

ETUDE DU DIAGRAMME POLYTHERMIQUE DU SYSTEME TERNAIRE NaCl–FeCl₃–H₂O DE 5 A 50°C

A. Atbir^{1}, L. Boukbir¹, M. El Hadek¹ et R. Cohen-Adad²*

¹Laboratoire de Chimie Minérale Appliquée et Génie des Procédés, Faculté des Sciences
Université Ibnou Zohr, B.P. 28/S, Agadir, Maroc

²Laboratoire de Physicochimie des Matériaux Luminescents (Physico-chimie Minérale II) UMA
5620, Université Claude Bernard Lyon I, 43 Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne
Cedex, France

(Reçu le 5 Octobre, 1999)

Abstract

The phase diagram of the ternary system NaCl–FeCl₃–H₂O was determined at four different temperatures (5, 15, 30 and 50°C) by conductometry and thermal method. The experimental results show that in the temperature range 5 to 30°C, only NaCl and FeCl₃·6H₂O were present as solid phases. For the 50°C isotherm, we have observed the crystallization fields of the NaCl and FeCl₃·2,5H₂O.

Keywords: Fe(III)chloride, phase diagram, sodium chloride, ternary system

Introduction

Dans une étude précédente, nous avons établi les diagrammes polythermique des système ternaires M⁺, Fe²⁺/Cl⁻–H₂O (*M*=K, Na) [1, 2].

En continuation, et dans le cadre de l'étude des diagrammes de phases des systèmes ternaires M⁺, Fe³⁺/Cl⁻–H₂O, on se propose dans ce travail d'établir le diagramme de phases polythermique du système Na⁺, Fe³⁺/Cl⁻–H₂O afin de mettre en évidence la nature des phases cristallines qui se manifestent et de préciser les limites de leurs domaines d'existence.

Les diagrammes de phases des systèmes binaires H₂O–NaCl, H₂O–FeCl₃ ont été en totalité modélisés [3–4]. L'exploitation des données bibliographiques et expérimentales a permis d'établir une équation du liquidus de toutes les phases solides FeCl₃·10H₂O, FeCl₃·6H₂O, FeCl₃·3H₂O, FeCl₃·2,5H₂O, FeCl₃·2H₂O et FeCl₃ en équilibre avec la solution.

La système binaire NaCl–H₂O présente, en plus de NaCl anhydre, un hydrate NaCl·2H₂O qui se décompose à 0,1°C et un point eutectique à –21,2°C [5–6]. Spenc-

* Correspondance et tirés à part.

er [7] et Crawford [8] ont mentionné l'existence d'un eutectique métastable à -28°C correspondent à l'équilibre :



Le ternaire NaCl–FeCl₃–H₂O a fait l'objet d'une seule étude à 21°C par Hinrichsen et Sachsel [9].

Nous avons donc été amenés à reprendre l'étude du ternaire NaCl–FeCl₃–H₂O et à établir son diagramme polythermique de 5 à 50°C afin de mettre en évidence la nature des phases cristallines qui se manifestent, de préciser les limites de leurs domaines d'existence et de fixer leurs conditions de précipitation et de séparation.

Techniques expérimentales

Expression de la composition

Le mode de représentation du système ternaire, adopté dans ce travail, est un triangle rectangle dont l'origine correspond à l'eau pure.

La composition d'un mélange quelconque du système est définie au moyen de trois variables exprimant les pourcentages pondéraux des deux sels et de l'eau :

$$\text{masse}\%_{\text{FeCl}_3} = \frac{100m_{\text{FeCl}_3}}{m_{\text{FeCl}_3} + m_{\text{NaCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{masse}\%_{\text{NaCl}} = \frac{100m_{\text{NaCl}}}{m_{\text{FeCl}_3} + m_{\text{NaCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

$$\text{masse}\%_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{100m_{\text{H}_2\text{O}}}{m_{\text{FeCl}_3} + m_{\text{NaCl}} + m_{\text{H}_2\text{O}}}$$

Méthodologie

Nous avons utilisé les mêmes produits chimiques et adopté les mêmes techniques expérimentales [10–12], et méthodes analytiques [13, 14] que celles exposées dans les publications précédentes [1, 15–17].

Résultats

Isotherme 5°C

On observe deux branches de solubilité : une très étendue relative à NaCl, l'autre étroite relative à l'hydrate FeCl₃·6H₂O. Le domaine de cristallisation de ce dernier hydrate est le plus restreint. Aucun sel double n'est observé pour ce système à 5°C (Fig. 1).

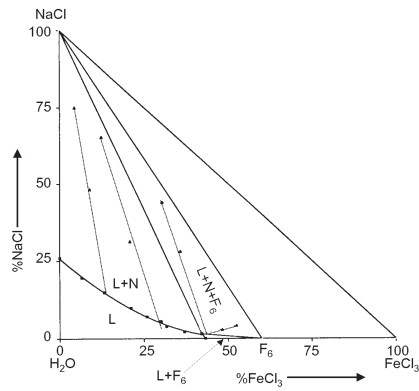


Fig. 1 Isotherme 5°C du système ternaire NaCl–FeCl₃–H₂O ; L=liquide ; N=NaCl ; F₆=FeCl₃·6H₂O

La composition de l'équilibre invariant (liquide \rightleftharpoons NaCl+FeCl₃·6H₂O) est donnée dans le Tableau 1.

Tableau 1 Valeurs de solubilité à 5°C du système NaCl–FeCl₃–H₂O (en masse%) ; N=NaCl ; F₆=FeCl₃·6H₂O

Reste		Ensemble		Solution		Phases solides en équilibre avec la solution [*] ; ^{**}
FeCl ₃	NaCl	FeCl ₃	NaCl	FeCl ₃	NaCl	
				0	26,91	N [*]
				6,62	19,55	N [*]
4,39	75,00	8,91	48,22	13,18	14,83	N ^{**}
				21,2	9,79	N [*]
				25,94	7,01	N [*]
12,32	65,33	20,78	31,25	30,02	5,51	N ^{**}
				31,71	3,85	N [*]
				37,1	2,11	N [*]
30,31	43,98	35,89	28,02	42,22	1,51	N+F ₆ ^{**}
52,49	4,21	48,34	2,94	42,22	1,51	N+F ₆ ^{**}
				42,22	1,51	N+F ₆ [*]
				43,33	0	F ₆ [*]

^{*} : méthode conductimétrique ;
^{**} : méthodes des ensembles et des restes

Isothermes 15 et 30°C

A part la position des liquidus et la composition des points invariants, ces deux isothermes présentent la même allure que l'isotherme 5°C ; la Fig. 2 représente l'iso-

therme 15°C. Pour les deux isothermes, le chlorure ferrique hexahydraté présente le domaine de précipitation le plus restreint.

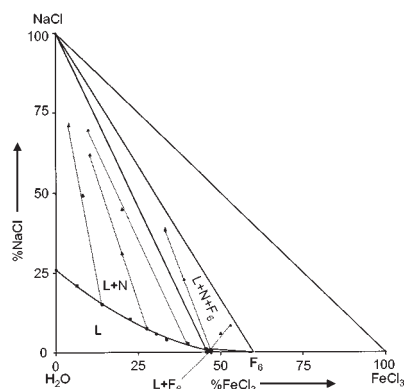


Fig. 2 Isotherme 15°C du système ternaire NaCl–FeCl₃–H₂O ; L=liquide ; N=NaCl ; F₆=FeCl₃·6H₂O

Pour chaque isotherme, on observe également un seul point invariant dont les coordonnées sont rassemblées dans les Tableaux 2 et 3.

Tableau 2 Valeurs de solubilité à 15°C du système NaCl–FeCl₃–H₂O (en masse%) ; N=NaCl ; F₆=FeCl₃·6H₂O

Reste		Ensemble		Solution		Phases solides en équilibre avec la solution [*] ; ^{**}
FeCl ₃	NaCl	FeCl ₃	NaCl	FeCl ₃	NaCl	
				0	25,99	N [*]
				6,46	20,95	N [*]
3,95	71,02	8,25	49,21	14,06	15,2	N ^{**}
				22,51	10,43	N [*]
10,35	61,78	20,12	31,02	27,59	7,45	N ^{**}
				30,44	5,81	N [*]
				33,57	4,03	N [*]
9,86	69,55	20,09	44,97	40,06	2,78	N ^{**}
33,2	38,41	38,9	22,91	45,49	1,11	N+F ₆ ^{**}
49,98	5,97	53,01	8,39	45,49	1,11	N+F ₆ ^{**}
				45,73	1,08	F ₆ [*]
				45,88	0,5	F ₆ [*]
				45,78	0	F ₆ [*]

^{*} : méthode conductimétrique ;

^{**} : méthodes des ensembles et des restes

Tableau 3 Valeurs de solubilité à 30°C du système NaCl–FeCl₃–H₂O (en masse%) ; N=NaCl ; F₆=FeCl₃·6H₂O

Reste		Ensemble		Solution		Phases solides en équilibre avec la solution [*] ; ^{**}
FeCl ₃	NaCl	FeCl ₃	NaCl	FeCl ₃	NaCl	
				0	26,26	N [*]
				1,12	24,87	N [*]
				14,97	16,17	N [*]
4,39	72,31	12,38	41,98	21,27	12,38	N ^{**}
				26,77	9,64	N [*]
10,79	65,33	17,98	44,69	27,51	8,43	N ^{**}
				32,8	6,25	N [*]
				37,65	4,52	N [*]
18,96	59,18	37,01	24,73	47,88	1,33	N ^{**}
				50,54	0,55	N [*]
46,98	15,49	44,98	20,98	51,95	0,28	N+F ₆ ^{**}
56,28	2,94	53,49	2,01	51,95	0,28	N+F ₆ ^{**}
				51,5	0	F ₆ [*]

^{*} : méthode conductimétrique ;
^{**} : méthodes des ensembles et des restes

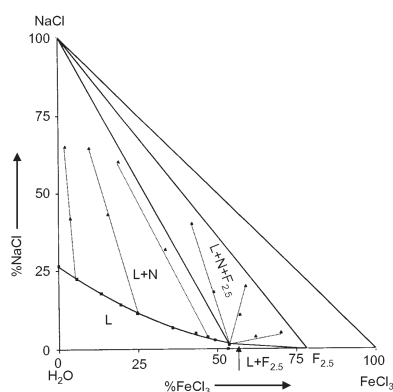


Fig. 3 Isotherme 50°C du système ternaire NaCl–FeCl₃–H₂O ; L=liquide ; N=NaCl ; F_{2,5}=FeCl₃·2,5H₂O

Isotherme 50°C

Contrairement aux isothermes précédentes, le chlorure ferrique cristallise à cette température avec deux molécules d'eau et demi. La courbe de liquidus se compose de deux branches délimitant les domaines de cristallisation de NaCl et de FeCl₃·2,5H₂O (Fig. 3). Les coordonnées du point invariant sont rassemblées dans le Tableau 4.

Tableau 4 Valeurs de solubilité à 50°C du système NaCl–FeCl₃–H₂O (en masse%) ; N=NaCl ; F_{2,5}=FeCl₃·2,5H₂O

Reste		Ensemble		Solution		Phases solides en équilibre avec la solution [*] ; **
FeCl ₃	NaCl	FeCl ₃	NaCl	FeCl ₃	NaCl	
				0	26,52	N [*]
2,12	65,11	3,78	42,02	5,72	22,5	N ^{**}
				19,58	14,13	N [*]
				13,41	17,73	N [*]
9,67	64,58	15,64	43,21	24,76	11,47	N ^{**}
				35,91	6,79	N [*]
				43,29	5,07	N [*]
18,97	60,21	33,82	31,78	47,04	3,83	N ^{**}
				49,26	2,8	N [*]
42,18	40,02	49,05	18,18	53,7	1,46	N+F _{2,5} ^{**}
59,11	19,87	57,21	10,92	53,7	1,46	N+F _{2,5} ^{**}
70,14	5,25	62,14	3,98	53,7	1,46	N+F _{2,5} ^{**}
				53,42	0	F _{2,5} [*]

* : méthode conductimétrique ;

** : méthodes des ensembles et des restes

Conclusions

L'étude du diagramme de phases du système ternaire NaCl–FeCl₃–H₂O à 5, 15, 30 et 50°C montre l'existence d'un sel anhydre NaCl et d'un hydrate ferrique. Ce dernier, présente le domaine de cristallisation le plus restreint. Aucun sel n'a été observé dans ce domaine de température.

A part la nature de l'hydrate ferrique, le refroidissement de 50 à 5°C du système ternaire NaCl–FeCl₃–H₂O n'entraîne pas de grande modification sur l'aspect des courbes de solubilité.

Référence

- 1 A. Atbir, L. Aneflous, A. Marrouche, M. El Hadek, R. Cohen-Adad et M.-Th. Cohen-Adad, *J. Therm. Anal. Cal.*, 59 (2000) 893.
- 2 A. Atbir, S. Mançourbillah, A. Marrouche, M. El Hadek, R. Cohen-Adad et M.-Th. Cohen-Adad, *J. Therm. Anal. Cal.*, (1998) (accepté, ref. JTAC 41-09/98).
- 3 A. Atbir, A. Marrouche, H. Atif, L. Boukbir, M. El Hadek, R. Cohen-Adad et M.-Th. Cohen-Adad, *J. Therm. Anal. Cal.*, (1999) (accepté, ref. JTAC 99/01-01).
- 4 R. Cohen-Adad et J. W. Lorimer, I.U.P.A.C., *Solubility Data-Series, Alkali Metal and Ammonium Chlorides in Water and D₂O*, Pergamon Press, Oxford 1991, Vol. 47.

- 5 W. F. Linke, Solubilities of Inorganic and Metal-Organic Compound, 4th edn., Amer. Chem. Soc., Van Nostrand, Vols 1 and 2, (1865).
- 6 D. W. Davis, T. K. Lowenstein and R. J. Spencer, Geochim. Cosmochim. Acta, 54 (1989) 591.
- 7 R. J. Spencer, N. Moller and J. H. Weare, Geochim. Cosmochim. Acta, 54 (1990) 575.
- 8 M. L. Crawford and L. Hollister, Mineral. Assoc. Canada, 6 (1981) 75.
- 9 Hinrichsen et Sachsel, Z. Physik. Chem., 50 (1905) 88.
- 10 M. Bouchacourt, Thèse de 3ème Cycle, Lyon, n°494 (1976).
- 11 A. Chretien, Ann. Chim., 12 (1929) 26.
- 12 F. A. H. Schreinemakers, J. Phys. Chem., 11 (1893) 76.
- 13 G. Charlot, Chimie Analytique Quantitative II, Ed. Masson et Cie, Paris, 1974.
- 14 M. Pinta, Spectrophotométrie d'absorption atomique, Application à l'analyse chimique, Ed. Masson et Cie, Paris, 1971.
- 15 A. Atbir, L. Aneflous, M. El Hadek, R. Cohen-Adad et M.-Th. Cohen-Adad, Ann. Chim. Fr., 21 (1996) 239.
- 16 A. Atbir, L. Aneflous, M. El Hadek, R. Cohen-Adad et M.-Th. Cohen-Adad, Ann. Chim. Fr., 21 (1996) 347.
- 17 A. Atbir, A. Marrouche, M. El Hadek, R. Cohen-Adad et M.-Th. Cohen-Adad, J. Chim. Phys., 94 (1997) 1274.