

Laboratoire de Recherches Microanalytiques de l'Ecole Nationale Supérieure  
de Chimie, 11, rue Pierre Curie, Paris 5<sup>e</sup>

## Sur une réaction dans l'état solide entre le pentoxyde d'Antimoine et le mélange oxyde-nitrate de Fer-III

Par

Mme M. Viltange

(Reçu le 12 juin 1961)

En 1905, *Vortmann* et *Metzl*<sup>1</sup> proposèrent une bonne méthode de dosage de l'antimoine. Ils précipitaient d'abord cet élément à l'état de sulfure trivalent,  $Sb_2S_3$ , et le filtraient sur papier. Ensuite, ils déposaient le papier dans un creuset et l'enrobaient d'un mélange d'une partie de nitrate ferrique et de trois parties d'oxyde ferrique. Après l'avoir chauffé d'abord modérément, ils le calcinaient et obtenaient un mélange d'oxyde ferrique de poids calculable et d'oxyde d'antimoine pentavalent,  $Sb_2O_5$ .

Depuis, *Morandat* et *Duval*<sup>2</sup>, ont enregistré la variation de poids de ces mélanges en fonction de l'élévation de la température sur des thermobalances de *Chévenard*. Ils ont montré qu'«ils étaient stables jusque vers 950° et même au-delà, tandis que, chauffé seul, l'anhydride antimonique se dissociait vers 430°». De notre côté, dans un travail différent<sup>3</sup>, nous avons montré que l'anhydride antimonique était complètement réduit en tétr oxyde à partir de 720°. *Morandat* et *Duval* concluaient que dans le mélange final, les deux oxydes n'étaient probablement pas simplement juxtaposés. C'était admettre la possibilité de l'existence soit d'un oxyde mixte de fer trivalent et d'antimoine pentavalent, du type  $xFe_2O_3 \cdot Sb_2O_5$ , soit d'un véritable antimoniate ferrique, méta, pyro ou peut-être même orthoantimoniate ferrique, noyé dans un excès d'oxyde ferrique.

Divers composés oxygénés de l'antimoine pentavalent et du fer trivalent sont connus. C'est le cas, en particulier, de l'espèce autrefois formulée  $FeSbO_4$ , préparée par chauffage à 1150°, pendant un jour entier, du mélange des oxydes ferrique et antimonieux. L'étude aux rayons X a montré qu'il s'agit en réalité d'un oxyde mixte  $Fe_2O_3 \cdot Sb_2O_5$

ayant la structure du rutile,  $TiO_2$ , dans laquelle les éléments Fe-III et Sb-V occupent au hasard les emplacements du titane<sup>4</sup>.

Nous avons pensé que la spectrographie d'absorption infra-rouge nous aiderait à déterminer la nature de la substance contenue dans le résidu. En particulier, s'il s'agissait d'un véritable antimoniate, hypothèse d'ailleurs peu vraisemblable, nous devrions observer dans son spectre la présence des bandes d'absorption de groupements tels que  $SbO_3^-$  ou  $Sb_2O_7^{4-}$ . Ceux-ci ont déjà été étudiés par cette technique dans les cas respectifs des méta-antimoniate de sodium et pyro-antimoniate de potassium chauffés<sup>5</sup>,  $NaSbO_3$  et  $K_2H_2Sb_2O_7$ .

Nous avons travaillé dans les mêmes conditions opératoires que *Morandat* et *Duval*<sup>2</sup>. Les résultats expérimentaux donnés par *Vortmann* et *Metzl* indiquaient qu'ils avaient utilisé des mélanges ternaires en diverses proportions. Les rapports moléculaires nitrate/sulfure et oxyde/sulfure variaient entre 1,1/1 et 3,4/1 d'une part et 8/1 et 26/1 d'autre part. Nous nous sommes servi d'une large gamme de rapports moléculaires qui s'étendait entre les valeurs extrêmes sulfure/nitrate/oxyde égales à 1/2/12, 1/0/1 et 1/2/0. En effet, la réaction étudiée a lieu à des températures assez élevées, quand le sulfure et le nitrate se transforment normalement en oxydes. On peut donc se demander si elle résulte de l'action de l'oxyde ou du nitrate sur le sulfure ou le tétroxyde d'antimoine, ou bien si la présence des trois substances, sulfure, nitrate, oxyde, est indispensable.

Nous allons diviser cet exposé en quatre parties:

- 1° Résultats de la thermogravimétrie.
- 2° Détermination par la spectrographie d'absorption infra-rouge de la nature de la substance préparée par cette réaction.
- 3° Etude par voie chimique de sa séparation de l'excès d'oxyde ferrique et détermination de sa composition.
- 4° Quelques essais de substitution d'autres éléments métalliques au fer.

## 1. Thermogravimétrie

Nous avons utilisé du sulfure d'antimoine préparé, selon la méthode de *Rây*<sup>6</sup>, par précipitation du chlorure d'antimoine par le thiocyanate d'ammonium.

La courbe de chauffage des mélanges ternaires a déjà été publiée par *Duval* et *Morandat*<sup>2</sup>. Nous n'y reviendrons pas. L'élévation de la température était de trois cent degrés par heure. Nous avons également chauffé les mélanges suivants:

a)  $Sb_2S_3 + Fe(NO_3)_3$  hydraté (rapport moléculaire 1/2)

L'allure de la courbe est identique à celle des mélanges sulfure + nitrate + oxyde. Les calculs indiquent que l'antimoine résiduel ne passe pas entièrement à la valence cinq, sauf lorsque le rapport moléculaire atteint la valeur 1/8.





Ces spectres possèdent tous deux bandes d'absorption vers  $440\text{--}450\text{ cm}^{-1}$  et  $525\text{--}550\text{ cm}^{-1}$ . Cela ne semble point devoir faciliter les interprétations. Cependant nous pouvons observer que la bande de nombre d'onde  $456, 440\text{--}450$  et  $452\text{ cm}^{-1}$  de l'oxyde ferrique, du tétroxyde et du pentoxyde a, dans les trois spectres, une forte intensité. La bande de  $535\text{ cm}^{-1}$  de l'oxyde ferrique est aussi forte que celle de  $456\text{ cm}^{-1}$ . Au contraire, celle du pentoxyde, à  $565\text{ cm}^{-1}$ , est relativement plus faible que celle de  $440\text{--}450\text{ cm}^{-1}$  et, enfin, celle du tétroxyde, de nombre d'onde  $526\text{ cm}^{-1}$  est encore bien plus faible. De plus, seul le tétroxyde possède deux bandes d'intensité assez forte vers  $600$  et  $640\text{ cm}^{-1}$ . Elles permettent de déceler aisément sa présence.

a) *Résidus de chauffage des mélanges de nitrate de fer et d'oxydes d'antimoine*

On identifie sans peine les bandes de l'oxyde ferrique à  $360\text{--}370, 445\text{--}460$  et  $530\text{--}535\text{ cm}^{-1}$ , ainsi que celles du tétroxyde d'antimoine à  $442\text{--}445, 590\text{--}600$  et  $640\text{--}648\text{ cm}^{-1}$ .

b) *Résidus de chauffage des mélanges de sulfure et de nitrate, de rapports moléculaires variant entre 1/2 et 1/8*

Dans les trois premiers cas (1/2, 1/3 et 1/4), on relève les bandes de l'oxyde ferrique à  $450\text{--}460$  et  $535\text{ cm}^{-1}$  et du tétroxyde d'antimoine à  $440$  et  $646\text{ cm}^{-1}$ . Celle de nombre d'onde  $646\text{ cm}^{-1}$  diminue d'intensité avec le rapport moléculaire. Elle devient même invisible quand il atteint la valeur 1/8. Celle de  $600\text{ cm}^{-1}$  n'est décelée en aucun cas.

c) *Résidus de chauffage des réactions de Vortmann et Metzl (1/2/6)*

On observe seulement les bandes de l'oxyde ferrique, situées à  $375\text{--}390, 460\text{--}465$  et  $530\text{--}540\text{ cm}^{-1}$ . Aucune n'indique la présence d'oxyde quadrivalent (rien en particulier à  $640\text{ cm}^{-1}$ ) ou pentavalent.

Il est normal que les bandes très fortes de l'oxyde ferrique se retrouvent dans le spectre du résidu puisque cet oxyde est certainement présent dans le mélange à l'état non combiné. Elles pourraient cacher celles d'un antimoniote défini, ou celles d'un oxyde double d'antimoine et de fer. A titre de comparaison, nous avons enregistré le spectre d'un mélange synthétique, *non chauffé*, d'une mole d'oxyde ferrique et d'une mole d'oxyde d'antimoine pentavalent. Seules sont observées les bandes d'absorption de l'oxyde ferrique à  $460$  et  $537\text{ cm}^{-1}$ . L'intensité de cette dernière est un peu plus faible que celle de la première, sans doute à cause de l'influence de la bande de l'oxyde d'antimoine non décelée vers de plus grandes longueurs d'ondes. On observe un épaulement, difficile à pointer avec précision, qu'on est tenté de comparer à la bande de l'oxyde d'antimoine pentavalent de  $550\text{--}565\text{ cm}^{-1}$ .

Nous verrons plus loin que nous avons essayé de solubiliser l'oxyde ferrique libre. Après une telle opération, nous avons encore observé le

même spectre. Aucune bande d'absorption de composé défini n'est apparue, entre 300 et 1600  $\text{cm}^{-1}$ . L'hypothèse de l'existence d'un oxyde mixte de fer et d'antimoine pentavalent paraît donc plausible.

### 3. Analyse chimique

Le problème a consisté à solubiliser l'oxyde ferrique libre sans réduire l'oxyde d'antimoine. Après plusieurs essais infructueux, nous avons utilisé l'acide orthophosphorique pur, qui se combine à l'oxyde de fer suivant un grand nombre de proportions. Le principe de la séparation est le suivant: le résidu de chauffage de *une* mole de sulfure d'antimoine avec  $n_1$  moles de nitrate ferrique et  $n_2$  moles d'oxyde ferrique est traité par l'acide phosphorique, au bain de sable ou à douce ébullition. On filtre la liqueur phosphorique sur creuset taré à soie de verre, lave à l'eau distillée, sèche à l'étuve à 100—120° C et pèse le résidu. Afin de vérifier sa formule, on a dosé la quantité de fer passée en solution, grâce à une gravimétrie par l'oxine<sup>7</sup>. Cette quantité est, en effet, proportionnelle à la quantité  $\frac{n_1}{2} + n_2 - x$ .

$$\text{P. M. (oxyde de Sb combiné)} = \text{P. M. (Sb}_2\text{S}_3) \cdot \frac{\text{poids de l'insoluble}}{\text{poids initial de Sb}_2\text{S}_3} - x = \text{P. M. (Fe}_2\text{O}_3).$$

P. M. = poids moléculaire.

C'est ainsi que nous avons trouvé à 1,2% près par excès la valeur 327 g alors que le poids moléculaire de l'anhydride antimonique est de 323,5 g. Le rapport moléculaire initial utilisé était 1/2/3 et  $x$ , déterminé par ce dosage, était égal à 1,31. Notons que nous nous étions assuré auparavant que la liqueur d'attaque ne contenait pas d'antimoine.

Ce premier résultat d'une part confirme nos interprétations thermo-gravimétriques et spectrographiques, d'autre part montre bien que l'attaque phosphorique ne réduit pas, même partiellement, l'antimoine à une valence inférieure.

Connaissant le poids du résidu de l'attaque phosphorique, on peut déduire, par simple calcul, la valeur de  $x$ :

$$x = \frac{\text{P. M. (Sb}_2\text{S}_3)}{\text{P. M. (Fe}_2\text{O}_3)} \cdot \frac{\text{Poids de l'insoluble}}{\text{Poids initial de Sb}_2\text{S}_3} - \frac{\text{P. M. (Sb}_2\text{O}_5)}{\text{P. M. (Fe}_2\text{O}_3)}.$$

Nous avons procédé ainsi, après avoir chauffé des mélanges de composition initiale variable, jusqu'à 920—950°. Nous avons trouvé les résultats suivants:

Rapport moléculaire . . . . .	1/2/0	1/2/1	1/2/3	1/2/5,5	1/2/7
$x$ . . . . .	0	0	1,31	1,77	1,34
Rapport moléculaire . . . . .	1/2/8	1/2/9	1/2/10	1/2/11	1/2/12
$x$ . . . . .	1,40	1,23	1,64	1,44	1,32

La moyenne des valeurs de  $x$  ainsi calculées est  $1,4 \pm 0,2$ . Il ne semble pas y avoir de variation progressive de celle-ci avec le rapport moléculaire.

#### 4. Etude succincte d'autres réactions

Nous avons montré que la présence d'ions nitriques et sulfhydriques était nécessaire pour permettre l'oxydation de l'antimoine à la valence cinq. Nous avons voulu substituer au fer d'autres éléments.

a) *Mélange de nitrate d'aluminium et de sulfure d'antimoine*

Il ne se forme pas de combinaison entre les deux oxydes résultants ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  et  $\text{Sb}_2\text{O}_4$ ). On relève dans le spectre d'absorption les bandes du tétr oxyde à 364, 440, 604 et  $652 \text{ cm}^{-1}$  et de l'alumine à  $530 \text{ cm}^{-1}$ .

b) *Mélange de nitrate de calcium et de sulfure d'antimoine*

La spectrographie indique la présence certaine de tétr oxyde ( $582$  et  $660 \text{ cm}^{-1}$ ) et peut-être celle d'oxyde pentavalent (deux bandes faibles à  $465$  et  $535 \text{ cm}^{-1}$ ).

c) *Mélange de nitrate de sodium et de sulfure d'antimoine*

On observe la présence d'un peu de tétr oxyde (bandes à  $577$  et  $646 \text{ cm}^{-1}$ ) et surtout de méta-antimoniate de sodium ( $325$ ,  $468$ ,  $522$  et  $577 \text{ cm}^{-1}$ ).

d) *Mélange de nitrate de nickel ou de cobalt et de sulfure d'antimoine*

L'antimoine passe partiellement à la valence cinq. La spectrographie montre l'existence de tétr oxyde ( $360$  et  $573$ — $585 \text{ cm}^{-1}$ ), de pentoxyde ( $480$ — $500$  et  $548 \text{ cm}^{-1}$ ) et d'une bande assez forte à  $317$ — $320 \text{ cm}^{-1}$  qu'on pourrait peut-être rapprocher de celle du méta-antimoniate de sodium à  $325 \text{ cm}^{-1}$ .

#### Résumé

Dans la méthode préconisée par *Vortmann* et *Metzl* pour le dosage de l'antimoine, l'addition d'oxyde ferrique au nitrate ferrique permet de réduire la quantité de ce dernier indispensable à l'oxydation quantitative de l'antimoine. Le produit de la réaction ne peut être un antimoniate véritable puisque son spectre d'absorption montre l'absence de bandes caractéristiques d'une telle substance. L'existence d'un oxyde double de fer et d'antimoine paraît donc plus probable, sa composition globale serait de la forme  $1,4 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ . On montre également que des réactions analogues doivent exister quand on substitue au nitrate ferrique ceux de sodium, calcium, nickel et cobalt.

#### Zusammenfassung

Bei der von *Vortmann* und *Metzl* vorgeschlagenen Methode zur Bestimmung von Antimon kann man die zur quantitativen Oxydation des Antimons nötige Menge von Eisen(III)-nitrat durch Zugabe von Eisen(III)-oxyd herabsetzen. Das Reaktionsprodukt kann in Wahrheit kein Antimoniat sein, da sein Absorptionsspektrum die charakteristischen Banden dieser Substanz

vermissen läßt. Die Existenz eines gemischten Eisen-Antimon-Oxyds scheint wahrscheinlicher, seine Zusammensetzung entspricht der Summenformel  $1,4 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ . Es wurde gezeigt, daß analoge Reaktionen ablaufen, wenn an Stelle des Eisen(III)-nitrates die entsprechenden Salze des Natriums, des Calciums, des Nickels oder des Kobalts verwendet werden.

### Summary

In the method recommended by *Vortmann* and *Metzl* for the determination of antimony, the addition of ferric oxide to the ferric nitrate makes it possible to lower the quantity of the latter necessary for the quantitative oxidation of the antimony. The product of the reaction cannot be a real antimonate because its absorption spectrum shows the absence of the bands characteristic of such a substance. Therefore, the existence of a double oxide of iron and antimony seems more probable, its summary formula may be of the form:  $1,4 \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$ . It has also been found that analogous reactions may occur when sodium, calcium, nickel, or cobalt nitrates are substituted for the ferric nitrate.

### Bibliographie

- <sup>1</sup> *G. Vortmann* et *A. Metzl*, *Z. analyt. Chem.* **44**, 525 (1905).
- <sup>2</sup> *J. Morandat* et *C. Duval*, *Analyt. Chim. Acta* **4**, 498 (1950).
- <sup>3</sup> *M. Villange*, *Ann. chim.* **5**, 1037 (1960).
- <sup>4</sup> *K. Brandt*, *Ark. Kemi, Mineral, Geol.* **17**, A<sub>1</sub> (1943).
- <sup>5</sup> *T. Dupuis*, Thèse de Doctorat, Paris 1954.
- <sup>6</sup> *H. N. Rây*, *J. Indian Chem. Soc.* **17**, 586 (1940).
- <sup>7</sup> *F. Hecht* et *H. Krafft-Ebing*, *Mikrochem.* **15**, 44 (1934).