.

b) Resultats obtenus :

-Sur du ClNH_4 anhydre : % théorique de NH_3 = 31,77%

{ 1ère expérience : 31,54 %
2ème expérience : 31,87 %
3ème expérience : 31,58 %

-Sur de l'oxalate d'ammonium : $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

L'expérience étant faite dans les mêmes conditions que précédemment. Le % théorique de NH_3 est de 23,94 %.

Le résultat trouvé est de 23,80 %

Nous estimons par conséquent la précision du dosage à $\pm 0,3$ %.

2°) Gravimétrie: Nous avons calciné dans les mêmes conditions, de l'oxalate de thorium seul, de l'oxalate de thorium + de l'oxalate d'ammonium, de l'oxalate de thorium + de l'oxalate d'ammonium + de l'eau et nous avons trouvé les % de thorium suivants :

-Oxalate de thorium :

I.- % Th = 47,6

2.- % Th = 47,6

-Oxalate de thorium + oxalate d'ammonium :

I.- % Th = 47,5

2.- % Th = 47,6

-Oxalate de thorium + oxalate d'ammonium + eau :

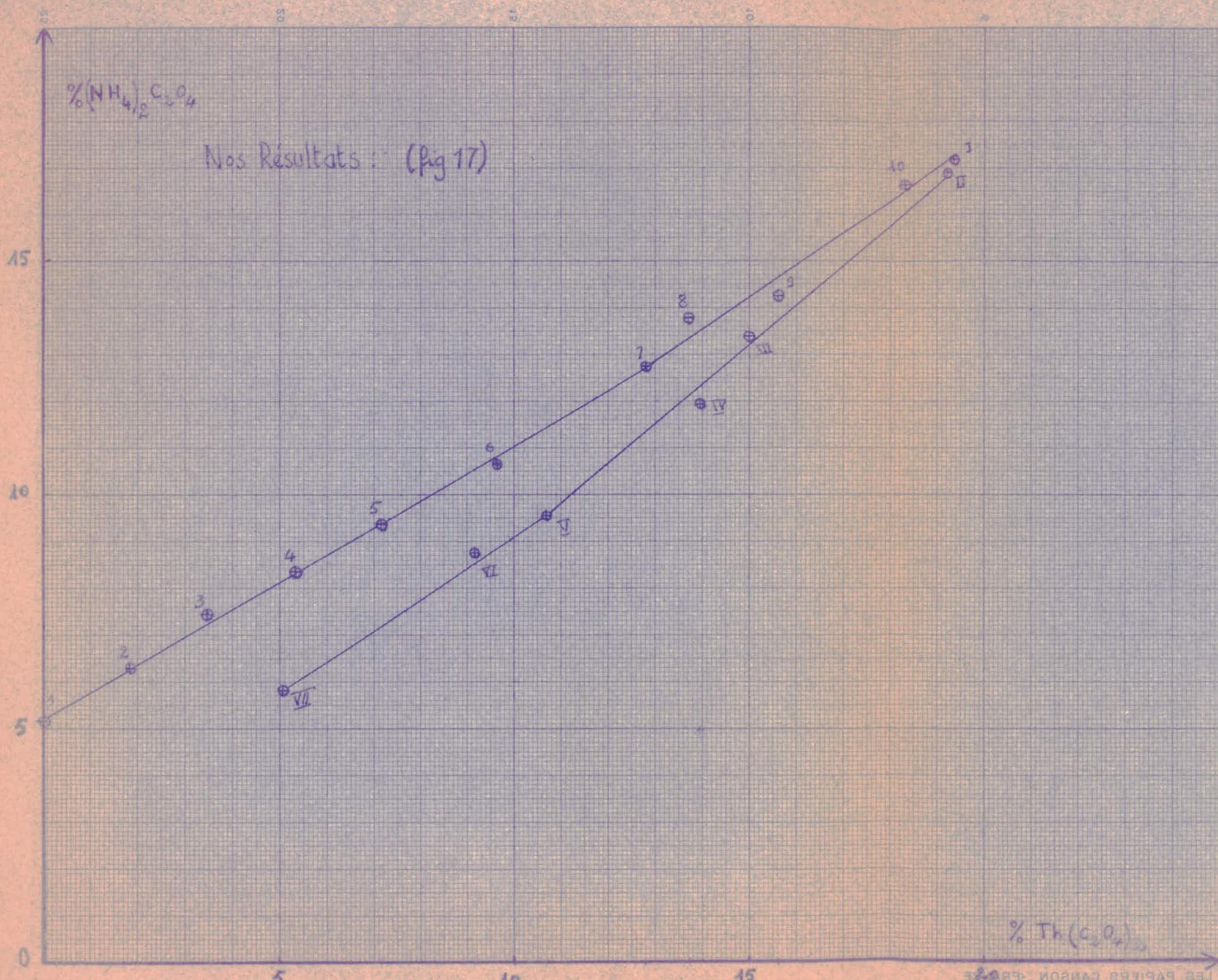
I.- % Th = 47,5

2.- % Th = 47,5

Nous estimons la précision de la méthode à $\pm 0,1$ %.

3°) Dosage des ions oxaliques :

Le dosage manganométrique est réalisé avec une précision de 0,2% .



III- DIAGRAMME TERNAIRE : Mesures, calculs et résultats :

1°) Courbe de solubilité de l'oxalate d'ammonium dans l'eau en présence de quantités croissantes d'oxalate de thorium :

Nous avons placé dans un bain thermostaté à 25°C ($\pm 0,2^\circ\text{C}$) dix erlens contenant les pourcentages en poids suivants en :

Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
%C ₂ O ₄ (NH ₄) ₂	10	12	13,5	14	15	16	17	18	18,5	19
%(C ₂ O ₄) ₂ Th	0	2	4	6	8	11	14	16	18,5	21
% eau distillée	90	86	82,5	80	77	73	69	66	63	60

Ces erlens ont été soumis à une agitation régulière matin et soir pendant trois mois.

Pour analyser la solution saturée en équilibre avec le solide dans les différents flacons : on filtre d'abord cette solution sur verre fritté n° 4 ou sur filtre papier bleu, en la maintenant si possible à la température de l'expérience. On en prélève ensuite une quantité déterminée (en poids) et de façon à ce que le dosage soit possible, puis on l'analyse.

Les résultats des analyses sont donnés dans le tableau suivant :

Echantillons	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
%C ₂ O ₄ (NH ₄) ₂	5,18	6,24	7,42	8,4	9,23	10,65	12,76	13,8	14,25	16,5
% Th(C ₂ O ₄) ₂	0	1,82	3,54	5,35	7,12	9,65	12,8	13,7	15,6	18,3

Ces résultats sont représentés sur la figure 17, partie supérieure.

Nous avons caractérisé le solide en équilibre avec les solutions

saturées. Il s'agit de l'oxalate d'ammonium monohydraté.

2°) Courbe de solubilité de l'oxalate de thorium en présence de quantités croissantes d'oxalate d'ammonium :

Nous avons placé dans les mêmes conditions que précédemment (25°C) une autre série d'erbles contenant les pourcentages suivants en poids en :

Echantillons	I	II	III	IV	V	VI	VII
%C ₂ O ₄ (NH ₄) ₂	22,5	20	16	13,5	11	9,5	6
% Th(C ₂ O ₄) ₂	22,5	25	23,5	21	17	14	10
% eau distal.	55	55	60,5	65,5	72	76,5	84

L'agitation a duré cinq mois.

a) Analyse des solutions saturées :

Les résultats des analyses sont donnés dans le tableau suivant :

Echantillons	I	II	III	IV	V	VI	VII
%C ₂ O ₄ (NH ₄) ₂	17,2	16,9	13,4	11,95	9,55	8,75	5,8
%Th(C ₂ O ₄) ₂	19,35	19,2	15	13,95	10,7	9,15	5,03

Ils sont représentés sur la figure 17, partie inférieure.

b) Analyse des solides :

Nous avons filtré sur verre fritté de porosité 4. Le solide que nous avons recueilli est mis entre deux feuilles de papier filtre afin de le sécher.

Nous l'avons ensuite analysé par les trois méthodes de dosage décrites plus haut.

Les résultats d'analyses de ces solides sont donnés dans le tableau suivant :

Echantillons	II	III.	IV	V	VI	VII
Nb ionsg/g $C_2O_4^{--}(10^{-3})$	4,7	4,65	4,72	4,4	4,7	4, 15
Nb ionsg/g $NH_4^+(10^{-3})$	2,38	2,34	2,43	2,26	2,35	2, 16
Nb ionsg/g $Th^{4+}(10^{-3})$	1,80	1,77	1,74	1,64	1,78	1,80

Le solide I contient d'infimes quantités de thorium.

Il est commode de représenter les compositions en nombre d'ions gramme/gramme plutôt qu'en pourcentages en poids ; on peut alors faire apparaitre si :

$$\frac{C_2O_4^{--}}{Th^{4+}} ; \frac{NH_4^+}{Th^{4+}} ; \text{etc...}$$

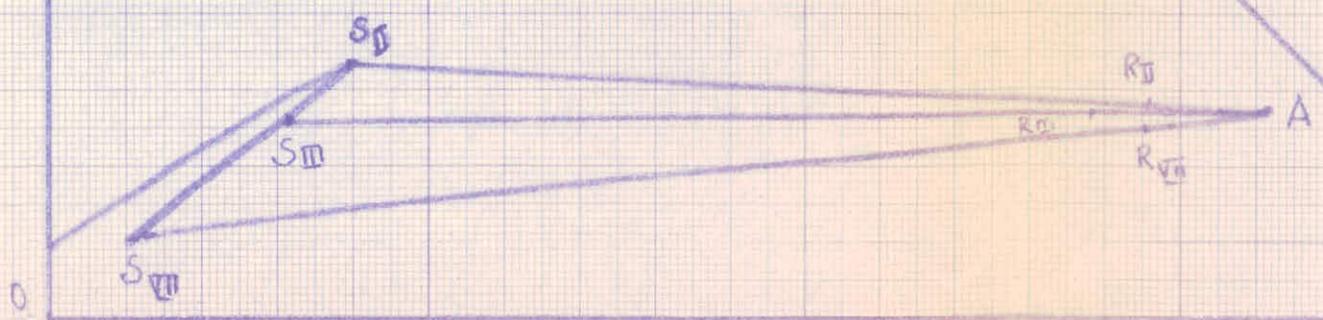
sont les rapports de nombres entiers petits.

Four les sels "2,1,7" ; "1,1,3" ; et "1,2,4" définis précédemment, on a :

sel	$\frac{C_2O_4^{--}}{Th^{4+}}$	$\frac{NH_4^+}{Th^{4+}}$
$2Th(C_2O_4)_2(NH_4)_2C_2O_4 \cdot 7H_2O$: "2,1,7"	2,5	1
$Th(C_2O_4)_2(NH_4)_2C_2O_4 \cdot 3H_2O$: "1,1,3"	3	2
$Th(C_2O_4)_2 \cdot 2(NH_4)_2C_2O_4 \cdot 4H_2O$: "1,2,4"	4	4

$(NH_4)_2C_2O_4$

(fig. 18)



Pour nos solides , les rapports sont :

$C_2O_4^{=} / Th^{4+}$	2,62	2,63	2,72	2,68	2,65	2,31	2,5	3
NH_4^+ / Th^{4+}	1,32	1,32	1,39	1,38	1,32	1,20	1	2
Echantillons	II	III	IV	V	VI	VII	"2,1,7"	"1,1,3"

Ces rapports ne correspondent pas à un sel de composition simple; la composition globale se situe , d'après le tableau précédent entre celles du "2,1,7" et du "1,1,3".

Cependant , les solides analysés n'ont pas été lavés après filtration pour éviter leur destruction sous l'action de l'eau. Ils sont donc souillés par un peu de solution : l'application de la méthode des restes (Schreinemakers) s'impose (voir chapitre I , page 9).

La représentation graphique est donnée sur la figure 18 : nous n'avons représenté que les droites $S_{II}R_{II}$, $S_{III}R_{III}$, $S_{VII}R_{VII}$ qui convergent en un point A; la composition de ce dernier ne correspond à aucun solide défini.

Quant aux autres droites : $S_{IV}R_{IV}$, S_VR_V , $S_{VI}R_{VI}$ (non représentées) , elles ne convergent pas en un même point.

Il semble donc , d'après ces résultats que nous soyons en présence d'un mélange de solides.

Cependant, l'examen au microscope ($G = 375$) des échantillons , ne permet pas de voir si l'on a un mélange , étant donné la similitude des couleurs et des formes de grains des oxalates.

Ainsi, après une agitation de plusieurs mois, l'équilibre entre solides et solutions n'est pas atteint. Ce résultat peut s'expliquer si l'on songe qu'à partant d'oxalate d'ammonium et d'oxalate de thorium solides, on aboutit (d'après les travaux de HAUSER et WIRTH) à un sel de thorium-ammonium. Les transformations à l'état solide sont lentes surtout à température basse ($25^\circ C$).

CONCLUSION :

Les résultats antérieurs sur le diagramme ternaire $\text{Th}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 / (\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 / \text{H}_2\text{O}$ sont contradictoires.

Notre travail fait apparaitre que ces contradictions sont dues au fait que l'équilibre solide-solution ne doit pas être atteint.

A la suite de cette étude, nous pouvons affirmer que seul, l'oxalate d'ammonium monohydraté est en équilibre avec les solutions saturées représentées sur la courbe supérieure du diagramme (figure 17).

Quant aux oxalates de thorium-ammonium, que nous destinions primitivement à la préparation de thorie ThO_2 active catalytiquement, leur existence (mis à part le "2,1,7") reste à confirmer.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES :

- (1) GERMAIN - Catalyse hétérogène. Dunod (1958) p.72
- (2) J. VERON -thèse Lyon (1963)
- (3) R. BARDET -thèse CNAM Lyon (1965)
- (4) B. CLAUDEL -thèse Lyon (1962)
- (5) M. BREYSSE -thèse Lyon (à paraitre)
- (6) R. BRESSAT -thèse Lyon (1965)
- (7) P. SOUCHAY -thermodynamique chimique.Masson (1961)
p 145-162.
- (8) HAUSER-WIRTH -Zeitschrift für anorganische und allgemeine
Chemie - 78 - 75 (1912)
- (9) C. JAMES -CF WHITTEMORE - HOLDEN : Journal of American
Chemical.Society : "Thorium Ammonium Oxalate". 36 1855 (1914)
- (10) B. BRAUNER : Journal of chemical Society 73 951 (1898)
- (11) A. VOGEL : Quantitative inorganic analysis .Ed Longmann
(1961) 254-257.

-:-:-:-:-

