

DECOMPOSITION THERMIQUE SOUS PRESSION CONTROLEE DU CHLORURE DE ZIRCONYLE OCTOHYDRATE

B. BEDEN

*Laboratoire de Thermodynamique Chimique et Electrochimie de l'Université, Poitiers,
France*

(Reçu le 18 juillet 1972)

Thermogravimetry involving known pressures of water vapour, carried out by increasing the temperature in small increments till stabilization is obtained, permits the identification of many zirconyl chlorides or condensed salt hydrates.

Thermodynamic function calculations for several hydrates containing high numbers of H₂O molecules show that the H₂O bonds are very weak and the H₂O consequently cannot be considered as structural water.

La thermogravimétrie sous pression de vapeur d'eau contrôlée permet de mieux comprendre les phénomènes qui déterminent la décomposition thermique ménagée du chlorure de zirconyle octohydraté et régissent la formation des diverses formes hydratées successives.

Mise au point bibliographique

La configuration spatiale et les paramètres cristallins de ZrOCl₂·8H₂O—l'hydrate fondamental du chlorure de zirconyle—sont connus avec certitude. Les études successives de Clearfield et Vaughan [1] et Mak [2] ont en effet établi l'existence de cations tétramères complexes [Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺, suffisamment stables pour qu'on puisse les retrouver, en tant qu'entités, dans les solutions aqueuses fraîchement préparées de chlorure de zirconyle [3]. La décomposition thermique du sel octohydraté a donné lieu à de nombreux résultats contradictoires [4–12] au point que l'on puisse penser que le nombre et la variété des hydrates intermédiaires soient directement liés au mode de décomposition envisagé. Nous en avons déjà discuté dans un précédent travail [13].

Récemment, Spasibenko et Kobychева [9], procédant à des mesures de tension de vapeur, couplées à des déshydratations isothermes en présence de solutions d'acide sulfurique diversement concentrées, ont isolé et étudié par diffraction des rayons X les hydrates à 7.5; 7; 6.5; 5.5 4.5 et 4 molécules d'eau. Ces auteurs n'ont pas retrouvé l'hydrate à 6H₂O signalé à 20° par Goroshchenko et Spasibenko [8] à l'appui de mesures du même type, ni ceux à 9; 8.5; 7.75 et 7.25 obtenus à 25° par Castor et Basolo [5] lors de mesures cinétiques d'hydratation ou de déshydratation de ZrOCl₂·8H₂O.

Les études thermogravimétriques ont donné lieu à de grandes divergences d'interprétation. Les résultats de Takagi [6] en particulier, selon lesquels la décomposition thermique à l'air ambiant de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ conduirait sans palier à la forme anhydre $ZrOCl_2$, par ailleurs bien connue lorsqu'elle est préparée en milieu anhydre [12, 14, 15], ont été très contestés. Nous avons nous-mêmes montré par spectrométrie infrarouge [13], en accord avec Makushina et Petrov [10], si ce n'est sur la température exacte, qu'il se produisait un abondant dégagement de gaz chlorhydrique résultant de la formation d'un sel du type Endemann [4] ayant pour formule brute $ZrO(OH)Cl$, H_2O et excluant a fortiori l'hypothèse de l'existence du sel anhydre $ZrOCl_2$ à plus haute température.

Les nombres fractionnaires de molécules d'eau observés (toujours multiples de $1/4H_2O$) trouvent une justification dans la structure tétramère du chlorure de zirconyle octohydraté. Cependant, cette constatation amène plusieurs remarques; d'une part sur la symétrie du cation complexe qui est telle que le départ d'une seule molécule d'eau pour quatre atomes de zirconium ne peut que créer un déséquilibre de l'édifice et donner lieu à la formation d'un sous hydrate au caractère métastable marqué (donc éventuellement observable en cinétique [5] mais non par des méthodes statiques [8, 9]); d'autre part sur le fait que l'existence des nombres fractionnaires entre 8 et $4H_2O$ implique nécessairement la conservation de la structure condensée (ce que d'ailleurs confirment les spectres d'absorption infrarouge en mettant en évidence l'absence de liaison double $Zr=O$ [13, 16–18]).

Méthode expérimentale

a) Thermogravimétrie sous pression contrôlée

Nos propres expériences thermogravimétriques [13], bien qu'effectuées à l'air ambiant, nous avaient suggéré l'étroite dépendance qui existe entre la décomposition thermique du sel hydraté et la pression de vapeur d'eau régnant au niveau de l'échantillon. Nous avons donc réalisé un système thermogravimétrique de type Mac-Bain, travaillant sous pression de vapeur d'eau contrôlée, dont le principe de base utilisant un point froid pour la régulation a été décrit dans la littérature [19, 20].

Une modification très importante sur les montages précédemment utilisés concerne la possibilité de travailler sous pression de vapeur d'eau constante (dans l'approximation de notre système de mesure de pression) même en présence d'un dégagement de gaz chlorhydrique au niveau de l'échantillon (Fig. 1). Pour cela on instaure un pompage permanent par la voie capillaire réglable R_5 , R_2 étant fermé, de manière à assurer une légère circulation de vapeur d'eau autour de la nacelle N. L'expérience montre que les molécules de gaz chlorhydrique éventuellement dégagées sont entraînées par la vapeur d'eau au fur et à mesure de leur formation sans que le point froid T_1 ne soit contaminé même après quinze jours d'expérience. La manœuvre du robinet pointeau R_5 permet de trouver par tâtonnements un compromis entre la circulation de vapeur d'eau nécessaire à l'entraîne-

ment total du HCl et l'obligation qu'il y a de ne pas imposer de composante verticale sensible à la nacelle N, de manière à rester en deçà du seuil de sensibilité de l'appareillage. Un dispositif d'étalonnage spécialement construit pour cette thermobalance et susceptible de travailler dans les conditions réactionnelles sans les perturber [21], nous a permis d'ailleurs de vérifier que ces conditions là étaient respectées.

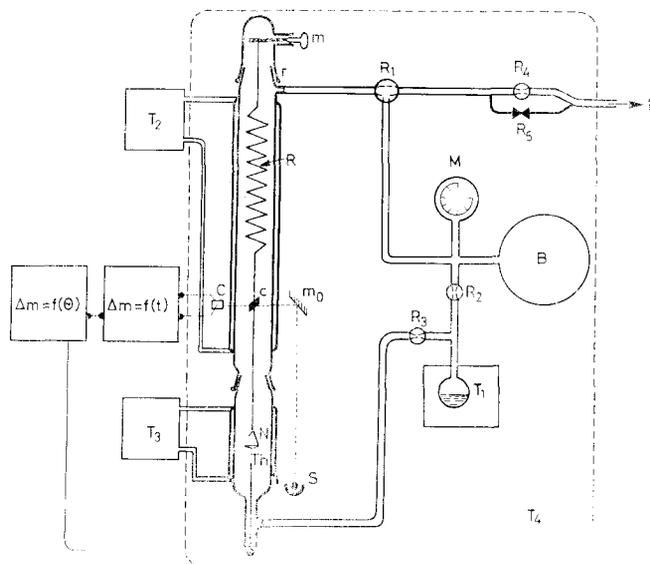


Fig. 1. *B* Ballon tampon, augmentant le volume de l'appareillage, *C* cellule photo-électrique, suiveuse d'ombre, *c* cache, *M* manomètre à membrane, *m* manette utilisée pour bobiner un fil de platine (de 1/10^{ème} de mm de diamètre) auquel est suspendu le ressort *R* et permettant de manœuvrer sans risque l'ensemble RN, avant ou après l'accrochage de la nacelle, *m*₀ miroir solidaire de *C* de telle sorte que le pinceau lumineux issu de *S* traverse la chemise d'eau de *R* sans risque de parallaxe, *N* nacelle en verre, *P* pompage permanent, *R* ressort en silice, *R*₁ robinet à trois voies, *R*₂, *R*₃, *R*₄ robinet à deux voies décalées, *R*₅ robinet pointeau, *r* rodage en verre permettant, par rotation, d'orienter le cache *c*, *S* source lumineuse, *T*₁ température du bain thermostatique, dit "point froid", *T*₂ température de la chemise d'eau du ressort; (*T*₂ > *T*₁), *T*₃ température de la partie "four" de la thermobalance; résulte d'un programme linéaire ou non de montée ou de descente dans l'intervalle 0 - 150°; (*T*₃ > *T*₁), *T*₄ température de l'enceinte chauffée (*T*₄ > *T*₁), *Th* thermocouple, *Am* = *f*(*t*) enregistreur donnant la variation de masse en fonction du temps, *Am* = *f*(*θ*) enregistreur couplé au précédent et donnant la variation de masse en fonction de la température

Deux enregistreurs couplés permettent d'obtenir les courbes représentatives des variations de masse en fonction du temps ou en fonction de la température. La sensibilité est de l'ordre de 0.05 mg. Les échantillons, de 80 à 100 mg, sont largement étalés dans des nacelles en verre, de 30 mg environ et de 2 cm² de surface au moins de manière à favoriser les réactions solide-gaz. Les températures de l'ensemble de l'appareillage, *T*₂, *T*₃, *T*₄, sont contrôlées au 1/10^e de degré près.

Enfin la pression en vapeur d'eau peut être connue soit à l'aide du manomètre M, soit en lisant dans une table la valeur de la tension correspondant à la température T_1 .

b) *Techniques annexes*

Le chlorure de zirconyle octohydraté utilisé (Merck) est recristallisé en solution acide à une température ne dépassant pas 15°. Avant chaque expérience il est dosé par gravimétrie au moyen d'une thermobalance classique ADAMEL TH 59 C. D'autres contrôles de pureté viennent des diagrammes de poudre (notamment en ce qui concerne l'absence d'oxyde ZrO_2) ou des spectres d'absorption IR (absence d'éventuels agrégats partiellement déshydratés et aisément identifiables par l'apparition de raies à 920; 960 et 1025 – 1030 cm^{-1}) [13].

Résultats expérimentaux

Plusieurs types de courbes ont été tracés; soit en procédant isobariquement à des décompositions ou recombinaisons au moyen de variations linéaires de températures extrêmement lentes (gamme de vitesse de 0.3 à 6°/heure); soit en procédant de manière discontinue, c'est-à-dire en attendant la stabilisation complète avant d'effectuer une nouvelle variation de température ou de pression; cette dernière méthode, de beaucoup la plus riche en enseignements puisqu'elle permet par exemple de préciser les domaines de réversibilité, est malheureusement très fastidieuse puisque chaque courbe exige, dans le cas précis du chlorure de zirconyle octohydraté, de deux à quatre semaines pour sa réalisation.

a) *Domaines d'existence du chlorure de zirconyle octohydraté*

D'une manière générale, la température de réhydratation isobare est pour un système réversible, inférieure de quelques degrés à la température correspondante de déshydratation [19]. Ces résultats, portés ensuite sur un diagramme $p_{H_2O} = f(t)^\circ$ délimitent des domaines d'entière réversibilité.

Dans le cas de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, les résultats obtenus sont différents suivant que la pression de vapeur d'eau est supérieure ou inférieure à la valeur empirique de 15 torr. Pour des pressions comprises entre 0 et 15 torr, il est possible de décrire des cycles de parfaite réversibilité, $abcd e b$ (Fig. 2a). Par contre, pour une pression supérieure à 15 torr le cycle suit la voie $abcd e'$, indiquant que le sel s'hydrate à une valeur quelconque f , proche de 8 molécules d'eau. Si l'on reprend la montée en température, il n'y a plus de palier et le composé se déshydrate progressivement suivant fg ; l'échantillon s'est vitrifié, ce que confirme parfaitement l'analyse aux rayons X puisqu'il ne subsiste dans le spectre que quelques anneaux diffus.

La figure théorique 2b permet de mieux localiser, à l'angle interne des courbes 2 et 3', le domaine où le chlorure de zirconyle ne peut exister qu'à l'état octohy-

draté. Ses limites supérieures, $p = 15$ torr et $t = 19^\circ$ indiquent que le chlorure de zirconyle octohydraté est susceptible d'évoluer à l'air ambiant par le jeu des

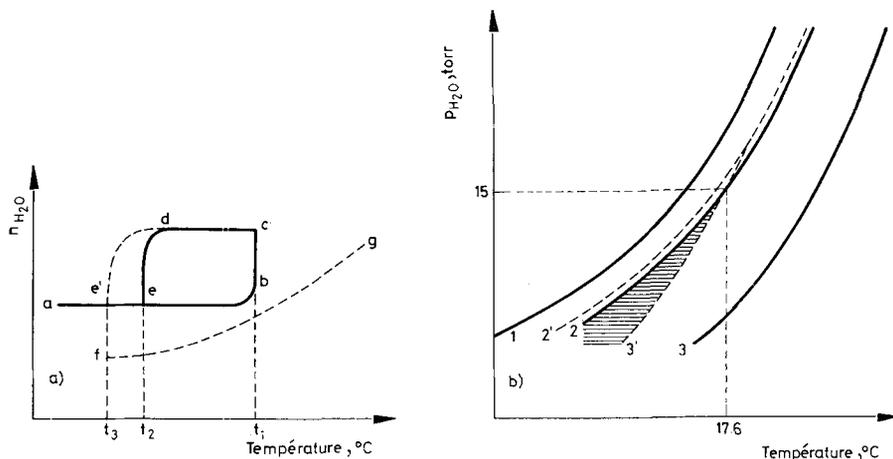


Fig. 2a. Diagramme théorique montrant le sens des variations du degré d'hydratation de $ZrOCl_2$ en fonction de la température (pour une pression en vapeur d'eau donnée).

Système réversible, pour $p < 15$ torr, $a-b-c-d-e-b$

t_1 température de déshydratation, t_2 température de réhydratation.

Système irréversible, pour $p > 15$ torr, $a-b-c-d-e'-f-g$

t_1 température de déshydratation, t_2 température d'hydratation à un degré quelconque, voisin de 8

Fig. 2b. Diagramme théorique situant le domaine de réversibilité pour $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$
 Courbe 1) $H_2O \rightleftharpoons H_2O$ v, Courbe 2) Déshydratation de $ZrOCl_2 \cdot 9H_2O$, Courbe 2') Réhydratation à 9 molécules d'eau par $ZrOCl_2$, Courbe 3) Déshydratation de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, Courbe 3') Réhydratation à 8 molécules d'eau par $ZrOCl_2$

hydratations et réhydratations successives, lié aux variations du degré hygrométrique de l'air. Son état de pureté est alors d'autant plus difficile à déterminer que la phase évoluée est amorphe.

b) Résultats thermogravimétriques

La décomposition thermique du chlorure de zirconyle octohydraté admet un grand nombre d'étapes intermédiaires, comme le montre le diagramme pression-température où ont été regroupés les résultats relatifs aux déshydratations successives (Fig. 3). Les domaines, ainsi délimités, se chevauchent les uns les autres (à la manière de la figure 2b) en donnant un caractère d'irréversibilité marqué à l'ensemble des processus. De plus, chacun de ces domaines peut admettre l'existence métastable d'hydrates de degrés voisins de celui qui lui est propre (Tableau 1). Cette coexistence est due à plusieurs facteurs; d'une part au phénomène de dismu-

tation qui se manifeste dans les domaines où l'hydrate de degré principal est entouré d'hydrates de degrés voisins, (par exemple dans le domaine E du tableau 1)

Tableau 1
Degré d'hydratation

	9	8	$7 \frac{3}{4}$	7.5	$7 \frac{1}{4}$	7	6.5	6	5.5	5	4.5
A	(x)	x									
B		(x)									
C			x								
D				x							
E				(x)							
F					x						
G						x					
H							x				
I								x			
J									x		
K										x	
L											x
M											
N											
O											

Domaine d'existence (voir figures 3 et 4)

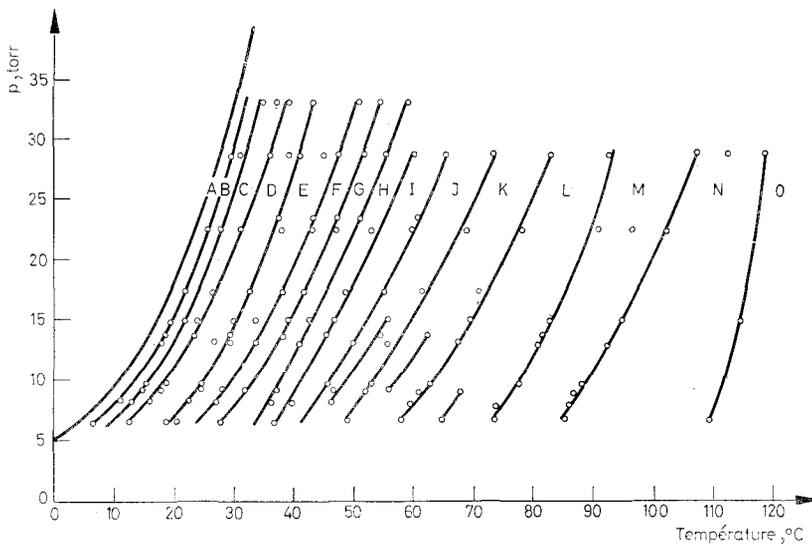
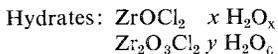


Fig. 3. Diagramme pression – température montrant les domaines d'existence des divers hydrates du chlorure de zirconyle

et qui implique au moins une réversibilité partielle; d'autre part à toutes les conditions expérimentales difficiles à contrôler ou de reproductibilité délicate, comme tout ce qui concerne la grosseur des grains, le tassement, les surfaces de contact . . . et qui, étant donnée la proximité des niveaux, peuvent faire progresser la déshydratation à un degré supérieur sans qu'il y ait possibilité de rétrogradation, à cause de l'irréversibilité du phénomène (par exemple dans les domaines B ou C du tableau I).

4	3.5	3	2.5	2	1.5	1	3.5	3	2.5	2	1.5	1	0
x (x) x	x x	x	(x) x	(x)	x	x x	0 0 (0) 0	0 0	(0) 0	(0)	0 (0)	(0)	(0)

Les hydrates les plus stables sont entourés

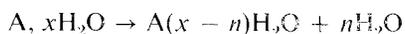
tation à un degré supérieur sans qu'il y ait possibilité de rétrogradation, à cause de l'irréversibilité du phénomène (par exemple dans les domaines B ou C du tableau I).

c) *Interprétation des résultats*

Si nous admettons que la variation de la chaleur spécifique à pression constante est nulle dans le faible intervalle de température considéré, nous pouvons écrire:

$$\log_{10} k_p = - \frac{\Delta G^\circ}{2.3RT} = - \frac{\Delta H^\circ}{2.3R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{2.3R}$$

Pour des réactions de déshydratation du type:



cette relation devient:

$$\log_{10} p = - \frac{1}{n} \frac{\Delta H^\circ}{2.3R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{1}{n} \left(\frac{\Delta S^\circ}{2.3R} \right) + \log_{10} p_0$$

Si la relation est vérifiée, nous obtiendrons par conséquent en traçant le réseau des courbes $\log p = f\left(\frac{1}{T}\right)$, des droites de pente $a = -\frac{1}{n} \frac{\Delta H^\circ}{2.3R}$ et d'ordonnée à l'origine $b = \frac{1}{n} \left(\frac{\Delta S^\circ}{2.3R}\right) + \log p_0$. Les valeurs du tableau 2 nous ont permis de tracer le réseau de la fig. 4. Nous n'avons retenu pour le calcul des fonctions thermodynamiques que les droites séparant les domaines A à G et L à O. La zone

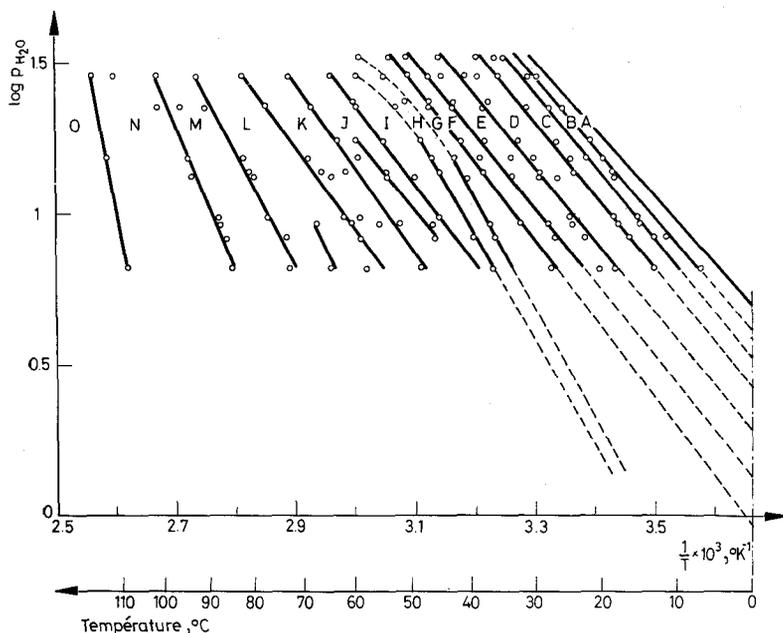


Fig. 4. Transformées linéaires des courbes $p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ du chlorure de zirconyle

intermédiaire, G à L, est en effet moins rigoureuse et correspond aux imprécisions expérimentales concernant un équilibre beaucoup plus long à établir et donc à apprécier. Les équations réactionnelles sont, dans chaque domaine, les plus probables. Le calcul rapporté à une molécule d'eau, lève l'ambiguïté sur le fait que plusieurs hydrates peuvent exister dans un même domaine car chacune des réactions, prise séparément, est totale.

Dans le tableau 3, nous avons regroupé les valeurs relatives à l'enthalpie libre, calculées à titre de comparaison à la température arbitraire de 300°K, commune aux domaines d'existence de tous les hydrates indiqués de 9 à 4H₂O.

Tableau 2

p torr	$\log p$	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ $^\circ\text{K}^{-1}$	p torr	$\log p$	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ $^\circ\text{K}^{-1}$	p torr	$\log p$	$t, ^\circ\text{C}$	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$ $^\circ\text{K}^{-1}$
33.2	1.521	30.5	3.292	17.4	1.241	19.3	3.419	9.25	0.967	9.0	3.544
		34.7	3.248			21.6	3.392			14.6	3.475
		36.2	3.232			26.3	3.338			17.6	3.439
		39.1	3.202			32.3	3.273			24.0	3.365
		45.6	3.137			37.8	3.215			27.8	3.322
		51.0	3.085			41.6	3.177			32.0	3.276
		54.3	3.053			48.4	3.109			37.0	3.223
		59.0	3.012			54.9	3.048			46.3	3.130
28.75	1.458	27.5	3.325	15.02	1.777	61.2	2.990	8.27	0.917	52.0	3.075
		29.5	3.304			71.0	2.907			55.7	3.040
		30.8	3.289			17.0	3.445			60.7	2.994
		35.7	3.237			19.3	3.419			67.6	2.934
		39.0	3.203			22.0	3.387			81.6	2.818
		41.0	3.183			23.7	3.368			7.2	3.566
		45.0	3.143			29.8	3.300			11.0	3.519
		47.0	3.123			33.7	3.258			12.5	3.500
		51.6	3.088	39.0	3.203	16.0	3.457				
		55.2	3.045	42.6	3.167	22.3	3.384				
		60.0	3.001	46.7	3.126	27.0	3.331				
		65.0	2.957	55.5	3.042	36.2	3.232				
		73.0	2.888	69.0	2.922	39.6	3.197				
		83.0	2.807	82.5	2.811	46.0	3.133				
		92.5	2.734	94.6	2.719	59.2	3.008				
		102.0	2.665	114.2	2.581	73.6	2.884				
23.60	1.373	112.3	2.594	13.78	1.139	15.6	3.463	6.60	0.819	85.8	2.786
		118.0	2.556			18.4	3.429			3.8	3.610
		37.2	3.222			24.2	3.362			6.2	3.579
		43.0	3.163			29.1	3.308			12.5	3.500
		47.0	3.123			38.0	3.213			18.3	3.430
		51.0	3.085			45.2	3.141			20.2	3.408
		60.6	2.996			54.3	3.053			27.3	3.328
		62.1	2.982			62.1	2.982			36.5	3.229
22.45	1.351	23.2	3.374	13.25	1.122	81.3	2.821	109.0		48.6	3.107
		25.5	3.348			15.0	3.469			58.0	3.019
		27.6	3.325			18.0	3.434			64.5	2.961
		31.0	3.287			26.3	3.339			73.2	2.887
		38.0	3.214			29.2	3.307			85.0	2.792
		43.0	3.162			33.2	3.264			109.0	2.616
		47.0	3.123			40.5	3.188				
		53.0	3.066			49.5	3.099				
		59.5	3.004			54.5	3.052				
		68.7	2.925			64.6	2.960				
		78.0	2.847			80.5	2.827				
		90.5	2.749			94.0	2.723				
		96.5	2.705								
		102.0	2.665								

Tableau 3

Equation	ΔH° , cal · mol ⁻¹	ΔS° , cal · mol ⁻¹	ΔG° , kcal · mol ⁻¹	Domaine de validité de la relation précédente, °K	ΔG° , (300°K), kcal · mol ⁻¹
$ZrOCl_2 \cdot 9H_2O \rightleftharpoons ZrOCl_2 \cdot 8H_2O + H_2O$	10 540 ± 100	28.2 ± 0.3	10.54 - 0.0282 T	280 - 305	2.08 ± 0.05
$2ZrOCl_2 \cdot 8H_2O \rightarrow 2ZrOCl_2 \cdot 7.5H_2O + H_2O$	11 120 ± 100	30.0 ± 0.3	11.12 - 0.0300 T	285 - 305	2.12 ± 0.05
$2ZrOCl_2 \cdot 7.5H_2O \rightarrow 2ZrOCl_2 \cdot 7H_2O + H_2O$	11 080 ± 100	28.3 ± 9.3	11.08 - 0.0283 T	285 - 310	2.28 ± 0.05
$2ZrOCl_2 \cdot 7H_2O \rightarrow 2ZrOCl_2 \cdot 6H_2O + H_2O$	11 000 ± 100	28.1 ± 0.3	11.00 - 0.0281 T	290 - 320	2.57 ± 0.05
$2/3ZrOCl_2 \cdot 6H_2O \rightarrow 2/3ZrOCl_2 \cdot 4.5H_2O + H_2O$	11 110 ± 100	28.2 ± 0.3	11.11 - 0.0282 T	295 - 335	2.65 ± 0.05
$2ZrOCl_2 \cdot 4.5H_2O \rightarrow 2ZrOCl_2 \cdot 4H_2O + H_2O$	11 960 ± 100	30.6 ± 0.3	11.96 - 0.0306 T	305 - 340	2.78 ± 0.05
$2Zr_2O_3 \cdot Cl_2 \cdot 2H_2O \rightarrow 2Zr_2O_3 \cdot Cl_2 \cdot 1.5H_2O + H_2O$	16 720 ± 100	39.2 ± 0.3	16.72 - 0.0392 T	345 - 365	
$2Zr_2O_3 \cdot Cl_2 \cdot 1.5H_2O \rightarrow 2Zr_2O_3 \cdot Cl_2 \cdot 1H_2O + H_2O$	20 800 ± 100	49.1 ± 0.3	20.8 - 0.0491 T	355 - 375	
$Zr_2O_3 \cdot Cl_2 \cdot 1H_2O \rightarrow Zr_2O_3 \cdot Cl_2$ anhydride	50 300 ± 100	118.5 ± 0.3	50.3 - 0.1185 T	380 - 390	

Discussion générale

a) *Enthalpies standard*

Les enthalpies standard calculées (tableau 3) sont, pour les premiers hydrates, voisines de 11.1 Kcal. Si l'on déduit la chaleur de vaporisation de l'eau, on voit que les liaisons sont très faibles. Les spectres d'absorption infrarouge abondent d'ailleurs en ce sens puisque les fréquences enregistrées diffèrent à peine de celles de l'eau libre.

Pour les sels condensés du type Endemann par contre, les valeurs des enthalpies standard sont notablement supérieures à l'enthalpie molaire de vaporisation de l'eau et tendent à montrer que les molécules d'eau participent cette fois à la structure.

b) *Enthalpies libres standard*

Les enthalpies libres sont reliées à l'équilibre de dissociation des hydrates par la relation:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \log K_{\text{dis}} = -RT \log \left(\frac{p}{p_0} \right)^r .$$

On voit que pour une pression p inférieure à la pression p_0 de référence, le terme $\log \left(\frac{p}{p_0} \right)$ devient négatif et l'enthalpie libre positive.

Nous constatons qu'il en est bien ainsi pour les valeurs calculées du tableau 3. Les faibles accroissements de la valeur positive de l'enthalpie libre lorsque l'on passe de l'hydrate à $9\text{H}_2\text{O}$ à l'hydrate à $4\text{H}_2\text{O}$ (et surtout de 9 à 7) ont pour conséquence la facilité relative avec laquelle l'on observe les réactions de déshydratations successives.

c) *Comparaison avec les résultats obtenus par Castor et Basolo*

Les données de ces auteurs, essentiellement d'ordre qualitatif, ne permettent pas une estimation des fonctions thermodynamiques.

Nous avons de nombreuses fois, au cours de nos expériences thermogravimétriques, mis en évidence des paliers correspondant aux hydrates à 7.75 et 7.25 H_2O , bien que leur existence ait été contestée par Spasibenko et Kobychева [9]. Il s'agit essentiellement d'hydrates au caractère métastable marqué, comme l'indique le tableau 1 et donc vraisemblablement impossible à isoler dans leurs conditions expérimentales.

d) *Comparaison avec les résultats obtenus par Spasibenko et Kobychева*

Ces auteurs ont travaillé statiquement à 0°C et mesuré les pressions gazeuses des divers hydrates qu'ils avaient obtenus après un temps de stabilisation très

long (de 1 à 3 mois). Afin de comparer les résultats qu'ils proposent aux nôtres, nous avons extrapolé les valeurs de $\log p_{\text{H}_2\text{O}}$ pour $t = 0^\circ\text{C}$ sur la fig. 4 et porté sur un diagramme les variations de $p_{\text{H}_2\text{O}}$ en fonction du nombre de molécules d'eau par mole de ZrOCl_2 (fig. 5).

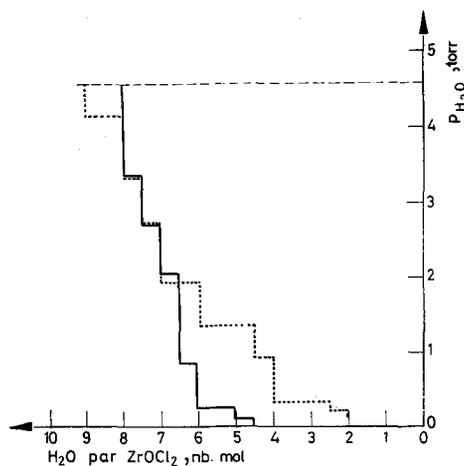


Fig. 5. Variation de la tension de vapeur du chlorure de zirconyle en fonction du nombre de molécules d'eau par mole de ZrOCl_2 : Trait plein: mesures de Spasibenko et Kobychева, Trait pointillé: ce travail

Plusieurs constatations s'imposent. Tout d'abord l'absence chez Spasibenko et Kobychева de l'hydrate à $9\text{H}_2\text{O}$, qui n'est pas étonnante en soi puisque ces auteurs sont partis de l'oxychlorure de zirconyle octohydraté et n'ont pas cherché à

Tableau 4

Réaction	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ torr (Spasibenko et Kobychева)	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ torr valeur extrapolée d'après ce travail	$\Delta G^\circ_{,273\text{ K}}$ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Spasibenko et Kobychева)	$\Delta G^\circ_{,273\text{ K}}$ $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ ce travail
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$		4.15		2.83 ± 0.05
$2\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ZrOCl}_2 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	3.35	3.31	2.94	2.95 ± 0.05
$2\text{ZrOCl}_2 \cdot 7.5\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ZrOCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2.68	2.70	3.07	3.07 ± 0.05
$2\text{ZrOCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{ZrOCl}_2 \cdot 6.5\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2.05		3.21	
$\text{ZrOCl}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$		1.94		3.24 ± 0.05

Comparaison entre les enthalpies libres standards estimées d'après les mesures à 0°C de Spasibenko et Kobychева et celles calculées d'après les pressions extrapolées à 0°C sur le réseau des courbes $\log p = f\left(\frac{1}{T}\right)$ de la fig. 4.

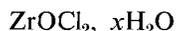
l'hydrater à un degré supérieur à 8; puis la coïncidence parfaite qui existe pour les tensions de vapeur des hydrates à 8; 7.5 et 7 H₂O; enfin la divergence pour les autres formes sous hydratées successives.

N'ayant pu, pour des raisons expérimentales, faire d'expériences à 0°C, nous ne pouvons que formuler des hypothèses sur les écarts observés, qui trouveraient une explication soit dans la dismutation des hydrates, soit dans le phénomène de vitrification que nous avons mis en évidence (fig. 2) soit encore dans un dégagement partiel de gaz chlorhydrique que Spasibenko et Kobychева n'auraient pu éliminer puisque leurs produits étaient placés dans des dessiccateurs hermétiquement clos, au contraire des nôtres soumis à un renouvellement permanent de l'atmosphère.

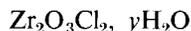
Le tableau 4 rassemble les valeurs des enthalpies libres standard rapportées à une molécule d'eau et estimées à 0°C d'après les tensions de vapeur de la fig. 5 pour les premiers hydrates de la série décroissante.

Conclusion

Au cours d'expériences thermogravimétriques sous pression de vapeur d'eau contrôlée, nous avons pu mettre en évidence ou préciser les domaines d'existence des hydrates suivants, dont certains n'avaient jamais été signalés.



avec $x = 9; 8; 7.75; 7.50; 7; 6.5; 6; 5.5; 5; 4.5; 4; 3.5; 3; 2.5; 2; 1.5; 1.$



avec $y = 3.5; 3; 2.5; 2; 1.5; 1; 0.$

L'estimation des fonctions thermodynamiques standard ΔH° , ΔS° et ΔG° des hydrates de degré élevé du chlorure de zirconyle, met en relief leur presque équivalence du point de vue de la stabilité thermodynamique, ainsi que la fragilité des liaisons des molécules d'eau d'hydratation.

Bibliographie

1. A. CLEARFIELD et P. A. VAUGHAN, *Acta. Cryst.*, 9 (1956) 555.
2. TH. C. W. MAK, *Can. J. Chem.*, 46 (1968) 3491.
3. G. M. MUHA et P. A. VAUGHAN, *J. Chem. Phys.*, 33 (1960) 194.
4. P. PASCAL, *Nouveau traité de chimie minérale*, 2^{ème} édition, Masson et Cie, Paris, 9 (1963) 549.
5. W. S. CASTOR, JR. et F. BASOLO, *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 4804.
6. S. TAKAGI, *J. Chem. Soc. Japan, Pure. Chem. Sect.*, 75 (1954) 637.
7. C. J. HARDY, B. O. FIELD et D. SCARGILL, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 2408.
8. YA. G. GOROSHCHENKO et T. P. SPASIBENKO, *Zh. Neorgan. Khim.*, 12 (1967) 302.
9. T. P. SPASIBENKO et S. A. KOBICHEVA, *Zh. Neorgan. Khim.*, 15 (1970) 347.
10. N. I. MAKUSHINA et E. S. PETROV, *Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk. SSSR Ser. Khim. Nauk.*, 3 (1967) 63.

11. H. W. HENNICKE et H. VAUPEL, *Keram Z.*, 20 (1968) 652.
12. A. I. MOROSOV et E. V. KARLOVA, *Zh. Neorgan. Khim.*, 16 (1971) 25.
13. B. BEDEN et I. GUILLAUME, *Compt. Rend. Ser. C*, 269 (1969) 1629.
14. K. DEHNICKE et K. U. MEYER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 331 (1964) 121.
15. A. A. SHUMEIKO, N. D. SPEVAK, D. I. PISHCHEVETS et YU. V. KATAEV, *Otkrytiya Izobret, Prom Obraztsy, Tovarnye Znaki*, 48 (1971) 224.
16. YU. YA. KHARITONOV et L. M. ZAITSEV, *Zh. Neorgan. Khim.*, 13 (1968) 902.
17. YU. YA. KHARITONOV et A. ROSANOV, *Otdiel Khimii Neorganiticheskoi*, 3 (1962) 403.
18. T. P. SPASIBENKO et YA. G. GOROSHCHENKO, *Zh. Neorgan. Khim.*, 14 (1969) 1447.
19. F. LAVANANT, Thèse d'ingénieur-Docteur, Dijon (1963).
20. M. H. SIMONOT-GRANGE, G. WATELLE-MARION et A. COINTOT, *Bull. Soc. Chim.*, 7 (1968) 2747.
21. B. BEDEN, *J. Thermal Anal.* 5 (1973) 135.

RÉSUMÉ — La thermogravimétrie sous pression de vapeur d'eau contrôlée permet, lorsqu'elle est réalisée au moyen de variations discontinues de la température, jusqu'à stabilisation, d'identifier un grand nombre d'hydrates du chlorure de zirconyle ou de ses sels condensés.

Le calcul des fonctions thermodynamiques propres aux hydrates de degré élevé rend compte de la faiblesse des liaisons engagées par les molécules d'eau, qui ne doivent pas par conséquent être considérées comme faisant partie intégrante de la structure.

ZUSAMMENFASSUNG — Die Thermogravimetrie bei definiertem Wasserdampfdruck ermöglicht — falls sie bis zur Stabilisierung durch diskontinuierliche Temperaturänderungen erfolgt — die Identifizierung zahlreicher Hydrate von Zirkonylchloriden oder ihrer kondensierten Salzen.

Die Berechnung der thermodynamischen Funktionen der hochgradigen Hydrate zeigt, daß die Bindungen mit den Wassermolekülen schwach sind und daher nicht als strukturelles Wasser betrachtet werden dürfen.

Резюме — Проведено термогравиметрическое исследование при известном давлении паров воды. Если для достижения стабилизации температурные изменения малы, то возможно идентифицировать многие хлориды циркония или конденсированные соли гидратного типа. Даны расчеты термодинамических функций для отдельных гидратов с высоким числом молей H_2O . Показано, что связи H_2O очень слабы и поэтому нельзя считать моли конституционной водой.