

APPLICATION DES DIAGRAMMES DE SOLUBILITÉ À L'ÉTUDE DES SELS HYDRATES PAR THERMOGRAVIMÉTRIE ET PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFÉRENTIELLE

EUGÈNE BECKER ET MIREILLE HARMELIN

Laboratoire de Recherches Microanalytiques du C.N.R.S., 11 rue Pierre et Marie Curie, Paris V (France)

(Reçu le 24 février 1970)

ABSTRACT

In the case of hydrated salts, it is possible to represent solubility diagrams and thermogravimetric curves using the same axes (temperature and composition). This representation makes easier the interpretation of the thermolysis and DTA curves and explain the influence of heating rate on the thermal evolution of hydrated salts. The method is illustrated with hydrated zinc, magnesium, calcium, nickel and cobalt nitrates.

RÉSUMÉ

Le diagramme de solubilité des sels hydratés et les courbes thermogravimétriques peuvent être représentés à l'aide du même système d'axes (température et composition définie par le rapport eau-sel). Cette représentation facilite l'interprétation des courbes de thermolyse et d'analyse thermique différentielle et explique l'influence de la vitesse d'échauffement sur l'évolution thermique des sels hydratés. L'exemple des nitrates hydratés de zinc, magnésium, calcium, nickel et cobalt illustre la méthode.

INTRODUCTION

L'étude de l'évolution thermique des sels hydratés par thermogravimétrie et par analyse thermique différentielle présente l'intérêt de révéler l'existence des hydrates inférieurs et des sels anhydres correspondants^{1,2}. Néanmoins, l'application de ces deux techniques apparaît quelquefois difficile lorsque les courbes de thermolyse ne présentent pas de paliers nets, mais seulement des changements de pente, pour lesquels la composition correspondante peut varier d'un essai à l'autre. Le choix des variables expérimentales sur le processus de la déshydratation joue alors un rôle important. Ce fait est bien connu^{3,4}. En particulier, l'influence de la vitesse d'échauffement se révèle prépondérante sur les possibilités d'obtention d'hydrates intermédiaires stables, ou de sels anhydres, non souillés de produits basiques. L'évolution thermique des nitrates hydratés constitue à cet égard un exemple particulièrement frappant^{5,6}.

Dans le but d'améliorer la connaissance jusqu'ici empirique des paramètres expérimentaux intervenant sur l'apparition des hydrates intermédiaires stables et purs, nous avons tenté d'établir un rapprochement entre le comportement des sels

hydratés en thermogravimétrie et en analyse thermique différentielle, et leur diagramme de solubilité. Il nous a paru intéressant, en effet, d'exploiter le fait que les mêmes variables, à savoir la température et la composition (définie par le rapport eau-sel), interviennent dans la représentation des diagrammes de solubilité et en thermogravimétrie. De cette manière, en utilisant le même système d'axes, la courbe thermogravimétrique matérialise le chemin parcouru par le système eau-sel dans le diagramme de solubilité. La courbe d'analyse thermique différentielle, de plus, peut être reliée directement à cette évolution thermique, et permet de préciser la nature des réactions mises en jeu.

Le rapprochement des diagrammes de solubilité avec les courbes obtenues par thermogravimétrie et par analyse thermique différentielle n'avait encore jamais été fait à notre connaissance*. L'emploi de cette méthode d'étude, illustrée ici avec l'exemple des nitrates hydratés, nous a donné des résultats très simples, pouvant être étendus à d'autres sels hydratés.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES

Afin de mettre en évidence les diverses possibilités offertes par l'utilisation des diagrammes de solubilité, il nous a paru plus simple de commencer par traiter le cas théorique d'un sel hydraté, à fusion dans son eau de cristallisation et dont les propriétés sont énoncées ci-dessous :

(a) ce sel possède au moins deux hydrates, de composition bien définie, symbolisés ici par H_1 et H_2 [ce serait par exemple $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (H_1) et $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ (H_2), ou encore $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (H_1) et $Zn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ (H_2), etc.] ;

(b) le produit de départ de l'étude a la composition exacte H_1 ;

(c) cet hydrate n'est ni hygroscopique, ni efflorescent jusqu'à sa température de fusion** ;

(d) dans les premières phases de son évolution thermique, il ne subit ni une décomposition, ni une hydrolyse interne.

On peut alors constater que ces conditions impliquent certains résultats tant pour l'évolution thermique du sel que pour les produits obtenus.

Pour les *hydrates à fusion congruente* (Fig. 1), l'hydrate H_1 restant stable jusqu'à la température T_1 , on observe un palier sur la courbe thermogravimétrique. A cette température T_1 , un pic endothermique dû à la fusion dans l'eau de cristallisation apparaît sur la courbe d'analyse thermique différentielle. A partir de T_1 , une perte de poids continue sur la courbe thermogravimétrique et un pic endothermique étalé sur la courbe d'ATD correspondent à la concentration de la liqueur obtenue en T_1 .

*En effet, si les laboratoires spécialisés ont souvent recours à ces deux dernières techniques pour s'aider dans l'établissement des diagrammes de solubilité¹⁶⁻¹⁸, l'opération inverse consistant à utiliser le diagramme déjà établi pour prévoir et définir les conditions expérimentales favorables à l'étude de l'évolution thermique d'un sel hydraté, et pour expliquer celle-ci, ne semble pas avoir été mise à profit jusqu'ici.

**Autrement dit, la pression de vapeur d'eau atmosphérique est comprise entre les pressions de dissociation de l'hydrate considéré entre la température ambiante et la température de fusion.

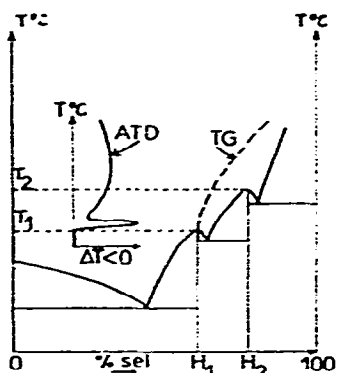


Fig. 1. Cas des hydrates à fusion congruente : le diagramme de solubilité et la courbe de thermogravimétrie (désignée par TG et représentée en pointillés épais pour la clarté de la figure) sont rapportés au même système d'axes. La courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) s'inscrit également dans cette représentation par l'intermédiaire de l'axe des températures.

De même, dans le cas des *hydrates à fusion incongruente* (Fig. 2), les conditions énoncées précédemment et le diagramme de solubilité imposent certaines contraintes à l'évolution thermique du sel hydraté. Jusqu'à la fusion, le sel restant stable, la courbe de thermolyse montre un palier et celle d'ATD aucun phénomène. Au moment de la fusion, deux possibilités se présentent, celle-ci pouvant être congruente ($H_1 \rightarrow$ solution) ou non ($H_1 \rightarrow H_2 +$ solution). Lors de nos expériences, les températures T_1 et T_2 étant très voisines, nos moyens d'enregistrement ne nous ont pas permis de choisir entre ces deux possibilités. Nous appellerons donc « fusion » ce phénomène et

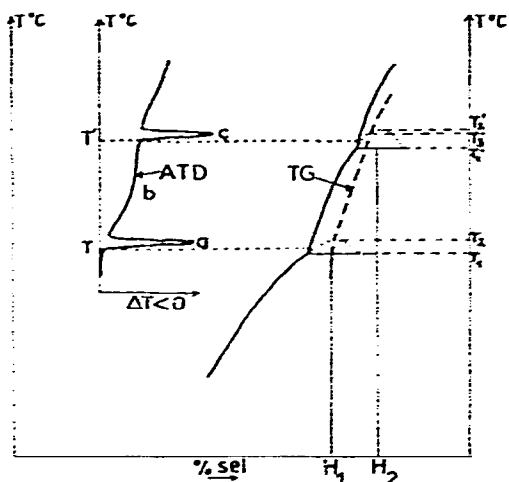


Fig. 2. Cas des hydrates à fusion incongruente.

nous lui attribuerons la température T (T_1 ou T_2). Cette fusion est représentée sur la courbe d'ATD par un pic étroit et intense (a), et elle marque sur la courbe de thermolyse le début d'une perte de poids car la liqueur obtenue par fusion commence à se concentrer. Après la fusion, la liqueur continue de se concentrer et l'hydrate H_2

se dépose puisque dans ce domaine celui-ci est en équilibre avec sa solution; ce phénomène est représenté sur la courbe d'ATD par un pic étalé (b) et sur la courbe thermogravimétrique par une perte de poids continue.

A une température T' (T'_1 ou $T'_3 \leq T'_2$), un pic d'ATD étroit (c) apparaît et correspond à la fusion du système "hydrate H_2 -solution saturée". Il est difficile de déterminer s'il s'agit d'une fusion congruente ou non. Sur la courbe thermogravimétrique la perte de poids est continue, sans changement de pente, ou seulement très faible. Après la température T' , l'évolution thermique du système peut être similaire à celle observée après la température T , s'il existe un hydrate inférieur H_3 . Sinon, la liqueur obtenue peut déposer des produits de décomposition ou atteindre sa température d'ébullition.

Même si le mécanisme exact de la décomposition* n'est pas établi, plusieurs remarques importantes peuvent déjà être formulées. Ainsi, la température du début de la décomposition correspond dans ce schéma à la température de fusion, et par suite, la décomposition de l'hydrate se fait à l'état liquide. De plus, tant qu'il n'existe qu'une seule phase liquide, rien ne permet de considérer que l'on passe par des hydrates intermédiaires, et, même si le mécanisme de l'évolution n'est pas réellement éclairci, on peut supposer, en s'appuyant sur des travaux récents⁷, que la solution se concentre par départ du solvant, et même par départ de molécules de la sphère de solvation interne.

En ce qui concerne les corps susceptibles de se former, plusieurs cas peuvent théoriquement se présenter; ils dépendent en grande partie de la vitesse d'échauffement appliquée.

Ainsi, comme le montre le diagramme, l'obtention de l'hydrate H_2 n'est possible qu'à la condition que la vitesse de chauffe soit suffisamment lente** pour permettre à la solution de se concentrer jusqu'à la composition de H_2 , durant son échauffement de T_1 à T_2 , et de déposer alors cet hydrate.

De son côté, le sel anhydre ne peut se former qu'à la condition d'être non hydrolysable et thermiquement stable. C'est pourquoi l'apparition d'un sel basique ou d'un oxyde peut être prévue, ou même celle d'un mélange d'oxyde, de sel basique et de sel anhydre, suivant la manière de parcourir le diagramme et les caractéristiques de ce dernier.

APPLICATIONS

Partie expérimentale

Les expériences de thermogravimétrie ont été réalisées à l'aide de thermobalances *Adamel*, avec des prises d'essais de 100–300 mg et une sensibilité de 2 mg/mm

*Le terme « décomposition » sera pris dans son sens le plus large, c'est-à-dire qu'il englobera la concentration, la destruction de complexes aqueux, l'hydrolyse, etc.

**Pour la généralité de l'exposé, nous préférons garder les termes de vitesses "lente" et "rapide" sans leur donner d'ordre de grandeur: le choix de la vitesse convenable dépend de chaque diagramme particulier.

d'enregistrement. Les chauffes ont été effectuées dans l'air, dans le vide ou dans l'azote, à raison de 0,4–5°C/min. La détermination de poids a été faite au pour-cent près. La précision dans la mesure des températures ne dépasse pas 5°C environ.

Les expériences d'analyse thermique différentielle ont été réalisées à l'aide d'un appareil Bureau de Liaison, équipé avec une sonde en Platine; les prises d'essais se sont élevées à 1 ou 2 mg et les vitesses d'échauffement ont varié de 1–6°C/min. La sensibilité de la détection des effets thermiques atteint le 1/50 degré pour une déviation de 20 μV à pleine échelle (250 mm). La mesure de la température s'effectue au degré près. Les échantillons ont été chauffés dans l'air, dans le vide ou dans l'azote.

Cas du nitrate de zinc hexahydraté

Nous avons reporté les courbes de thermogravimétrie et d'ATD du nitrate de zinc hexahydraté (Fig. 3) sur le diagramme de solubilité établi par Sieverts et Petzold⁸. Conformément aux résultats du paragraphe précédent, on observe, à 36°C, température T_1 de fusion du nitrate de zinc hexahydraté dans son eau de cristallisation, un pic endothermique d'ATD caractéristique, suivi d'un phénomène étalé, également endothermique, traduisant la concentration de la liqueur, qui se manifeste par une perte de poids continue sur la courbe thermogravimétrique.

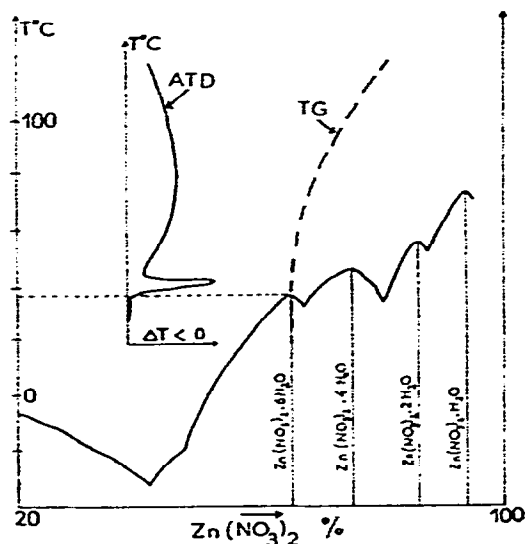


Fig. 3. Représentation du diagramme de solubilité et des courbes de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle pour le système $\text{H}_2\text{O}-\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

Comme l'avaient signalé Duval¹ et Wendlandt⁹, nous n'obtenons aucun hydrate inférieur quelle que soit la vitesse de chauffe. Il est cependant possible de préparer ces hydrates en régime isotherme⁶, l'évolution thermique se faisant alors en phase solide.

Le produit final de la réaction en solution est constitué par de l'oxyde de zinc.

Cas du nitrate de magnésium hexahydraté

Cet exemple est à peu près identique au précédent, mais le nitrate de magnésium hexahydraté est efflorescent. Dès $60^{\circ}\text{C}^{1,9}$, c'est-à-dire avant la température de fusion (90°C), le nitrate de magnésium commence à perdre de l'eau et se solubilise par un phénomène de solubilité rétrograde, caractérisé par un pic étalé (a) sur la courbe d'ATD (Fig. 4).

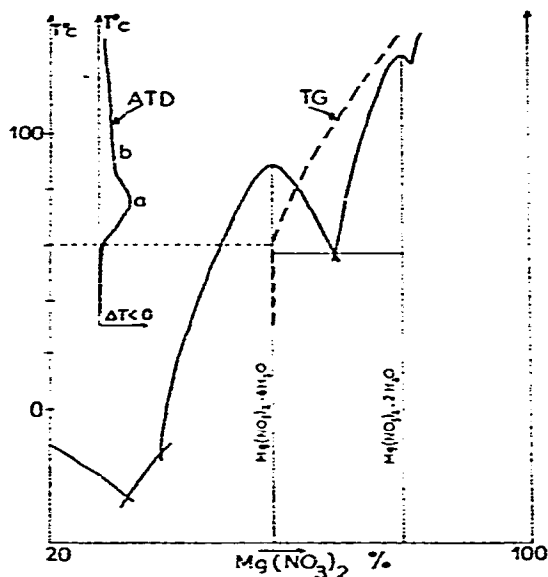


Fig. 4. Représentation du diagramme de solubilité et des courbes de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle pour le système $\text{H}_2\text{O}-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$.

Sur la courbe de thermolyse, nous observons une perte de poids dès la solubilisation sans jamais obtenir les hydrates intermédiaires mentionnés sur les diagrammes établis par Sieverts et Petzold¹⁰, car l'évolution se fait en dehors de leur domaine d'existence. Cette perte de poids, due à l'évaporation de la solution, correspond à un deuxième pic d'ATD endothermique (b) très étalé. On aboutit finalement à un nitrate basique de composition mal déterminée.

Cas du nitrate de calcium tétrahydraté

Le diagramme de solubilité établi par Sieverts et Petzold¹¹ montre l'existence des hydrates à 4, 3, et 2 molécules d'eau. Les courbes de thermogravimétrie et d'ATD ne décèlent pas les hydrates à 3 et 2 molécules d'eau (Fig. 5) car l'évolution thermique s'effectue en dehors de leur domaine d'équilibre qui est très restreint. Le produit final de la réaction, après ébullition de la liqueur, est constitué par le nitrate anhydre qui possède une stabilité thermique relativement élevée (température du début de la décomposition supérieure à 400°C). L'ébullition se manifeste en ATD par un massif de pics endothermiques irréguliers, formant une dentelure sur le tracé général. Le nitrate mercurique, étudié par ailleurs¹², a permis d'observer le même aspect caractéristique des courbes d'ATD pendant l'ébullition des solutions.

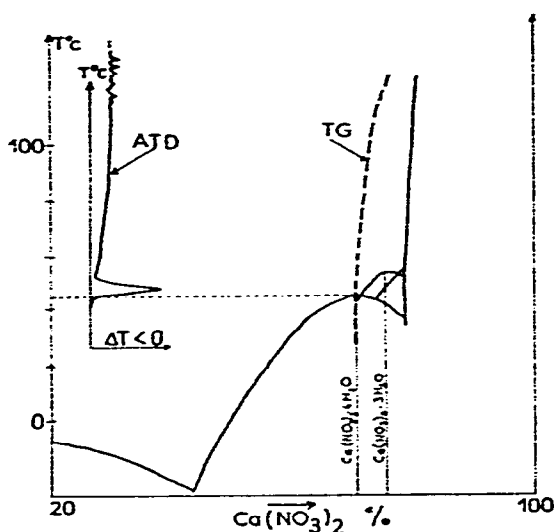


Fig. 5. Représentation du diagramme de solubilité et des courbes de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle pour le système $\text{H}_2\text{O}-\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

Cas du nitrate de nickel hexahydraté

L'évolution thermique du nitrate de nickel hexahydraté a fait l'objet de nombreux travaux^{1,5,9,14}. C'est pourquoi il s'est montré très intéressant de reprendre son étude et de mettre en évidence les renseignements importants apportés par l'utilisation des diagrammes de solubilité dans l'interprétation des phénomènes.

Les courbes d'ATD et de thermogravimétrie confrontées au diagramme de solubilité établi par Sieverts et Schreiner¹³ montrent que plusieurs évolutions sont possibles (Fig. 6). Nous en avons retenu deux, réalisées en chauffage dynamique.

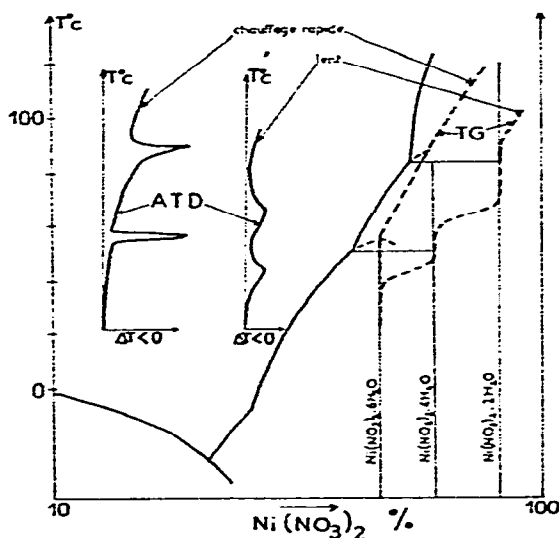


Fig. 6. Représentation du diagramme de solubilité et des courbes de thermogravimétrie et d'analyse thermique différentielle pour le système $\text{H}_2\text{O}-\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$.

Régime d'échauffement rapide (200°C/h). — On observe comme dans le cas théorique traité précédemment :

(a) le palier de l'hexahydrate sur la courbe de thermolyse ou, si ce sel est mouillé, une légère perte de poids et une dérive endothermique sur la courbe d'ATD dues au départ de l'eau de mouillage ;

(b) un pic de fusion sur la courbe d'ATD vers 55°C, température de fusion, immédiatement suivi d'une dérive endothermique correspondant à un début de perte de poids sur la courbe thermogravimétrique, du fait que la liqueur obtenue se concentre et dépose le tétrahydrate ;

(c) vers 85°C, un pic endothermique sur la courbe d'ATD, dû à la fusion tétrahydrate-solution saturée, suivi d'un autre pic, étalé, dû à la concentration de la liqueur qui dépose le dihydrate ; sur la courbe de thermolyse, la perte de poids est continue ;

(d) vers 140°C, l'ébullition du système dihydrate-solution saturée, qui, en s'évaporant, dépose un mélange de produits de décomposition.

Régime d'échauffement lent (5°C/h). — L'hexahydrate se décompose avant sa température de fusion, par efflorescence. La déshydratation a lieu à l'état solide et donne le tétrahydrate. Celui-ci se déshydrate à son tour à l'état solide pour donner le dihydrate qui peut lui-même se déshydrater. La courbe d'ATD montre une série de pics endothermiques d'amplitude moyenne correspondant à ces déshydratations et la courbe de thermolyse les paliers des différents hydrates successifs.

L'examen de la Fig. 6 montre que suivant la vitesse d'échauffement appliquée, d'autres types d'évolution sont possibles. Ces résultats permettent d'expliquer les observations de D. Weigel *et al.*¹⁴, en particulier l'existence d'un mélange de phases après la trempe des échantillons.

Cas du nitrate de cobalt hexahydraté

Le diagramme de solubilité de ce sel est moins bien établi que celui des nitrates précédents. Celui proposé par Funk¹⁵ met en évidence un hexahydrate et un trihydrate et ne concorde pas avec les résultats de nos expériences. En effet, l'évolution thermique du nitrate de cobalt hexahydraté nous est apparue très semblable à celle du nitrate de nickel. Nous observons successivement les pics d'ATD dus à la fusion de l'hexahydrate, du tétrahydrate et du dihydrate, en équilibre avec leur solution saturée.

En régime d'échauffement lent, le système reste en phase solide, et les paliers caractéristiques des hexa-, tétra-, et di-hydrates apparaissent sur les courbes de thermolyse. On pourrait éventuellement obtenir le monohydrate, comme le signalent Weigel *et al.*⁶.

DISCUSSION

Les exemples précédents ont permis de présenter certains schémas de décomposition thermique des hydrates des nitrates métalliques. Comme nous l'avons vu, il existe deux modes différents de décomposition suivant que le système passe en

en solution (échauffement rapide) ou qu'au contraire, l'évolution s'effectue en phase solide (échauffement lent).

Dans le premier cas, la décomposition commence lors de la fusion ou de la solubilisation par solubilité rétrograde et elle se fait par concentration de la solution constituée. Les différents domaines d'équilibre parcourus pendant l'évolution de la solution dépendent de la vitesse d'échauffement et du diagramme considéré. Il apparaît finalement des produits solides, par précipitation, ébullition ou hydrolyse, et leur nature dépend évidemment du mécanisme des différentes réactions qui se sont déroulées en solution, auparavant.

Dans le deuxième cas, la décomposition a lieu à l'état solide. Ceci se produit, d'après le diagramme, lorsque la vitesse de chauffe est plus faible ; on parcourt alors les domaines de stabilité des hydrates solides et on peut isoler les hydrates inférieurs.

Comme nous le voyons, toutes ces décompositions s'inscrivent dans les diagrammes de solubilité, et elles constituent, dans chaque cas considéré, une manière de parcourir le diagramme. De nombreux parcours sont évidemment possibles et chaque courbe thermogravimétrique en constitue un exemple.

Bien que nous ayons considéré essentiellement les essais effectués en régime d'échauffement dynamique, il est évident que les enregistrements thermogravimétriques effectués avec maintien en thermostat entrent dans ce cadre. Les courbes, reportées dans les diagrammes de solubilité, se réduisent à des parallèles à l'axe des compositions, car la température reste fixe. Cette représentation, d'un intérêt moindre, permet toutefois de noter les domaines d'équilibre parcourus et les corps susceptibles de se former.

Ces schémas généraux de décomposition montrent l'unité de l'évolution thermique qui existe entre les différents nitrates, et les sels minéraux hydratés. Ils améliorent ainsi les descriptions empiriques présentées dans la littérature et contredisent certaines affirmations et certains modes d'analyse souvent employés. En particulier, des courbes de thermolyse réalisées avec des vitesses d'échauffement différentes ne peuvent pas toujours être comparées du fait du mécanisme différent de l'évolution (en solution ou à l'état solide).

L'utilisation des diagrammes de solubilité permet également d'interpréter chaque pic d'ATD et de caractériser les pics de fusion, de concentration (souvent accompagnée d'hydrolyse), d'ébullition des solutions formées ainsi que les pics dus aux transformations des hydrates à l'état solide ou aux systèmes solide-solution saturée.

Ainsi, les schémas simples que nous venons de présenter dans le cas des nitrates, et la méthode d'étude que nous avons développée, peuvent s'étendre à d'autres sels hydratés à fusion dans leur eau de cristallisation, pour constituer des règles générales pour ce type d'évolution thermique.

RÉFÉRENCES

- 1 C. DUVAL, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, 2^e éd., Elsevier, Amsterdam, 1963.
- 2 W. W. WENDLANDT, *Thermal Methods of Analysis*, New York, Wiley-Interscience, 1964.

- 3 M. HARMELIN ET C. DUVAL, *Mikrochim. Acta*, (1967) 17.
- 4 M. HARMELIN, *La Thermo-analyse*, Presses Universitaires de France, 1968, p. 23.
- 5 M. PROST ET J. ROBIN, *C. R. Acad. Sci.*, 257 (1963) 1097.
- 6 D. WEIGEL, B. IMELIK ET M. PRETTRE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1964) 836.
- 7 C. A. ANGELL, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 1224.
- 8 A. SIEVERTS ET W. PETZOLD, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 212 (1933) 49.
- 9 W. W. WENDLANDT, *Tex. J. Sci.*, 10 (1958) 392.
- 10 A. SIEVERTS ET W. PETZOLD, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 205 (1932) 113.
- 11 A. SIEVERTS ET W. PETZOLD, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 212 (1933) 233.
- 12 E. BECKER, *C. R. Acad. Sci., Sér. C*, 268 (1969) 330.
- 13 A. SIEVERTS ET L. SCHREINER, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 219 (1934) 105.
- 14 D. WEIGEL, B. IMELIK ET P. LAFFITTE, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (1962) 345.
- 15 R. FUNK, *Z. Anorg. Allgem. Chem.*, 20 (1899) 393.
- 16 R. COHEN-ADAD ET C. FERLIN, *C.R. Acad. Sci.*, 258 (1964) 4057; C. FERLIN, Thèse, Lyon, 1965.
- 17 R. COHEN-ADAD, M. T. SAUGIER, B. BOINON, ET M. RIVIERE, *C. R. Acad. Sci., Sér. C*, 268 (1969) 1683; M. T. SAUGIER, Thèse, Lyon, 1969.
- 18 J. C. VOUILLOU, Thèse, Lyon, 1968.