

SYSTEME TERNAIRE: H₂O–Zn(NO₃)₂–NH₄NO₃

I. Les isothermes –25 et –20°C

A. Ibnlfassi^{*1,2}, *M. Kaddami*¹ et *K. El Kacemi*²

¹Laboratoire de Chimie Physique Appliquée; Faculté des Sciences et Techniques de Settat, Maroc

²Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Analytique; Faculté des Sciences de Rabat, Maroc

(Reçu le 8 Novembre, 2002; la forme révisée 11 Juillet 2003)

Abstract

The solid-liquid equilibria of the ternary system H₂O–Zn(NO₃)₂–NH₄NO₃ were studied by using a synthetic method based on conductivity measurements. Two isotherms were established at –25 and –20°C, and the stable solid phases which appear are:

Ice, NH₄NO₃, Zn(NO₃)₂·6H₂O and Zn(NO₃)₂·8H₂O

Neither double salts, nor mixed crystals are observed at these temperatures and composition range.

Keywords: ammonium nitrate, H₂O–Zn(NO₃)₂–NH₄NO₃, phase diagram, ternary system, zinc nitrate

Introduction

L'oxyde de zinc est un semi-conducteur dégénéré de type *n* très intéressant du fait de ses propriétés optiques et électriques. Il peut être préparé très pur ou en solution solide avec d'autres oxydes métalliques par échauffement de leurs nitrates à des températures pas trop élevées.

Les nitrates métalliques sont très solubles dans l'eau et conduisent aisément à des mélanges complexes. A l'échelle industrielle, ils sont généralement obtenus à partir de leurs oxydes traités par l'acide nitrique puis neutralisés par l'ammoniac. L'étude du système H₂O–Zn(NO₃)₂–NH₄NO₃ forme une base indispensable pour l'exploitation des nitrates de zinc en vue d'élaborer des céramiques.

Etude bibliographique

Les deux binaires eau–sel ont fait l'objet de nombreux travaux antérieurs.

Système H₂O–NH₄NO₃

Le diagramme d'équilibres solide–liquide a été entièrement établi sous la pression atmosphérique [1–8]. Quatre variétés allotropiques du nitrate d'ammonium présentent

* Author for correspondence

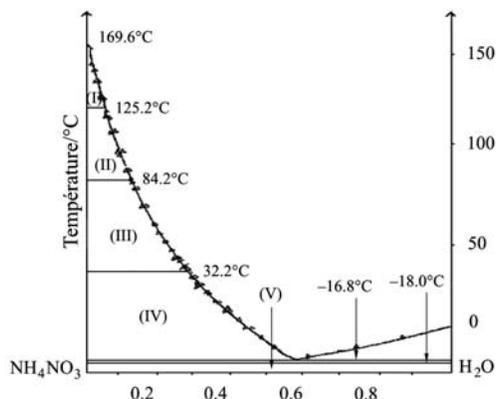


Fig. 1 Système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$; (I) – NH_4NO_3 (I); (II) – NH_4NO_3 (II); (III) – NH_4NO_3 (III); (IV) – NH_4NO_3 (IV); (V) – NH_4NO_3 (V)

des équilibres avec la phase liquide. La variété (V) de ce sel ne se manifeste qu'à des températures inférieures à celle du palier eutectique situé à -16.8°C (Fig. 1).

Système $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$

Le système $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ a fait l'objet d'une étude très poussée où seul le domaine du sel anhydre n'est pas défini [9–14]. Sept hydrates à 1, 2, 4, 6, 7, 8 et 9 molécules d'eau sont identifiés. L'héptahydrate a été signalé par Martre et Pouillen [12]. Les résultats d'une étude plus récente entreprise par Berthet [14] ont mis en évidence l'existence seulement des cinq hydrates à 1, 2, 4, 6 et 8 molécules d'eau qui présentent une fusion congruente, à l'exception de l'octahydrate qui subit une décomposition péritectique à -12°C selon Berthet [14] et à -17.6°C selon Sieverts et Petzold [11]. L'hexahydrate présente deux variétés allotropiques α et β dont la température de transition est 25°C . Les solubilités obtenues par Berthet [10] sont en bon accord avec celles de Jones et Getman

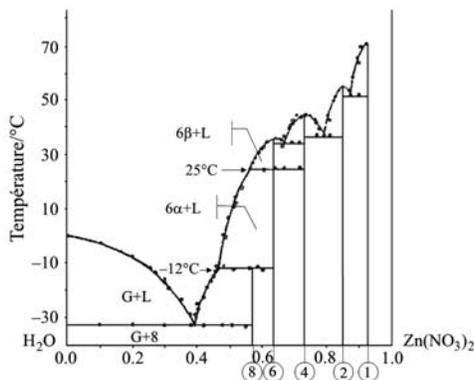


Fig. 2 Système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$; X – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$; G – glace; L – liquide; 6α – variété allotropique α de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 6β – variété allotropique β de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

[9] et celles de Ewing *et al.* [10]. Elles confirment, sauf dans le cas du tétrahydrate, les résultats de Sievert et Petzold [11]. Selon Berthet, ces derniers auteurs attribuent au nonahydrate des mesures de solubilité qui font intervenir en fait l'octahydrate dont l'existence a été établie sans ambiguïté par Louer et Weigel [13] (Fig. 2).

Méthodes expérimentales

Les courbes de solubilité sont déterminées par une méthode synthétique basée sur des mesures de conductivité [15–17]. Elle consiste à ajouter progressivement un solvant à un mélange salin de composition connue; à mesurer la conductivité de la solution en équilibre thermodynamique et à représenter son évolution en fonction de la quantité de liquide ajoutée. Les courbes obtenues présentent des points anguleux et/ou des paliers qui correspondent aux transformations de phases. L'analyse d'une série de mélanges permet de tracer les courbes de liquidus et de déterminer la composition des solutions invariantes et des phases solides; anhydres ou hydratées.

L'identification des hydrates du nitrate de zinc a été conduite par la méthode des ensembles de Chretien [18]. Les sels de départ sont le nitrate d'ammonium anhydre et l'hexahydrate de nitrate de zinc. Ce sont des produits Prolabo, dont la pureté est supérieure respectivement à 99.5 et 98.5. L'eau utilisée a été bidistillée. Sa conductivité est de l'ordre de 6 mS, environ à 18°C.

La composition des produits de départ et des différentes phases observées est déterminée par le dosage des ions zinc par spectroscopie d'absorption atomique et des ions nitrate au moyen d'une électrode sélective.

Résultats expérimentaux

Le système ternaire a été étudié à -25 et -20°C . Les résultats obtenus sont décrits graphiquement dans le mode de représentation classique qui utilise un triangle rect-

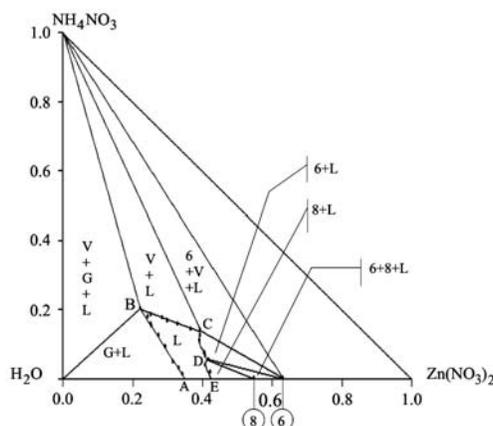


Fig. 3 Isotherme -20°C du système $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3$; G – glace; V – NH_4NO_3 (V); L – liquide; 6 – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 8 – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

angle isocèle dont l'angle droit correspond à l'eau pure et les compositions en sels sont exprimées en fractions massiques. La température est stable à $\pm 0.1^\circ\text{C}$ et la composition est estimée à 1% pour l'eau et 0.5% pour les sels.

Isotherme -20°C (Tableau 1; Fig. 3)

Les phases solides qui se manifestent à cette température sont, la glace, le nitrate d'ammonium (V), l'hexahydrate et l'octahydrate de nitrate de zinc. Leurs branches de solubilité respectives sont, AB: glace; BC: NH₄NO₃ (V); CD: Zn(NO₃)₂·6H₂O et DE: Zn(NO₃)₂·8H₂O.

Tableau 1 Système H₂O–NH₄NO₃–Zn(NO₃)₂. Isotherme -20°C

Points expérimentaux/fraction massique		Nature du phénomène	Phases solides en équilibre
$W(\text{NH}_4\text{NO}_3)$	$W(\text{Zn}(\text{NO}_3)_2)$		
0.0144	0.3422	Liquidus	Glace
0.0315	0.3325	»	Glace
0.0514	0.3163	»	Glace
0.0938	0.2919	»	Glace
0.1277	0.2727	»	Glace
0.1506	0.2541	»	Glace
0.1591	0.2510	»	Glace
0.1798	0.2427	»	Glace
0.1990	0.2250	Liquide B*	Glace+V
0.1860	0.2511	Liquidus	V
0.1741	0.2847	»	V
0.1644	0.2978	»	V
0.1556	0.3289	»	V
0.1425	0.3678	»	V
0.1375	0.3940	Liquide C*	V+6
0.1268	0.3951	Liquidus	6
0.1122	0.3929	»	6
0.0762	0.4048	»	6
0.0651	0.4093	»	6
0.0525	0.4160	Liquide D*	6+8
0.0416	0.4092	Liquidus	8
0.0186	0.4229	»	8

*Point de double saturation obtenu par extrapolation des courbes liquidus
6: Zn(NO₃)₂·6H₂O; 8: Zn(NO₃)₂·8H₂O; V: NH₄NO₃ (V)

Isotherme –25°C (Tableau 2; Fig. 4)

A cette température, nous retrouvons les mêmes phases solides présentes à –20°C. Leurs branches de solubilité respectives sont, AB: glace; BC: NH₄NO₃ (V), CD: Zn(NO₃)₂·6H₂O et DE: Zn(NO₃)₂·8H₂O.

Tableau 2 Système H₂O–NH₄NO₃–Zn(NO₃)₂. Isotherme –25°C

Points expérimentaux/fraction massique		Nature du phénomène	Phases solides en équilibre
<i>W</i> (NH ₄ NO ₃)	<i>W</i> (Zn(NO ₃) ₂)		
0.0000	0.3784	Liquidus	Glace
0.0108	0.3783	»	Glace
0.0333	0.3733	»	Glace
0.0533	0.3644	»	Glace
0.0733	0.3569	»	Glace
0.1061	0.3347	»	Glace
0.0896	0.3459	»	Glace
0.1333	0.3139	»	Glace
0.1460	0.3025	Liquide B*	Glace+V
0.1378	0.3244	Liquidus	V
0.1411	0.3090	»	V
0.1348	0.3411	»	V
0.1324	0.3568	»	V
0.1260	0.3775	Liquide C*	V+6
0.1195	0.3770	Liquidus	6
0.0941	0.3906	»	6
0.0675	0.3950	Liquide D**	6+8
0.0651	0.4093	Changement de phase***	6/6+8
0.0593	0.4049	Changement de phase***	8/6+8
0.0571	0.3900	Liquidus	8
0.0344	0.3862	»	8
0.0112	0.3910	»	8
0.0000	0.4012	»	8

*Point de double saturation obtenu par extrapolation des courbes liquidus

**Point de double saturation obtenu par extrapolation des courbes liquidus et des droites limites du domaine à trois phases 6+8+liquide

***Point expérimental d'une droite limite du domaine à trois phases

6: Zn(NO₃)₂·6H₂O; 8: Zn(NO₃)₂·8H₂O; V: NH₄NO₃ (V)

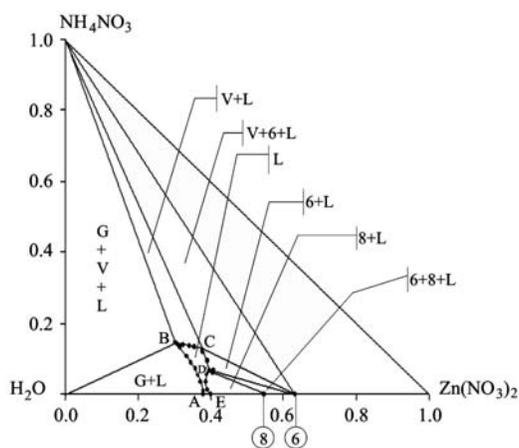


Fig. 4 Isotherme -25°C du système $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3$; G – glace; V – NH_4NO_3 (V); L – liquide; 6 – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; 8 – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Identification de l'octahydrate du nitrate de zinc

Afin de contrôler la nature de la phase solide en équilibre avec les solutions saturées de la courbe DE, le mélange M_1 a été maintenu à -20°C sous faible agitation pendant 10 jours. Le mélange obtenu se compose d'une phase liquide en équilibre avec de fines plaquettes blanches. Après filtration de la solution, les cristaux se sont décomposés durant la pesée en un liquide et très peu de solide blanc. Le dosage de ce mélange a conduit à l'hydrate $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8,3\text{H}_2\text{O}$. Nous avons maintenu $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ puisque celui-ci subit une fusion non congruente à -12°C [14].

Tableau 3 Système $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Isothermes -20 et -25°C . Méthode des ensembles

Mélange	Température d'équilibre/ $^\circ\text{C}$	Composition initiale/ pourcentage massique		Nature de la phase analysée	Composition des phases/ pourcentage massique	
		$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	NH_4NO_3		$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	NH_4NO_3
M_1	-20	44,5	1	Cristaux	55,9	–
M_2	-20	44,5	4	Liquide	41	5,25
M_3	-20	42	8,5	Liquide	39,5	10

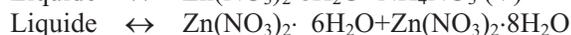
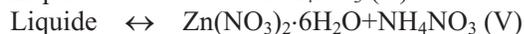
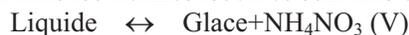
Pour confirmer ce résultat, un deuxième mélange M_2 , a été maintenu dans les mêmes conditions que M_1 (à -20°C pendant 10 jours). L'analyse chimique de la solution saturée initialement en équilibre avec les plaquettes blanches, nous a conduit selon la méthode des ensembles [18], vers le point représentatif de l'octahydrate du nitrate de zinc (Tableau 3).

Identification de l'hexahydrate du nitrate de zinc

De la même manière que précédemment et dans le but d'identifier la phase solide en équilibre avec les solutions saturées de la courbe CD (Fig. 3), un mélange M₃ a été maintenu à –20°C sous faible agitation pendant 10 jours. Le mélange obtenu se compose d'une phase liquide en équilibre avec des cristaux blancs. L'analyse chimique de la phase liquide en équilibre avec le solide, conduit au point représentatif de l'hexahydrate du nitrate de zinc (Tableau 3).

Conclusion

Les équilibres liquide–solide du ternaire eau–nitrate d'ammonium–nitrate de zinc sont étudiés à –20 et –25°C à l'aide d'une méthode synthétique basée sur la mesure de la conductivité. Deux isothermes sont établies à –25 et –20°C et trois équilibres invariants isothermes isobares sont mis en évidence à ces deux températures.



Toutes les phases solides qui se manifestent sont stœchiométriques et ne forment ni solution solide ni sels doubles dans le domaine de composition étudié.

Références

- 1 S. C. Muler et M. Kaufmann, *Z. Physik. Chem.*, 42 (1903) 497.
- 2 L. C. de Coppet, *J. Phys. Chem.*, 8 (1904) 534.
- 3 I. Millican, A. F. Joseph et T. M. Lowry, *J. Chem. Soc.*, 121 (1922) 959.
- 4 E. A. Nikitina, *Zhur. Obs. Khim.*, 3 (1933) 513.
- 5 A. Seidell, *Solubility of Inorganic Métalorganic and Organic Compounds*, 3rd Ed., van Nostrand, New York 1940.
- 6 S. Y. Shpunt, *Zur. Prikl. Khim.*, 19 (1946) 293.
- 7 E. A. Worthington, R. C. Datin et A. P. Schütz, *Inding. Chem.*, 44 (1952) 910.
- 8 L. Misane, S. Elallali, M. Kaddami, A. Zrineh, R. Tenu, J. Berthet et J. J. Counioux, *Thermochim. Acta*, 354 (2000) 135.
- 9 H. Jones et F. H. Getman, *Z. Physik. Chem.*, 49 (1904) 416.
- 10 W. W. Ewing, J. J. Govemet et G. E. Matthews, *J. Am. Chem. Soc.*, 55 (1933) 4827.
- 11 A. Sievertz et W. Petzold, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 212 (1933) 49.
- 12 A. M. Martre et P. Pouillen, *C. R. Acad. Sci.*, 263 (1966) 337.
- 13 D. Louer et D. Weigel, *Bull. Soc. Chim.*, 10 (1967) 3857.
- 14 J. Berthet, Thèse de Doctorat, Lyon 1982, n° 76.
- 15 R. Tenu, J. J. Counioux et R. Cohen-Adad, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3–4 (1979) 82.
- 16 R. Tenu et J. J. Counioux, *Bull. Soc. Chim.*, 5–6 (1979) 155.
- 17 M. Kaddami, Thèse de Doctorat, Lyon 1986, n° 57–86.
- 18 A. Chretien, *Ann. Chim.*, 12 (1929) 26.