

APPLICATION DE LA THERMOGRAVIMETRIE, DE L'ANALYSE  
THERMIQUE DIFFERENTIELLE ET DE LA SPECTROGRAPHIE  
D'ABSORPTION INFRAROUGE A L'ETUDE DE LA REACTION  
ENTRE L'OXYDE DE CHROME-III ET LES NITRATES ALCALINS, I.  
ETUDE GENERALE; IDENTIFICATION DES PHASES FORMEES

COLETTE WADIER

*Laboratoire de Recherches micro-analytiques du C. N. R. S. 11, rue Pierre et Marie Curie,  
Paris, 5°*

(Reçu le 15 février 1969)

The reaction between trivalent chromium and alkali nitrates in the solid and molten phase was studied by thermogravimetry and differential thermal analysis. The optimum conditions for the oxidation  $\text{Cr(III)} \rightarrow \text{Cr(IV)}$  as well as the yield were determined. The phases existing at various reaction stages were identified by infrared spectroscopy.

### Introduction

La solubilisation par voie sèche de l'oxyde de chrome trivalent a retenu l'attention des chimistes depuis le début du 19<sup>ème</sup> siècle.

A cet effet, on calcine généralement dans l'air ou l'oxygène, l'oxyde de chrome, mélangé avec des bases ou des oxydes basiques [1, 2]. On peut également utiliser le peroxyde de sodium connu depuis longtemps pour solubiliser certains oxydes et minerais. Enfin, l'oxygène de l'air peut avantageusement être remplacé par un oxydant et en particulier un nitrate.

Déjà Liebig, en 1842 [3], cite le nitrate comme particulièrement favorable à la formation de chromate et de nos jours, dans les pays comme l'Inde où les gisements de nitrate constituent une matière première économique, son emploi est encore préconisé pour le traitement du minerai de chrome (ou chromite) contenant environ 50% de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . C'est pourquoi, Ram Gupta et Joshi [4] ont étudié le procédé à l'échelle semi-micro afin d'en déterminer les conditions optimales.

La solubilisation de l'oxyde de chrome(III) par les nitrates est donc connue depuis longtemps, mais n'a pas donné lieu à une étude systématique de la réaction. Il nous a paru intéressant de préciser quels étaient les phénomènes qui prennent place au cours de l'oxydation du chrome(III) en chrome(VI).

Nous avons donc étudié des mélanges en différentes proportions, d'oxyde  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et de nitrates alcalins (lithium, sodium, potassium, rubidium et césium) par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle. De plus, la spectrophotométrie d'absorption infrarouge nous a permis de suivre les diverses étapes de la réaction entre  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  et ces nitrates, en fonction de la température.

### I. Analyse thermogravimétrique

La thermogravimétrie nous a servi de moyen d'étude et de préparation. A l'aide de thermobalances ADAMEL, à enregistrement graphique ou photographique, nous avons suivi la thermolyse des différents mélanges nitrates- oxyde de chrome-III en fonction de leur rapport moléculaire, afin de déterminer les domaines de température pour lesquels l'oxydation du chrome est maximale.

Nous avons utilisé les nitrates alcalins du commerce (purs pour analyses); tous sont anhydres; celui de lithium, particulièrement hygroscopique a été bien desséché à  $110^\circ$  et conservé à l'abri de l'humidité.

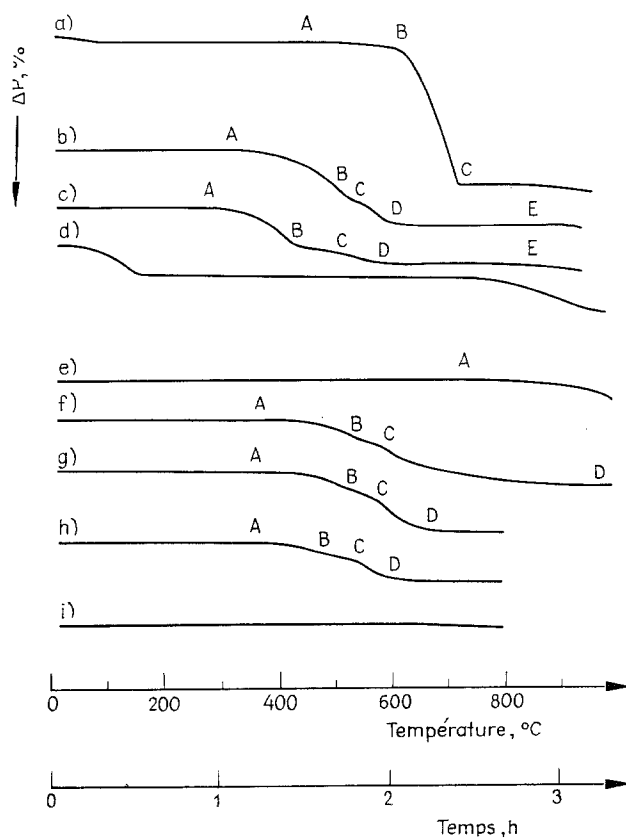


Fig. 1. Courbes de thermolyse de:

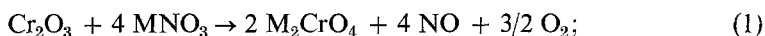
- |   |   |
|---|---|
| a) $\text{LiNO}_3$  | e) $\text{KNO}_3$                           |
| b) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4 \text{LiNO}_3$              | f) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 5 \text{KNO}_3$ |
| c) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{LiNO}_3$              | g) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4 \text{KNO}_3$ |
| d) $\text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$ | h) $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{KNO}_3$ |
|   | i) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$        |

L'oxyde de chrome(III) a été préparé par voie aqueuse, par action de l'ammoniaque sur un sel chromique, puis calcination à 850° de l'hydroxyde bleu obtenu.

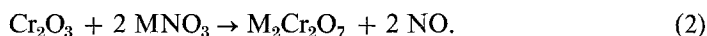
Les mélanges ont été réalisés dans un mortier avec chacun des constituants déjà convenablement broyés et pesés, ce qui nous a conduit à une homogénéisation satisfaisante.

Nous avons tracé les courbes générales dans les conditions suivantes: creuset de porcelaine ouvert contenant 200 à 250 mg de substance, chauffage dynamique à l'air, à raison de 300°/h (voir Fig. 1). Les températures sont données à  $\pm 5^\circ$ ; elles correspondent à celles indiquées par le thermocouple placé au voisinage de l'échantillon.

Avant d'examiner les résultats obtenus pour chaque cation; nous allons tenter d'écrire l'équation qui traduit l'oxydation complète du chrome(III) en chrome(VI), en supposant qu'il ne se forme que du chromate; soit donc:



s'il ne se forme que du bichromate, l'oxydation complète du chrome(III) peut être réalisée suivant l'équation (2):



L'expérience nous a montré que l'équation (1) n'était complète que dans certaines conditions de température: avec ce rapport ( $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{nitrate}$ ) 1 : 4, on peut obtenir un mélange chromate-bichromate et du chrome(III) non oxydé. D'autre part, l'équation (2) n'est jamais vérifiée, car pour le rapport 1 : 2, il y a toujours de l'oxyde de chrome(III) dans les résidus.

Il nous a donc semblé intéressant d'étudier le rapport moléculaire 1 : 4 ainsi que des rapports pour lesquels il y a soit excès de nitrate (1 : 5 ou 1 : 8), soit défaut de nitrate (1 : 2).

L'examen des courbes de thermolyse obtenues avec les différents mélanges nous permet de constater que pour un même rapport moléculaire, l'allure des courbes est identique d'un cation à l'autre (Fig. 1). De plus, si nous comparons ces courbes à celles données par les nitrates dans les mêmes conditions, une remarque s'impose tout de suite: tous les mélanges commencent à perdre du poids, vers 300°, dès que le nitrate est fondu, c'est-à-dire bien avant la température de dissociation du nitrate pur; celle-ci débute, en général, vers 600°, sauf pour le nitrate de potassium qui est le plus stable des cinq nitrates envisagés (voir courbes a et e).

En outre, nous observons un certain nombre d'accidents sur ces thermogrammes et les changements de pente aux points B et C se manifestent beaucoup plus tôt, vers 450°, dans le cas des mélanges de rapport 1 : 2. En général, ce changement de pente s'atténue lorsqu'on adopte une vitesse de chauffe plus lente ou lorsqu'on maintient en thermostat. L'excès de nitrate retarde l'obtention du poids constant atteint, selon les mélanges, entre 550° et 750°.

Quel que soit le cation, avec les mélanges de rapport 1 : 4, on obtient en D, un résidu jaune qui correspond à du chromate; il semble alors que l'équation I soit

vérifiée. Avec les mélanges de rapport 1 : 2, les résidus recueillis en D sont de couleur jaune mêlée de vert ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$  non oxydé; l'étude infrarouge a montré en effet, qu'il ne se formait pas de chromite). Les variations de masse aux points B et C ne correspondent pas à la formation de composé défini. Nous verrons ensuite qu'il s'agit de mélanges dont la composition évolue avec la température.

Sur la figure 1, la courbe *d* est relative au chromate de lithium cristallisé avec 1,5 molécules d'eau. Il commence à se dissocier vers  $700^\circ$ , ce qui explique le début de perte de poids observée vers  $800^\circ$ , dans le cas particulier des mélanges avec le nitrate de lithium. En effet, les autres chromates alcalins sont stables au moins jusqu'à  $1000^\circ$ . Ceux de sodium et de potassium perdent du poids par volatilisation à  $1100^\circ$  et celui de césium se sublime au-dessus de  $700^\circ$  (perte de 2%), d'après Charsley et Redfern [5]. Les bichromates se montrent beaucoup moins stables; ils se dissocient à partir de  $600^\circ$  en donnant du chromate et de l'oxyde de chrome.

## II. Analyse thermique différentielle

Pour compléter l'étude thermogravimétrique, nous avons tracé également les courbes d'analyse thermique différentielle des mêmes mélanges, à l'aide d'un micro-analyseur "Bureau de Liaison", type Mazières, sur des prises d'essai de l'ordre du milligramme et avec de l'alumine comme substance de référence.

La figure 2 *a* représente la courbe obtenue avec les mélanges oxyde de chrome(III)-nitrate de lithium dans les rapports 1 : 4 et 1 : 2. Le premier pic correspond au départ de l'eau de mouillage; en effet le nitrate de lithium est très hygroscopique; il ne présente pas de transition cristalline [6, 7]. Le deuxième pic endothermique est dû à la fusion du nitrate à  $235^\circ$ , tandis que le phénomène suivant correspond à la dissociation simultanée du nitrate et à la formation du chromate. Les deux pics qui apparaissent au refroidissement se retrouvent sur la courbe d'ATD du chromate pur (courbe *b*); elle présente un pic endothermique débutant à  $450^\circ$  qui pourrait être attribué soit à une transition cristalline ( $440^\circ$ ) [8], soit à la fusion ( $495^\circ$ ) [9]; soit aux deux phénomènes.

Dans le cas des mélanges de l'oxyde de chrome(III) avec les nitrates de sodium, potassium, rubidium et césium, les phénomènes sont comparables d'un cation à l'autre et pour un même rapport moléculaire. Sur la figure 2, les courbes *c* et *d* sont relatives aux mélanges avec le nitrate de potassium dans les rapports 1 : 4 et 1 : 2. On y décèle un pic endothermique dû à la transition cristalline du nitrate à  $126-131^\circ$ , puis un deuxième phénomène endothermique correspondant à la fusion; il s'étend de  $320$  à  $335^\circ$ . Ces chiffres s'accordent assez bien avec les données de Gordon et Campbell [6], Freeman [10], Mazières [11]. L'effet thermique qui se manifeste ensuite entre  $360$  et  $600^\circ$  est assez complexe; il correspond simultanément à la dissociation du nitrate et à la formation de bichromate et de chromate; le phénomène assez faible observé à  $672^\circ$  s'identifie avec le point de transformation du chromate indiqué dans la littérature à  $680^\circ$  [5],  $670^\circ$  [12],  $666^\circ$  [13]. Sur la

courbe *d*, on décèle, en plus, au refroidissement un phénomène exothermique à 340° qui peut correspondre à la cristallisation du bichromate. Ce phénomène réversible s'observe à l'échauffement à 385—395°. Les températures données pour la fusion du bichromate de potassium sont: 396° [13], 398° [14, 15, 16]. Toutefois,

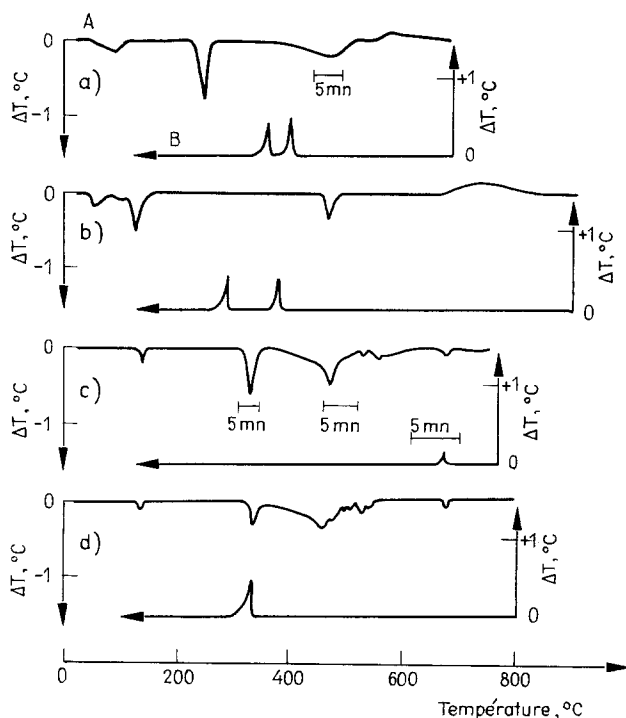


Fig. 2. Représentation des enregistrements d'analyse thermique différentielle obtenus avec:  
 a)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4 \text{LiNO}_3$  c)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4 \text{KNO}_3$   
 b)  $\text{Li}_2\text{CrO}_4 \cdot 1.5 \text{H}_2\text{O}$  d)  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2 \text{KNO}_3$   
 (A) Phénomènes observés à l'échauffement  
 (B) Phénomènes observés au refroidissement

Groschuff [13] a mis en évidence sur le diagramme de phases du système  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ — $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , un eutectique fondant à 393° pour une composition:  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : 99%— $\text{K}_2\text{CrO}_4$ : 1%. Le pic observé à 340° pourrait donc provenir de la cristallisation de l'eutectique.

### III. Étude du rendement de la réaction

Afin de déterminer le rendement de la réaction et tenter d'expliquer la nature du mélange aux différents points intéressants des courbes, nous avons recueilli les résidus correspondants et pour cela chauffé les mélanges dans les conditions

indiquées pour l'analyse thermogravimétrique en les maintenant 1/2 h à la température désirée. Sur ces résidus, nous avons procédé au dosage du chrome hexavalent, grâce à une méthode volumétrique classique, utilisant le sel de Mohr et une solution étalon de bichromate de potassium, avec le diphénylamine sulfonate de sodium comme indicateur.

Les solutions contenant le chrome(VI) total ont été obtenues en épuisant à l'eau les résidus de chauffe; l'insoluble vert a été séparé par centrifugation. L'étude

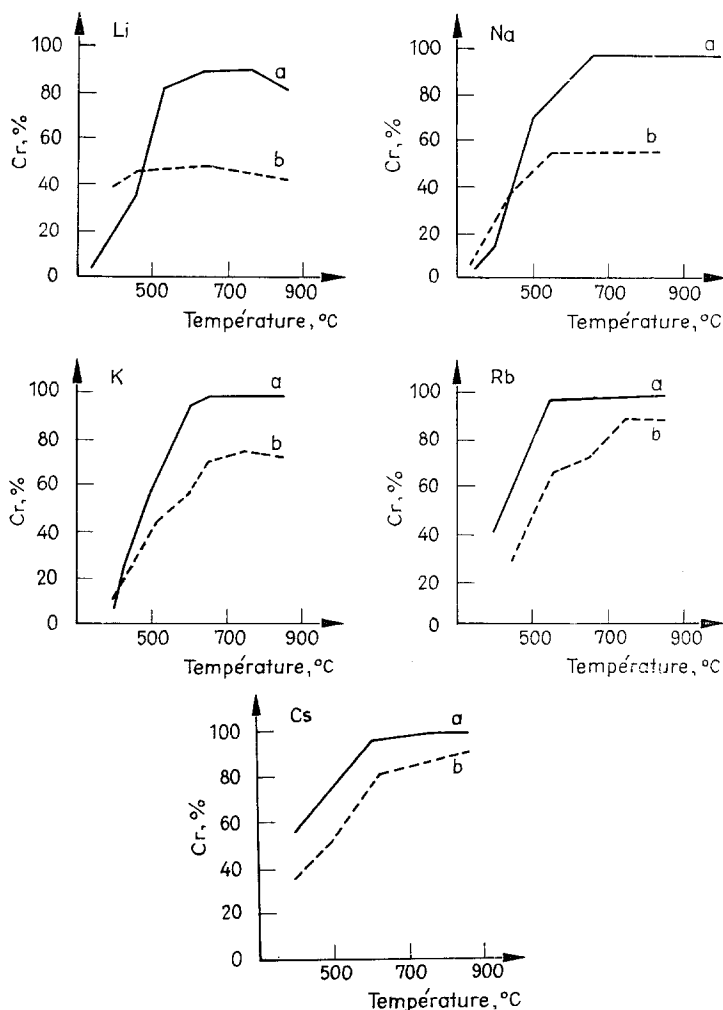


Fig. 3. Rendement de l'oxydation du chrome(III) en chrome(VI)

a) rapport  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{nitrate}$  1 : 4

b) rapport  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{nitrate}$  1 : 2

par spectrophotométrie d'absorption infrarouge de cet insoluble a montré qu'il était constitué uniquement de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Les dosages par volumétrie sont reproductibles à  $\pm 0.5\%$ . A partir des teneurs en chrome(VI) ainsi obtenues et du poids d'oxyde de chrome(III) résiduel, nous avons observé une erreur de  $\pm 1\%$  par rapport au chrome total.

De plus, des expériences répétées à une même température ont conduit à des écarts de  $\pm 2\%$  sur le rendement en chrome(VI).

Les résultats obtenus font apparaître que le rendement maximal d'oxydation du chrome(III) en chrome(VI) est atteint, en général, dans un domaine de température compris entre  $550^\circ$  et  $750^\circ$  (selon le cation et le rapport  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{nitrates}$ ).

Les courbes tracées sur la figure 3 donnent le pourcentage de chrome oxydé en fonction de la température. Comme le laissait prévoir la thermolyse des mélanges avec le lithium, le rendement maximal atteint à  $650\text{--}750^\circ$  diminue nettement à partir de  $800^\circ$ . Au voisinage de  $450^\circ$ , il reste inférieur à  $50\%$  et s'y maintient pour le rapport 1 : 2 tandis qu'il progresse très rapidement avec le rapport 1 : 4 jusqu'à atteindre près de  $90\%$ .

Nous observons un comportement similaire avec le sodium jusqu'à  $600^\circ$  pour les rapports 1 : 4 et 1 : 2, mais le rendement maximal atteint à cette température ( $95$  et  $53\%$  respectivement) reste constant jusqu'à  $1000^\circ$ .

Avec les mélanges contenant les nitrates de potassium, rubidium et césium dans le rapport 1 : 4, nous avons atteint des rendements de plus en plus voisins de  $100\%$ . Pour ces mêmes cations, avec le rapport 1 : 2, l'allure des courbes se différencie des précédentes; le rendement progresse jusqu'à  $750^\circ$  et même  $800^\circ$  et atteint des pourcentages de chrome(VI) croissant dans l'ordre: potassium, rubidium et césium (de  $73$  à  $85$  et  $89\%$ ).

#### IV. Étude par spectrophotométrie d'absorption infrarouge

Nous avons utilisé la spectrophotométrie d'absorption infrarouge pour identifier les corps formés aux divers stades de la réaction.

Les spectres ont été enregistrés entre  $1600$  et  $300\text{ cm}^{-1}$  sur un appareil Perkin-Elmer, modèle 21, à double faisceau, avec prisme de chlorure de sodium pour la région de  $1600$  à  $650\text{ cm}^{-1}$  et sur un appareil Perkin-Elmer modèle 12C à simple faisceau, avec un prisme de bromure de césium, pour la région de  $650$  à  $300\text{ cm}^{-1}$ .

Nous avons confectionné les cuves soit avec la poudre finement broyée, entre lamelles de chlorure de sodium, soit avec la poudre en suspension dans de la vaseline, entre lamelles de bromure de césium. Les cuves ont été réalisées à l'air, sauf pour les composés du lithium qui sont très avides d'eau. Nous avons alors opéré dans une boîte à gants parfaitement desséchée.

La structure des constituants initiaux (nitrates et oxyde chromique) et celle des composés susceptibles de prendre naissance au cours de l'oxydation du chrome(III) en chrome(VI) (anhydride chromique, chromate, bichromate ou autre polychromate) sont maintenant bien connues. Le figure 4 résume les positions des bandes

attribuées à ces divers groupements. Nous voyons que les bandes se superposent ou se chevauchent. En particulier, dans la région  $300-650\text{ cm}^{-1}$ , il est difficile

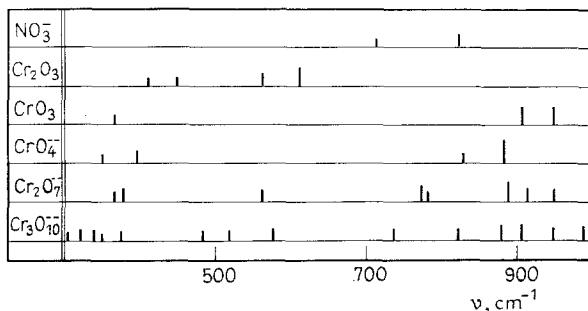


Fig. 4. Représentation schématique des spectres d'absorption infrarouge

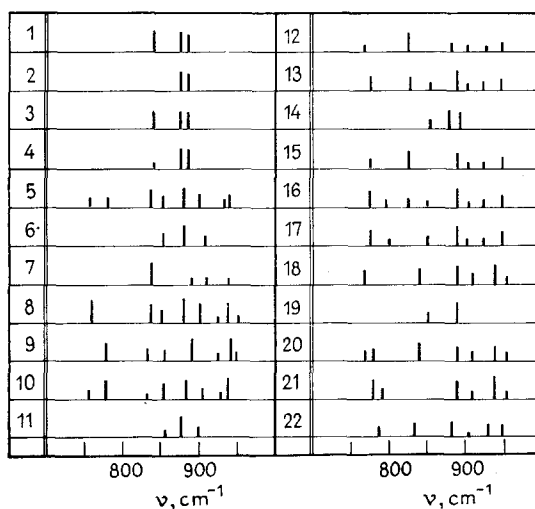


Fig. 5. Représentation schématique des spectres d'absorption infrarouge pour:

- |   |  |
|---|--|
| 1. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{LiNO}_3$ à $400^\circ$         | 12. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{KNO}_3$ à $340^\circ$  |
| 2. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{LiNO}_3$ à $625^\circ$         | 13. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{KNO}_3$ à $510^\circ$  |
| 3. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{LiNO}_3$ à $440^\circ$         | 14. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{KNO}_3$ à $650^\circ$  |
| 4. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{LiNO}_3$ à $625^\circ$         | 15. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_3$ à $400^\circ$  |
| 5. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{NaNO}_3$ à $400^\circ$         | 16. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_3$ à $500^\circ$  |
| 6. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{NaNO}_3$ à $700^\circ$         | 17. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_3$ à $660^\circ$  |
| 7. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaNO}_3$ à $340^\circ$         | 18. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{RbNO}_3$ à $460^\circ$ |
| 8. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaNO}_3$ à $460^\circ$         | 19. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{RbNO}_3$ à $750^\circ$ |
| 9. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaNO}_3$ à $560^\circ$ (juste) | 20. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{RbNO}_3$ à $410^\circ$ |
| 10. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaNO}_3$ à $560^\circ$ (lh.)  | 21. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{RbNO}_3$ à $750^\circ$ |
| 11. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{NaNO}_3$ à $750^\circ$        | 22. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{CsNO}_3$ à $500^\circ$ |



d'apprécier, dans un mélange, la présence de l'un ou l'autre des constituants. Dans la région  $650\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ , où  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  n'absorbe pas, il est plus aisé de mettre en évidence la présence de chromate (par la fréquence  $\nu_1$ , dans la région de  $850\text{ cm}^{-1}$ ) ou de nitrate par la bande à  $820\text{--}840\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_2$ ).

C'est pourquoi, nous avons rassemblé nos résultats dans la figure 5 uniquement pour la région de  $700\text{ à }1000\text{ cm}^{-1}$ . Les positions des bandes d'absorption sont représentées par des traits dont la hauteur est proportionnelle à l'intensité des bandes.

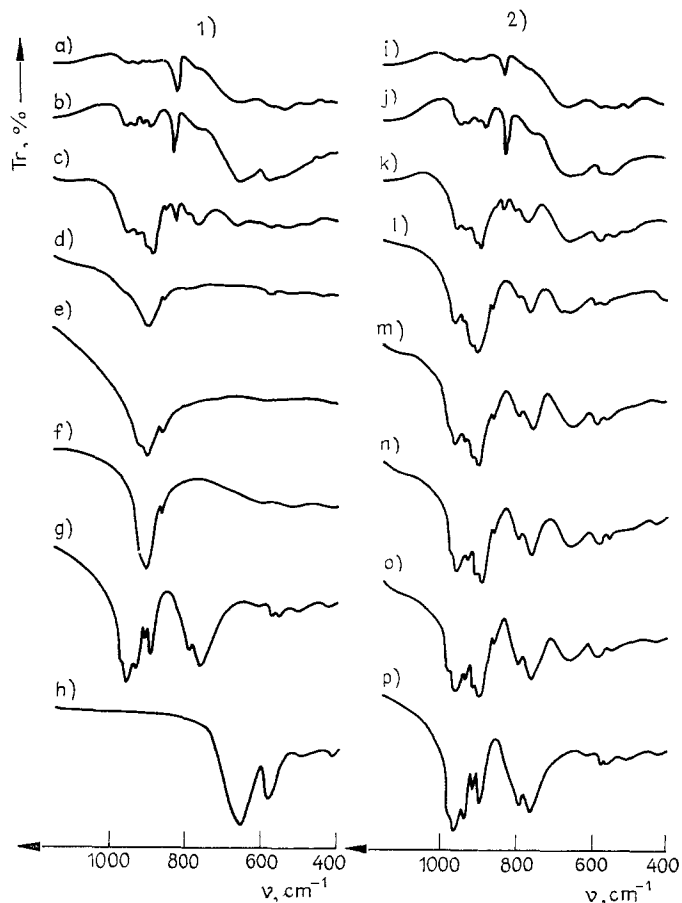


Fig. 6. Spectres d'absorption infrarouge obtenus avec:

- 1) Le mélange  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 4\text{KNO}_3$ : a. à  $340^\circ$ , b. à  $400^\circ$ , c. à  $510^\circ$ , d. à  $600^\circ$ , e. à  $650^\circ$ , f.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  pur, g.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  pur, h.  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .
- 2) Le mélange  $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{KNO}_3$ : i. à  $340^\circ$ , j. à  $400^\circ$ , k. à  $510^\circ$ , l. à  $600^\circ$ , m. à  $660^\circ$ , n. à  $750^\circ$ , o. à  $850^\circ$ , p.  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  pur

L'examen des spectres nous montre que:

- 1) Les mélanges avec le lithium consistent toujours au chromate.
- 2) Le sodium donne des mélanges bichromate-chromate *au-dessous* de 600°, puis du chromate, quel que soit le rapport moléculaire.
- 3) Avec le potassium, le rubidium et le césium, il faut distinguer deux cas:
  - a) celui du mélange de rapport 1 : 4 qui se comporte comme le sodium;
  - b) celui du mélange de rapport 1 : 2 qui fournit toujours du chromate et du bichromate quelle que soit la température.

La figure 6 donne la représentation des spectres obtenus aux divers stades de la réaction pour les mélanges oxyde de chrome(III)-nitrate de potassium; elle fait apparaître nettement l'évolution des mélanges en fonction de la température.

La formation dans les mélanges étudiés de tri- et tétrachromates paraît peu probable; ces composés se dissocient dès leur fusion. Spitsyn et coll. [17] l'ont déterminée pour les sels de potassium, respectivement à 243 et 210°. De même, l'anhydride chromique  $\text{CrO}_3$  se décompose dès 200° et la présence de chromate ou de bichromate ne retarde pas la dissociation [13]. Ces températures sont bien inférieures à celles observées pour le début des réactions.

### Discussion

Le tableau 1 présente l'essentiel des résultats précédents. Nous pensons pouvoir dire avec certitude que:

- 1) Lorsque le nitrate est en proportion insuffisante, la réaction est incomplète.
- 2) Dans le cas du lithium, il se forme toujours du chromate. Le rendement maximal de 90% est atteint entre 650° et 700°; il décroît au-delà de 800°.
- 3) Avec le sodium, il se forme d'abord du bichromate ou un mélange bichromate-chromate; ce mélange évolue vers l'obtention du chromate neutre sous l'action du nitrate restant. L'oxydation est presque totale (rendement 95%) avec le rapport 1 : 4 à 650°.
- 4) Les mélanges avec les nitrates de potassium, rubidium et césium présentent une grande similitude de comportement. Il se forme toujours préférentiellement du bichromate quelle que soit la proportion de nitrate, puis apparaît du chromate. Avec le rapport 1 : 4 (ou 1 : 5), la teneur en chromate augmente progressivement jusqu'à l'oxydation quantitative du chrome entre 600° et 700°. Avec le rapport 1 : 2, on observe des résultats nouveaux. Il se forme sans doute simultanément du bichromate et du chromate et, lorsque le rendement est maximal (vers 800°), nous avons toujours en présence un mélange chromate-bichromate à côté de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  
De plus, la teneur en chrome(VI) progresse, bien qu'il n'y ait plus de nitrate et ce jusqu'à 800° au moins.

Il nous a donc paru intéressant de pouvoir préciser:

- a) Quel phénomène intervenait pour l'oxydation du chrome en l'absence de nitrate.

b) Dans quel rapport coexistaient le bichromate et le chromate dans le mélange.

En effet, le dosage volumétrique classique nous a permis de déterminer la teneur totale en chrome(VI), se trouvant indifféremment sous forme chromate ou bichromate. Bien des méthodes permettent de doser l'un en présence de l'autre *en solution*: volumétrie, conductimétrie, potentiométrie, colorimétrie, etc. L'étude de l'équilibre chromate-bichromate, en solution, a donné lieu à de nombreux mémoires. Nous citerons, par exemple, l'étude de Carpéni et Souchay [18] sur la variation du pH en fonction de la dilution; tous les résultats s'accordent à reconnaître l'existence simultanée, en solution, de trois ions:  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ;  $\text{CrO}_4\text{H}^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ .

Tableau 1

Elément	Température de fusion du nitrate (en °C)	Température du début de la réaction (en °C)		Température de début de poids constant (en °C)		% de Cr-VI à cette température		% de Cr-VI à 750°		% de Cr-VI à 850°	
		1/4	1/2	1/4	1/2	1/4	1/2	1/4	1/2	1/4	1/2
Rapport moléculaire		1/4	1/2	1/4	1/2	1/4	1/2	1/4	1/2	1/4	1/2
Lithium	252	320 à 340	300	600 à 620	560	87.3	47.4	87.3	45.4	79.8	42.0
Sodium	303	325 à 335	325	750	680	95	52.7	95	52	95	52
Potassium	332	360 à 400	360	700	640	98.3	69	98.3	73.7	98.3	71.3
Rubidium	316	400	360	660	640	96	72	95.7	85	96.5	84.5
Césium	404	360	350	690	600	96.5	79			96.5	89

Un fait important se dégage: la mise en solution d'un mélange chromate-bichromate entraîne des modifications des proportions relatives des deux constituants, en raison des équilibres dont nous venons de parler. C'est pourquoi, il nous a paru indispensable d'utiliser des techniques permettant d'opérer à l'état solide. Nous avons fait appel pour cela à deux méthodes: le dosage par spectrophotométrie d'absorption infrarouge et le dosage par analyse thermique différentielle. Nous en développerons les résultats dans un prochain mémoire.

### Bibliographie

1. Nouveau Traité de chimie minérale de P. Pascal, Masson, Paris, 14 (1959) 178.
2. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Teil B, 52 (1962); 50, 54, 509.
3. J. LIEBIG, J. C. POGGENDORFF et F. WÖHLER, Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie, Bd 2, Braunschweig, 1842 p. 70.
4. KANSHI RAM GUPTA et M. L. JOSHI, J. Indian Chem. Soc. Ind. et News Ed., 6 (1943) 183.
5. E. L. CHARSLEY et J. P. REDFERN, Thermal Analysis (Proceedings of the First International Congress), Aberdeen, 1965, p. 124.
6. S. GORDON et C. CAMPBELL, Anal. Chem., 27 (1955) 1102.
7. J. C. CASANOVA, Bull. Soc. Chim. Fr., 1959, 429.
8. N. A. RESHETNIKOV et G. G. DIOGENOV, Sbornik statej Obscej. Chim. (russ.), 1 (1953) 112; C. A., (1954) 12536.
9. Mutual Chemical Company of America. Data Sheet Publ. N° 116, (1954) 1.
10. E. S. FREEMAN et D. A. ANDERSON, Nature, 199 (1963) n° 4888, 63.
11. C. MAZIÈRES, Ann. Chim., 6 (1961) 575.
12. O. SCHMITZ-DUMONT et A. WEEG, Z. anorg. Chem., 265 (1951) 139.
13. E. GROSCHUFF, Z. anorg. Chem., 58 (1908) 102.
14. YU. I. VESNIN et L. A. KHRIPIN, Zhur. Neorg. Khim., 11 (1966) 2216.
15. W. H. HARTFORD, Ing. Eng. Chem., 41 (1949) 1993.
16. F. D. ROSSINI et D. D. WAGMAN, Circ. Bur. Stand., n° 500 (1952) 810.
17. V. I. SPITSYN, N. S. AFONSKIJ et V. I. TSVIEL'NIKOV, Zhur. Neorg. Khim., 5 (1960) 1505.
18. G. CARPÉNI et P. SOUCHAY, J. Chim. Phys., 42 (1945) 156.

RÉSUMÉ — On a étudié la réaction à l'état solide et fondu entre l'oxyde de chrome trivalent et les nitrates alcalins par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle. Les conditions optimales pour l'oxydation complète du chrome(III) en chrome(VI) ont été déterminées. De plus, on a établi le rendement de la réaction. La spectrophotométrie d'absorption infrarouge a permis d'identifier les phases formées aux divers stades de la réaction.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Reaktion in fester sowie in geschmolzener Phase zwischen dreiwertigem Chrom und Alkalinitraten wurde thermogravimetrisch und differential-thermoanalytisch geprüft. Die optimalen Umstände der Oxydation Cr(III) → Cr(VI) sowie die Reaktionsausbeute wurden bestimmt. Durch infrarote Spektroskopie wurden die in verschiedenen Reaktionszeitpunkten vorliegenden Phasen identifiziert.

Резюме. — Методом термогравиметрии (ТГ) и дифференциального термического анализа (ДТА) исследована реакция между трехвалентным хромом и нитратами щелочных металлов в твердой и расплавленной фазах. Определены оптимальные условия окисления Cr(III) → Cr(VI) и выход продукта. Существование отдельных фаз при разных стадиях реакции идентифицировано по методу инфракрасной спектроскопии.