

APPORT DE L'ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE
QUANTITATIVE A L'ETUDE DU POLYMORPHISME DU NITRATE
DE POTASSIUM A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE*

M. HARMELIN

*Laboratoire de Recherches Microanalytiques du C. N. R. S., Paris,** France*

(Reçu le 21 Janvier 1972)

The changes in the structure of potassium nitrate have been studied by differential thermal analysis. The samples were heated and cooled in a stream of dry nitrogen, at atmospheric pressure. On cooling, the following transformations have been observed: I → III → II. The exothermic peak corresponding to the I → III transformation appeared at 118–120° with good reproducibility. Surface area measurements show the complete reversibility already observed by Mazières for the I → III transformation. The III → I and the II → I processes take place at the same temperature (127–130°), but the peak corresponding to the III → I change is of lower intensity, representing only 51.5% of that of the peak belonging to the II → I transition. If the enthalpy change belonging to process II → I, $\Delta H = 13.2$ cal/g, that belonging to transition III → I, $\Delta H = 6.8 \pm 0.2$ cal/g. Transformation III → II proceeds in two steps and is greatly influenced by the preceding heat treatment of phase I.

La découverte en 1958 des propriétés ferroélectriques de la phase III du nitrate de potassium [1] a suscité un nouvel intérêt pour les propriétés physiques fondamentales de ce sel [2]. A la pression atmosphérique, celui-ci peut exister sous trois formes cristallines, I, II et III, mais la phase III, ferroélectrique, est métastable à la température ordinaire, ce qui représente un inconvénient du point de vue des applications pratiques. C'est pourquoi l'étude du mécanisme et de la cinétique des transitions de phase de ce sel a fait l'objet de diverses recherches depuis ces dix dernières années.

En particulier, J. P. Nolta [3] a suivi la cinétique de la transition III → II en mesurant la décroissance de la ferroélectricité de III et a déposé en 1968 [4] un brevet pour la préparation de cette phase sous une forme stabilisée à la température ambiante. C. Mazières en 1961 a également acquis des données très précises sur les transitions I → III → II observées au refroidissement en opérant sur des microcristaux à l'aide d'un appareil d'ATD très sensible. Partant de ses observations [5], nous avons poursuivi cette étude en mettant à profit l'excellente réponse calorimétrique [6] du dispositif qu'il a mis au point [7] et qui a été commercialisé ensuite par "Bureau de Liaison". Les résultats quantitatifs que nous avons ainsi obtenus nous permettent d'apporter les précisions supplémentaires décrites ci-après.

* Mémoire présenté en l'honneur du 70^e anniversaire du Professeur Clément Duval.

** Adresse actuelle: Centre d'Etudes de Chimie Métallurgique du C. N. R. S. 15, rue Georges-Urbain, 94 Vitry-sur-Seine

Rappel bibliographique

La phase II est stable à la température ordinaire et son domaine s'étend de -60 à $+128^{\circ}\text{C}$. Elle cristallise dans le système orthorhombique, type aragonite, groupe d'espace D_{2h}^{16} , avec quatre molécules par maille [8, 9].

La structure cristalline de la phase I, stable de 128° jusqu'à la fusion (333°) donne lieu à différentes interprétations. Elle appartient au système trigonal, mais le groupe d'espace serait soit D_{3d}^6 , structure type calcite [2, 8, 10] soit D_{3d}^5 , structure type calcite légèrement déformée [11].

La phase III, métastable à la température ordinaire [12–14] cristallise également dans le système trigonal, groupe d'espace C_{3v}^5 [15]. Sa structure est très voisine de celle de la phase I et la ferroélectricité est attribuée au mouvement des groupes NO_3^- (1, 2, 10, 16, 17). D'après Barth [15], les dimensions de la maille hexagonale élémentaire sont $a = b = 5.43 \text{ \AA}$, $c = 9.11 \text{ \AA}$ à 120° , avec 3 molécules par maille tandis que celles correspondant à la phase I à 152° sont $a = b = 5.42 \text{ \AA}$, $c = 9.705 \text{ \AA}$ [18]. Les dimensions de la maille élémentaire trigonale données par Barth ont été confirmées par d'autres auteurs [17, 19–21]. J. P. Gay [17] remarque toutefois que la longueur de la liaison N–O (1.03 \AA) est incompatible avec celles trouvées pour d'autres nitrates (1.20 à 1.27 \AA).

La stabilité de la phase III augmente avec la pression [10, 22]. Plusieurs auteurs ont observé une réduction marquée de la longueur de l'axe c lorsque la pression augmente [23 et 24].

A la pression atmosphérique le traitement thermique appliqué à l'échantillon joue un rôle primordial sur l'apparition de la phase III par refroidissement de la phase I [3–5, 25, 26] de même que l'absence totale d'humidité [27].

Les diverses transitions de phase de KNO_3 sont toutes du 1^{er} ordre et mettent en jeu des changements de volume importants. Les transformations III \rightarrow II et II \rightarrow I s'accompagnent d'une réorientation importante des structures. Les valeurs de l'enthalpie de la transition II \rightarrow I à 128° varient suivant les auteurs: 12.8 cal/g [26], 11.78 cal/g [28], 13.2 [29], 13.8 [30], 12.83 [31], 13.0 [32] et 12.1 [33].

Partie expérimentale

Origine et traitement de l'échantillon

Le nitrate de potassium utilisé nous a été fourni par l'ICTA (International Confederation for Thermal Analysis), lot n° 1, 1969. Les cristaux ont été tamisés à l'aide du dispositif déjà décrit [34], sans être broyés; la fraction $150-200 \mu\text{m}$ a été prélevée pour les expériences et conservée dans un dessiccateur en présence d'anhydride phosphorique. Juste avant l'expérience d'ATD, l'échantillon, sous la forme II stable à la température ordinaire, était pesé dans un microcreuset en platine ($6 \mu\text{l}$ de capacité). Pour les essais quantitatifs les pesées ont été effectuées à $\pm 5 \mu\text{g}$ près, à l'aide d'une microbalance Mettler, modèle M5.

Après la mise en place dans l'appareil d'ATD du microcreuset contenant l'échantillon, celui-ci subissait les traitements thermiques suivants: chauffage jusqu'à une température T_{\max} supérieure à celle de la transition II \rightarrow I, c'est-à-dire supérieure à 128° , puis refroidissement jusqu'à une température T_{\min} inférieure à 128° . Ce cycle thermique était éventuellement répété en faisant varier la vitesse d'échauffement, les valeurs des températures limites T_{\max} et T_{\min} ainsi que la durée du maintien à ces différentes températures.

Appareillage et techniques opératoires

Tous les essais ont été effectués sur des appareils d'ATD "Bureau de Liaison", modèles M1 ou M4, avec une sonde de type semimicro dont les thermocouples étaient en platine ($\sim 40 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$); les signaux étaient transmis à un enregistreur potentiométrique de la marque "Kontron", modèle W + W 2001 S ou de la marque "Kipp et Zonen", modèle micrograph BD5. Ces deux enregistreurs étaient munis d'une boîte de commutation avec sélecteur de canaux ΔT , T et $\Delta T + T$. Les conditions d'enregistrement ont toujours été choisies de manière à obtenir la plus grande sensibilité:

pour le canal ΔT : 20, 50 ou 100 μV pour la pleine échelle (250 mm pour l'enregistreur Kontron, 200 mm pour l'enregistreur BD5),

pour le canal T: 2 mV pour la pleine échelle, sensibilité pouvant être conservée jusqu'à 8 mV pour le BD5 et jusqu'à 10 mV pour le Kontron grâce à la suppression de zéro automatique de ces deux enregistreurs.

Au cours des expériences successives, les vitesses d'échauffement ont varié de 1.5 à 11°/mn et les prises d'essai de 1.5 à 8 mg. Le thermocouple de référence contenait simplement un microcreuset de platine vide, semblable à celui renfermant l'échantillon. Les expériences ont été réalisées avec un balayage d'azote ou d'argon, qualité U de l'*Air Liquide* (moins de 5 ppm de vapeur d'eau), sous la pression atmosphérique, avec un débit de l'ordre de 50 ml/mn.

Intégration des pics d'ATD

Lorsque les courbes d'ATD ont été enregistrées à l'aide de l'appareil micrograph Kipp et Zonen BD5, l'intégration numérique digitale de l'aire des pics au-dessus ou au-dessous de la ligne de base a pu se faire simultanément au moyen du dispositif annexe Kipp et Zonen BC1.

Dans le cas des courbes enregistrées sur l'appareil Kontron, la mesure de l'aire des pics a été effectuée à l'aide d'un planimètre à compensation CORADI, modèle Cora-Senior.

L'étalonnage de ces deux appareils a fait l'objet d'une étude préalable afin de déterminer le facteur de conversion entre les unités arbitraires données par chacun d'eux et les valeurs des surfaces exprimées en mm^2 . Pour l'intégrateur Kipp et Zonen BC1, une surface de 100 mm^2 correspondait à 13.43 ± 0.10 unités de comptage par seconde et pour le planimètre Coradi, une unité de vernier corres-

pondait à 5 mm^2 . Pour faciliter la comparaison des résultats et éliminer l'influence des conditions d'enregistrement, c'est-à-dire la vitesse de défilement du papier et la sensibilité choisie pour le signal ΔT , les valeurs des surfaces ont aussi été converties en $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ puis rapportées à 1 mg de prise d'essai [35].

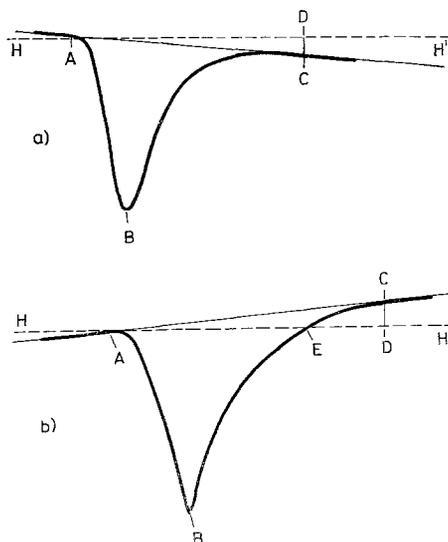


Fig. 1. *a.* $S_{ABC} = S_{ABCD} - S_{ACD}$; *b.* $S_{ABC} = S_{ABE} + S_{ADC} - S_{EDC}$

Dans le cas particulier de l'intégrateur Kipp et Zonen BC1, les valeurs indiquées par le compteur ont été corrigées lorsque les courbes d'ATD présentaient une dérive de la ligne de base, par rapport à l'horizontale de référence HH' correspondant au zéro de l'intégrateur. La figure 1a montre la construction utilisée dans le cas d'une dérive endothermique. La surface S_{ABCD} , donnée par le compteur de l'intégrateur est convertie en mm^2 ; celle du triangle rectangle ACD se déduit de l'enregistrement. Une correction similaire s'applique lorsque la ligne de base dérive exothermiquement (Fig. 1b): S_{ABE} et S_{EDC} sont lues sur le compteur de l'intégrateur, S_{ACD} se calcule d'après l'enregistrement. L'emploi d'une vitesse de défilement du papier rapide, (50 mm/mn) a permis de réduire l'erreur relative sur les mesures de surface (1% environ).

Approche quantitative de l'étude par ATD du nitrate de potassium

Lorsqu'on chauffe pour la première fois le nitrate de potassium, la courbe d'ATD met en évidence un pic endothermique débutant généralement entre 127 et 130° , correspondant à la transition $\text{II} \rightarrow \text{I}$. Ce pic possède une certaine surface que nous désignerons par le symbole S_1 , proportionnelle à l'enthalpie de la transition $\text{II} \rightarrow \text{I}$ (13.2 cal/g suivant Ozawa [29]).

Suivant la température maximale à laquelle est porté le sel, on observe au refroidissement un premier pic exothermique, de surface S_2 , débutant toujours entre 120 et 118° suivi quelquefois d'un second pic exothermique, de surface S_3 , dont la température d'apparition varie suivant les conditions opératoires.

Dans le cas de l'existence d'un seul pic exothermique au refroidissement, celui-ci était attribué jusqu'à présent à la transition inverse I \rightarrow II. Dans cette hypothèse, la surface correspondante S_2 devrait être égale à la surface S_1 à l'échauffement, aux erreurs de mesure près. Or, nous avons remarqué que *dans tous les cas*, quel que soit le traitement thermique appliqué à l'échantillon, la surface S_2 est toujours très inférieure à S_1 (environ la moitié). Cette observation nous a conduit à reconsidérer le mécanisme des transitions de phase du nitrate de potassium et nos résultats sont présentés ci-après.

Tableau 1

Températures et surfaces des pics d'ATD pour la transition II \rightarrow I au premier échauffement pour diverses prises d'essai et vitesses d'échauffement

(1)	(2)	(3)			(4)
		A	B	C	
0.774	11	128	130	133	439
0.990	11	127	129	133	423
1.598	1.5	126.5	127	129	425
3.204	5.5	127	128	132	448
3.274	5.5	127	128	131.5	447
4.153	11	128	130	136	429
4.175	11	129	130	134	446
7.965	11	128	130	136	429
8.512	10	128	130	134	450
moyenne des 9 expériences:		127.6	129.1	133.1	437
écart-type:					11

(1) prise d'essai en mg.

(2) vitesse d'échauffement en °C/mn.

(3) température en °C aux points A, B et C définis sur la Fig. 2.

(4) surface S_1 du pic exprimée en $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ et rapportée à 1 mg de prise d'essai.

La surface S_1 du pic endothermique apparaissant au premier échauffement de l'échantillon a été prise comme surface de référence. Pour la commodité de l'exposé, nous l'avons exprimée d'une part en mm^2 , valeur réelle de la surface du pic tel qu'il apparaît sur l'enregistrement, et d'autre part en $\mu\text{V} \cdot \text{s}/\text{mg}$ pour la comparaison des différents essais.

Le tableau 1 communique les valeurs de S_1 pour différentes prises d'essai et vitesses d'échauffement, ainsi que celles des températures mesurées aux points

A, B et C, définis sur la figure 2, suivant les conventions de l'ICTA [36]. Ces résultats permettent de juger de la précision des mesures: reproductibilité de 2.5 % dans la mesure des surfaces, écart de $\pm 2^\circ$ pour la mesure de la température. Ils

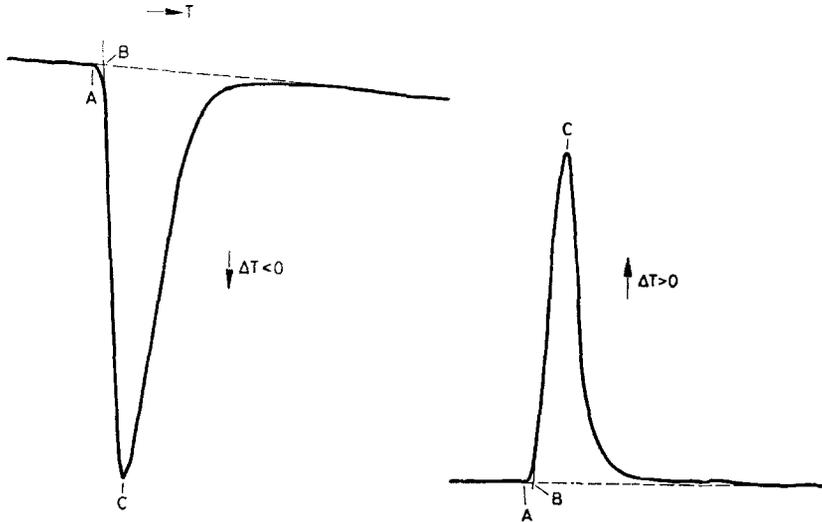


Fig. 2. Définition des points A, B et C suivant convention de l'ICTA

justifient aussi les déductions du paragraphe suivant et l'interprétation que nous proposerons pour expliquer nos résultats.

Description des résultats

A) Lorsque la température maximale à laquelle est porté l'échantillon dépasse peu celle de la transition $II \rightarrow I$ ($T_{max} < 150^\circ$) un seul pic exothermique apparaît généralement au refroidissement en accord avec C. Mazières [5]; il débute vers $120-118^\circ$ et couvre un étroit intervalle de température (tableau 2, colonne 8). On remarque ensuite une dérive exothermique un peu plus importante qu'à l'habitude et quelquefois certains enregistrements laissent percevoir un second phénomène exothermique très faible et très étalé entre 83 et 63° . L'aire S_2 du pic exothermique débutant vers $120-118^\circ$ (tableau 2, colonne 9) est toujours très inférieure à l'aire S_1 du pic endothermique au premier échauffement (tableau 2, colonne 5): 219 p. ex. au lieu de $425 \mu V \cdot s/mg$ pour l'expérience I_1 .

En refroidissant l'échantillon jusqu'à la température ambiante, en le maintenant à cette température pendant 2 ou 16 heures, et en le réchauffant, on retrouve, aux erreurs d'expérience près, la valeur initiale de la surface S_1 du pic endothermique de $127-130^\circ$ (432 pour $425 \mu V \cdot s/mg$). Si l'échantillon n'est refroidi que jusqu'à 97° , puis aussitôt réchauffé, la surface du pic endothermique de $127-130^\circ$ reste

inférieure à la valeur initiale (397 au lieu de 425 $\mu\text{V} \cdot \text{s/mg}$), écart plus important que l'erreur expérimentale.

Pour les 4 essais successifs de l'expérience n° 1, la surface S_2 du pic exothermique de 120–118° peut être considérée comme constante: 219, 224, 217 et 219 $\mu\text{V} \cdot \text{s/mg}$.

B) Lorsque la température maximale à laquelle est porté l'échantillon reste comprise entre 150 et 333°, on remarque encore au refroidissement un seul pic exothermique entre 120 et 118° (tableau 2, colonne 8, essais 2₁–2₂, 3₁ à 3₃, 4₁–4₂, 5₁ à 5₃), dont la surface est toujours très inférieure (colonne 9) à celle du pic endothermique au premier échauffement (225 au lieu de 431 $\mu\text{V} \cdot \text{s/mg}$, 223 au lieu de 431, 228 au lieu de 452, 238 au lieu de 448).

Contrairement aux observations mentionnées dans le cas où T_{max} restait inférieure à 150°, la surface initiale S_1 du pic endothermique n'est restituée qu'à la condition de maintenir l'échantillon beaucoup plus longtemps à la température ambiante: après 1 heure à 20°, la surface atteint seulement 268 au lieu de 431 $\mu\text{V} \cdot \text{s/mg}$, après 3 heures elle atteint 363 au lieu de 431 (essais 3₃–3₄) ou 406 au lieu de 431 (essais 2₁ et 2₂), après 16 heures, elle est restituée: 436 pour 431 $\mu\text{V} \cdot \text{s/mg}$.

Les essais 3₄–3₅, 4₁–4₂ et 5₁–5₂ montrent qu'à l'échauffement et au refroidissement, les surfaces du pic endothermique à 127–130° et celles du pic exothermique à 120–118° possèdent les mêmes valeurs: 224, 222, 219 pour les essais 3₄–3₅, 228 et 221 pour les essais 4₁–4₂, 238, 219, 245, 221 et 230 $\mu\text{V} \cdot \text{s/mg}$ pour les essais 5₁–5₂–5₃.

C) Lorsque la température maximale à laquelle est porté l'échantillon est supérieure à celle de la fusion, on observe au refroidissement, outre le pic de cristallisation vers 330°, deux pics exothermiques de transition dans la phase solide: le premier à 120–118° et le second à température variable (tableau 2, colonne 8, essais 6₁–6₂, 7₁ à 7₃, 8₁ à 8₃).

La somme des surfaces de ces deux pics exothermiques reste, pour tous nos essais, inférieure à la surface S_1 du pic endothermique au premier échauffement: 409 au lieu de 446 (essai 6₁), 394 au lieu de 450 (essai 7₁), 411 au lieu de 438 (essai 8₁). Toutefois, en réchauffant l'échantillon, la surface initiale est retrouvée: 447 pour 446 (essais 6₁–6₂), 447 et 451 pour 450 (essais 7₁ à 7₃), 440 et 446 pour 430 (essais 8₁ à 8₃).

Interprétation

Notre raisonnement repose sur l'application de la relation de proportionnalité entre l'aire du pic d'ATD, S , et la quantité de chaleur Q correspondante, absorbée ou dégagée par l'échantillon:

$$S = KQ$$

La quantité de chaleur Q représente ici l'enthalpie de la transition de phase. Le facteur d'appareillage K est considéré comme constant puisque les mesures

Tableau 2
 Températures et surfaces des pics d'ATD pour différents traitements

	(1)	(2)	(3)	(4)			(5)	
				A	B	C	mm ²	$\mu\text{V} \cdot \text{s}/\text{mg}$
A	1 ₁	1.598	1.5	126.5	127.0	129.0	5659	425
	1 ₂		2.5	126.6	127.7	130	5755	432
	1 ₃		2.5	128.1	129.2	131	5755	432
	1 ₄		3	127	128	130.5	5286	397
B	2 ₁	1.595	11	129.5	130	133	2293	431
	2 ₂		11	129	130	133	2159	406
	3 ₁	1.598	10	130	130.2	133.5	2293	431
	3 ₂		11	129	130	134	1430	268
	3 ₃		11	130	130	133	2323	436
	3 ₄		11	130	130	135	1943	363
	3 ₅		12	130	130	133	1184	222
	3 ₆		11	129	130	134	2323	436
	4 ₁	1.595	11	126.5	127	131	2375	452
	4 ₂		11	125	126.5	129	2941	221
	5 ₁	3.204	5.5	127.2	128.2	132	2395	448
	5 ₂		4.5	125.8	126.4	128.5	1170	219
	5 ₃		4.0	126.1	126.6	128.5	1180	221
C	6 ₁	4.175	11	129	130	134	3105	446
	6 ₂		18	123	128	132	3112	447
	7 ₁	8.512	10	128	130	134	3195	450
	7 ₂		11	121	128	130	6443	447
	7 ₃		10	120	128	133	6522	451
	8 ₁	2.610	5	126	127	130	1160	438
	8 ₂		3.5	126	126.5	128.5	1165	440
	8 ₃		3.0	124	126	127.5	1180	446

(1) numéro de l'expérience — en indice, le numéro du cycle thermique dans le cas d'échauffement et de refroidissement successifs sans sortir l'échantillon de l'appareil.

(2) prise d'essai en mg.

(3) vitesse d'échauffement en °C/mn.

(4) température aux points A, B et C des pics endothermiques observés à l'échauffement (cf. Fig. 2).

(5) surface des pics endothermiques: a) en mm², surface totale du pic tel qu'il apparaît sur l'enregistrement, b) la même surface exprimée en $\mu\text{V} \cdot \text{s}$ et rapportée à 1 mg d'échantillon.

thermiques appliqués à l'échantillon de nitrate de potassium

(6)	(7)	(8)			(9)		(10)
		A	B	C	mm ²	$\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$	
138	3	119.2	119.0	118.3	2919	219	20° (2 h)
147	3	120.0	119.8	118.8	2985	224	20° (16 h)
143	3	119.8	119.7	119.0	2889	217	97°
149	3	120.5	120.1	119.2	2919	219	20°
205	7	120	119.8	119		225	20° (3 h)
	0.2	35	35	32			20° (3 h)
190	12	118	117.8	115		223	20° (1 h)
210	12	118	117.5	115		218	20° (40 h)
179	12	118	117.8	115		221	20° (3 h)
204	4	118	117.8	115		224	29° (<5 mn)
196	8	121	120.8	119		219	20° (16 h)
206	8	120	119.8	119		219	20°
190	7	118.5	117.8	117		228	41° (<1 mn)
209	4.2	118.8	118.2	117	1275	238	67° (<1 mn)
160	3.5	118.5	118.3	116.8	1310	245	90° (<1 mn)
174	4.0	118.2	118	116.8	1230	230	20°
382	6	120	119.5	117		224	20° (<2 mn)
	6	95	94	85			
380	7	119	118.5	117	1515	214	20° (<2mn)
	6.5	93	92	82			
200		non enregistré			1578	223	20° (232 h)
200		non mesuré					
347 puis 40 h entre 240 et 190°	5.0	118.8	118.7	117	518	238	50° (<1 mn)
		82	80	77 - 74	354	163	
146	3.5	118	117.8	117 et 113.5	505	233	20° (<1 mn)
	3.5	107	104	101	382	176	
2h entre 135 et 157°	4.0	118	118	117 et 113	534	246	20°
		96.1	96.0	94	366	169	

(6) T_{max} : température maximale de l'expérience.

(7) vitesse de refroidissement en °C/mn.

(8) températures aux points A, B et C des pics exothermiques observés au refroidissement.

(9) surfaces des pics exothermiques: a) en mm² tels qu'ils apparaissent sur l'enregistrement, b) en $\mu\text{V}\cdot\text{s}/\text{mg}$.(10) T_{min} : température minimale de l'expérience et temps de maintien à cette température.

sont toutes effectuées dans le même domaine de température et que les conditions opératoires restent très voisines d'une expérience à l'autre.

Nous distinguerons les phénomènes observés à l'échauffement de ceux qui se produisent au refroidissement.

A l'échauffement, deux cas doivent être considérés suivant l'existence ou non d'un passé thermique de l'échantillon. Lorsque celui-ci est chauffé pour la première fois, nos observations et nos conclusions concordent entièrement avec celles de C. Mazières [5]: la transition II \rightarrow I explique le phénomène endothermique entre 127 et 130°. La surface de celui-ci est proportionnelle à l'enthalpie de la transition II \rightarrow I ($\Delta H = 13.2$ cal/g suivant Ozawa [29]).

Lorsque l'échantillon a déjà été chauffé, la surface du pic endothermique entre 127 et 130° varie suivant les températures maximale et minimale de la chauffe. On peut en déduire que l'enthalpie de la transition n'est plus la même, puisque le poids de l'échantillon n'a pas varié. Ceci conduit à envisager deux possibilités pour expliquer ce résultat: ou bien la transition responsable du pic observé n'a plus la même nature qu'à la première chauffe, bien qu'elle s'effectue dans le même domaine de température, ou bien il s'agit toujours de la transition II \rightarrow I mais une partie seulement de l'échantillon subit cette transition.

Nous allons voir que suivant le traitement thermique de l'échantillon, l'une ou l'autre de ces hypothèses peut s'appliquer. Pour cela, il faut maintenant considérer les phénomènes observés au refroidissement.

Les valeurs des surfaces portées sur le tableau 2, colonne 9, montrent que le premier pic exothermique observé entre 120 et 118° possède une surface constante quelle que soit la température maximale de l'échantillon. La valeur moyenne s'élève à $225 \mu V \cdot s/mg$ pour les 21 essais mentionnés ici, avec un écart-type de 8.5, soit une reproductibilité de 3.7%.

Le second pic exothermique, lorsqu'il apparaît avec suffisamment de netteté pour permettre la mesure de sa surface, ne semble pas, au contraire, répondre à la même reproductibilité. Les valeurs obtenues conduisent à une moyenne de 176 avec un écart-type de 9.4, soit une reproductibilité de 5.3%.

La somme des surfaces de ces deux valeurs moyennes s'élève à seulement $401 \mu V \cdot s/mg$ au lieu de 437 pour la surface initiale S_1 , remarque déjà soulevée pour les valeurs individuelles un peu plus haut.

C'est pourquoi nous pensons qu'au refroidissement le mécanisme des transitions pourrait être le suivant:

a) I \rightarrow III correspondant au pic exothermique entre 120 et 118° dont la surface moyenne est de $225 \mu V \cdot s/mg$ soit une variation d'enthalpie $\Delta H = 6.8 \pm 0.2$ cal/g (en prenant comme référence la valeur de 13.2 cal/g pour II \rightarrow I).

b) III \rightarrow II correspondant suivant les cas au second pic exothermique débutant entre 82 et 107° ou à la dérive exothermique ou même ne se traduisant par aucune anomalie sur la courbe d'ATD; nos résultats nous semblent suffisants pour affirmer que la transition III \rightarrow II s'effectue suivant un processus en 2 étapes de cinétique différente.

Les mesures de décroissance de la ferroélectricité de la phase III effectuées par J. P. Nolta [3] viennent d'ailleurs à l'appui de ce mécanisme. Strømme [22] a également suggéré que le cristal sous la forme III était probablement constitué de deux sortes de domaines dont les structures seraient reliées par les centres de symétrie. La première étape de la transformation III \rightarrow II est plus rapide que la seconde, mais la cinétique dépend toujours de l'état de cristallisation de la phase I (lié à la température maximale supportée par l'échantillon ou à la loi de refroidissement depuis l'état fondu). Comme l'a déjà signalé C. Mazières [5] la transition III \rightarrow II se fait à température d'autant plus basse et d'autant plus difficilement que l'échantillon a été mieux recuit sous la forme I.

Nos résultats confirment également la réversibilité de I \rightleftharpoons III [5].

Conclusions

Malgré l'absence de données complémentaires par diffraction de rayons X qui apporteraient sans doute une preuve supplémentaire à nos déductions, les résultats quantitatifs fournis par l'ATD nous semblent suffisants pour proposer le mécanisme suivant:

- à l'échauffement : II \rightarrow I pic endothermique de 128°
 $\Delta H = 13.2$ cal/g [29],
 - au refroidissement: I \rightarrow III pic exothermique de 120–118°
 $\Delta H = 6.8$ cal/g,
- puis III \rightarrow II suivant un processus en 2 étapes, dont les températures et la cinétique dépendent des conditions opératoires.

La réversibilité de la transformation I \rightleftharpoons III est confirmée et il nous semble important de faire remarquer que les transitions II \rightarrow I et III \rightarrow I s'effectuent pratiquement à la même température: entre 127 et 130°. La transition III \rightarrow I s'effectue peut-être à une température inférieure de 1 à 2° à celle de II \rightarrow I (essais 4₁–4₂ et 5₁ à 5₃) mais les caractéristiques de notre appareil d'ATD n'étaient alors plus suffisantes pour apporter une preuve rigoureuse.

La concordance des températures des transitions II \rightarrow I et III \rightarrow I explique que l'on n'observe jamais au premier échauffement le mécanisme II \rightarrow III \rightarrow I mais que, par contre, l'apparition de la phase III soit possible au refroidissement du fait du retard des transformations.

Bibliographie

1. S. SAWADA, S. NOMURA et S. FUJII, J. Phys. Soc. Japan, 13 (1958) 1549.
2. M. A. NUSIMOVICI, Ferroelec., Proc. Symp. 10th 1966 (Publ. 1967) 123.
3. J. P. NOLTA, N. W. SCHUBRING et R. A. DORK, J. Chem. Phys., 42 (1965) 508.
4. J. P. NOLTA et N. W. SCHUBRING, U. S. Patent 3,405,440 (Cl. 29–604) 15 Oct. 1968
– Appl. 26 Sept. 1968 – 5 pages.

5. C. MAZIÈRES, *Ann. Chim.*, (1961) 598.
6. M. HARMELIN, Communication à la réunion annuelle de la Section de Calcrimétrie de la Société Française des Thermiciens, Mulhouse, 3-4 Mai 1971, 181.
7. C. MAZIÈRES, *Ann. Chim.* (1961) 575-597 et *Anal. Chem.*, 36 (1964) 602.
8. D. A. EDWARDS, *Z. Krist.*, 80 (1931) 154.
9. J. H. FERMOR, A. KJEKSHUS, *Acta Chem. Scand.*, 22 (1968) 836 et 2054.
10. M. BALKANSKI, M. TENG et M. NUSIMOVICI, *Phys. Rev.*, 176 (1968) 1098.
11. P. E. TAHVONEN, *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, A I (1947) 44.
12. P. W. BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad. Arts Sci.*, 51 (1916) 582.
13. J. P. NOLTA et N. W. SCHUBRING, *Phys. Rev. Letters*, 9 (1962) 285.
14. B. L. DAVIS et L. H. ADAMS, *J. Phys. Chem. Solids*, 24 (1963) 787.
15. T. F. W. BARTH, *Z. Phys. Chem. B43* (1939) 448.
16. S. SAWADA, S. NOMURA et Y. ASAO, *J. Phys. Soc. Japan*, 16 (1961) 2486.
17. J. G. GAY, *Ferroelec.*, *Proc. Symp. 10th 1966* (Publ. 1967) 161.
18. F. H. FISCHMEISTER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 3 (1956) 182.
19. R. V. COATES et J. M. CREWE, *Nature*, 190 (1960) 1190.
20. T. YANAGI, *J. Phys. Soc. Japan*, 20 (1965) 1351.
21. U. KAWABE, T. YANAGI et S. SAWADA, *J. Phys. Soc. Japan*, 20 (1965) 2059.
22. K. O. STRØMME, *Acta Chem. Scand.*, 23 (1969) 1625.
23. E. RAPOPORT et G. C. KENNEDY, *J. Phys. Chem. Solids*, 26 (1965) 1995.
24. C. E. WEIR, G. J. PIERMARINI et S. BLOCK, *J. Chem. Phys.*, 50 (1969) 2089.
25. H. MIEKK-OJA, *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, A I (1941) n° 7, 1.
26. A. MUSTAJOKI, *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, A VI (1962) n° 99, 3.
27. F. C. KRACEK, *J. Phys. Chem.*, 34 (1930) 225.
28. A. ARELL, *Ann. Acad. Sci. Fennicae*, A VI (1962) n° 101, 3.
29. T. OZAWA, H. ISOZAKI et A. NEGISHI, *Thermochim. Acta*, 1 (1970) 545.
30. K. K. KELLEY, *Bull. Acad. U. S. Bur. Mines* (1960) 584.
31. V. A. SOKOLOV et N. E. SCHMIDT, *C. A.* 50 (1956) 15200b.
32. T. OZAWA, M. MOMOTA et H. ISOZAKI, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 40 (1967) 1583.
33. *American Institute Physics Handbook*, 1963.
34. M. HARMELIN, *J. Thermal Anal.*, 1 (1969) 137.
35. L. G. BERG et V. P. EGUNOV, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 14 (1969) 593.
36. H. G. MC ADIE, *Thermal Analysis*, Ed. R. F. Schwenker, Jr. et P. D. Garn, Vol. 1, 1969, 693-706, Academic Press, New York.

RÉSUMÉ — Application de l'ATD quantitative à l'étude des transformations structurales du nitrate de potassium. Les échantillons (1 à 8 mg) sont chauffés et refroidis dans l'azote sec, à la pression atmosphérique. Au refroidissement, on observe toujours les transitions successives I → III → II. Le pic exothermique correspondant à I → III apparaît dans un intervalle de température très reproductible (118 - 120°). Les mesures de surface confirment la parfaite réversibilité de I ⇌ III déjà signalée par C. Mazières. Les transitions III → I et II → I ont lieu pratiquement à la même température (127 · 130°) mais l'aire du pic endothermique correspondant à III → I est plus faible et représente 51.5% de la valeur observée pour II → I. En prenant $\Delta H = 13.2$ cal/g comme valeur de référence pour la transition II → I, on trouve $\Delta H = 6.8 \pm 0.2$ cal/g pour III → I. La transformation III → II suit un processus en deux étapes, fortement influencé par le traitement thermique antérieur de la phase I.

ZUSAMMENFASSUNG — Quantitative Differentialthermoanalyse wurde zur Untersuchung der strukturellen Umwandlungen von Kaliumnitrat herangezogen. Die Proben (1-8 mg) wurden in trockenem Stickstoff bei atmosphärischem Druck erhitzt und abgekühlt. Beim Abkühlen lassen sich immer die sukzessiven Umwandlungen I → III → II beobachten. Die dem Übergang I → III entsprechende exothermische Spitze erscheint sehr reproduzierbar bei

118–120°. Die Oberflächenmessungen bezeugen die vollständige Reversibilität von I → III, schon früher angegeben von Mazières. Die Übergänge III → I und II → I erfolgen praktisch bei gleicher Temperatur (127–130°), doch die endothermische Spitze von III → I ist schwächer und entspricht nur 51,5% des für II → I beobachteten Wertes. $\Delta H = 13,2$ cal/g als Referenzwert für Übergang II → I genommen, ergibt sich $\Delta H = 6,8 \pm 0,2$ cal/g für III → I. III → II Übergang verläuft in zwei Schritten, die durch das thermische Vorleben der Phase I stark beeinflusst sind.

Резюме— Исследованы структурные превращения нитрата калия с методом дифференциального термического анализа. Нагревание и охлаждение образцов проводилось в потоке сухого азота при атмосферном давлении. При охлаждении наблюдались следующие переходы I → III → II. Экзотермический пик, соответствующий переходу I → III, воспроизводимо появляется при температуре 118–120°. Измерения поверхности подтверждают полную обратимость, предсказанную Мазьерсом при переходе I → III. Переходы III → I и II → I происходят практически при тех же самых температурах (127–130°), но пик, соответствующий переходу III → I более слабый и составляет только 51,5% перехода II → I. При переходе II → I приняли $\Delta H = 13,2$ кал/г. Переходу III → I соответствует $\Delta H 6,8 \pm 0,2$ кал/г. Переход III → II происходит в две ступени и на него сильно влияет предыдущая термическая обработка фазы I.