

Chapitre III

Etude bibliographique des oxalates de Zirconium et de Calcium

III.1- Introduction

L'essentielle des travaux présents dans ce mémoire est consacré à l'étude de précurseurs à base d'oxalate, oxalate mixte de Zirconium, Calcium. Dans ce chapitre on exposera quelques données bibliographiques relatives à la synthèse et la caractérisation structurale des oxalates à base de Zirconium, Calcium.

III.2- Les oxalates de Zirconium

La stabilité des solutions de zirconium dans un excès d'ions oxalate conduit à la formation de complexes avec un grand nombre de liaisons ligand-métal. Cependant, la présence d'ions sulfate doit être évitée compte tenu de la compétition existant entre ces derniers et les ions oxalate en tant que ligands de l'ion zirconium [1]. Il existe deux types de complexes.

III.2.1- Les complexes de l'ion zirconium Zr^{4+}

III.2.1.1- Les oxalates de zirconium hydraté $Zr(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$

Rammelsberg [2] a obtenu $Zr(C_2O_4)_2 \cdot 4H_2O$ par action de l'acide oxalique dihydraté sur une solution de tétrachlorure de zirconium dans l'acide acétique glacial. Ce composé est soluble dans l'eau et dans le méthanol mais il donne un gel ou un précipité par vieillissement. Les position des raies de son diagramme de diffraction ont été rapportées par Clearfield [3]. Gable [4] a obtenu le composé anhydre $Zr(C_2O_4)_2$ par action de tétrachlorure de zirconium sur une solution d'acide oxalique anhydre dans le méthanol. Il est soluble dans l'eau et insoluble dans l'éthanol et l'acide nitrique.

III.2.1.2- L'hydroxylate de zirconium $[\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{Zr}(\text{OH})_4]$

Il a été préparé par addition d'une solution aqueuse d'acide oxalique à une solution de sel de chlorure ou de nitrate de zirconium [5]. En utilisant ce procédé, Lowenstein [6] a pu obtenir des cristaux blancs, sous forme de grosses pyramides de 2mm, alors que Venable [7] n'a obtenu qu'un précipité gélatineux, non filtrable, difficilement soluble dans les acides.

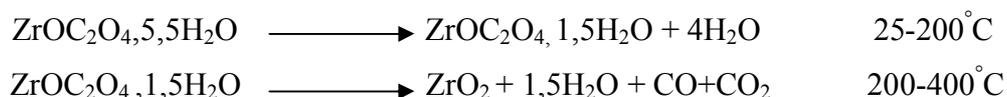
III.2.1.3- Le dihydrogénéotrioxalate de zirconium hydraté $[\text{H}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}]$

Il a été préparé par action d'une solution aqueuse d'acide oxalique chaude et saturée sur la zircone hydratée $\text{ZrO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [8]. Il a pu être obtenu également à l'état cristallisé par addition d'acide chlorhydrique à une solution d'oxalate double d'hydrogène et de zirconyle $\text{H}_2\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ [9].

III.2.2- Les complexes de l'ion zirconyle ZrO^{2+}

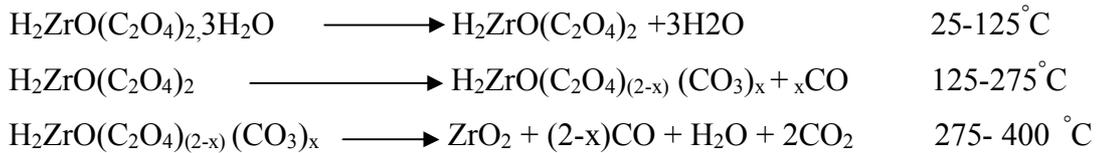
III.2.2.1- L'oxalate de zirconyle hydraté $\text{ZrC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Il a été obtenu par addition d'acide oxalique à une solution de sel de zirconyle suivie d'une neutralisation du mélange par l'acétate de sodium [8]. Le nombre de molécules d'eau varie selon les auteurs, n pouvant être égal à 1, 4, 5,5 [6-9]. Sa décomposition thermique étudiée par Gangadevi [10] obéit au schéma suivant :



III.2.2.2- Le dihydrogénéodioxalate de zirconyle trihydraté $\text{H}_2\text{ZrO}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

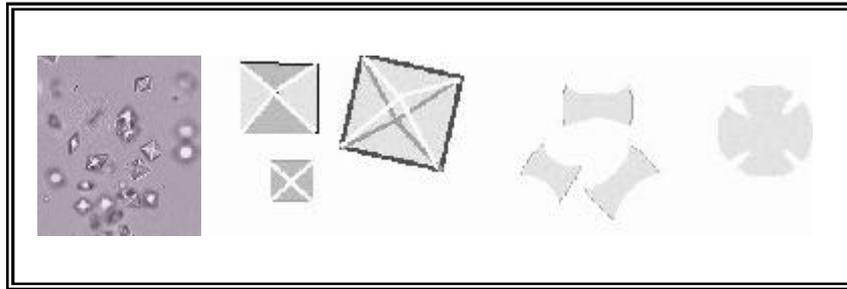
Zaitsev l'a obtenu par action d'un sel de zirconyle sur l'acide oxalique [10]. Il est un produit intermédiaire nécessaire à la préparation des différents sels doubles et en particulier du sel d'ammonium. Gangadevi [9] a étudié la décomposition thermique de ce composé et a proposé le schéma suivant :



III.3- Les oxalates de Calcium

Dans le sédiment urinaire, on peut retrouver deux formes d'oxalates de calcium. La forme la plus fréquente est l'oxalate de calcium dihydraté. Le nom de minéralogique de l'oxalate de calcium $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est Weddellite. L'autre forme est l'oxalate de calcium monohydraté le nom minéralogique est la Whewellite. Les deux formes ont des caractéristiques cristallographiques différentes. Il semble que le magnésium joue un rôle important dans la formation des cristaux d'oxalate ainsi lorsque le rapport Ca/Mg est élevé (2,0) la cristallisation s'oriente vers l'oxalate de calcium monohydraté (Whewellite) tandis que lorsque le rapport est faible (0,5) la cristallisation produit une bonne proportion (60%) de l'oxalate de calcium dihydraté (Weddelite). Les cristaux d'oxalate de calcium se retrouvent principalement dans une urine acide mais ceux-ci peuvent être vus dans des spécimens légèrement alcalins [11].

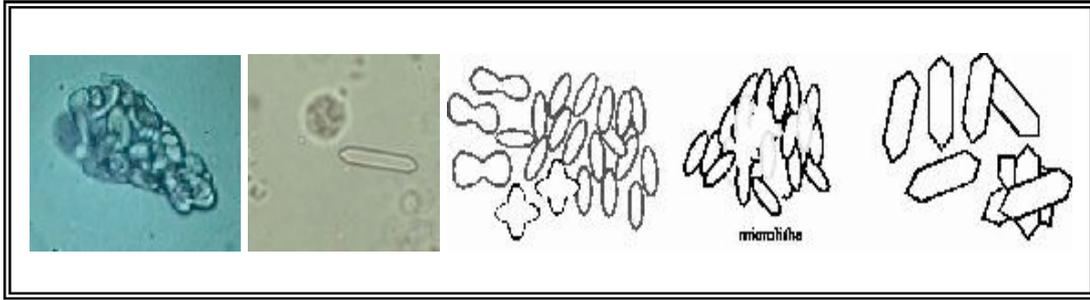
III.3.1- Weddellite : l'oxalate de calcium dihydraté $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



La Weddellite ou oxalate de calcium dihydraté $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cristallise dans le système tétragonal. Avec les paramètres de maille suivante : $a = 12.371 \text{ \AA}$, $c = 7.357 \text{ \AA}$, et $\alpha = 90^\circ$ [12].

La forme classique de celle-ci est la bipyramide à huit faces. Au microscope, la Weddellite se reconnaît facilement par sa forme qui rappelle une enveloppe. Des formes plus complexes de Weddellite sont possibles. La forme en haltère n'est pas rare. Celle-ci ne présente ni arêtes ni aucun angle précis. Cette forme est en réalité une agglomération microcristalline modifiée qui prend la forme d'un disque biconcave [11].

III.3.2- Whewellite : l'oxalate de calcium monohydraté $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$



La Whewellite est une forme rare de cristallisation d'oxalate de calcium. En théorie, la Whewellite ou oxalate de calcium monohydraté cristallise sous forme de feuillets monocliniques avec les paramètres de maille suivantes : $a = 6.29 \text{ \AA}$, $b = 14.583 \text{ \AA}$, $c = 10.116 \text{ \AA}$ et $\beta = 109.46^\circ$ [13]. Mais dans la majorité des cas celle-ci précipite sous forme de lamelles ovales [11].

III.4- Les oxalates mixtes de Calcium et de Zirconium

III.4.1- Oxalate mixte de Calcium et de Zirconium pentahydraté $\text{Ca}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

L'oxalate mixte de calcium et de zirconium pentahydraté $\text{Ca}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ a été préparé par la méthode de sol gel. Le gel de silice a été préparé en versant la solution de métasilicate de sodium dans un mélange qui contient 1M d'acide oxalique et 3M d'acide nitrique pour obtenir un PH entre 3.5 et 4. La solution obtenue a été placée dans des tubes du diamètre interne de 15mm. Après, la solution de nitrate de calcium de concentration (0.25M, 10ml) qui a été acidifiée par 3M d'acide nitrique (7.5ml), a été ajoutée lentement sur le gel. Les cristaux de $\text{Ca}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ont été formés lentement à l'intérieur du gel. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique $\text{Pna}2_1$ [14] avec les paramètres de maille suivant : $a = 8.418(5) \text{ \AA}$, $b = 15.888(8) \text{ \AA}$, $c = 15.888(8) \text{ \AA}$, $V = 2125(2) \text{ \AA}^3$ [14].

III.4.2- Oxalate mixte de Calcium et de Zirconium $\text{Ca}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 5.5\text{H}_2\text{O}$

Une solution qui contient (9×10^{-3} mol) d'acide oxalique dihydraté a été introduit goutte à goutte à 20ml d'une solution aqueuse qui contient $\text{CaCl}_2(4.5 \times 10^{-3}$ mol) et $\text{ZrCl}_4(1.5 \times 10^{-3}$ mol).

La solution a été chauffée quelques minutes à $\sim 90\text{C}^\circ$, sous agitation, et 30ml d'eau ont été ajoutés lentement jusqu'à l'évaporation. Après refroidissement, la solution a été filtrée et le précipité blanc a été lavé avec l'eau et l'éthanol et a séché à température ambiante. Ce composé cristallise dans le système tetragonal $I\bar{4}m2$ avec les paramètres de maille suivant : $a = 11.2558(2) \text{ \AA}$, $c = 8.4288(2) \text{ \AA}$ et $V = 1067.88(4) \text{ \AA}^3$ [15].

III.4.3- Oxalate mixte de Baryum et de Calcium $BaCa(C_2O_4)_2 \cdot nH_2O$

Dans un premier temps, 1mole de nitrate de baryum $Ba(NO_3)_2$ (99% pure de Fluka-Garantie fur) et 2mole nitrate de calcium $Ca(NO_3)_2 \cdot 4 H_2O$ (98.5% pure de Panrec) ont été dissout dans une solution contenant 20ml d'eau distillée. Sous agitation, une solution d'acide oxalique de concentration 0.5mol.l^{-1} a été ajoutée goutte à goutte à la solution précédente jusqu'à précipitation totale. Le précipité blanc a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à température ambiante. Ce composé a une solution monoclinique et le groupe d'espace Pm avec des paramètres de maille suivants :

$a = 9.006(2) \text{ \AA}$, $b = 17.656(6) \text{ \AA}$, $c = 8.821(2) \text{ \AA}$, $\beta = 103.53(3)^\circ$ et $V = 1363.7 \text{ \AA}^3$ [11].

III.4.4- Oxalate mixte de Baryum et de Zirconium heptahydraté $BaZr(C_2O_4)_4 \cdot 7H_2O$

Ce composé a été préparé par la méthode de sol gel. Le gel de silice a été préparé en versant la solution de métasilicate de sodium dans un mélange qui contient 1M d'acide oxalique et 3M d'acide nitrique pour obtenir un pH entre 3.5 et 4. La solution obtenue a été placée dans des tubes du diamètre interne de 15mm. Après, la solution de nitrate de Baryum de concentration (0.25M, 10ml) qui a été acidifiée par 3M d'acide nitrique (7.5ml), a été ajoutée lentement sur le gel. Les cristaux de $BaZr(C_2O_4)_4 \cdot 7H_2O$ ont été formés lentement à l'intérieur du gel. La structure a été résolue dans un système monoclinique C2/c [14] avec des paramètres de maille suivantes :

$a = 9.830(2) \text{ \AA}$, $b = 29.019(6) \text{ \AA}$, $c = 9.178(2) \text{ \AA}$, $\beta = 122.248(4)^\circ$, $V = 2214.2(8) \text{ \AA}^3$.

III.4.5- Oxalate mixte de Strontium et de Zirconium undécahydraté $SrZr(C_2O_4)_4 \cdot 11H_2O$

Ce composé a été préparé par la méthode de sol gel. Le gel de silice a été préparé en versant la solution de métasilicate de sodium dans un mélange qui contient 1M d'acide

oxalique et 3M d'acide nitrique pour obtenir un pH entre 3.5 et 4. La solution obtenue a été placée dans des tubes du diamètre interne de 15mm. Après, la solution de nitrate de strontium de concentration (0.25M, 10ml) qui a été acidifiée par 3M d'acide nitrique (7.5ml), a été ajoutée lentement sur le gel. Les cristaux de $\text{SrZr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 11\text{H}_2\text{O}$ ont été formés lentement à l'intérieur du gel. Ce composé a une solution quadratique $I4_1/\text{acd}$ avec des paramètres de maille suivantes : $a = 16.139(4) \text{ \AA}$, $c = 18.247(6) \text{ \AA}$, $V = 4753(2) \text{ \AA}^3$ [14].

III.4.6- Oxalate mixte de Plomb et de Zirconium hexahydraté $\text{Pb}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Le mélange de 1g de nitrate de zirconium $\text{Zr}(\text{NO}_3)_2$ (Alpha 99.9%) et de 20g de nitrate de plomb $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (Prolabo, Rectapur) a été dissout [16] dans 2ml d'acide nitrique de concentration égale à 3mol.l^{-1} à température ambiante. A cette solution portée à 345K, une solution d'acide oxalique de concentration égale à 0.5mol.l^{-1} a été ajoutée goutte à goutte jusqu'à précipitation totale. Le précipité blanc a été filtré, lavé à l'eau distillée et séché à température ambiante. Ce composé a une solution monoclinique avec des paramètres de maille suivants : $a = 9.537(1) \text{ \AA}$, $b = 29.622(3) \text{ \AA}$, $c = 8.9398(9) \text{ \AA}$, $\beta = 121.19(4)^\circ$.

III.4.7- Oxalate mixte de Plomb et de Zirconium octahydraté $\text{Pb}_2\text{Zr}(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

L'oxalate mixte a été obtenu [16] suivant le même mode opératoire précédent, la différence c'est que la solution nitrique a été portée à 303K avant précipitation par la solution d'acide oxalique de concentration 0.5M. Ce composé a une solution orthorhombique de paramètres de maille suivants : $a = 22.426(4) \text{ \AA}$, $b = 11.559 \text{ \AA}$, $c = 8.855(1) \text{ \AA}$.

III.4.8- Oxalate mixte de Cadmium, Sodium et de Zirconium $\text{CdZrNa}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_4 \cdot 3.1\text{H}_2\text{O}$

L'oxalate mixte de cadmium, zirconium et sodium avec une structure ouverte a été synthétisé de méthodes de la précipitation à pression ambiante. Ce composé cristallise dans un système hexagonal, groupe de l'espace $P6_422$, avec des paramètres de maille suivantes : $a = 8.793(1) \text{ \AA}$, $c = 24.530(1) \text{ \AA}$, $V = 1642.5 \text{ \AA}^3$ (3), et $Z = 3$ [17].

III.4.9- Oxalate mixte de Cadmium, de Strontium et de Zirconium hexahydraté

Une 0.01mol d' une solution d'acide oxalique dihydraté a été introduit goutte à goutte dans 20ml d'une solution aqueuse qui contient des totaux équimolaires (6.5×10^{-4} mol) de $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zr}(\text{OH})_2(\text{NO}_3)_2 \cdot (1+x)\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$. Un précipité blanc paru qui était complètement dissous par addition de 10 mL d'acide nitrique concentré. Une évaporation lente subséquente à température ambiante de la solution aboutie après ~ 20 h à la formation de cristaux bipyramidal - modelés transparents à la surface de la solution. Ce composé a une structure Tetragonal I^-4m2 avec paramètres de maille suivants :
 $a = 11.2362 (4) \text{ \AA}$, $c = 8.6084 (3) \text{ \AA}$ et $V = 1086.83 (7) \text{ \AA}^3$ [15].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] R.Ruer, Z. Anorg. Chem. 42 (1904) 87.
- [2] C.Rammelsberg, Ann Phys. III., 150 (1873) 211.
- [3] A. Clearfield (JCPDS14-794), J.Inorg. Nucl. Chem. 11 (1959) 169.
- [4] H.S. Gable, J. Am Chem. Soc. 53 (1931) 1276.
- [5] L. Razafintsalama, Thèse de doctorat, Université de Lyon-I (1994)
- [6] E. Lowenstein, Z. Anorg. Chem. 63(1909) 102.
- [7] F.P. Venable et C. Baskerville, J. Am. Chem. Soc. 19 (1897) 12
- [8] A. Roseinheim, P. Frank, Berichte 40 (1907) 803.
- [9] T. Gangadevi, M.S. Rao et T.R.N. Kuttu, Indian J. Chem. 19A(1980) 303.
- [10] M.M. Zaitsev et G.S. Bochkarev, Russian J. Inorg. Chem. 7(1962) 802
- [11] C. Trifa, Thèse de Magistère, Université de Constantine (2005).
- [12] Acta crystallographica 18, (1965), 917-921
- [13] American Mineralogist 65, (1980), 327-334
- [14] B. Chaplet-Arab, G. Nowogrocki, F. Abraham, S. Grandjean, J. Solid State Chemistry, 177, (2004), 4269-4281.
- [15] N. Audebrand, E. Jeanneau, T. Bataille, S. Raite, D. Louër, Solid State Sciences 6 (2004) 579–591
- [16] C.Boudaren, J.-P.Auffrédic, M. Louër, and D. Louër, Chem.Mater.,12 (2000) 2324-2333.
- [17] E. Jeanneau, N. Audebrand, M. Le Floch, B. Bureau, D. Louër, J. Solid State Chemistry, 170 (2003) 330-338.