

SUR LA STABILITÉ THERMIQUE DES ÉTALONS ANALYTIQUES. III*

par

CLÉMENT DUVAL.

avec la collaboration technique de Mlles COLETTE WADIER et YVETTE SERVIGNE

*Laboratoire de Recherches micro-analytiques, Paris (France)***

Dans cette troisième série, nous présentons une étude relative aux 12 corps suivants: permanganate de potassium, sulfate de cérium(IV), iodure de potassium, iodate de potassium, bromate de potassium, oxalate de sodium, pyrophosphate de sodium, sulfate d'aluminium, molybdate d'ammonium, citrate de sodium, acide *d*-tartrique et peroxyde de sodium. Ces substances ont été chauffées sur la thermobalance à enregistrement photographique à la vitesse de 300° par heure et avec des poids de substance de l'ordre de 200 mg.

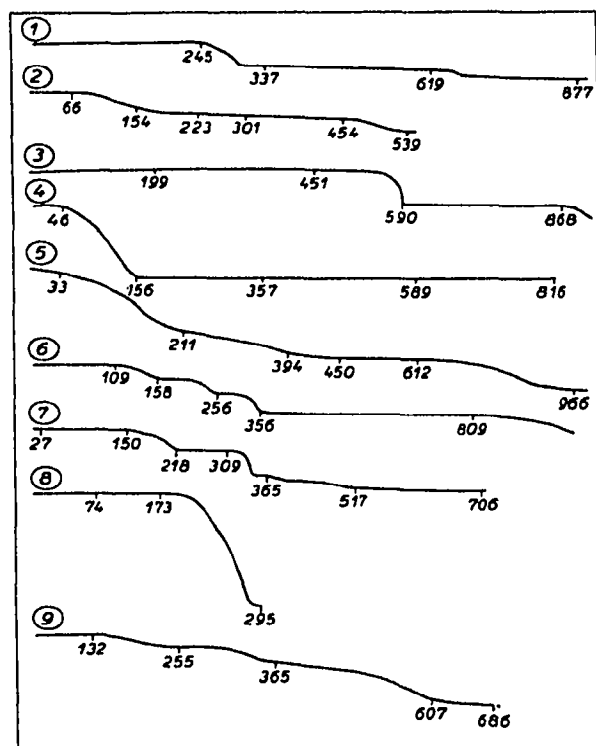
Permanganate de potassium

Ce sel cristallise anhydre et ne retient pas d'eau de mouillage. Sa courbe de thermolyse (Fig. 1) indique qu'il est stable jusqu'à 245°; elle part toujours horizontalement; ce n'est que vers 110° que l'on observe un léger gain de poids. La perte d'oxygène est assez brutale et se manifeste entre 245° et 295°. Alors commence un palier lentement décroissant jusque vers 630°. Entre 245° et 300°, il y a une perte d'environ 1 atome d'oxygène par molécule et la perte globale jusqu'à 700° s'élève à 3 atomes d'oxygène pour 2 molécules de permanganate. Le produit final noir après 700° est assurément un mélange d'oxydes de manganèse et de potassium.

Nous avons observé avec le prisme de sel gemme une bande très forte pour 897 cm^{-1} et une bande faible pour 838 cm^{-1} .

Sulfate de cérium (IV)

Le produit commercial que nous avons eu en mains n'est pas défini mais se comporte comme un mélange de tétrahydrate et de sel anhydre, contenant en moyenne 3.1 H_2O au lieu de 4. Un tel mélange ne conserve son poids que jusqu'à 47°. Il se déshydrate jusqu'à 190-197° (Fig. 2). Le produit anhydre n'est pas stable pendant longtemps et dès 300°, il perd lentement de l'anhydride

* Pour le deuxième mémoire de cette série, voir *Anal. Chim. Acta*, 13 (1955) 427.

** Adresse: 11, rue Pierre Curie, Paris 5e.

sulfurique ce qui conduit au produit basique blanc jaunâtre $4\text{SO}_3 \cdot 3\text{CeO}_2$. On ne peut donc pas utiliser ce sel directement pour faire une liqueur titrée d'autant plus qu'il est susceptible de renfermer d'autres métaux des terres cériques.

Le spectre infrarouge montre naturellement la bande forte relative à l'ion SO_4^{2-} pour 1100 cm^{-1} et 3 bandes plus faibles pour 984 , 1002 et 1146 cm^{-1} .

Iodure de potassium

Ce sel est anhydre et conserve un poids constant jusqu'à 715° . Comme on indique son point de fusion à 773° , il est donc déjà légèrement dissocié en fondant. Il est naturellement transparent dans la région du sel gemme.

Iodate de potassium

Ce sel ne perd pas de poids lorsqu'on le chauffe jusqu'à 500° à $150'$ /heure ou à $300'$ /heure. Les enregistrements (non reproduits ici) sont des lignes horizontales. Ce sel peut donc être pesé tel quel à la sortie du flacon. Pour l'identification, nous avons préparé les spectres avec un prisme à bromure de césium qui nous a donné une bande faible à 515 et une deuxième assez forte à 374 cm^{-1} et, d'autre part, avec un prisme de sel gemme, nous avons obtenu des bandes à 800 (f), 755 (F) et 738 (FF). Le spectre de la région du bromure de césium a été difficile à préparer et il se montre beaucoup moins net que ceux des chlorates et bromates correspondants.

Bromate de potassium

Ce corps ne change pas de poids jusqu'à 366° où commence nettement sa décomposition. Il peut également se peser directement en le sortant du flacon. Il nous a fourni avec le prisme de bromure de césium, 2 bandes très fortes à 129 et 358 cm^{-1} , avec le prisme de sel gemme, nous avons mesuré deux bandes fortes, l'une à 791 et l'autre à 775 cm^{-1} .

Oxalate de sodium

Ce sel est anhydre et ne retient pas d'eau. Son poids ne change pas jusqu'à 451° . La décomposition s'amorce très lentement et se montre peu sensible jusqu'à 500° ; elle s'accélère entre 570 et 590° et s'achève brusquement (Fig. 3) pour faire place au carbonate de sodium éventuellement souillé de charbon provenant, à ces températures, de la dissociation de l'oxyde de carbone. La réaction



est vérifiée sur le papier photographique avec une précision de $1/75$. Le carbonate reste ensuite stable jusqu'à 840° et se dissocie comme nous l'avons dit dans le premier mémoire de cette série.

Le spectre infrarouge de l'oxalate neutre a été préparé avec un prisme de bromure de potassium et un prisme de sel gemme. À côté des deux bandes très fortes 1268 et 1587 cm^{-1} communes à tous les oxalates, nous trouvons deux bandes beaucoup plus faibles à 664 et 762 et une bande très faible à 717 cm^{-1} également commune à la plupart des oxalates simples.

Pyrophosphate de sodium

Le sel commercial contient 10 molécules d'eau (9,96 par le calcul) et sa courbe de thermolyse représentée Fig. 4 indique que ce décahydrate n'est stable que jusqu'à 46° . La déshydratation se poursuit jusqu'à 156° ; alors commence le palier horizontal du produit anhydre qui se montre sans changement de poids jusqu'à 826° , limite de notre expérience. En vue de l'établissement d'une liqueur titrée, nous croyons donc préférable de peser le produit anhydre.

Nous avons préparé le spectre infrarouge à plusieurs reprises mais nous n'avons pas pu l'interpréter. Nous relevons avec le prisme de sel gemme, la présence des bandes suivantes: 867 (aF), 918 (F), 995 (F), 1020 (F), 1085 (FF), 1105 (f).

Sulfate d'aluminium

On a donné les températures les plus diverses pour le début de décomposition de ce sel, 200° , 250° , 316° , 450° , etc. Le corps qui nous a servi de point de départ contenait à peu près 16 molécules d'eau. On voit la marche de sa dissociation courbe 5 pour un chauffage de 300° /heure. Le résultat pratique est que pour obtenir une liqueur titrée rigoureuse, il faut maintenir entre 450° et 612° le produit commercial; après quoi, il perd de l'anhydride sulfurique et à 996° , la dissociation est presque terminée.

Le spectre infrarouge tracé entre 6 et 15μ nous a fourni un nombre de bandes supérieur à celui que l'on peut attendre de cette région, ce qui prouve que l'on a affaire à un complexe, soit 884 (aF), 918 (f), 987 (F), 1075 (FF), 1100 (f).

Paramolybdate d'ammonium

Nous avons utilisé un produit Merck pour analyse de formule $7 \text{ MoO}_3 \cdot 3(\text{NH}_4)_2\text{O} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ce sel est stable; il n'indique aucune perte de poids jusqu'à 109° . Au-delà, comme l'a montré T. DUPUIS (Thèse, Paris, 1954), le sel donne successivement $5\text{MoO}_3 \cdot 2(\text{NH}_4)_2\text{O}$ (de 158 à 208°), puis $4\text{MoO}_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{O}$ (de 256 à 304°); ensuite, nous obtenons le palier de l'anhydride molybdique de 393° à 751° , après quoi, ce corps se sublime rapidement. La courbe (Fig. 6) nous donne donc la possibilité de faire deux liqueurs titrées au départ de ce sel commercial, soit sous forme de molybdate soit sous forme d'anhydride molybdique.

Le sel de départ est caractérisé par les 5 bandes suivantes: 663 (TF), 836 (aF), 877 (TF), 913 (f), 1420 (F)

Citrate de sodium

Le corps pour analyse de formule $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 5\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ reste stable jusqu'à 145° , après quoi, il perd de l'eau et le palier apparu entre 218° et 309° correspond approximativement à un dihydrate (Fig. 7). Il est impossible d'obtenir le sel anhydre sans décomposition et au-delà de 517° , nous obtenons du carbonate de sodium mélangé de charbon. On peut donc préparer des liqueurs titrées avec ce sel simplement séché à l'air au-dessous de 145° .

Son spectre infrarouge accuse les bandes suivantes: 814 (aF), 895 (aF), 906 (f), 941 (f), 950 (f), 1055 (aF, commune à l'acide citrique), 1075 (aF, commune à l'acide citrique) et 1153 (F) cm^{-1} .

Acide d-tartrique

Chauffé progressivement, il n'accuse pas de variation de poids jusqu'à son point de fusion 170° . La destruction commence insensiblement vers 173° et s'accroît brusquement vers 214° (Fig. 8). On peut donc peser cet acide après l'avoir séché pendant quelques instants à l'état solide.

Le spectre infrarouge dans la région du sel gemme présente les bandes fortes suivantes: 829, 872, 937, 991, 1085, 1128, 1188, 1222 et 1252 cm^{-1} . Les cinq dernières bandes mentionnées sont caractéristiques. Nous les avons déjà interprétées avec J. LECOMTE.

Peroxyde de sodium

Il est impossible d'obtenir des enregistrements reproductibles, tout au moins dans leur partie initiale avec ce corps attendu qu'il capte au cours du chauffage une certaine quantité de gaz carbonique et une quantité non négligeable de vapeur d'eau dont une partie contribue assurément à sa décomposition. Toutefois, on peut dire que d'une manière générale, ce peroxyde commence par gagner du poids au moins jusqu'à 146° ; après quoi, entre cette température et 320° en moyenne, il présente un palier horizontal satisfaisant au corps Na_2O_2 éventuellement souillé d'un peu de carbonate de sodium (Fig. 9). Si l'on continue de chauffer, on observe la perte d'oxygène et vers 600° en moyenne, la dissociation se trouve terminée; on arrive à l'oxyde Na_2O (toujours plus ou moins carbonaté). Bien entendu, les oxydes que l'on chauffe en mélange avec l'oxylythe altèrent considérablement la courbe de thermolyse précédente qui résulte d'une moyenne de 4 essais. On peut alors renseigner l'utilisateur sur la valeur du produit qu'il a en mains (réduit en poudre) et pour obtenir un poids déterminé en matière active, il est préférable de s'adresser à un peroxyde ayant été chauffé un quart d'heure vers 250° . Si donc ce corps a été ajouté à la liste ce n'est pas en vue d'en faire une liqueur titrée mais à cause des usages en analyse lorsqu'on doit en prendre un poids déterminé pour faciliter la mise en solution d'un oxyde réfractaire.

Le peroxyde de sodium n'offre pas de spectre dans la région $6-15 \mu$; les faibles bandes relevées à 868, 881 et 900 cm^{-1} et pas toujours présentes sont dues au carbonate de sodium.

RÉSUMÉ

Dans cette troisième étude de 12 substances utilisées à des titres divers, après pesée, en chimie analytique, nous avons insisté sur le comportement thermique, fourni la température maximum pour le séchage et donné le spectre infrarouge en vue de l'identification rapide des corps et de leurs impuretés éventuelles.

SUMMARY

In this third study of 12 substances used after weighing, in various instances in analytical chemistry, we have laid emphasis on the thermal behaviour and have determined the maximum temperature for drying and the infrared spectrum with regard to the rapid identification of these substances and their possible impurities.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser dritten Untersuchung von 12 Substanzen welche, nach Wägung, verschiedentlich in der analytischen Chemie angewendet werden, wurde der Nachdruck auf das Verhalten beim Erwärmen gelegt; die maximale Trocknungstemperatur und das Infrarotspektrum wurden ermittelt, um eine rasche Identifizierung der Körper und ihrer etwaigen Verunreinigungen zu ermöglichen.

Reçu le 25 février 1956