

Le système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ isothermes -25 , -14 , 0 , 30 et 45°C

L. Misane^a, S. El Allali^a, M. Kaddami^b, A. Zrineh^c,
R. Tenu^d, J. Berthet^d, J.J. Counieux^{d,*}

^aEcole Nationale de l'Industrie Minérale-RABAT, Villeurbanne Cedex, France

^bFaculté des Sciences Techniques-SETTAT, Villeurbanne Cedex, France

^cFaculté des Sciences de RABAT, Villeurbanne Cedex, France

^dUniversité Claude Bernard LYON-I, Laboratoire d'Energetique et de, Synthèse, Inorganique ESA CNRS 5079,
43 Bd du 11 Novembre 1918, 69622 Villeurbanne Cedex, France

Received 17 September 1999; accepted 11 February 2000

Abstract

The solid–liquid equilibria of the ternary system $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ were studied by using two synthetic methods: conductimetric measurements and isoplethic thermal analysis. Five isotherms at -25 , -14 , 0 , 30 and 45°C were entirely determined. The solid phases which appear below 0°C are (i) ice, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\alpha$ and variety V of ammonium nitrate at -25°C (ii) ice, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\alpha$ and variety IV of ammonium nitrate at -14°C . Above this latter temperature, two solid phases only present equilibria with the liquid phase: the hexahydrate of magnesium nitrate and the variety IV of ammonium nitrate at 0 and 30°C , the hexahydrate of magnesium nitrate and the variety III of ammonium nitrate at 45°C . By using isoplethic thermal analysis at 30°C , a metastable phase appears in the ternary system : $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\beta$.
© 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Résumé

Les équilibres solide–liquide du système ternaire $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ont été étudiés par conductimétrie et analyse thermique isopléthique. Cinq isothermes à -25 , -14 , 0 , 30 et 45°C ont été entièrement déterminées. Les phases solides qui se manifestent au-dessous de 0°C sont: (i) à -25°C : la glace, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\alpha$ et la variété allotropique V du nitrate d'ammonium. (ii) à -14°C : la glace, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\alpha$ et la variété allotropique IV du nitrate d'ammonium. Aux températures supérieures ou égales à 0°C , deux phases solides seulement présentent des équilibres avec la solution: l'hexahydrate du nitrate de magnésium et selon la température, les variétés III ou IV du nitrate d'ammonium. Des équilibres métastables faisant intervenir $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\beta$ ont également été mis en évidence par analyse thermique isopléthique à 30°C . © 2000 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Experimental thermodynamics; Phase diagram; Water; Ammonium and magnesium nitrates

* Corresponding author. Tel.: +33-472-44-83-28; fax: +33-472-43-12-91.

1. Introduction

Les nitrates forment une famille de composés largement commercialisés en raison de leur préparation simple et à des coûts relativement faibles. Leur grande solubilité dans l'eau les désigne comme matériaux à changements de phases pour le stockage de l'énergie frigorifique à basse température.

Ils sont également utilisés dans de nombreuses réactions et, en particulier, ce sont des précurseurs de céramiques au laboratoire comme dans l'industrie. L'absence d'impuretés gênantes est particulièrement intéressante pour des matériaux exigeant une grande pureté comme les céramiques électroniques.

En amont de la synthèse de ces produits, une étude systématique des diagrammes d'équilibre solide-liquide s'avère souvent indispensable afin de connaître les domaines de cristallisation des différentes espèces susceptibles de se manifester.

Ceci nous a conduit à entreprendre l'étude du système $\text{H}_2\text{O-NH}_4\text{NO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$, dernier ternaire limite inconnu du quaternaire $\text{H}_2\text{O-NH}_4\text{NO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2\text{-Al}(\text{NO}_3)_3$ dont la connaissance peut ouvrir de nouvelles voies d'accès pour l'obtention du spinelle MgAl_2O_4 , utilisé comme céramique U.H.F. à température élevée.

Le ternaire $\text{H}_2\text{O-NH}_4\text{NO}_3\text{-Mg}(\text{NO}_3)_2$, qui n'avait encore jamais été publié, a donc fait l'objet d'une étude systématique entre -25 et 45°C .

2. Analyse bibliographique

Le système binaire $\text{H}_2\text{O-Mg}(\text{NO}_3)_2$ est caractérisé par l'existence de trois hydrates à 9, 6 et 2 molécules d'eau. Le nonhydrate du nitrate de magnésium se décompose avant de fondre alors que l'hexa- et le dihydrate sont deux composés à fusion congruente. Le diagramme des équilibres solide-liquide présente donc quatre transformations invariants isobares, trois de type eutectique et une de type péritectique dont les coordonnées sont regroupées dans le Table 1. De plus une transition est signalée à 70°C pour l'hexahydrate.

Le système $\text{H}_2\text{O-NH}_4\text{NO}_3$ est caractérisé par l'existence de nombreuses variétés allotropiques du nitrate d'ammonium. Le diagramme des équilibres solide-liquide fait donc apparaître une transformation eutectique et trois transformations polymorphiques reportées dans le Table 2.

3. Techniques expérimentales

Les courbes de solubilité ont été déterminées au moyen de deux méthodes synthétiques. La première,

Table 1
Système $\text{H}_2\text{O-Mg}(\text{NO}_3)_2$: invariants isobares de la littérature

T ($^\circ\text{C}$)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (g%)	Nature de l'invariant	Phases solides en équilibre
-31,9	32,0	Eutexie	Glace+ $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
-31,5			
-14,5			
-17,1	36,1	Péritexie	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \alpha$
-18,0			
89,2		Fusion	
	57,8		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \alpha$
89,9		Congruente	
52,7			
54,5	67,4	Eutexie	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \alpha + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
55,6			
129,3		Fusion	
	81,1		$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
130,9		Congruente	
127,7			
	81,9	Eutexie	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$
130,5			

Table 2
Système H₂O-NH₄NO₃: invariants isobares de la littérature

T (°C)	NH ₄ NO ₃ (g%)	Nature de l'invariant	Phases solides en équilibre
-16,67	42,79	Eutexie	Glace+NH ₄ NO ₃ IV
32,2	70,69	Transition	NH ₄ NO ₃ IV+NH ₄ NO ₃ III
84,2	87,00	Transition	NH ₄ NO ₃ III+NH ₄ NO ₃ II
125,2	96,0	Transition	NH ₄ NO ₃ II+NH ₄ NO ₃ I
169,0	100,00	Fusion	NH ₄ NO ₃ I

basée sur des mesures de conductimétrie, consiste en pratique à ajouter progressivement des petites quantités d'eau à un mélange de solution saturée et de cristaux. Après chaque addition d'eau, on mesure la conductivité de la solution à l'équilibre. La courbe exprimant la conductivité de la solution en fonction du volume d'eau ajouté présente un point anguleux à chaque changement de phase et les solutions correspondant à des équilibres invariants sont distinguées par des paliers.

La seconde, l'analyse thermique isopléthique, consiste à exploiter les effets thermiques associés aux transformations tout en maintenant le système à une température pratiquement constante. En effet, l'évolution de la température du système dépend des enthalpies de dissolution et de dilution des phases qui apparaissent ou disparaissent. A chaque domaine d'équilibre correspond ainsi une loi propre de variation. La composition globale d'un mélange, placé dans

une enceinte thermostatée, est modifiée progressivement par addition continue et régulière d'un solvant pur à l'aide d'une burette pilotée par un micro-ordinateur. La valeur de la température est stockée à intervalles de temps réguliers dans la mémoire centrale de l'ordinateur tandis que la courbe température-volume de solvant ajouté s'affiche sur l'écran. Le traitement des données est effectué lorsque le volume total de solvant imposé est atteint.

Les dispositifs expérimentaux ont déjà été décrits dans des publications antérieures [1–4].

L'identification des différentes phases solides a été conduite soit par la diffraction des rayons X, soit par la méthode des ensembles de Chrétien [5].

Les sels de départ, le nitrate d'ammonium anhydre et l'hexahydrate du nitrate de magnésium, ont été systématiquement contrôlés par dosage des ions magnésium avec l'EDTA et des ions nitrates au moyen d'une électrode sélective.

Table 3
Système H₂O-NH₄NO₃-Mg(NO₃)₂: isotherme -25°C

Mg(NO ₃) ₂ (g%)	NH ₄ NO ₃ (g%)	Nature des phénomènes	Phases solides en équilibre
30,23	1,93	Liquidus	Glace
26,76	7,04	//	//
25,38	9,09	//	//
23,70	12,13	//	//
21,12	15,54	//	//
29,41	16,30	//	NH ₄ NO ₃ V
27,35	15,15	//	//
24,62	13,50	//	//
21,70	12,60	//	//
32,00	11,42	Liquide J ₁ ^a	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ Oα+NH ₄ NO ₃ V
32,47	8,54	Liquidus	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ Oα
34,00	4,46	//	//
35,29	2,26	Liquide I ₁ ^a	Mg(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O+Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ Oα
35,02	0,92	Liquidus	Mg(NO ₃) ₂ ·9H ₂ O
34,78	0,00	//	//

^a Valeur obtenue par extrapolation des courbes de liquidus.

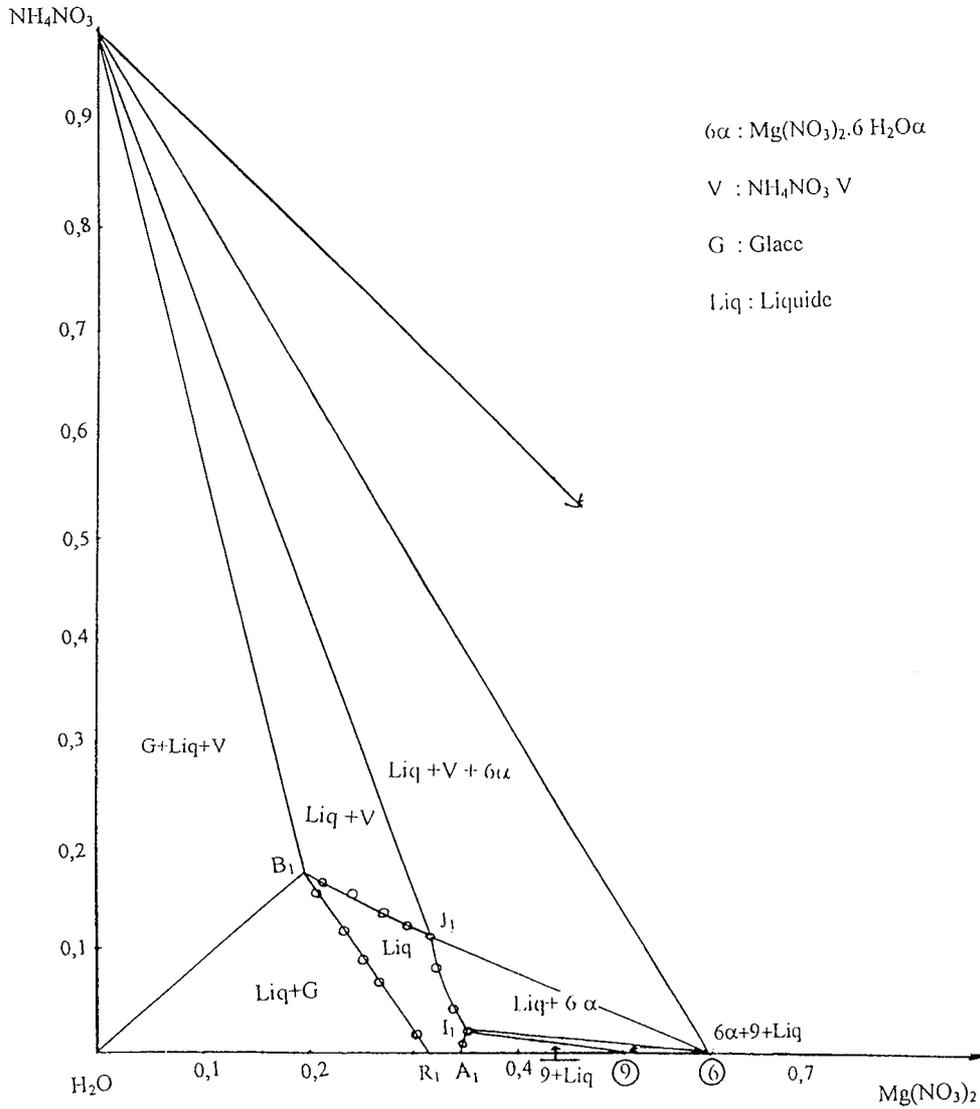


Fig. 1. Système H₂O-NH₄NO₃-Mg(NO₃)₂: isotherme -25°C.

Table 4
Système H₂O-NH₄NO₃-Mg(NO₃)₂: isotherme -25°C^a

Mélange	Fraction massique		Liquidus	Fraction massique	
	Mg(NO ₃) ₂	NH ₄ NO ₃		Mg(NO ₃) ₂	NH ₄ NO ₃
M ₁	0,350	0,091	L ₁	0,323	0,101
M ₂	0,360	0,035	L ₂	0,345	0,0372

^a Méthode des ensembles.

Table 5
Système H₂O-NH₄NO₃-Mg(NO₃)₂: isotherme -14°C

Mg(NO ₃) ₂ (g%)	NH ₄ NO ₃ (g%)	Nature des phénomènes	Phases solides en équilibre
20,50	0,00	Liquidus	Glace
19,60	2,45	//	//
17,04	6,81	//	//
16,00	8,62	//	//
15,30	10,20	//	//
10,58	18,23	//	//
5,91	25,14	//	//
0,00	34,00	//	//
36,41	0,00	//	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O _a
35,71	4,46	//	//
34,00	8,48	//	//
32,50	14,63	Liquide I ₂ ^a	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O _α +NH ₄ NO ₃ IV
29,71	16,06	Liquidus	NH ₄ NO ₃ IV
26,90	17,93	//	//
21,30	21,30	//	//
15,69	27,02	//	//
8,15	34,66	//	//
4,08	38,80	//	//
0,00	43,89	//	//

^a Valeur obtenue par extrapolation des courbes de liquidus.

4. Resultats experimentaux

Cinq isothermes du système ternaire ont été étudiées en totalité. Pour décrire les différentes isothermes, nous avons utilisé une représentation classique où le repère est un triangle rectangle isocèle. Le sommet de l'angle droit correspond à l'eau pure et les compositions en sels sont exprimées en pourcentages massiques.

4.1. Isotherme -25°C

Les phases solides qui présentent des équilibres stables avec le liquide sont: la glace, le nonahydrate du nitrate de magnésium, l'hexahydrate du nitrate de magnésium α et la variété V du nitrate d'ammonium. Leurs branches de liquidus respectives sont R₁B₁, A₁I₁, I₁J₁ et J₁B₁, (Table 3, Fig. 1).

Les compositions des solutions invariantes I₁ et J₁ ont été déterminées par extrapolation des courbes de liquidus correspondantes.

Afin de contrôler la phase en équilibre avec la branche de liquidus I₁J₁, deux mélanges M₁ et M₂ (Table 4) ont été maintenus à -25°C sous faible

agitation pendant une semaine. Les analyses chimiques ont montré que les droites ensemble-solution saturée convergent bien vers le point représentatif de l'hexahydrate du nitrate de magnésium qui cristallise sous la forme de fines plaquettes blanches.

4.2. Isotherme -14°C

A cette température, l'isotherme se compose de deux courbes de liquidus distinctes: celle de la glace (RS) et une autre (A₂B₂) comportant deux branches. La courbe A₂I₂ correspond à l'hexahydrate du nitrate de magnésium α et la courbe I₂B₂ à la variété IV du nitrate d'ammonium. Les coordonnées de l'invariant I₂ ont été obtenues par extrapolation graphique (Table 5, Fig. 2).

4.3. Isothermes 0 et 30°C

Deux phases solides se manifestent à ces deux températures: l'hexahydrate du nitrate de magnésium α et la variété IV du nitrate d'ammonium. Les branches de solubilité correspondantes se coupent

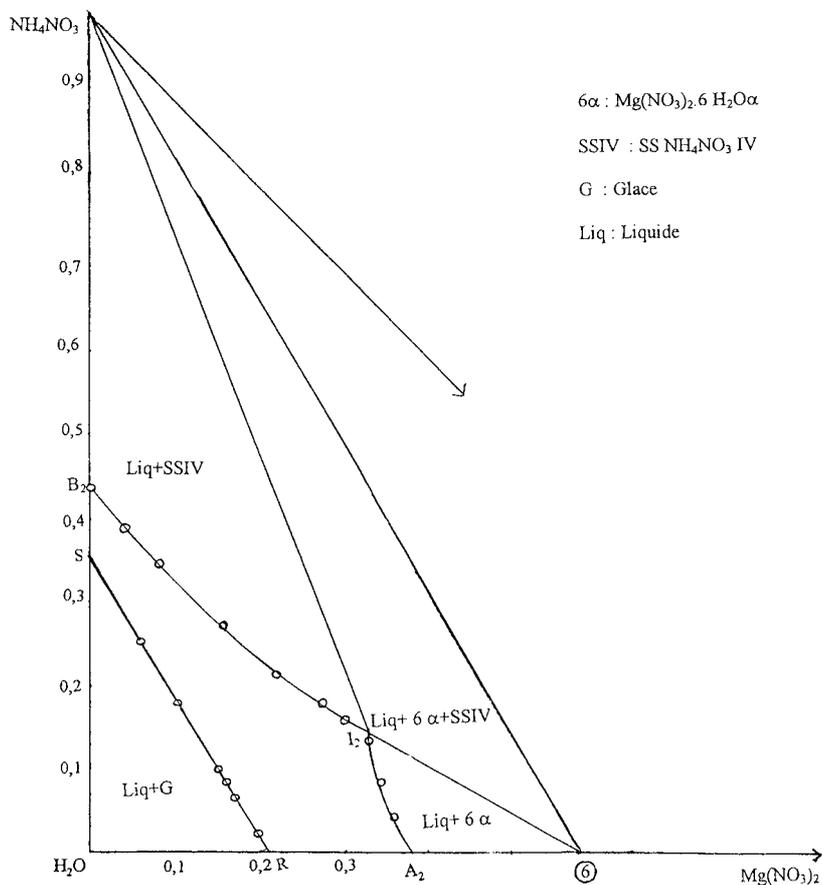


Fig. 2. Système $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: isotherme -14°C .

Table 6
Système $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: isotherme 0°C

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (g%)	NH_4NO_3 (g%)	Nature des phénomènes	Phases solides en équilibre
38,62	0,00	Liquidus	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\alpha$
37,34	04,39	//	//
36,38	08,56	//	//
34,48	13,00	//	//
33,24	16,00	//	//
32,20	18,78	//	//
32,08	21,80	Liquide I_3^a	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\alpha + \text{NH}_4\text{NO}_3\text{IV}$
28,91	23,13	Liquidus	$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{IV}$
27,00	24,73	//	//
22,02	28,63	//	//
19,30	30,76	//	//
16,52	33,05	//	//
15,00	35,25	//	//
12,40	38,01	//	//
4,31	47,49	//	//
0,00	54,00	//	//

^a Valeur obtenue par extrapolation des courbes de liquidus.

Table 7
Système H₂O-NH₄NO₃-Mg(NO₃)₂: isotherme 30°C (analyse conductimétrique)

Mg(NO ₃) ₂ (g%)	NH ₄ NO ₃ (g%)	Nature des phénomènes	Phases solides en équilibre
43,10	0,00	Liquidus	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ Oα
40,90	5,90	//	//
40,14	8,66	//	//
38,50	11,50	//	//
36,24	17,20	//	//
35,36	20,80	//	//
33,00	29,36	//	//
32,46	32,70	Liquide I ₄	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ Oα+NH ₄ NO ₃ IV
26,20	37,10	Liquidus	NH ₄ NO ₃ IV
22,84	41,13	//	//
16,90	46,60	//	//
12,70	50,80	//	//
4,40	61,90	//	//
0,00	69,00	//	//

aux points I₃ et I₄, invariants isothermes isobares du système (Tables 6 and 7, Fig. 3).

L'analyse thermique isopléthique, appliquée à plusieurs mélanges de l'isotherme 30°C (Table 8), a permis de mettre en évidence une branche de solubilité métastable relative à l'hexahydrate du nitrate de magnésium β. Les changements de phases observés con-

duisent à une détermination relativement précise des coordonnées de l'invariant métastable.

4.4. Isotherme 45°C

Cette isotherme ne diffère des précédentes que par la branche relative au nitrate d'ammonium dont la

Table 8
Système H₂O-NH₄NO₃-Mg(NO₃)₂: isotherme 30°C (analyse thermique isopléthique)^a

Mélange		Changements de phases		Nature des phénomènes
Mg(NO ₃) ₂ (g%)	NH ₄ NO ₃ (g%)	Mg(NO ₃) ₂ (g%)	NH ₄ NO ₃ (g%)	
33,98	30,03	33,48	29,59	MN6β+liq/liq
33,61	30,61	33,12	30,17	MN6β +liq/liq
		31,92	32,30	MN6α+ANIV+liq/MN6α+liq
32,22	32,60			
		31,68	32,06	MN6α+liq/liq
36,52	24,01	34,90	22,95	MN6β+liq/liq
36,00	25,03	34,63	24,07	MN6β+liq/liq
36,94	23,52	35,20	22,41	MN6β+liq/liq
		30,76	33,80	ANIV+MN6α+liq/ANIV+liq
30,95	34,01			
		30,52	33,54	ANIV+liq/liq
32,02	34,01	31,05	32,98	ANIV+liq/liq
		32,37	31,61	ANIV+MN6α+liq/MN6α+liq
32,98	32,21			
		31,83	31,08	ANIV+liq/liq
		32,80	30, 86	MN6α+ANIV+liq/MN6α+liq
33,53	31,56			
		32,03	30,15	MN6α+liq/liq

^a (MN6α=Mg(NO₃)₂·6H₂Oα; MN6β=Mg(NO₃)₂·6H₂Oβ métastable; AN=NH₄NO₃).

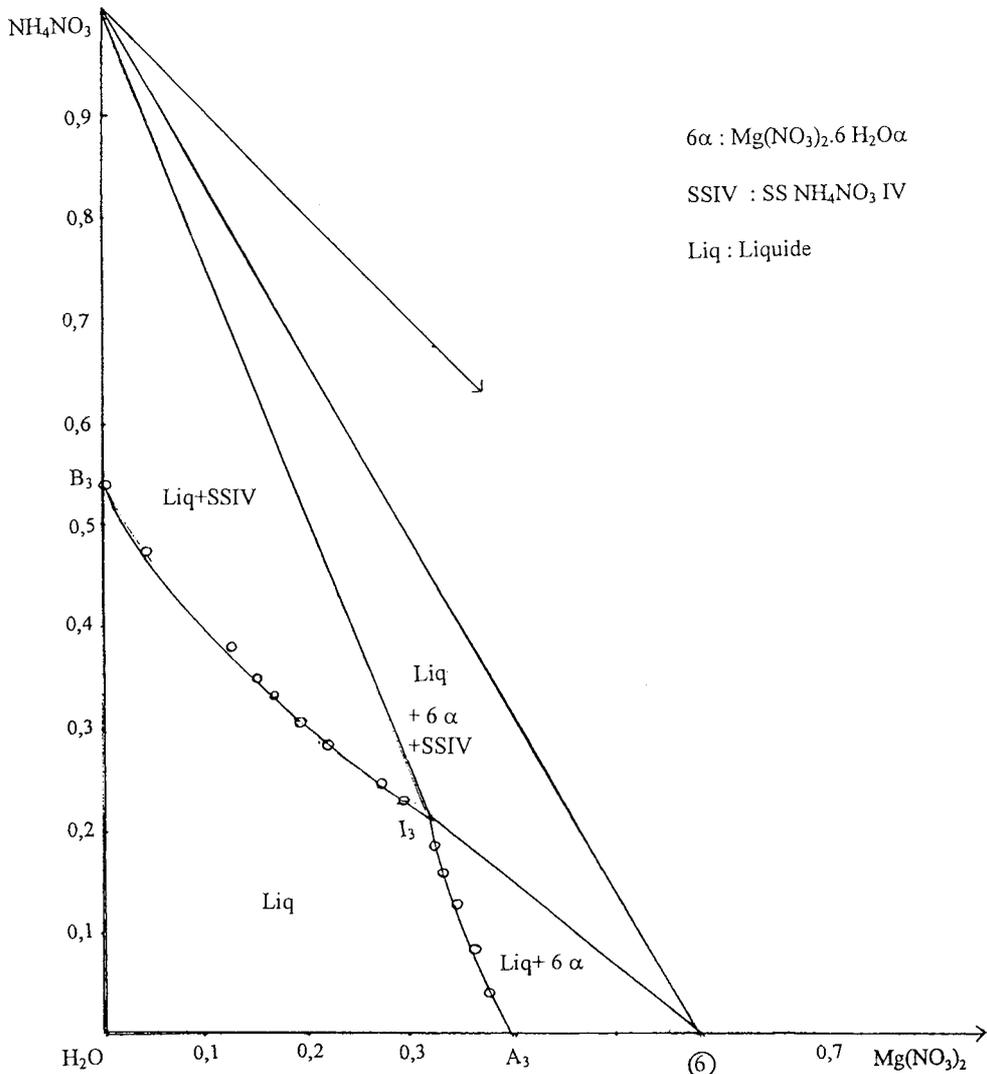


Fig. 3. Système $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: isotherme 0°C .

variété allotropique est l'espèce III à cette température. Les deux branches de solubilité se coupent en I_5 , déterminé par extrapolation (Table 9, Fig. 4).

5. Conclusions

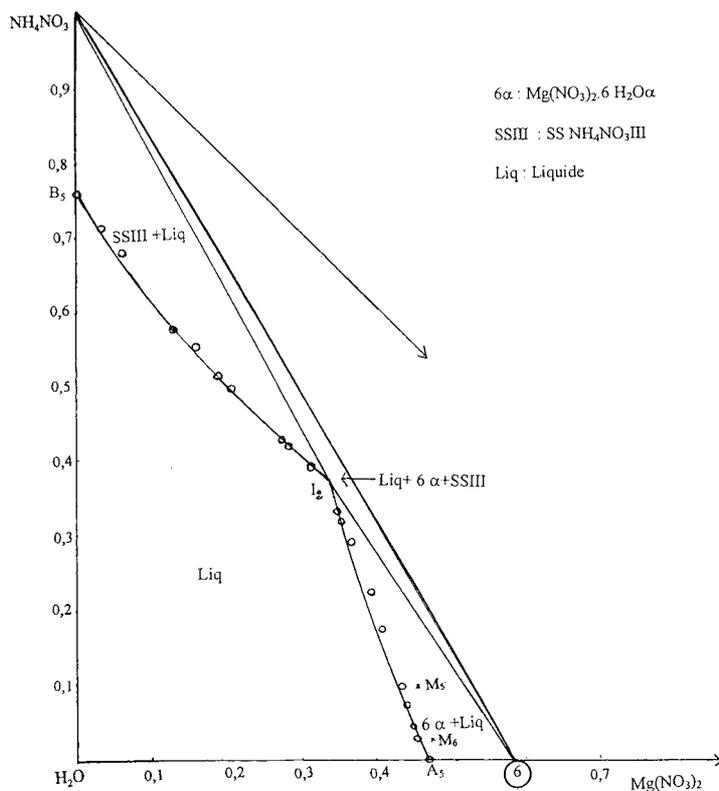
Les équilibres solide-liquide du système ternaire eau-nitrate de magnésium-nitrate d'ammonium ont été étudiés systématiquement par analyse conducti-

métrique et analyse thermique isopléthique. Cinq isothermes à -25 , -14 et 0 , 30 et 45°C ont été établies en totalité. Six domaines de cristallisation ont été déterminés dans cet intervalle de température: la glace, les hydrates du nitrate de magnésium à 9 et 6 molécules d'eau et les variétés III, IV et V du nitrate d'ammonium. L'analyse thermique isopléthique a permis de mettre en évidence à 30°C une phase métastable: l'hexahydrate du nitrate de magnésium β .

Table 9

Système $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: isotherme 45°C

$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (g%)	NH_4NO_3 (g%)	Nature des phénomènes	Phases solides en équilibre
46,30	0,00	Liquidus	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\alpha$
44,64	3,120	//	//
43,94	4,48	//	//
43,37	7,76	//	//
42,85	10,13	//	//
40,12	17,70	//	//
38,63	22,71	//	//
36,12	29,46	//	//
34,76	32,00	//	//
34,50	33,50	//	//
33,17	36,50	//	//
32,68	38,50	Liquide I_5	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}\alpha + \text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$
30,86	39,41	Liquidus	$\text{NH}_4\text{NO}_3\text{III}$
27,52	42,30	//	//
26,80	42,80	//	//
20,00	49,83	//	//
18,80	51,71	//	//
15,64	55,40	//	//
12,83	58,31	//	//
3,33	71,40	//	//
0,00	76,21	//	//

Fig. 4. Système $\text{H}_2\text{O}-\text{NH}_4\text{NO}_3-\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$: isotherme 45°C .

References

- [1] R. Tenu, J.J. Counioux, *Bull. Soc. Chim.* 5–6 (1979) 155.
- [2] J. Berthet, R. Tenu, J.J. Counioux, *Thermochim. Acta* 68 (1983) 145.
- [3] J. Berthet, J.J. Counioux, Brevet F 13402 (1993).
- [4] J. Berthet, J.J. Counioux, XXème Jeep Bordeaux (1994).
- [5] A. Chretien, *Ann. Chem.* 12 (1929) 26.