

SUR LA STABILITÉ THERMIQUE DES ÉTALONS ANALYTIQUES. IV*

par

CLÉMENT DUVAL

avec la collaboration technique de Mlles Colette WADIER et Yvette SERVIGNE

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

Dans cette quatrième série, nous présentons une étude relative aux 12 corps suivants: hydroxyde de sodium, thiosulfate de sodium, émétique, chlorure d'étain(II), acide oxalique, nitrate d'argent, sulfate de cuivre, nitrate de bismuth, acide iodique, chlorate de potassium, métavanadate d'ammonium, acide sulfamique.

Toutes ces substances ont été chauffées sur l'une des thermobalances à enregistrement photographique, avec échauffement 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 vaseline comme agglomérant, entre 6 et 15 μ , sur le spectromètre Perkin-Elmer 12C avec optique de sel gemme.

Hydroxyde de sodium

Nous avons utilisé un flacon de soude caustique en lentilles, Merck. Le produit commence par gagner de l'humidité jusque vers 94° (Fig. 1) puis on retombe sur un corps sensiblement anhydre entre 150 et 337° où le produit est alors fondu. Ensuite s'échappe l'eau de constitution et, au-dessus de 480°, s'étend un nouveau palier horizontal correspondant à l'oxyde basique Na₂O qui reste stable jusqu'à 980°. limite de notre expérience.

Le spectre infrarouge effectué sur l'hydroxyde de sodium non-carbonaté soit à l'état sec, soit à l'état de solution, ne donne évidemment pas de bande dans la région étudiée.

Thiosulfate de sodium

Le thiosulfate de sodium ne conserve ses 5 molécules d'eau que jusqu'à 37° (Fig. 2). Déjà à 47°, la perte se manifeste. Un court palier vers 114° correspond à peu près au départ de deux molécules d'eau. Un palier légèrement incliné, beaucoup plus long, s'étend de 215 à 387° et s'accorde à peu près avec le produit anhydre. La décomposition se manifeste alors brutalement à 475°. Le résidu renferme surtout du sulfate de sodium et des quantités variables de sulfite et de sulfure sans qu'il soit possible d'écrire une équation unique.

Le spectre infrarouge du sel pentahydraté montre une bande très forte pour 999 cm⁻¹ qui coïncide avec la bande polarisée très forte du spectre Raman et qui corres-

* Pour le troisième mémoire de cette série, voir *Anal. Chim. Acta*, 15 (1956) 223.

** 11, Rue Pierre Curie, Paris V.

pond à la vibration ν_1 déplacée des sulfates, spectre en accord avec ceux déjà obtenus par R. DUVAL ET J. LECOMTE¹. Cette bande large correspondant à ν_1 se trouve également en solution aqueuse à 995 cm^{-1} . De plus, nous avons trouvé en solution aqueuse une autre bande très forte à 1117 cm^{-1} qui apparaît difficilement avec le solide et qui correspond au mode de vibration ν_{2-3} et à la bande dépolarisée du spectre Raman.

Émétique

Nous sommes partis d'un produit anhydre qui se montre stable jusqu'à 149° (habituellement le semi-hydrate utilisé en médecine se déshydrate à 100°). Une molécule d'eau de constitution disparaît lentement entre 149 et 250° et l'anhydride interne de Bougault se montre suivant un palier horizontal se prolongeant jusqu'à 334° (Fig. 3). Alors se produit une explosion; la matière organique brûle et il reste, comme l'on sait, au-dessus de 540° , l'alliage de Scullas. Il est donc possible en vue de confectionner une liqueur titrée, de peser le semi-hydrate du commerce, le produit anhydre ou l'anhydride de Bougault.

Le spectre infrarouge déjà bien connu en dehors de nous, présente les bandes suivantes: 816 (aF), 825 (f), 853 (aF), 858 (aF), 888 (F), 921 (F), 925 (f), 1066 (f), 1076 (TF), 1133 (TF), 1234 (aF), 1268 (F), 1315 (aF), 1340 (F).

Chlorure d'étain(II)

Le chlorure d'étain(II) cristallisé avec deux molécules d'eau, ne les conserve en toute rigueur que jusqu'à 28° . Il se déshydrate progressivement jusqu'à 214° et le sel anhydre ainsi obtenu, se sublime presque aussitôt, en laissant au-dessus de 507° un oxychlorure d'une façon non-quantitative. La pesée de ce dihydrate pour faire une liqueur titrée, ne peut donner qu'une teneur approximative (Fig. 4).

Le chlorure d'étain(II) ne donne pas de bande d'absorption infrarouge et ne doit pas en donner dans la région du sel gemme.

Acide oxalique

L'acide oxalique pour analyses, sorti du flacon neuf, présente deux molécules d'eau qu'il conserve jusqu'à 38° (Fig. 5). La déshydratation se continue jusque vers 132° où un changement de direction dans la courbe indique que le produit anhydre, instable dans ces conditions, commence à se sublimer. A 231° le creuset est complètement vide. La préparation d'une liqueur titrée avec l'acide oxalique n'est donc pas tout à fait sûre à la suite d'une pesée des cristaux du dihydrate. L'oxalate de sodium est bien préférable comme nous l'avons déjà dit dans le troisième mémoire de cette série.

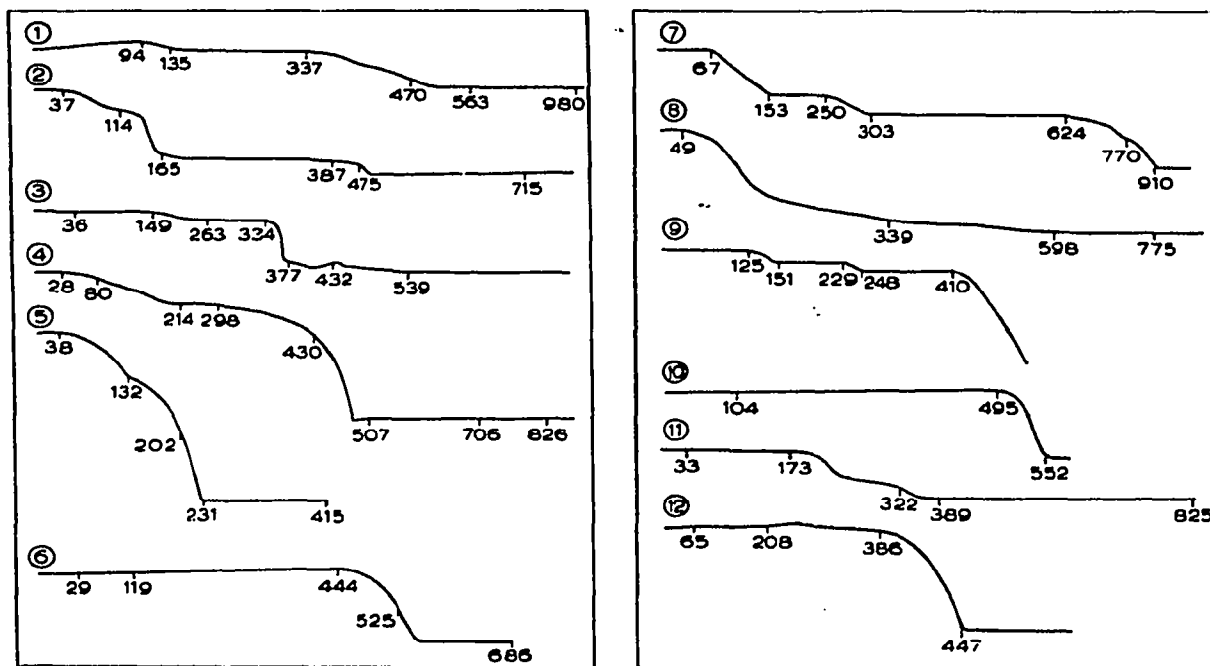
Le spectre infrarouge a été très étudié par DUVAL ET LECOMTE². Nous retenons surtout dans la région du sel gemme, les bandes fortes pour 1116 et 1237 cm^{-1} .

Nitrate d'argent

Nous avons déjà donné une courbe de thermolyse du nitrate d'argent par comparaison avec celle du nitrate de cuivre, avec S. PELTIER³. Avec cette vitesse de chauffe, le nitrate d'argent se montre stable jusqu'à 444° , puis la décomposition se produit brusquement avec évacuation de vapeurs nitreuses jusqu'à 608° (Fig. 6).

Après quoi, on observe le palier horizontal de l'argent. Jusqu'à 444° nous n'avons pas observé de départ d'acide nitrique. La qualité analytique de ce sel offre des cristaux bien secs.

Le spectre infrarouge montre la bande forte correspondant au groupement NO_3 à 801 cm^{-1} et deux bandes très faibles pour 889 et 918 cm^{-1} .



Figs. 1-12.

Sulfate de cuivre

Le sulfate de cuivre se maintient stable avec 5 molécules d'eau jusqu'à 67° et l'on obtient un palier correspondant au monohydrate de 153 à 250° (Fig. 7). Il n'y a aucune évidence de l'apparition du semihydrate qui avait été signalé; à partir de 303° on obtient le palier du sel anhydre jusqu'à 624° et vers 747° , après départ de gaz sulfureux, on met en évidence le sulfate basique, jaune d'or, $2\text{CuO}\cdot\text{SO}_3$. Finalement, après 910° commence le palier horizontal de l'oxyde CuO .

Le spectre infrarouge étudié à diverses reprises, nous a fourni sur le même échantillon les bandes suivantes: 1073 cm^{-1} (TF), 993 et 862 cm^{-1} (f).

Nitrate de bismuth

Il est très difficile d'utiliser ce sel comme étalon car il est hygroscopique et il commence à perdre de l'eau de cristallisation vers 49° . La courbe de thermolyse (Fig. 8) est très lentement décroissante et c'est seulement vers 600° que l'on arrive à l'oxyde Bi_2O_3 .

Ce sel présente uniquement la bande caractéristique des nitrates pour 834 cm^{-1} .

Acide iodique

L'acide iodique, corps anhydre, ne change pas de poids avec notre façon d'opérer avant 125° (Fig. 9). Une première perte d'eau se manifeste alors assez rapidement pour conduire à l'acide HI_3O_8 dont le palier s'étend entre 151 et 229°. Il n'y a aucune indication pour l'acide $\text{H}_2\text{I}_4\text{O}_{11}$ intermédiaire signalé par CHRÉTIEN. A 229° on observe une nouvelle perte d'eau s'achevant vers 248° et qui conduit à l'anhydride I_2O_5 . On observe alors une dissociation et une sublimation rapide à partir de 410°. L'acide iodique peut donc être pesé tel quel en le prélevant du flacon.

Son spectre infrarouge qui a déjà été donné et interprété par d'autres expérimentateurs, a fourni les bandes suivantes: 755 (tf), 804 (aF), 1160 (F) cm^{-1} .

Chlorate de potassium

Le chlorate de potassium que nous avons utilisé, chauffé dans les conditions données plus haut, se montre stable jusqu'à 495°. L'oxygène se dégage ensuite progressivement jusqu'à 552° où commence le palier horizontal relatif au chlorure (Fig. 10).

Le spectre infrarouge de ce sel a été étudié avec un prisme à bromure de césium et un prisme de sel gemme par Mlle DUVEAU⁴ et Mlle ROCCHICCIOLI⁵. On y relève les bandes suivantes: 479 (F), 619 (TF), 933 (F), 968 (TF), 989 (F).

Métavanadate d'ammonium

Ce sel est stable jusqu'à 173° (Fig. 11). Nous avons déjà chauffé ce sel pris à l'état humide⁶. Après quoi, l'ammoniac se dégage complètement. Nous mettons en évidence sur un court palier incliné l'acide métavanadique HVO_3 , puis à partir de 389°, on observe le palier horizontal de l'anhydride V_2O_5 . Cette courbe nous donne donc la possibilité d'effectuer correctement deux liqueurs titrées, l'une avec le produit initial, l'autre avec le produit final.

Le spectre infrarouge de ce sel offre deux bandes assez fortes à 847 et à 888 cm^{-1} , une bande faible à 938 et une forte à 1406 cm^{-1} .

Acide sulfamique

L'acide sulfamique, produit Prolabo recristallisé, se montre stable jusqu'à 186°; après quoi il se sublime et se décompose, le creuset étant vidé à 447° (Fig. 12).

Le spectre infrarouge de l'acide en poudre a été étudié par Mme T. DUPUIS⁷, avec trois prismes respectivement: bromure de césium, chlorure de sodium, fluorure de lithium. Voici les bandes, 373 (F), 540 (F), 680 (F), 1007 (aF), 1061 (F), 1250 (F), 1291 (F), 1419 (F), 1519 (F).

RÉSUMÉ

Dans ce quatrième mémoire relatif aux étalons, nous avons tracé la courbe de thermolyse et donné le spectre d'absorption infrarouge sur solide de 12 substances pouvant servir à des titres divers à confectionner des liqueurs titrées en chimie analytique.

SUMMARY

In this fourth article on standards the authors have plotted the thermolysis curves and ascribed the infrared absorption spectra of 12 substances in the solid state. These substances can be used in various instances for making standard solutions for chemical analysis.

ZUSAMMENFASSUNG

In dieser vierten Arbeit über Vergleichssubstanzen wurden die Thermolysekurven und Ultrarotspektren im festen Zustand von 12 Verbindungen bestimmt, welche in verschiedenem Masse zur Herstellung von analytisch-chemischen Titerlösungen dienen können.

BIBLIOGRAPHIE

- ¹ R. DUVAL ET J. LECOMTE, *Compt. rend.*, 213 (1941) 998.
- ² C. DUVAL ET J. LECOMTE, *Compt. rend.*, 212 (1941) 389 et 696; *Bull. soc. chim. France*, 8 (1942) 548.
- ³ C. DUVAL ET S. PELTIER, *Compt. rend.*, 226 (1948) 1727.
- ⁴ Mlle DUVEAU, *Diplôme d'Études Supérieures*, Paris, 1942.
- ⁵ Mlle C. ROCCHICCIOLI, *Compt. rend.*, 242 (1956) 2922.
- ⁶ C. DUVAL, *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1953, p. 172.
- ⁷ T. DUPUIS, *Compt. rend.*, 242 (1956) 2224.

Reçu le 1er août 1956

EXTENSION OF THE ISOTOPIC METHOD FOR THE DETERMINATION OF OXYGEN IN TITANIUM*

by

A. D. KIRSHENBAUM AND A. V. GROSSE

Research Institute of Temple University, Philadelphia, Pa. (U.S.A.)

The use of the isotopic method for the determination of oxygen in metals^{1,2,3} has now been applied to titanium in the range of 0.04-0.2 wt. % O. This method is based on reacting a weighed sample of titanium metal mixed with a known amount of ¹⁸O-containing "master alloy" in the *molten* state with graphite and liberating part of the oxygen as carbon monoxide. The ¹⁸O/¹⁶O ratio in the carbon monoxide is determined by a mass spectrometer.

Method of calculation

The percent oxygen, x , is calculated from the simple mixture rule, namely:

$$x = 100 \left[\frac{bt(m-n)}{an} - \frac{(cu-dv)}{a} \right]$$

where a = weight of sample;

b = weight of titanium "master alloy" containing t weight fraction oxygen, with m atom % of oxygen-18 in excess of the normal** isotopic concentration (≈ 0.21 at. % ¹⁸O);

c = weight of crucible containing u weight fraction oxygen;

d = weight of graphite containing v weight fraction oxygen;

n = atom % of oxygen-18 in excess of normal concentration *after* equilibrium.

Because isotopes are preferably mixed and measured on an atom per atom basis,

* Presented before the Analytical Section of the American Chemical Society in New York, N.Y., Sept. 13, 1954.

** The exact normal isotopic concentration is determined before each series of analyses.