

82. Un nouveau dispositif de micro-analyse thermique

par J. J. Duruz, P. Tissot et R. Monnier

(6 II 67)

On doit à ORDWAY [1] l'idée d'une technique pour l'étude des phénomènes de fusion et de cristallisation à haute température, dont l'originalité réside dans l'utilisation d'un couple thermo-électrique remplissant la triple fonction de supporter l'échantillon, de le chauffer et d'en mesurer la température. Un courant électrique approprié traversant les fils du couple assure le chauffage par effet JOULE de la soudure chaude sur laquelle l'échantillon fondu est maintenu par capillarité, tandis que la F.E.M. aux bornes de ces mêmes fils est simultanément mesurée au moyen d'un appareil convenable.

Ce dispositif, développé depuis par WELCH [2], présente plusieurs avantages sur les appareils classiques d'analyse thermique. Premièrement, la température maximum d'utilisation ne dépend que de la nature des fils du couple; elle est par exemple de 1850 °C pour un couple Pt-Rh 20%/Pt-Rh 40%. Deuxièmement, sa très faible capacité thermique permet d'atteindre de très grandes vitesses de chauffage ou de refroidissement. Typiquement, une vitesse de refroidissement de 1000 °C/s a été obtenue par trempe à l'air [3]. Enfin, vu son encombrement réduit et la faible puissance dissipée, ce dispositif peut être facilement monté sur un microscope à platine chauffante [2] ou sur un spectromètre à rayons X [4], ce qui permet l'étude simultanée de différents phénomènes.

L'enregistrement de la température en fonction du temps au moyen d'un enregistreur potentiométrique ou d'un oscilloscope à faisceau électronique permet de déceler les différents événements thermiques pouvant se passer lors du chauffage ou du refroidissement de l'échantillon. On peut déterminer ainsi les températures de changement de phases ainsi que celles des liquidus et solidus de systèmes de sels [5].

Le principal problème posé par la construction d'un tel dispositif est la mesure de la F.E.M. du couple superposée à la tension de chauffage. ORDWAY [1] l'a résolu en introduisant dans le circuit de chauffage un oscillateur et un amplificateur de puissance produisant un courant de chauffage de basse fréquence, que l'on peut éliminer du circuit de mesure de la température au moyen d'un filtre adéquat. WELCH [2] a adopté une solution plus simple en utilisant pour le chauffage un courant de 50 Hz haché par un relais synchrone, une demi-alternance servant au chauffage, l'autre à la mesure de la température. Pour éviter la détérioration rapide des contacts du relais due à la coupure du courant de chauffage, cet auteur a remplacé le système mécanique de coupure du courant de chauffage par un redresseur constitué de deux diodes au silicium à jonction diffusée.

Le dispositif de micro-analyse thermique que nous décrivons ici est caractérisé par un circuit de chauffage pratiquement indépendant du circuit de mesure de la

température. Le filtrage ou la commutation ne sont ainsi plus nécessaires, du moins avec l'appareil de mesure que nous avons utilisé.

Notre dispositif présente en outre l'avantage d'être pourvu d'un micro-creuset dans lequel on peut disposer la substance sans qu'il soit nécessaire de la fixer sur le couple par un artifice quelconque. Cette disposition de l'échantillon permet d'étudier également des substances à forte tension superficielle qui ne seraient pas suffisamment retenues par les fils du couple. D'autre part, la surface libre présentée ainsi par l'échantillon est considérablement réduite, ce qui diminue l'évaporation et les effets du milieu sur la substance.

Description de l'appareil. – 1. *Tête de mesure.* Le dispositif (fig. 1) comprend deux fils de platine de 0,5 mm de diamètre et de 10 mm de longueur servant au chauffage et deux fils de 0,3 mm de diamètre et d'environ 20 cm de longueur, l'un en platine, l'autre en platine rhodié (à 10% de Rh), formant le couple thermo-électrique. Ces quatre fils sont soudés en leur extrémité au chalumeau en une sphère d'environ 1,5 mm de diamètre sur laquelle on enlève par abrasion une petite calotte, ce qui permet de creuser plus facilement, au moyen d'un foret, une cavité dans la sphère. Le micro-creuset ainsi constitué peut recevoir 1 à 2 mg de substance.

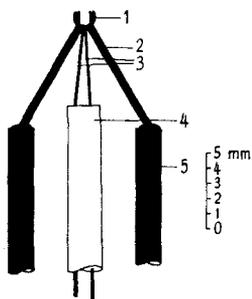


Fig. 1. *Tête de mesure*

- 1 Micro-creuset
- 2 Fils de chauffage en Pt
- 3 Couple thermo-électrique Pt/PtRh 10%
- 4 Gaine d'isolation en Pyrostéa
- 5 Tiges d'amenée du courant, en Pt

Les fils de chauffage sont soudés sur deux tiges de platine de 1,5 mm de diamètre et de 30 mm de longueur, elles-mêmes vissées sur deux barres de laiton de 3 mm de diamètre et de 20 cm de longueur. L'ensemble, monté sur un tube en pyrostéa, peut être disposé dans un tube de verre, ce qui permet de travailler sous atmosphère contrôlée ou sous pression réduite.

Avec ce type de couple, la température max. d'utilisation est de 1500°C.

2. Circuits électriques. Le circuit de chauffage consiste en un autotransformateur de 2 A entraîné par un moteur à une vitesse pouvant varier de 0,2 à 2 t/min grâce à un jeu d'engrenages. Le secondaire de cet appareil alimente un deuxième autotransformateur réglé de telle sorte que lorsque le premier est à bout de course la température maximum désirée soit atteinte. A 1000°C, par exemple, la tension aux bornes des fils de chauffage et l'intensité dans ces derniers sont respectivement de 1,7 V et 17 A, ce qui correspond à une puissance de 30 W environ.

Les températures ont été enregistrées au moyen d'un potentiomètre automatique PHILIPS, type PR 2210, réglé sur une sensibilité de 10 mV de déviation totale et relié directement aux fils du couple, la soudure froide étant maintenue à 0°C. Avec une vitesse de refroidissement de 660°C/min, qui s'est avérée la plus favorable pour les substances que nous avons étudiées, une vitesse de déroulement du papier de 3600 mm/h a été choisie.

La précision des mesures électriques est de $\pm 50 \mu\text{V}$ équivalent à $\pm 5^\circ$.

Quelques applications de la méthode et conclusions. – 1. *Polymorphisme du sulfate de lithium.* Lors de son refroidissement, le sulfate de lithium solide subit à 575°C une transformation de sa structure cristalline cubique (forme β) en forme α , hexagonale. Cette transition, dont la variation d'enthalpie est d'environ 6,5 Kcal/mole, se manifeste sur la courbe de refroidissement par un palier traduisant l'absorption de calories nécessaires à cette transformation (voir fig. 2, deux

courbes de refroidissement du sulfate de lithium). Les paliers de transition, dont la température est en bon accord avec les données de la littérature [6], présentent une excellente reproductibilité. La première courbe comporte encore un palier à 865 °C dû à la solidification de l'échantillon.

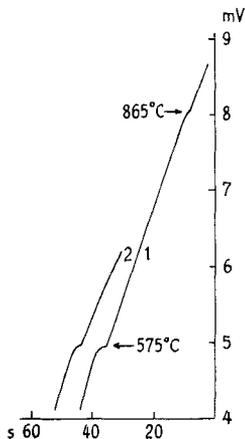


Fig. 2

Courbes de refroidissement du sulfate de lithium

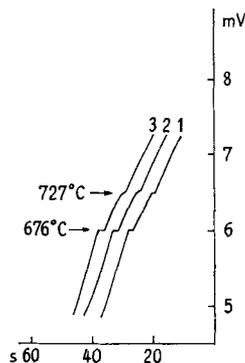


Fig. 3

Courbes de refroidissement d'un mélange NaF-NaCl (20% en fraction molaire de NaF)

2. *Système binaire NaF-NaCl.* En vue d'apprécier la valeur de notre dispositif de micro-analyse thermique pour l'établissement des diagrammes d'équilibre de phases, nous avons étudié le système binaire NaF-NaCl et comparé notre diagramme à ceux déterminés par d'autres auteurs [7] [8].

Onze mélanges (5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 et 95% en fraction molaire de NaF), préparés à partir de NaCl *puriss.* (MERCK) et de NaF *puriss.* (RIEDEL DE HAËN), ont été examinés dans les conditions décrites. Pour nettoyer le micro-creuset on évaporait dans ce cas tout simplement la substance en portant la température du couple à 1400 °C environ.

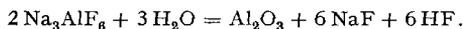
La figure 3 représente trois courbes de refroidissement obtenues successivement avec le même échantillon d'un mélange NaF-NaCl à 20% en fraction molaire de NaF. On peut observer sur ces courbes les points de début et de fin de cristallisation.

Dans nos conditions de travail, l'établissement de onze courbes de refroidissement fournissant généralement les températures du liquidus et du solidus nécessite environ une demi-heure. Avec ces points nous avons construit le diagramme de phases simple de la figure 4, sur laquelle sont portés également les diagrammes des auteurs cités.

Soulignons le bon accord de ces différentes déterminations et le fait qu'avec notre dispositif on a pu montrer sans difficultés que le solidus se prolonge d'une façon plus importante à la température eutectique.

3. *Cryolithe.* La cryolithe, Na_3AlF_6 , présente vers son F. (1009 °C) une pression de vapeur non négligeable (environ 3 Torr à 1000 °C). En outre, la phase vapeur, constituée principalement de molécules de NaAlF_4 , n'a pas la même composition que la phase liquide ou solide. L'évaporation augmente ainsi la teneur en NaF de la cryolithe, dont le F. est progressivement abaissé.

Notre dispositif a permis de mettre en évidence très simplement ce phénomène. Les huit courbes de refroidissement successives (fig. 5) obtenues avec un seul échantillon de cryolithe naturelle mettent en évidence l'abaissement rapide du F. et l'apparition d'un second palier correspondant à l'eutectique du système NaF- Na_3AlF_6 , ce qui montre l'enrichissement de la cryolithe en NaF. La légère augmentation de la température de l'eutectique de la courbe 1 à la courbe 8 peut être attribuée à la formation d'alumine, résultant de l'hydrolyse de la cryolithe par l'humidité ambiante, selon l'équation



Cet abaissement rapide du F. atteste la grande vitesse d'évaporation de la cryolithe dans ces conditions expérimentales. Malgré l'utilisation d'un micro-creuset, la surface d'évaporation de l'échantillon reste encore trop importante par rapport à sa masse.

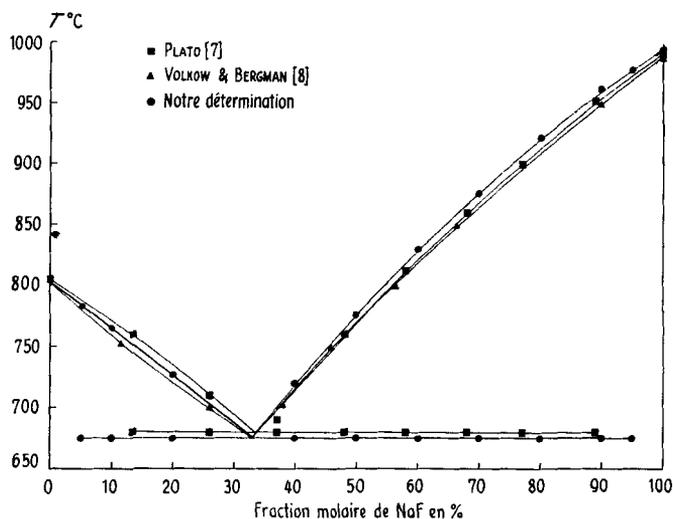


Fig. 4. Diagramme d'équilibre de phases du système binaire NaF-NaCl

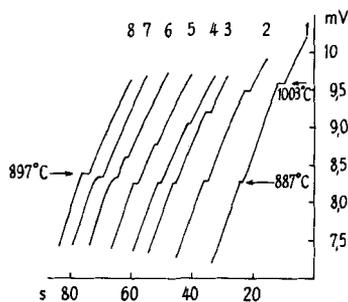


Fig. 5. Courbes de refroidissement de la cryolithe naturelle

Il apparaît dès lors que la manipulation de faibles quantités de cryolithe, de quelques mg et même jusqu'à 1 g, comme l'ont confirmé des expériences en cours, nécessite l'emploi de creusets fermés, ce qui n'est guère possible dans l'état de développement actuel du dispositif décrit.

Ces trois exemples d'applications montrent que notre dispositif permet, avec quelques mg de substance, de déterminer rapidement non seulement les F. et les températures de transition des corps purs, mais également les températures des liquidus et solidus des systèmes de sels simples, et d'en établir aisément les diagrammes.

Les mesures présentant une très bonne reproductibilité, il est possible d'en améliorer la précision en augmentant la sensibilité de l'appareil de mesure de la température.

Cette technique est limitée à l'étude de substances dont l'évaporation ne provoque pas une variation rapide de leur composition. Elle peut toutefois fournir dans ces cas des renseignements intéressants sur les processus d'évaporation.

Nous remercions le FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, grâce auquel ce travail a pu être effectué.

SUMMARY

A new device using electrically heated thermocouples for thermal micro-analysis is described. Three examples of applications are given.

Laboratoire de Chimie et d'Electrochimie Techniques
de l'Université de Genève

BIBLIOGRAPHIE

- [1] F. ORDWAY, J. Res. nation. Bur. Standards *48*, 152 (1952).
- [2] J. H. WELCH, J. sci. Instrum. *37*, 458 (1954); *38*, 402 (1961).
- [3] R. A. MERCER & R. P. MILLER, J. sci. Instrum. *40*, 352 (1963).
- [4] E. ARUJA & coll., J. sci. Instrum. *36*, 16 (1959).
- [5] L. GLASSER & R. P. MILLER, J. chem. Educ. *42*, 91 (1965).
- [6] R. P. MILLER & G. SOMMER, J. sci. Instrum. *43*, 293 (1966); K. HÜTTNER & G. TAMMANN, Z. anorg. allg. Chem. *43*, 224 (1905).
- [7] W. PLATO, Z. physik. Chem. *58*, 350 (1907).
- [8] N. N. VOLKOW & A. G. BERGMAN, LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., II. Band, 3. Teil, p. 236.

83. Les spectres de masse dans l'analyse

10^e communication [1]

Les transferts d'hydrogène dans des cétones norbornyliques

par Alan F. Thomas et B. Willhalm

(16 II 67)

On sait que le réarrangement sous l'effet de bombardement d'électrons d'un hydrogène fixé sur le carbone en γ d'un groupe carbonyle, réarrangement dit « de McLAFFERTY » [2], dépend beaucoup de la distance entre le carbonyle et l'hydrogène migrateur, une admissible distance maximum d'environ 1,8 Å entre les deux centres ayant été suggérée [3].

Avant la parution de ce dernier travail détaillé, nous avons déjà constaté que les acétylnorbornanes endo (**1**, **3**) subissaient une scission déclenchée par un réarrangement de McLAFFERTY, mais que les exo-acétylnorbornanes (**2**, **4**) perdaient de préférence un radical acétyle pour donner un fragment à m/e [$M-43$]⁺ (voir Fig. 1)¹⁾. Le transfert d'hydrogène chez les isomères endo est facilement explicable par le schéma 1. La distance entre l'oxygène et l'endo-6-hydrogène dans les composés

¹⁾ Ce genre de préférence entre isomères exo et endo a déjà été remarquée par BIEMANN [4], mais pour des bicyclo[2.2.2]octènes, où la différence est moins accentuée.