

## SUR LA STABILITÉ THERMIQUE DES ÉTALONS ANALYTIQUES VII\*

CLÉMENT DUVAL

avec la collaboration technique de

COLETTE WADIER ET YVETTE SERVIGNE

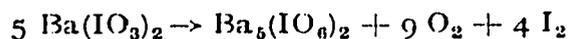
*Laboratoire de Recherches micro-analytiques, Paris (France)\*\**

Dans cette septième série, nous présentons une étude relative aux 12 corps suivants: iodate de baryum, saccharose, tartrate de sodium, oxalate neutre de potassium, acétate de cuivre, chlorure de cadmium, sulfate d'ammonium, nitrate ferrique, persulfate d'ammonium, carbonate de thallium, acétate d'uranyle, carbonate de potassium.

Toutes ces substances ont été chauffées sur l'une des thermobalances à enregistrement photographique, avec montée linéaire à raison de 300° par heure et avec des poids de substance de l'ordre de 200 mg. Les spectres infrarouges ont été réalisés sur poudre, avec de la vaseline comme agglomérant, entre 6 et 15  $\mu$ , sur le spectromètre Perkin-Elmer 12C avec optique de chlorure de sodium.

### *Iodate de baryum*

Ce corps, cristallisé avec une molécule d'eau, a été préconisé comme étalon pour le dosage par la méthode de Karl Fischer. La courbe représentative de la thermolyse (Fig. 1) avait déjà été tracée<sup>1</sup> mais les vitesses d'échauffement n'étant pas les mêmes, nous observons aux hautes températures une divergence que nous voulons préciser. La déshydratation commence à 43°; elle est à peine sensible à 60°, s'accroît vers 79°, puis on observe un changement de courbure lorsque les trois quarts de l'eau de cristallisation ont disparu. La perte du reste de l'eau s'effectue beaucoup plus paresseusement et n'est vraiment terminée qu'à 320°. De 320° à 476° se présente le palier horizontal relatif à l'iodate anhydre, puis la réaction de Rammelsberg se manifeste:



avec violence, notamment à 610°, pour s'achever à 666°; alors commence le palier du paraperiodate de baryum qui est stable au moins jusqu'à 960°, limite de notre expérience.

Le spectre infrarouge présente les bandes suivantes: 728 (F), 784 (épaulement), 801 (f), 811 (aF)  $\text{cm}^{-1}$ .

### *Saccharose*

Nous avons chauffé ce corps à plusieurs reprises en nous servant de produits commerciaux divers (sucre de canne, sucre de betterave, en morceaux, cristallisé,

\* Pour le sixième mémoire de cette série, voir *Anal. Chim. Acta*, 20 (1959) 20.

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

en poudre, sucre d'érable, etc.). Les courbes tracées sont toutes identiques et ressemblent beaucoup à celle de l'amidon, du coton hydrophile, du papier, etc.

En ce qui concerne le saccharose (Fig. 2), on observe un poids constant jusqu'à 231°, le produit ayant déjà brunî à cette température, puis le dégagement gazeux, la combustion commencent, se montrent en pleine activité à 327° et les réactions s'achèvent vers 619°, le creuset étant sensiblement vide. A 900°, il ne reste qu'une minime particule d'une substance minérale (chaux?) et de charbon non brûlé.

Le spectre infrarouge présente un assez grand nombre de bandes: 849 (F), 865 (F), 907 (TF), 919 (épaulement), 939 (F), 988 (TF), 1000 (aF), 1039 (f), 1050 (f), 1069 (f), 1104 (f), 1121 (f), 1158 (f), 1204 (f), 1233 (aF), 1273 (aF), 1318 (aF), 1347 (aF) cm<sup>-1</sup>.

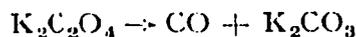
#### *Tartrate neutre de sodium*

Le tartrate de sodium actif renferme au départ deux molécules d'eau qu'il conserve jusqu'à 57°. Il fond alors dans son eau de cristallisation, puis cette eau est évacuée progressivement jusqu'à 154° avec changement de direction quand une molécule d'eau a disparu. Le sel anhydre est stable jusqu'à 255°; alors commence une perte brutale d'oxyde de carbone, d'eau de constitution; vers 309° on a un mélange de charbon et de carbonate de sodium. Ce charbon brûle progressivement jusqu'à 700° environ. Le carbonate de sodium résiduel commence à son tour à se dissocier vers 875° (au lieu de 840° lorsque ce corps est chauffé seul à la même vitesse) (Fig. 3).

Dans son spectre infrarouge nous relevons les bandes suivantes: 770 (large), 804 (aF), 849 (aF), 885 (F), 919 (TF), 990 (TF), 1064 (F), 1110 (F), 1203 (aF), 1239 (aF), 1273 (aF), 1337 (f), 1408 (f), 1603 (TF) cm<sup>-1</sup>.

#### *Oxalate neutre de potassium*

Ce sel contient exactement une molécule d'eau de cristallisation qu'il n'abandonne qu'au-dessus de 100° et jusqu'à 168°. Alors s'étend le palier horizontal de l'oxalate anhydre K<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, jusqu'à 500°. La dissociation se produit alors libérant une molécule d'oxyde de carbone suivant:



Ce carbonate de potassium fournit un palier horizontal jusqu'à 914° au moins (Fig. 4).

Dans la région du sel gemme nous relevons les bandes suivantes: 772 (TF), 1308 (F), 1587 (TF) cm<sup>-1</sup>.

#### *Acétate de cuivre*

Ce sel cristallise avec une molécule d'eau qu'il commence à perdre à 107°. La déshydratation se produit ensuite progressivement jusqu'à 167°. Là, le sel anhydre n'est pas stable; il commence tout de suite à perdre de l'oxyde de carbone, puis une explosion se manifeste vers 270° et donne naissance à un mélange de cuivre et d'oxyde cuivreux qui se réoxyde progressivement à partir de 296°. On arrive à l'oxyde cuivrique CuO, noir, dont le poids se maintient constant au-dessus de 510° (Fig. 5).

Son spectre infrarouge présente trois bandes: 1031 (aF), 1050 (aF), 1600 (TF) cm<sup>-1</sup>.

*Chlorure de cadmium*

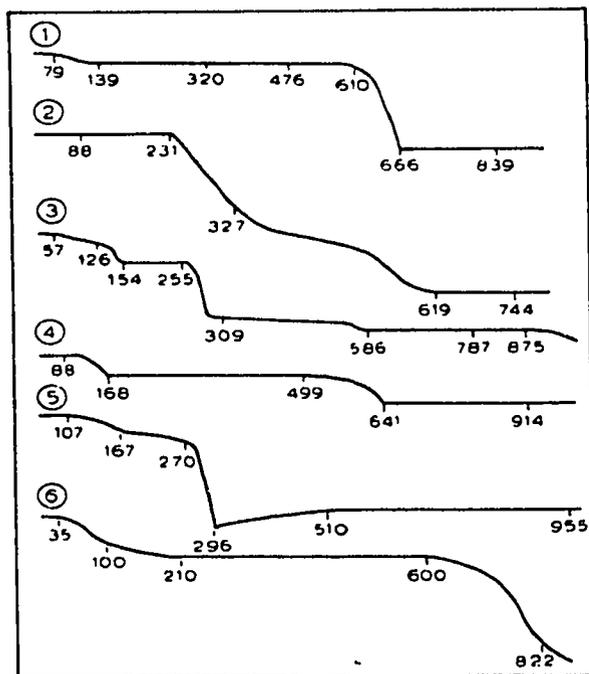
Le chlorure de cadmium  $\text{CdCl}_2 \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}$ , n'est pas stable sous cet état d'hydratation; dès  $35^\circ$  il perd progressivement cette eau jusqu'à  $210^\circ$ . Vient alors le palier du chlorure anhydre qui s'étend jusqu'à  $600^\circ$ . Alors commence la dissociation avec oxydation, donnant naissance à l'oxyde  $\text{CdO}$  qui se sublime à son tour et vers  $1012^\circ$  le creuset est vide (Fig. 6).

Le chlorure de cadmium est transparent dans la région spectrale étudiée.

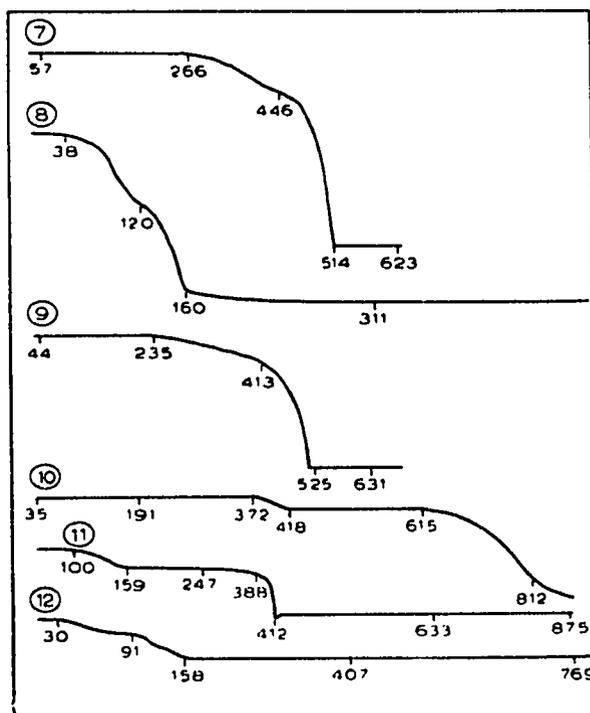
*Sulfate d'ammonium*

Lorsque ce sel est tout seul, il commence à se sublimer et à se détruire à  $266^\circ$ . Il n'en est pas de même, comme nous le savons (voir le VIème mémoire de cette série), lorsque ce sulfate provient de la dissociation du sel de Mohr ou de l'alun ferrique. La dissociation se fait en deux temps: de  $266^\circ$  à  $446^\circ$  environ, départ d'ammoniac, puis de  $446^\circ$  à  $514^\circ$ , départ explosif d'anhydride sulfurique ou de ses produits de dissociation. Le creuset est complètement vidé à  $514^\circ$  (Fig. 7).

Le spectre infrarouge, dans la région étudiée, présente les bandes suivantes:  $1050$  (F),  $1099$  (épaulement),  $1387$  (F) (confondue avec une bande de la vaseline).



Figs. 1-6.



Figs. 7-12.

*Nitrate ferrique*

Il est à peu près impossible de faire directement une liqueur titrée avec ce sel car il perd son eau de cristallisation dès  $38^\circ$ . A  $120^\circ$  il commence à se dissocier en perdant les vapeurs rutilantes et la réaction est même explosive vers  $144^\circ$ . Elle se ralentit

ensuite vers  $160^{\circ}$  et les dernières traces d'oxydes de l'azote étant enlevées progressivement, on arrive à l'oxyde de fer vers  $311^{\circ}$ , poids constant qui se maintient ensuite jusqu'à  $1000^{\circ}$ . Quoique d'apparence hygroscopique, le sel initial renferme, suivant les calculs effectués sur le graphique, environ 9 molécules d'eau (poids moléculaire calculé 392 pour un poids théorique de 398, correspondant à  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , l'oxyde final étant  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) (Fig. 8).

Le spectre infrarouge présente trois bandes: 837 (TF), 1040 (épaulement), 1327 (F et large)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *L'ersulfate d'ammonium*

Ce sel est anhydre et stable jusqu'à  $235^{\circ}$ . Il se transforme alors en sulfate d'ammonium et le reste de la courbe est identique à celui de la Fig. 7. Le creuset est vidé à  $514^{\circ}$ , après départ explosif de  $\text{SO}_3$  (Fig. 9).

Dans son spectre infrarouge nous relevons les bandes suivantes: 859 (F), 1050 (F) (sulfate), 1183 (TF), 1407 (aF)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *Carbonate de thallium*

Ce sel est anhydre et stable jusqu'à  $372^{\circ}$  (température plus élevée que celles données par différents auteurs.) Après cela, le thallium s'oxyde et il y a simultanément perte de gaz carbonique et brunissement du résidu. Il apparait le composé  $\text{CO}_3\text{Tl}_2 \cdot \text{Tl}_2\text{O}_3$  qui a déjà été signalé parmi les carbonates basiques de thallium. Ce dernier composé offre un palier horizontal allant de  $418^{\circ}$  à  $615^{\circ}$ . Alors commence une nouvelle décomposition assez compliquée: le carbonate de thallium restant se dissocie, l'oxyde de thallium trivalent  $\text{Tl}_2\text{O}_3$  se réduit et l'oxyde de thallium monovalent résultant  $\text{Tl}_2\text{O}$  se sublime. Le creuset n'est pas encore complètement vidé à  $1000^{\circ}$  (Fig. 10).

Le spectre infrarouge accuse les bandes suivantes: 844 (aF), 1033 (aF), 1059 (f), 1327 (f)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *Acétate d'uranyle*

L'acétate d'uranyle répond bien à la formule  $\text{UO}_2(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ; il est stable jusqu'à  $100^{\circ}$ . L'eau de cristallisation s'échappe jusqu'à  $159^{\circ}$ . Alors commence le palier du sel anhydre qui s'étend jusqu'à  $247^{\circ}$ . La dissociation de l'acétate se produit alors très lentement jusqu'à  $388^{\circ}$ , puis d'une manière explosive ensuite et à  $412^{\circ}$  il ne reste plus que l'oxyde  $\text{U}_3\text{O}_8$  mélangé sans doute d'un peu d'oxyde  $\text{UO}_2$ , car la courbe de thermolyse (Fig. 11) accuse un petit crochet et une légère réoxydation.

Le spectre infrarouge, entre 6 et  $15 \mu$  présente les bandes suivantes: 937 (épaulement), 944 (F), 971 (f), 1028 (aF), 1059 (aF), 1375 (F), 1475 (F)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### *Carbonate de potassium hydraté*

Les cristaux d'hydrate sont habituellement comptés à  $1.5 \text{H}_2\text{O}$ . L'échantillon que nous avons eu en mains était probablement un mélange de ce dernier et d'hexahydrate. Les calculs effectués sur la courbe (Fig. 12) s'accordent avec la formule  $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ . Cette eau disparaît progressivement et sans former de palier jusqu'à  $158^{\circ}$ . Alors commence le palier du carbonate anhydre qui s'étend jusque vers  $875^{\circ}$ .

Son spectre infrarouge révèle les bandes suivantes: 846 (F), 881 (aF), 1022 (F), 1059 (F), 1151 (F), 1604 (TF)  $\text{cm}^{-1}$ .

#### RÉSUMÉ

Nous avons donné la courbe de thermolyse et le spectre infrarouge entre 6 et 15  $\mu$ , pour 12 substances proposées jusqu'ici comme étalons en chimie analytique.

#### SUMMARY

The thermolysis curves and infra-red spectra between 6 and 15  $\mu$  are given for 12 substances that are used as standards in analytical chemistry.

#### ZUSAMMENFASSUNG

Der Verlauf der Thermolyse und die IR-Spektren zwischen 6 und 15  $\mu$  werden für 12 Ursubstanzen der analytischen Chemie beschrieben.

#### BIBLIOGRAPHIE

<sup>1</sup> S. PELTIER ET C. DUVAL, *Anal. Chim. Acta*, 1 (1947) 360.

Reçu le 25 juin 1958

## THE THERMOLYSIS OF AMMONIUM 12-MOLYBDOPHOSPHATE

WESLEY W. WENDLANDT

*Department of Chemistry and Chemical Engineering, Texas Technological College,  
Lubbock, Texas (U.S.A.)*

There is some question as to the composition and drying temperature for ammonium 12-molybdophosphate. DUVAL<sup>1</sup> found that the precipitated compound corresponded to the formula,  $(\text{NH}_4)_3(\text{MoO}_3)_{12}\text{PO}_4 \cdot 2\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . On studying the pyrolysis of this compound, he found that nitric acid and water were evolved up to 180° and that from 180° to 410° the compound,  $(\text{NH}_4)_3(\text{MoO}_3)_{12}\text{PO}_4$ , was obtained. Above 410°, ammonia and water were lost with subsequent formation of the  $24\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  level at 812°. However, an oxide ignition temperature of 600–850° was deemed permissible.

The thermal decomposition of  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{MoO}_3$  *in vacuo* was investigated by GREGG AND STOCK<sup>2</sup>. They found that after heating the sample to constant weight at 180°, the rate of weight loss increased gradually up to 380° and then became very rapid above 470°. At 630°, the oxide level,  $24\text{MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ , was obtained. In many respects, this work was similar to that of DUVAL except for the thermal decomposition of the compound below 180°.

The recent work of STOCKDALE<sup>3</sup> revealed that the composition of ammonium 12-molybdophosphate depended upon the precipitate washing conditions. If the precipitate was washed with dilute nitric acid and dried at 140°, it corresponded to the formula,  $(\text{NH}_4)_2\text{H}[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ; if washed with a dilute solution of ammonium nitrate and dried at 280°, the composition corresponded to the formula,  $(\text{NH}_4)_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$ . There was little difference in the gravimetric factors for the two com-