

SYSTEME QUASI TERNAIRE

$\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$

II. Les isothermes 0; 15 et 20°C

A. Ibnfassi^{1*} et *M. Kaddami*²

¹Laboratoire de Chimie Ecologique, Faculté des Sciences et Techniques de Settat, Settat, Morocco

²Laboratoire de Chimie Physique Appliquée, Faculté des Sciences et Techniques de Settat, Settat, Morocco

(Reçu le 19 avril, 2003; la forme révisée 11 décembre, 2003)

Abstract

The solid–liquid equilibria of the quasi ternary system $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ were studied by using a synthetic method based on conductivity measurements.

Three isotherms were established at 0, 15 and 20°C, and the stable solid phases which appear are: NH_4NO_3 IV, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ α and $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ β .

Keywords: ammonium, $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3$, phase diagram, quasi ternary system, water, zinc nitrates

Introduction

Les catalyseurs à base d'oxydes métalliques mixtes sont obtenus par décomposition thermique des nitrates des métaux correspondants [1, 2]. De plus 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.

Pour toutes ces raisons le système $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3$ forme une base indispensable à l'exploitation des nitrates de zinc en céramique. Des travaux antérieurs effectués à température constante, ont permis d'établir deux sections isothermes de ce système à –20 et –25°C [3].

La détermination des équilibres solide–liquide du système quasi ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ a été entreprise dans le cadre d'une étude systématique des systèmes basés sur les binaires eau–nitrate d'ammonium et eau–nitrate de zinc.

* Author for correspondence: E-mail: ainlfassi@hotmail.com

Etude bibliographique

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

Le système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$ ne fait pas intervenir de composés intermédiaires. Quatre variétés allotropiques, notées de I à IV, donnent lieu à des équilibres avec la phase liquide [4–11]. Le nitrate d'ammonium V ne se manifeste dans le binaire qu'au-dessous de la température eutectique (-16.8°C) et toutes les phases solides sont stœchiométriques.

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 [12–18]. Sept hydrates à 1, 2, 4, 6, 7, 8 et 9 molécules d'eau ont été identifiés. L'heptahydrate a été signalé par Martre et Pouillen [12]. Une étude plus récente entreprise par Berthet [13] a 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 . L'hexahydrate présente deux variétés allotropiques α et β qui ont été mises en évidence par Pouillen [19] et dont l'existence a été confirmée par Weigel, Imelik et Prettre [20]. La transition de la variété allotropique α à la variété allotropique β est située vers 25°C selon Berthet [13].

Méthodes expérimentales

Les courbes de solubilité sont déterminées par une méthode synthétique basée sur des mesures de conductivité [21–23]. Elle consiste en pratique, à ajouter progressivement un solvant à un mélange salin; 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 des paliers qui correspondent aux transformations de phases. L'analyse d'une série de mélanges permet de définir les courbes de liquidus et de déterminer les compositions des solutions invariantes et des phases solides; anhydre ou hydratées.

L'identification des hydrates du nitrate de zinc a été conduite par la méthode des ensembles [24]. 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 $6 \mu\text{S}$, 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 spécifique.

Résultats expérimentaux

Le système quasi ternaire a été étudié à 0, 15 et 20°C . Les phénomènes observés sont décrits graphiquement dans la représentation classique dans laquelle le repère est un triangle rectangle isocèle dont l'angle droit correspond à l'eau pure. Les compositions

en sels sont exprimées en pourcentages massiques, les températures sont définies à 0.1 degré près et la précision relative de la composition est estimée à 1% pour l'eau et 0.5% pour les sels.

Isothermes 0 et 15°C

La variété allotropique du nitrate d'ammonium présente à ces deux températures est la variété (IV), puisque la variété (V) n'est stable qu'en dessous de la température de –18°C [25]. Les autres phases solides qui se manifestent sont les deux variétés allotropiques α et β de l'hexahydrate du nitrate de zinc. Leurs branches de solubilité correspondantes sont, AB: Zn(NO₃)₂·6H₂O(α); BC: Zn(NO₃)₂·6H₂O(β); CD: NH₄NO₃ (IV) (Figs 1 et 2).

Deux points de double saturation (B et C) ont été mis en évidence à ces deux températures. Leurs coordonnées ont été déterminées par extrapolation graphique des courbes liquidus (Tableaux 1 et 2).

B: point de double saturation [Zn(NO₃)₂·6H₂O α +Zn(NO₃)₂·6H₂O β]

C: point de double saturation [Zn(NO₃)₂·6H₂O β +NH₄NO₃ (IV)]

Les valeurs numériques de ces résultats sont rassemblés dans les Tableaux 1 et 2.

Tableaux 1 Système H₂O–NH₄NO₃–Zn(NO₃)₂. Isotherme 0°C

Composition du liquide. Fractions massiques		Nature du phénomène	Phases solides en équilibre
W (NH ₄ NO ₃)	W (Zn(NO ₃) ₂)		
0.0000	0.4736	Liquidus	⊙ α
0.0137	0.4663	–	⊙ α
0.0275	0.464	–	⊙ α
0.0325*	0.466*	Liquide B*	⊙ α +⊙ β
0.0404	0.460	Liquidus	⊙ β
0.0565	0.4517	–	⊙ β
0.0813	0.4384	–	⊙ β
0.1497	0.4257	–	⊙ β
0.1750*	0.4250*	Liquide C*	⊙ β +(IV)
0.1797	0.418	Liquidus	(IV)
0.2462	0.3029	–	(IV)
0.3237	0.1942	–	(IV)
0.4097	0.1035	–	(IV)
0.5221	0.0000	–	(IV)

*Point de double saturation obtenu par extrapolation des courbes Liquidus.

⊙ α : Zn(NO₃)₂·6H₂O α ; ⊙ β : Zn(NO₃)₂·6H₂O β ; (IV): NH₄NO₃ (IV)

Tableau 2 Système $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$. Isotherme 15°C

Composition du liquide Fractions massiques		Nature du phénomène	Phases solides en équilibre
W (NH_4NO_3)	W ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$)		
0.0000	0.5237	Liquidus	⊙ α
0.0138	0.5195	–	⊙ α
0.0273	0.5129	–	⊙ α
0.0460*	0.5155*	Liquide B*	⊙ α +⊙ β
0.0838	0.4935	Liquidus	⊙ β
0.1476	0.4703	–	⊙ β
0.1835	0.4680	–	⊙ β
0.209*	0.475*	Liquide C*	⊙ β + (IV)
0.2213	0.4672	Liquidus	(IV)
0.2713	0.3789	–	(IV)
0.3188	0.3005	–	(IV)
0.3742	0.2339	–	(IV)
0.4243	0.1779	–	(IV)
0.4772	0.1285	–	(IV)
0.5567	0.0506	–	(IV)

*Point de double saturation obtenu par extrapolation des courbes Liquidus.

⊙ α : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ α ; ⊙ β : $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ β ; (IV): NH_4NO_3 (IV)

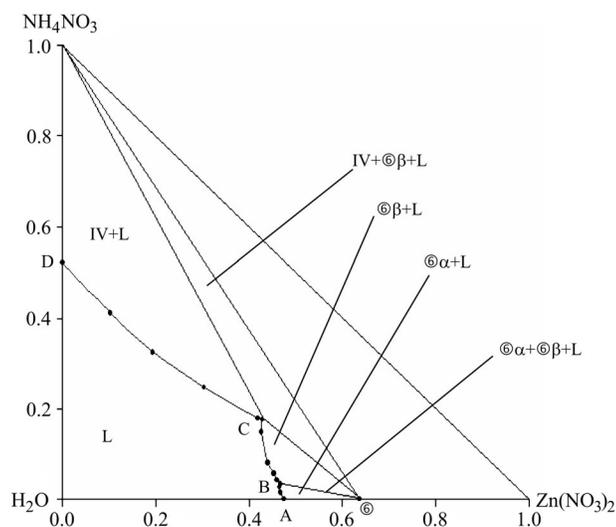


Fig. 1 [Isotherme 0°C du système $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3$]. IV – NH_4NO_3 (IV), – L – liquide, ⊙ α – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ α , ⊙ β – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ β

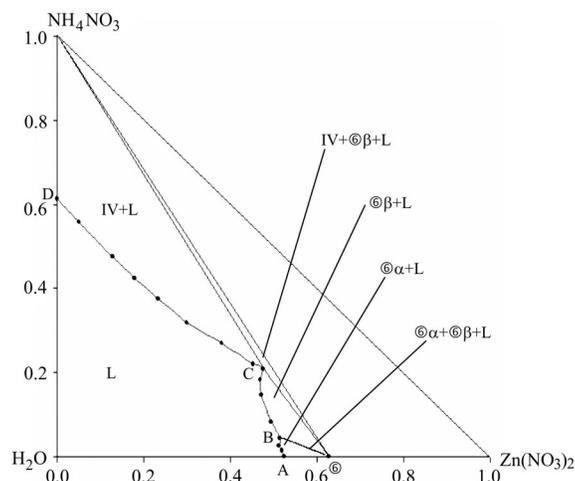


Fig. 2 [Isotherme 15°C du système $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3$]. IV – NH_4NO_3 (IV), L – liquide, ⊙α – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ α, ⊙β – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ β

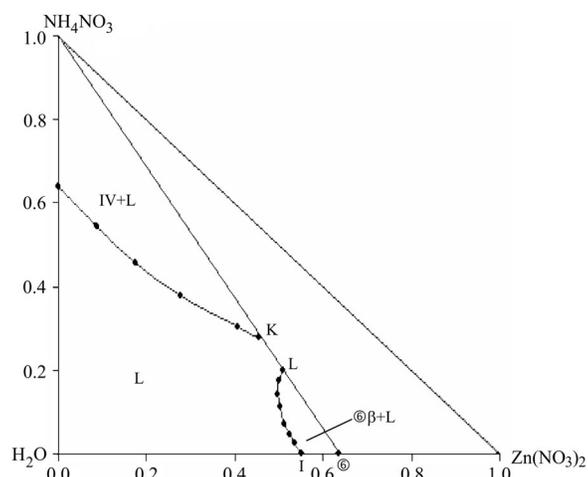


Fig. 3 [Isotherme 20°C du système $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2-\text{NH}_4\text{NO}_3$]. IV – NH_4NO_3 (IV), L – liquide, ⊙β – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ β

Isotherme 20°C

Les phases solides qui se manifestent à cette température sont le nitrate d'ammonium (IV) et l'hexahydrate du nitrate de zinc. Leurs branches de solubilité respectives sont, IJ: $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, KL: NH_4NO_3 (IV) (Fig. 3). Les valeurs numériques correspondantes sont regroupées dans le Tableau 3.

L'extrapolation des courbes liquidus de l'hexahydrate du nitrate de zinc et du nitrate d'ammonium sur la droite limite du système quasi ternaire, a permis de limiter le domaine du liquide entre les deux points liquidus J et K.

Tableau 3 Système H₂O–NH₄NO₃–Zn(NO₃)₂. Isotherme 20°C

Composition du liquide Fractions massiques		Nature du phénomène	Phases solides en équilibre
W (NH ₄ NO ₃)	W (Zn(NO ₃) ₂)		
0.0000	0.5500	Liquidus	⊙β
0.0233	0.5367	–	⊙β
0.04640	0.5243	–	⊙β
0.720	0.5120	–	⊙β
0.1123	0.5030	–	⊙β
0.1395	0.4976	–	⊙β
0.1747	0.5011	–	⊙β
0.200*	0.509*	Liquidus J*	⊙β
0.2800*	0.454*	Liquidus K*	(IV)
0.3022	0.408	–	(IV)
0.3786	0.2761	–	(IV)
0.4565	0.1739	–	(IV)
0.5434	0.0869	–	(IV)
0.6400	0.0000	–	(IV)

*Point liquidus obtenu par extrapolation de la courbe Liquidus sur la droite limite du système quasi ternaire H₂O–Zn(NO₃)₂·6H₂O–NH₄NO₃; ⊙: Zn(NO₃)₂·6H₂O; (IV): NH₄NO₃ (IV)

Identification de l'hexahydrate du nitrate de zinc

Afin de contrôler la nature de la phase solide en équilibre avec les solutions saturées des courbes AB et BC (Fig. 2), trois mélanges M₁, M₂ et M₃ ont été maintenus à 15°C sous faible agitation pendant 10 jours.

Les résultats du dosage des ions nitrates et du zinc de la phase liquide en équilibre avec les cristaux blancs obtenus, sont regroupés dans le Tableau 4.

Tableau 4 Système H₂O–NH₄NO₃–Zn(NO₃)₂·6H₂O. Méthode des ensembles

Mélange	Température d'équilibre/°C	Composition initiale/ mol%		Composition du liquide/ mol%	
		Zn(NO ₃) ₂	NH ₄ NO ₃	Zn(NO ₃) ₂	NH ₄ NO ₃
M ₁	15	53	1	51.6	0.9
M ₂	15	53	2	51.4	2.25
M ₃	15	51.5	11.5	47.12	15.5

L'exploitation de ces résultats selon la méthode des ensembles de Chrétien [24], nous conduit vers le point représentatif de l'hexahydrate du nitrate de zinc. Comme il

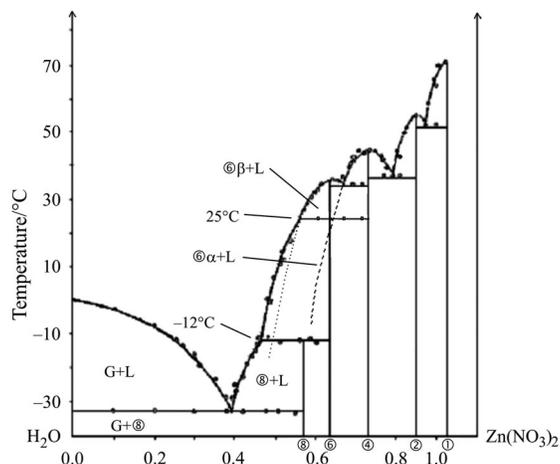


Fig. 4 [Système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$]. \otimes – $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, — — Equilibre stable, ... – Equilibre métastable du $\text{⊗}\beta$, -- – Equilibre métastable du $\text{⊗}\alpha$

existe deux branches différentes nous avons attribué la branche AB à la variété allotropique α et la branche BC à la variété allotropique β .

Discussion

La projection de la branche de solubilité expérimentale (DC) des deux isothermes 0 et 15°C du système quasi-ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3$, sur le système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, définit des valeurs de solubilité de même ordre de grandeur que celle de la variété β métastable de l'hexahydrate du nitrate de zinc (Fig. 4, Tableau 5).

Tableau 5 Valeurs de solubilité du système binaire $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ obtenues par extrapolation de différents liquidus binaires et ternaires

$T/^\circ\text{C}$	Pourcentage massique en $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$			Projection de la branche de solubilité ternaire (DC) sur le binaire
	Liquidus binaire			
	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (α)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (β)	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{**}$	
15	52.37	53.75	61.75	54.0
0	47.36	48.75	60.25	48.80

* valeur de solubilité de l'équilibre stable déterminée expérimentalement.

** valeur de solubilité métastable déterminée par extrapolation de liquidus binaire.

Ceci confirme que les branches DC correspondent à celle de solubilité de la variété β de l'hexahydrate du nitrate de zinc.

Par ailleurs, la transition allotropique $\alpha \rightarrow \beta$ de l'hexahydrate du nitrate de zinc dans le système binaire s'effectue à 25°C. La manifestation simultanée des deux

variétés allotropiques α et β de l'hexahydrate du nitrate de zinc à 0 et 15°C, évoque l'hypothèse de l'existence d'une solution solide limitée autour de cet hydrate.

Conclusions

Les équilibres liquide–solide du système quasi-ternaire eau – nitrate d'ammonium – hexahydrate du nitrate de zinc sont étudiés à 0; 15 et 20°C à l'aide d'une méthode synthétique basée sur des mesures de conductivité.

Deux équilibres invariants isothermes isobares ont été mis en évidence à 0 et 15°C.

- Liquide \leftrightarrow $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (β) + NH_4NO_3 (IV)
- Liquide \leftrightarrow $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (α) + $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (β)

En outre la stabilité des deux variétés allotropiques α et β de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ au dessous de 25°C, a permis d'évoquer l'hypothèse de l'existence d'une solution solide autour de cet hydrate.

Références

- 1 J. Malinsky, Erdöl Kohle, 24 (1971) 82.
- 2 B. Pacewska, M. Keshr and O. Kluk, J. Therm. Anal. Cal., 74 (2003) 595.
- 3 A. Ibnelfassi, K. El Kacemi and M. Kaddami, J. Therm. Anal. Cal., 74 (2003) 341.
- 4 L. C. De Coppet, J. Phys. Chem., 8 (1904) 534.
- 5 K. Muler, Z. Physik. Chem., 42 (1903) 497.
- 6 S. Y. Shpunt, Zur. Prikladnoj. Khimi, 19 (1946) 293.
- 7 E. A. Nikitina, Zhur. Obs. Khim., 3 (1933) 513.
- 8 E. A. Worthington, R. C. Datin and A. P. Schütz, Inding. Chem., 44 (1952) 910.
- 9 A. Seidell, Solubility of Inorganic Metallorganic and Organic Compounds, 3rd Ed., van Notstrand, New York 1940.
- 10 I. Millican, A. F. Joseph and T. M. Lowry, J. Chem. Soc., 121 (1922) 959.
- 11 L. Misane, S. El Allali, M. Kaddami, A. Zrineh, R. Tenu, J. Berthet and J. J. Counioux, Thermochem. Acta, 354 (2000) 135.
- 12 A. M. Martre and P. Pouillen, C. R. Acad. Sci., 263 (1966) 337.
- 13 J. Berthet, Thèse de Doctorat, Lyon 1982, n° 76.
- 14 H. Jones and F. H. Getman, Z. Physik. Chem., 49 (1904) 416.
- 15 W. W. Ewing, J. J. Governet and G. E. Matthews, J. Am. Chem. Soc., 55 (1933) 4827.
- 16 A. Sieverts and W. Petzold, Z. Anorg. Allgem. Chem., 212 (1933) 49.
- 17 D. Louer and B. Weigel, Bull. Soc. Chim., 10 (1967) 3857.
- 18 A. J. Kozak, K. Wiczorek-Ciurowa and A. Kozak, J. Therm. Anal. Cal., 74 (2003) 497.
- 19 P. Pouillen, C. R. Acad. Sci., 250 (1960) 3318.
- 20 D. Weigel, B. Imelik and M. Prettre, Bull. Soc. Chim., 4 (1964) 836.
- 21 R. Tenu, J. J. Counioux and R. Cohen-Addad, Bull. Soc. Chim. Fr., 82 (1979) 3.
- 22 R. Tenu and J. J. Counioux, Bull. Soc. Chim., 155 (1979) 5.
- 23 M. Kaddami, Thèse de Doctorat, Lyon, 1986, n° 57.
- 24 A. Chrétien, Ann. Chim., 12 (1929) 26.
- 25 C. C. Stephenson, D. R. Bentz and D. A. Stevenson, J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 2161.